



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Skelnen mellem pesticidkilder

Miljøprojekt nr. 1502, 2013



Titel:

Skellen mellem pesticidkilder

Redaktion:

Nina Tuxen, Sandra Roost og Julie Lund Laurberg Kofoed, Orbicon
Angelina Aisopou, Philip J. Binning, Julie Chambon og Poul L. Bjerg,
DTU Miljø
Lærke Thorling, Walter Brüsck og Kim Esbensen, GEUS

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2013

ISBN nr.

978-87-93026-43-8

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	6
Summary and Conclusion	9
1. Indledning	12
1.1 BAGGRUND.....	12
1.2 FORMÅL	12
1.3 DEFINITIONER OG DATAGRUNDLAG.....	12
1.3.1 Punktkilder og fladekilder	13
1.3.2 Boringstyper	14
1.3.3 Valg af pesticider	15
1.3.4 Datagrundlag og databaser.....	16
1.3.5 Analysepakker	16
1.4 PROJEKTAKTIVITETER	18
2. Salg og håndtering	20
2.1 Udvikling i salget og anvendelsen af pesticider.....	20
2.2 Landbrugsbedrifter, håndtering og regulering af pesticider.....	24
3. Fund ved flade- og punktkilder	26
3.1 Fundprocenter i forskellige datasæt	26
3.2 Fund af pesticidgrupper på flade- og punktkilder.....	28
3.2.1 BAM	29
3.2.2 Triaziner	30
3.2.3 Phenoxysyrer	31
3.2.4 Øvrige stoffer	31
3.3 Forholdet mellem moderstoffer og metabolitter/urenheder	31
3.4 Tidsserier.....	33
3.4.1 LOOP	34
3.4.2 GRUMO.....	35
3.4.3 Boringskontrollen	36
4. Statistisk sammenligning af fundkoncentrationer	37
4.1 En eller flere populationer?	37
4.1.1 BAM som enkeltstof.....	37
4.2 Koncentrationsniveauer fra flade- og punktkilder	38
4.3 Antal enkeltstoffer ved punkt- og fladekilder	40
5. Gennembrud til monitorings- og indvindingsboringer fra hhv. flade- og punktkilder	42
5.1 Modellering af punktkilder og fladekilder	42
5.2 Konceptuel forståelse.....	43
5.3 Betydning af kildetype	44
5.3.1 Koncentrationsniveau	44
5.3.2 Gennembrudskurver.....	45
5.3.3 Placering af kilde i forhold til nedstrøms boring	46

5.3.4	Pumperate	46
5.3.5	Rumlig variation	47
5.3.6	Tidslig variation	48
6.	Hvordan skelnes mellem fladekilder og punktkilder	50
6.1	Eksempler på anvendelse af indikatorer	53
6.2	Anbefalinger til supplerende undersøgelser	57
6.2.1	Opstilling af konceptuel model	57
6.2.2	Forhold omkring en indvindingsboring	57
6.2.3	Indsamling af flere analysedata	57
Appendix 1:	Salg og anvendelse af herbicider i Danmark	58
Appendix 2:	Statistisk analyse af fordeling af pesticider i forskellige populationer	102
Appendix 3:	Pesticide breakthrough at monitoring and pumping wells generated from diffuse and point source application	192
Appendix 4:	Kendte punktkilder med pesticidforurening i Danmark	264

Forord

Dette projekt er udført som et teknologiudviklingsprojekt under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram 2012.

Tilskudsmodtager og bygherre er Region Syddanmark og projektet er udført af Orbicon A/S, DTU Miljø og GEUS med følgende deltagere:

- Nina Tuxen, projektleder og faglig medarbejder, Orbicon A/S
- Sandra Roost, faglig medarbejder, Orbicon A/S
- Julie Lund Laurberg Kofoed, faglig medarbejder, Orbicon A/S
- Poul L. Bjerg, faglig medarbejder, DTU Miljø
- Philip J. Binning, faglig medarbejder, DTU Miljø
- Angelina Aisopou, faglig medarbejder, DTU Miljø
- Julie Chambon faglig medarbejder, DTU Miljø
- Lærke Thorling, faglig medarbejder, GEUS
- Walter Brüsche, faglig medarbejder, GEUS
- Kim Esbensen, faglig medarbejder, GEUS

Det overordnede formål med projektet har været at udvikle/identificere metoder, der kan bruges til at skelne mellem pesticidkilder ved et fund med pesticider i en indvindings- eller monitoringsboring. Årsagen er, at handlemulighederne for de enkelte myndigheder er forskellige afhængig af om et fund kan henføres til en punktkilde eller fladekilde.

Projektet er bygget op omkring fire delprojekter, som hver især har bidraget med input til denne samlede rapport. De enkelte delprojekter er afrapporteret i de vedlagte appendix, hvorved der ikke er specifikke referencer i hovedrapporten.

I forbindelse med projekter har der været tilknyttet en følgegruppe, som har bestået af:

- Katrine Smith, Miljøstyrelsen
- Steen Marcher, Miljøstyrelsen
- Ida H. Olesen, Region Syddanmark
- Tove Svendsen, Region Syddanmark
- Sanne Enkegaard, Region Sjælland
- Katerina Hantzi, Region Hovedstaden
- Henriette Kerrn-Jespersen, Region Hovedstaden
- Jesper Bach Simensen, Region Nordjylland
- Frede Busk Sørensen, Region Midtjylland
- Christian Andersen, Videncenter for Jordforurening

Konklusion og sammenfatning

Fund af pesticider i grundvandet udgør et problem for grundvandsressourcen, og er endvidere hyppig årsag til lukning af vandforsyningsboringer. Pesticidfundene kan enten stamme fra fladekilder eller punktkilder, hvilket har stor betydning for hvilke handlemuligheder, der kan være relevante samt hvilke myndigheder der skal handle. Derfor har formålet med dette projekt været at udvikle/identificere metoder, som kan gøre det muligt at skelne mellem, hvorvidt et fund af pesticider i grundvandet (fx en monitorings – eller indvindingsboring) kan henføres til en flade- eller punktkilde.

Indledningsvis har det været nødvendigt at definere, hvornår der er tale om en fladekilde og en punktkilde. Punktkilder og fladekilder kan defineres ud fra en teknisk synsvinkel, hvor punktkilder er karakteriseret ved høje koncentrationer på små arealer, og fladekilder er karakteriseret ved lave koncentrationer på store arealer. Imellem disse to typer kilder findes en række gråzoner som linjekilder (f.eks. sprøjtning langs jernbaner) og mere intensiv fladepåvirkning (f.eks. gårdspladser). Administrativt skelnes der mellem punktkilder, der er omfattet af Jordforureningsloven og fladekilder, som omfatter den jordbrugsmæssige spredning. Herudover indeholder rapporten en række beskrivelser af boringstyper, pesticidgrupper, analysepakker, datagrundlag mv. samt andre begreber, som er gennemgående i projektet.

Projektet bygger på fire delprojekter, som hver har bidraget med leverancer, der har gjort det muligt at udpege indikatorer, som kan anvendes i vurderingen af, hvilken kildetype, der er årsag til et pesticidfund. Delprojekterne er vedlagt i appendix 1-4 med tilhørende bilag. Derudover er der til dette projekt tilknyttet to databaser, som dels indeholder data for 46 undersøgte punktkildelokaliteter dels udvalgte data fra JUPITER databasen.

Udviklingen i salget af pesticider giver gode indikationer på, hvor store mængder der har været håndteret og hvilke pesticider, der har været dominerende gennem tiden. Der er indsamlet data for det totale salg af pesticider samt andelen til landbrugsmæssig anvendelse for perioden 1956-2010 med fokus på herbicider. Frem til ca. midten af 1980'erne har salget været stigende, hvorefter det aftog på grund af indførelsen af bl.a. minimidler og ændret praksis i forbindelse med håndteringen af pesticider. Et pesticid som f.eks. dichlorprop har været dominerende i en lang periode fra 1968 og intil starten af 1980'erne. En del af de kritiske pesticider er i dag enten forbudt, eller der er indført restriktioner. Glyphosat er i dag det mest anvendte pesticid, hvor der f.eks. i 2006 blev anvendt, hvad der svarer til ca. 45 % af den mængde, der er solgt til landbrugsmæssig anvendelse.

Der er arbejdet med fem datasæt, hvor der bl.a. er set på fordelingen af fund i forhold til koncentrationsniveauer, stoftyper m.m. Af de 5 datasæt, repræsenterer det ene med god sandsynlighed kun punktkilder (data fra 46 punktkildeundersøgelser), det andet kun fladekilder (LOOP suppleret af VAP), og de tre resterende datasæt, indeholder fund, der stammer fra begge typer kilder (GRUMO, BK og AA).

Der er forskel på hvilke grupper pesticider og udvalgte enkeltstoffer, der konstateres i de enkelte datasæt. Nedbrydningsproduktet BAM optræder meget sjældent som fund ved punktkilder medmindre der er tale om koncentrationer $> 1,0 \mu\text{g/l}$. Databehandlingen viser, at såfremt BAM optræder som enkeltstof i koncentrationer på maksimalt $0,1 \mu\text{g/l}$, kan dette være en indikation på en fladekilde.

Pesticidgruppen phenoxysyrer er dominerende ved punktkilder. Dette gælder både moderstoffer og metabolitter/urenheder. Derfor viser resultaterne i projektet, at såfremt, der konstateres fund med phenoxysyrer i koncentrationer over grundvandskvalitetskriteriet, kan dette være en indikation på en punktkilde. Hvis det modsatte er tilfældet og der i en analyse konstateres en høj andel af metabolitter, som ikke tilhører phenoxysyrer-gruppen, kan dette være en indikation på en fladekilde.

Triaziner og enkeltstoffet bentazon viser ikke markante forskelle i forhold til fund i datasættene for henholdsvis fladekilder og punktkilder og kan derfor ikke anvendes som indikatorer.

Der er foretaget en statistisk vurdering af, hvorvidt fundene i de enkelte datasæt viser forskelle i koncentrationsniveauerne for henholdsvis fladekilder og punktkilder. Der er foretaget en statistisk analyse på sumkoncentrationerne og maxkoncentrationerne i de enkelte analyser samt en vurdering af hyppigheden af både maxkoncentrationer og sumkoncentrationer i de fem datasæt. Dette viser, at tyngden af analyser fra punktkilder har en maxkoncentration $> 1,0 \mu\text{g/l}$, mens tyngden for fladekilder ligger under $0,1 \mu\text{g/l}$. Konklusionen på den statistiske analyse er, at høje koncentrationer med stor sandsynlighed skyldes punktkilder og lave koncentrationer med stor sandsynlighed skyldes fladekilder. Der er i dette projekt valgt relative konservative antagelser, så "høje" koncentrationer defineres som $> 1 \mu\text{g/l}$ og "lave" koncentrationer defineres som $< 0,05 \mu\text{g/l}$. Dette efterlader en gråzone mellem $0,05 \mu\text{g/l}$ og $1 \mu\text{g/l}$, hvor de øvrige indikatorer må anvendes.

Fordelingen af antallet af enkeltstoffer i en analyse fra en punktkilde og en fladekilde er også væsentlig forskellig. Generelt findes der ofte flere enkeltstoffer i en analyse fra en punktkilde i forhold til en analyse, hvor fund vurderes at kunne stamme fra en fladekilde. Derfor har arbejdet i dette projekt ført til en indikator, som beskriver, at såfremt der i en analyse er mindst fire stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst 2 stoffer over grundvandskvalitetskriteriet, kan fundet henføres til en punktkilde.

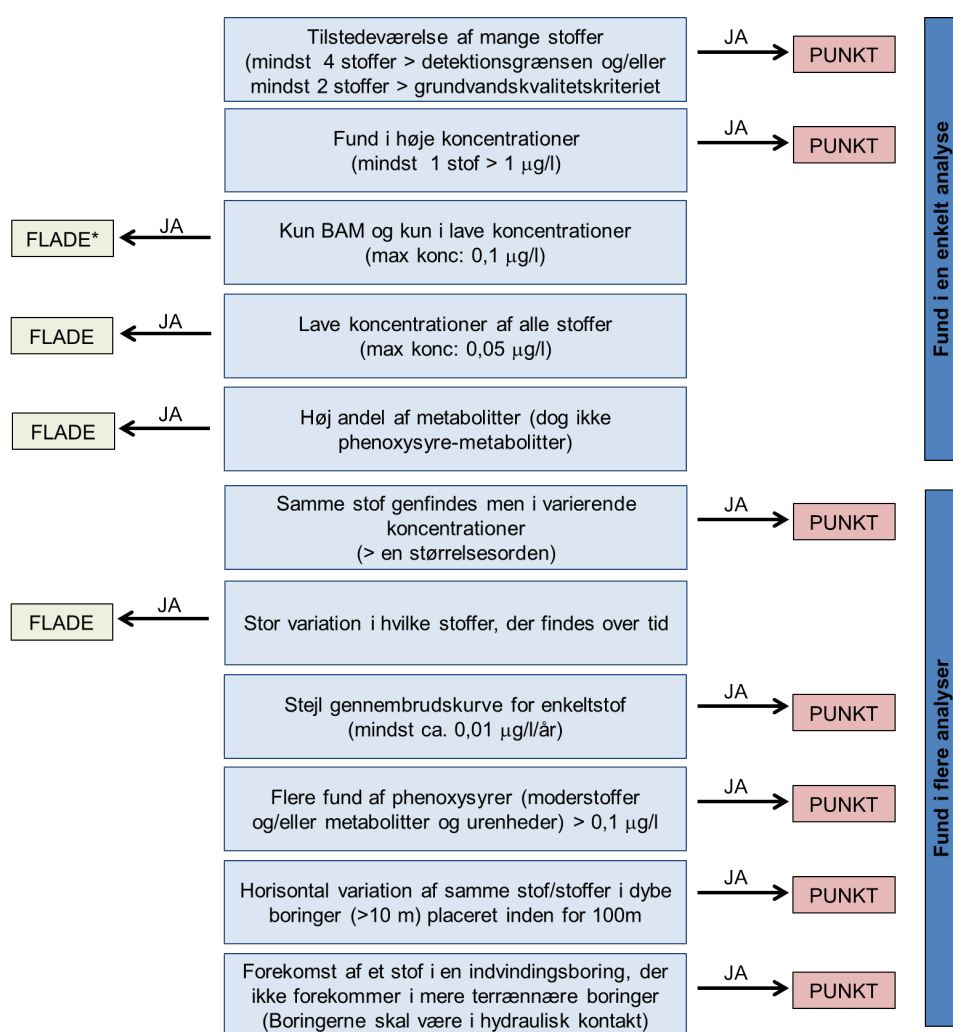
Data fra de forskellige datasæt har ført til input til opstilling af en konceptuel model i 2-D. Modellen har været anvendt til at foretage forskellige scenariemodelleringer i forhold til forskellige geologier, stoffer, pumperater mv. Modelleringerne har bl.a. vist, at mønsteret for en gennembrudskurve for et stof som enten stammer fra en fladekilde eller en punktkilde er væsentligt forskelligt. En fladekilde vil i en indvindings – eller monitoringsboring give en flad gennembrudskurve, som har tendens til at flade ud. I modsætning hertil, vil et stof fra en punktkilde give en stejle gennembrudskurve. Såfremt der foreligger tilstrækkelige data vedrørende et fund i en boring, vil en stejl gennembrudskurve derfor kunne give en indikation på en punktkilde.

Modelleringen viser også, at den rumlige variation er forskellig for påvirkning fra en fladekilde og fra en punktkilde. En fladekilde giver store vertikale variationer, men ingen horisontale variationer, mens der for en punktkilde vil være variation i alle dimensioner. Dette betyder, at såfremt der f.eks. er fund i en indvindingsboring men ikke i en nærliggende terrænær boring, kan dette være en indikation på en punktkilde. En horisontal variation af fund med samme stof/stoffer, kan derfor ligeledes give indikation på en punktkilde.

Såvel modellering som indsamlede tidsserier er brugt til at vurdere om tidslig variation kan indikere en punktkilde eller en fladekilde. Det er vurderet, at såfremt der er forskelle i koncentrationerne af specifikke pesticider over tid, skyldes det formentlig en punktkilde. Årsagen hertil er at dispersion i grundvandet vil udviske eventuelle variationer i inputkoncentrationerne fra en fladekilde (fx som følge af varierende sprøjteperioder), mens små forskelle i grundvandsstrømninger vil kunne medføre store variationer i om en boring fanger fanen fra en punktkilde – og dermed koncentrationsniveauet. Observeres der derimod forskelle over tid i hvilke pesticider, der optræder, skyldes det mest sandsynligt en fladekilde, hvor forskellige stoffer er anvendt på forskellige tidspunkter.

De forskellige indikatorer for enten en fladekilde eller en punktkilde er samlet i nedenstående figur. Der er skelnet mellem indikatorer for fund i en enkelt analyse og indikatorer for fund i flere analyser (f.eks. tidsserier eller fund i flere borer/ filtre). Indikatorerne er kun illustreret som en "Ja"-tests, hvilket samtidig betyder, at et "NEJ" ikke konkluderer det modsatte af udsagnet.

Indikatorerne skal anvendes på den måde, at de skal vise en tendens til om fund kan henføres til den ene eller anden type kilde. Der vil være indikatorer, der ved vurdering af fund, kan pege på begge kildetyper. Dette kan også være tilfældet, da det ikke er usædvanligt at der i et område både ses en påvirkning fra en punktkilde og samtidig kan forekomme "støj" som følge af en fladebelastning med f.eks. BAM i et byområde. Derfor er det vigtigt, at vurdere fund i forhold til flere indikatorer, da én enkelt indikator ofte ikke vil kunne stå alene. Indikatorerne skal anvendes i forbindelse med fund i nedstrøms, ikke-terrænnære borer – f.eks. indvindingsboringer og monitoringsboringer. Indikatorerne kan ikke som udgangspunkt anvendes på fund i undersøgelsesboringer i forbindelse med forureningsundersøgelser på selve punktkilde-lokaliteterne.



*Administrativ fladekilde

Indikatorer på hhv. punkt- og fladekilder i enkeltstående fund. Indikatorerne er kun illustreret som en "Ja"-tests, hvilket samtidig betyder, at et "NEJ" ikke konkluderer det modsatte af udsagnet.

Som afslutning på rapporten er vist eksempler på anvendelsen af indikatorerne samt forslag til supplerende undersøgelser/aktiviteter, der kan iværksættes, hvis der ikke tegner sig en klar konklusion.

Summary and Conclusion

Pesticides detected in groundwater monitoring programs indicate a threat to groundwater resources and are a common cause of closure of drinking water wells. Pesticides in groundwater can originate from either diffuse or point sources. It is important to determine the source type in order to make correct management decisions and determine which government agency has responsibility for the problem. This project therefore aimed to identify and develop a set of indicators that can be used to determine whether pesticides detected in a groundwater sample (e.g. in a monitoring or abstraction well) originate from a diffuse or a point source.

In order to set up the indicators, a definition of diffuse and point sources is needed. From a technical point of view, point sources are characterized by high pesticide concentrations over small areas, while diffuse sources are characterized by low concentrations over large areas. Some source types can either be termed diffuse or point sources, e.g. line sources (due to spraying of railways) or more intensive diffuse sources (e.g. spraying of farm yards). In Danish government administration, point sources are covered by the “Jordforureningslov”, and diffuse sources are a regulated part of agricultural practice. The report also includes relevant background information on well types, groups of pesticides, analyses of pesticides etc.

This report includes the results from four subprojects and these subprojects are described in appendix 1-4 and related annexes. Project results also include two new databases containing data from 46 investigated point source sites and selected data from the JUPITER database.

Historical data on pesticide sales in Denmark are a good indicator of the quantity and types pesticides that have been used over time. The data in this report includes information on the total sale of pesticides and the share that has been used in agricultural practice in the period 1956-2010, with a focus on herbicides. Until the mid-1980's sales increased, with a subsequent decline due to the introduction of stronger compounds and a change in application methods. The pesticide dichloroprop dominated sales over a long period from 1968 to beginning of the 1980's. Many of the most used pesticides are either banned or have restricted use today. Glyphosate is currently the most sold pesticide, constituting 45% of total pesticide sales for agriculture in 2006.

The statistical distribution of pesticide findings in five datasets, including concentrations and compounds detected were investigated. The five datasets were: a dataset including information from point sources only (data from the 46 investigated sites), a dataset for diffuse sources only (LOOP supplemented by VAP), and 3 datasets including pesticide findings originating from both source types (GRUMO, BK and AA).

The five databases contain different information, both with respect to groups of pesticides and single compounds. For instance, the metabolite BAM is rarely found near point sources unless concentrations are $> 1,0 \mu\text{g/l}$. If it is the only compound detected and has a concentration $< 0,1 \mu\text{g/l}$, then it is likely to have originated from a diffuse source (defined from an administrative point of view). Phenoxy acids and their metabolites/impurities are the dominant pesticides found at point sources, and are therefore a good indicator of point sources if detected above the groundwater quality criteria. In contrast, when a high proportion of metabolites are detected but they are not related to phenoxy acids, then a diffuse source is indicated.

Findings of triazines and bentazone in the datasets are similar for both diffuse and points sources, and so cannot be used as indicators of source type.

A statistical assessment was conducted to determine whether the databases reveal different concentration levels for diffuse and point sources. Both the frequency and distribution of sum concentrations and max concentrations in each individual dataset was analyzed. Results clearly show that the majority of findings from point sources have a max concentration $> 1,0 \mu\text{g/l}$, while for diffuse sources the max concentrations are $< 0,1 \mu\text{g/l}$. The statistical analysis shows that high concentrations are very likely to be due to point sources, while low concentrations are likely to be due to diffuse sources. Here, conservative definitions are used, so “high” concentrations are considered to be $> 1,0 \mu\text{g/l}$, and “low” concentrations are considered to be $< 0,05 \mu\text{g/l}$. If concentrations are between $0,05 \mu\text{g/l}$ and $1,0 \mu\text{g/l}$, then other indicators of source type must be used.

The number of pesticide compounds detected in samples originating from point sources and diffuse sources are also very different. In general more compounds are found in samples from point sources than from diffuse sources. Therefore, a useful indicator can be defined: if a groundwater sample includes at least four compounds above the detection limit, and/or at least two compounds are detected above the groundwater quality criteria, then the findings indicate a point source.

The review of the available pesticide data has motivated the development of a 2-D conceptual model of pesticide transport from point and diffuse sources. The model was used to analyze the effect of different types of geology, compounds, pumping rates etc. Results show that the breakthrough curve from point and diffuse sources are quite different, with a diffuse source resulting in a flat breakthrough curve in an abstraction or monitoring well, while a point source results in a steeper breakthrough curve. So if time series of pesticide monitoring data are available at a given monitoring well, then a steep breakthrough curve can indicate a point source.

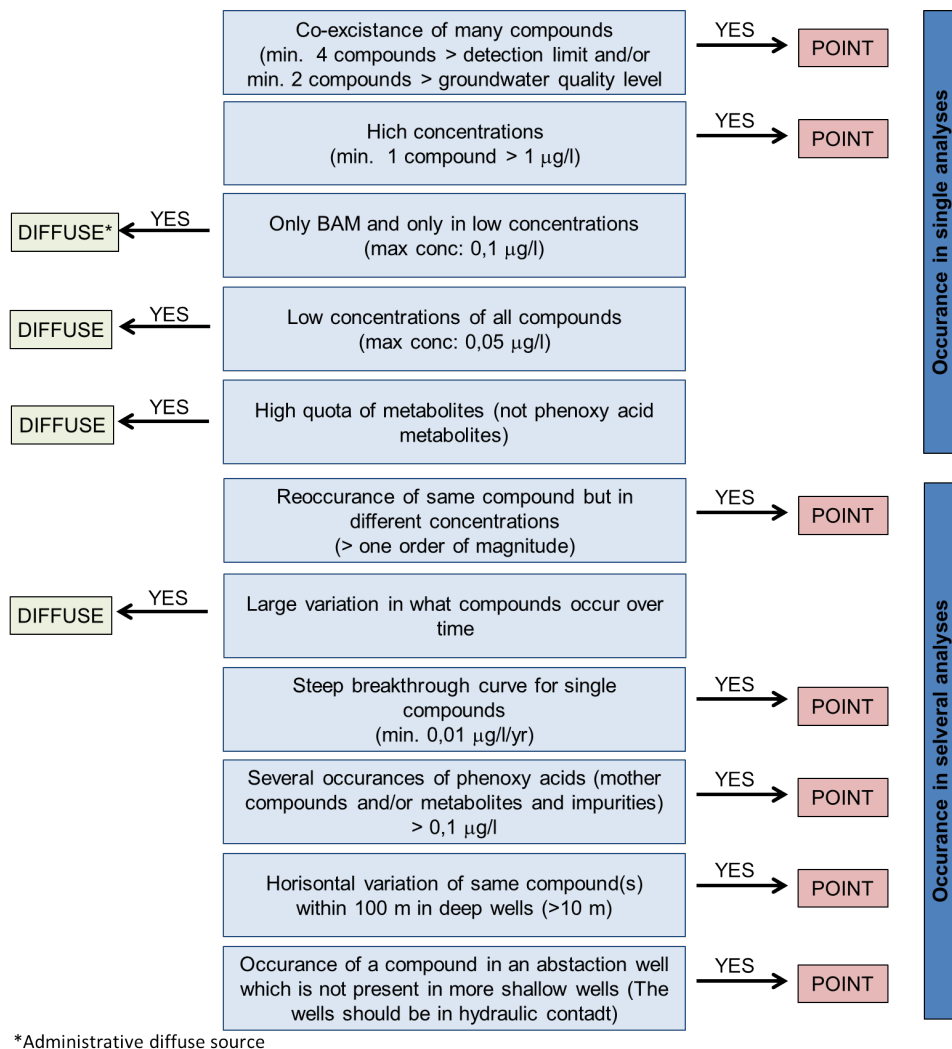
Model results also show that the spatial variability of pesticide concentration data is different for diffuse and point sources. A diffuse source will result in large vertical variations but no horizontal variations, while point sources will result in variations in both dimensions. This means that a pesticide finding at a deep abstraction well but not in a nearby shallow well is an indicator of a point source. Horizontal variation of findings of the same compound can also indicate a point source.

The model results and the collected time series have been used to assess whether temporal variation can indicate the source type. If there is a variation in concentration of a pesticide over time, then the pesticide is likely to originate from a point source. The reason for this is that dispersion in the groundwater smooths out variations in the input concentrations from a diffuse source (for instance due to varying spraying practices), while small variations in the groundwater flow can result in large variations in the position of a point source plume – and thereby the observed concentration level in a given well. On the other hand, if there is a variation in the type of compounds present over time, then they are most likely to originate from a diffuse source, because different compounds have historically been used in agriculture.

The outcome of the project is a set indicators for identifying whether pesticides originate from a diffuse source or a point source, and these are shown in the figure below. The figure divides the indicators into two groups: those that can be used for a single sample, and indicators that can be used for a set of samples (for instance time series or findings in several nearby wells). The indicators can only be used one-way; a “YES” implies the given result, but a “NO” answer does not imply any conclusion on the question posed.

The indicators are intended to help identify the source of pesticide contamination to groundwater. However, there is some uncertainty in the criteria and in some cases some indicators will point to one source type, while others will conclude the opposite. This could occur when both source types

are present in an area, so that there is a point source and at the same time “noise” from a diffuse source (e.g. BAM). To reduce uncertainty it is important to assess pesticide findings using several indicators, since one indicator probably won’t be conclusive. The indicators should be used in wells placed downstream of potential sources – for instance they should be used to analyze pesticide data from abstraction wells or monitoring wells. The indicators are not suitable for assessing monitoring results from point source site investigation wells.



Indicators for diffuse and point sources in wells. The indicators can only be used as one-way; a “YES” implies the given result, but a “NO” answer does not imply any conclusion on the question posed.

The report concludes with a number of examples on the use of the indicators, as well as a list of suggestions for additional investigation/activities that can be employed if the existing data are not conclusive.

1. Indledning

1.1 BAGGRUND

Brugen af pesticider i Danmark har udviklet sig over mange år, og i takt med at vi har fået større viden om pesticiders opførsel i jorden og grundvandet, er mange af de problematiske pesticider udfaset, og vi har fået bedre muligheder for at forebygge forurening. Pesticider udgør imidlertid stadig et problem for grundvandsressourcen og vandværkerne i Danmark.

Det fremgår af den seneste GRUMO-rapport, at der detekteres pesticider og/eller metabolitter heraf i mere end 35 % af alle GRUMO-boringer og i mere end 26 % af alle vandværkers indvindingsboringer. Rapporten vurderer, at pesticider årligt er årsag til lukning af ca. 130 indvindingsboringer. Af Depotrådets redegørelse om jordforurening fra 2009 fremgår det, at pesticider er den hyppigste kemiske årsag til lukning af indvindingsboringer.

Der er grundlæggende to forskellige typer af kilder til forurening af grundvandet med pesticider: *fladekilder*, der fremkommer ved den regelrette anvendelse af pesticider i bl.a. landbrug, skovbrug og hos private forbrugere og så *punktkilder*, der fremkommer ved spild, uheld, lossepladser, vask af sprøjteudstyr osv. Mens fladekilder er karakteriseret ved, at de forekommer på meget store arealer, men til gengæld har meget lave koncentrationer, ofte under grænseværdien, er punktkilder karakteriseret ved at være små arealer men til gengæld indeholde høje koncentrationer langt over grænseværdien. Handlemulighederne overfor de to kildetyper er derfor meget forskellige. Identificering, undersøgelse, risikovurdering og evt. afværge kan være relevant over for punktkilder, men dette er i praksis ikke muligt på fladekilder, hvor det snarere er fremadrettede tiltag som streng godkendelsespraksis eller disponering af grundvandsressourcen, der kan komme på tale.

En anden problemstilling af administrativ karakter er, at det er forskellige myndigheder/aktører, der skal agere afhængig af om der er tale om en punktkilde eller en fladekilde. Mens det er regionernes ansvar at håndtere gamle punktkilder, er det andre myndigheder (f.eks. kommuner der udarbejder indvindingstilladelser og Miljøstyrelsen, der godkender pesticider), der skal agere i forhold til fladeforureningen, i det omfang det er muligt.

Det er derfor – både ud fra en teknisk og administrativ synsvinkel – meget vigtigt at kunne skelne mellem årsagerne til en given pesticidforurening af grundvandet.

1.2 FORMÅL

Det overordnede formål med projektet er at udvikle/identificere metoder, der kan bruges til at skelne mellem pesticidpunktkilder og –fladekilder i et konkret tilfælde af en forurennet boring. Regionsmedarbejdere er hovedmålgruppe, da metoderne kan bruges til at afgøre, om et fund med stor sandsynlighed skyldes en punktkilde, og dermed er en opgave, der ligger indenfor Jordforureningsloven og dermed regionens ansvarsområde. Mens også øvrige myndigheder vil kunne anvende projektets resultater. Specifikke delformål er angivet i afsnit 1.4, der beskriver, hvordan opgaven er grebet an.

1.3 DEFINITIONER OG DATAGRUNDLAG

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

En prøve er en enkelt vandprøve udtaget på et givet tidspunkt og fra et givet indtag/filter i en boring.

En analyse svarer til de analyseresultater, der er fremkommet efter kemisk analyse af en vandprøve.

Et indtag: er det interval, hvorfra vandet strømmer ind i en boring, og hvorfra der er udtaget en separat vandprøve. Der kan være flere indtag i samme boring, typisk karakteriseret ved at de har hver sit filternummer. I forureningsundersøgelserne betegnes et indtag også som et filter.

Et fund svarer til en analyse, hvor der er konstateret et pesticid med koncentrationer over detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen er typisk $0,01 \mu\text{g/l}$ for pesticider og metabolitter, men har varieret gennem tiden samt i forhold til de enkelte pesticider.

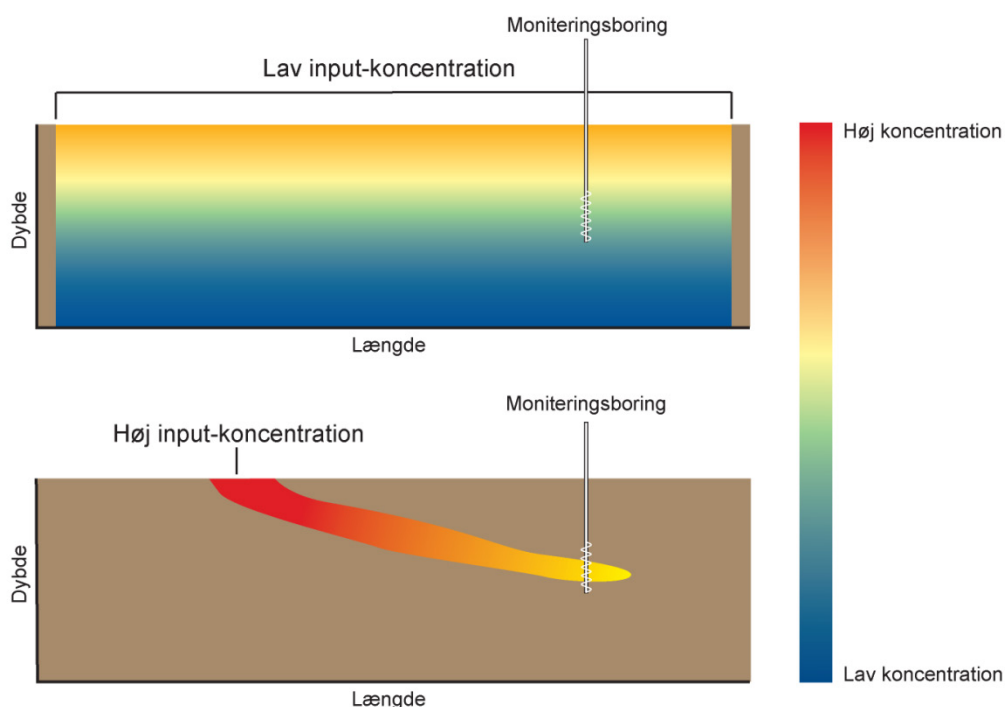
Grundvandskvalitetskriteriet og drikkevandskriteriet er fastsat af EU i grundvandsdirektivet og er for et enkelt pesticid $0,1 \mu\text{g/l}$ og for summen af pesticider i en analyse $0,5 \mu\text{g/l}$. Man har i Danmark valgt at metabolitter behandles på lige fod med aktivstoffer.

Makskoncentration: Den maksimale koncentration af ét af enkeltstofferne i en prøve.

Sumkoncentration: Summen af alle fundne stoffer i en prøve.

1.3.1 Punktkilder og fladekilder

Punktkilder og fladekilder kan defineres ud fra en teknisk synsvinkel, hvor punktkilder er karakteriseret ved høje koncentrationer på små arealer, og fladekilder er karakteriseret ved lave koncentrationer på store arealer. Imellem disse to typer kilder findes en række gråzoner: f.eks. mange små punktkilder i et samlet område, der, når de udvaskes til grundvandet, får fladekildelignende karakter, eller f.eks. linjekilder, der f.eks. opstår som følge af sprøjtning langs jernbaner, vejarealer, sti- og gangarealer m.v. En konceptuel beskrivelse af forureningsudbredelse og – koncentrationer fra de to typer kilder, fladekilder og punktkilder, i grundvandet er illustreret i nedenstående Figur 1.1.



Figur 1.1 Konceptuel skitse af et grundvandsmagasin. Figuren viser forskellen på konsekvenserne i grundvandet fra en fladekilde (øverst) med lave koncentrationer over et stort volumen og en punktkilde med høje koncentrationer i et begrænset volumen (nederst).

De to kildetyper kan også defineres ud fra en administrativ vinkel. Jordforureningsloven, som dikterer regionernes offentlige indsats, omfatter ikke jord påvirket af jordbrugsmæssig spredning af pesticider (fladeforurening). Der er dog en undtagelse mht. pesticidpunktkilder, hvor der i bemærkningerne til jordforureningsloven fra den 10. februar 1999, er følgende definition på en punktkilde:

"Punktkilder i landbrug, skovbrug og gartneri m.v., f.eks. forurening fra spild eller fra nedgravning af kemikalier, er omfattet af loven. Der kan være tvivlstilfælde ved intensiv planteproduktion eller sprøjtning på et forholdsvist lille areal, f.eks. et bed eller et væksthuse, hvor "spredning" af gødning og pesticider har karakter af en punktkilde. Ligeledes kan der være tilfælde, hvor et areal gennem årene har fået tilført ekstraordinært store slammængder. I sådanne tilfælde er det op til amtsrådets konkrete vurdering, om det pågældende areal skal omfattes af loven."

Miljøstyrelsen har efterfølgende i et brev udsendt til alle regioner d. 8. november 2011 præciseret *"Det er Miljøstyrelsens vurdering, at hvis der eksisterer en klar sammenhæng mellem pesticid-punktkilden og grundvandprøver, kan der ske kortlægning ved brug af grundvandsprøver. Miljøstyrelsen anbefaler, at regionerne kun kortlægger ud fra grundvandsprøver, når der er tale om en utvivlsom punktkilde, som er identificeret, f.eks. med en historisk redegørelse"*.

Punktkilder kan opstå, hvor håndtering, spild eller bortledning har fundet sted. Typiske punktkilder kan således være:

- Oplag af pesticider (risiko for uheld eller udsivning til kloak, drænsystem mv.)
- Blanding og påfyldning (risiko for uheld eller spild med de koncentrerede midler)
- Rengøring/vaskepladser (risiko for udledning af koncentrerede mængder af aktivstofferne på ét og samme sted)
- Bortskaffelse af emballage og pesticidrester (mindre punktkilde, hvor det ofte er svært at identificere de steder, hvor deponeringen har fundet sted)
- Lossepladser

Fra disse punktkilder er der spredningsveje, såsom brønde og drænsystemer, der gør, at forureningen med pesticider kan sprede sig til større områder. De typiske brancher, hvor der har været håndteret pesticider og hvor der derfor sandsynligvis er mulige punktkilder er landbruget (inkl. maskinstationer), gartnerier, frugtavl og planteskoler (appendix 1). Lossepladser med fund af pesticider omfatter typisk lokaliteter, der er anlagt før lovændring omkring deponering i 1974 (appendix 4).

Pesticidfladekilder opfattes administrativt typisk som den *jordbrugs*mæssige spredning af pesticider. Typisk vil der være tale om landbrugsarealer, hvor pesticiderne anvendes i mindre koncentrationer, men på store arealer. Der findes dog også fladekilder, hvor brugen af pesticider til bekæmpelse af ukrudt er mere intensiv og med højere koncentrationer af pesticider eller mere hyppig anvendelse (gartnerier, frugtavl, juletræsplantager mv.). I dag reguleres fladekilder gennem godkendelsesordninger, herunder forbud og restriktioner. Dette er typisk i forbindelse med udbringning på marker og lignende samt ved privat anvendelse.

1.3.2 Boringstyper

Datagrundlaget i dette projekt bygger på vandprøver, der er udtaget i forskellige boringstyper således, at de repræsenterer fund fra enten fladekilder eller punktkilder. I nogle af boringstyperne er det dog vanskeligere at skelne mellem, hvorvidt et fund over detektionsgrænsen stammer fra enten den ene eller anden type kilde. Data herfra har dog indgået som input til bearbejdningen undervejs.

Det er derfor vigtigt at skelne mellem de forskellige boringstyper:

- **Indvindingsboringer**, hvorfra der ofte indvindes store mængder vand. Vandprøver herfra er ofte udtaget fra boringer i drift, som typisk har lange filtre. Vandprøver herfra repræsenterer derfor blandingsvand, der kan stamme fra store oplande og mange års grundvandsdannelse. Selvom boringerne benævnes "indvindings"-boringer er formålet ikke nødvendigvis anvendelse af vandet til drikkevandsforsyning, men kan også repræsentere andre pumpeboringer til andre formål.

- **Moniteringsboringer**, hvorfra der ofte udtages små mængder vand i forbindelse med den nationale grundvandsovervågning. De analyserede vandprøver herfra repræsenterer derfor vandkemien i et bestemt punkt i grundvandsmagasinerne til et bestemt tidspunkt.
- **Undersøgelsesboringer**, er etableret i forbindelse med forureningsundersøgelser på lokaliteter med mulige punktkilder. Lige som ved moniteringsboringer, udtages der herfra mindre mængder vand, som repræsenterer et bestemt punkt i grundvandsmagasinerne til et bestemt tidspunkt.

1.3.3 Valg af pesticider

Der er i dette projekt udvalgt 11 herbicider, som der vil være særlig fokus på. Begrundelsen for netop at medtage disse 11 pesticider er, at det meget ofte er de pesticider, der konstateres i grundvandsovervågningen samt i de forureningsundersøgelser der udføres på punktkilder. Derudover har salget af disse pesticider udgjort en stor del af det samlede salg af pesticider.

Udover førnævnte kriterier for udvælgelse af ovenstående pesticider til en mere detaljeret gennemgang, er dichlobenil også udvalgt på grund af, at nedbrydningsproduktet BAM er et de oftest konstaterede stoffer i grundvandet og én af de største trusler mod vandindvindingen.

De 11 fokusstoffer er vist i Tabel 1.1 . De 11 udvalgte fokusstoffer i dette projekt (markeret med *) samt tilhørende stofgrupper og metabolitter/urenheder, hvor også stofgruppe og udvalgte metabolitter/urenheder er vist. I bilag 2 i appendix 1 er vedlagt en mere detaljeret liste over pesticider, der ofte konstateres i grundvandet. På www.jordforurening.info findes Pesticid databasen, hvor der kan søges yderligere oplysninger om pesticidgrupper, moderstoffer og tilhørende metabolitter samt fysisk/kemiske egenskaber.

Tabel 1.1 . De 11 udvalgte fokusstoffer i dette projekt (markeret med *) samt tilhørende stofgrupper og metabolitter/urenheder.

Stofgruppe	Moderstof	Udvalgte relaterede metabolitter/urenheder
Phenoxyr	2,4-D*	2-CPP
	MCPA*	4-CPP
	MCP*	2,4-dichlorphenol
	Dichlorprop*	2,6-dichlorphenol
		4-chlor-2-methylphenol
		2,6-dichlorprop
Triaziner	Atrazin*	Desethylatrazin
	Simazin*	Hydroxyatrazin
	Hexazinon*	Desisopropylatrazin
		Desethyldeisopropylatrazin (DEIA)
Øvrige	Bentazon*	
	Dichlobenil	BAM*
	Glyphosat*	AMPA
	Isoproturon*	

1.3.4 Datagrundlag og databaser

Der er i tilknytning til dette projekt etableret to projektdatabaser. En som indeholder data fra forureningsundersøgelser gennemført af regioner og de tidligere amter (kaldet Punkt-dat), og en som indeholder udvalgte data, som er indberettet til GEUS's JUPITER database (kaldet Jupiter-dat). Begge databaser kan findes på Miljøstyrelsens hjemmeside (www.mst.dk) under "Jord". Herudover er der indsamlet tidsserier for pesticidanalyser for hhv. en række LOOP borer og en række GRUMO borer. Disse er præsenteret i bilag 5 til appendix 2.

I Punkt-dat er der indsamlet data for forureningsundersøgelser på 46 lokaliteter i Danmark, hvor der har været brancher, der har anvendt eller stadig anvender pesticider. I databasen er der bl.a. registreret, hvornår undersøgelsen er gennemført, hvilke punktkilder, der er undersøgt, undersøgelsespunkter, herunder placering i forhold til kilde og fane, medie og analyseresultater (med og uden fund). Datagrundlaget er nærmere beskrevet i appendix 4.

De udvalgte data fra JUPITER kan opdeles i fire grupper:

- **GRUMO:** Grundvandsdelen af det nationale overvågningsprogram for vand og natur. Der er tale om monitoringsboringer, der hovedsageligt befinder sig i landområder dækkende hele landet.
- **LOOP:** Landovervågningsprogrammets grundvandsdel, der er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur. Der er tale om monitoringsboringer placeret i højtliggende grundvand under konventionelt dyrkede marker.
- **BK:** Analyser fra indvindingsboringer gennemført af aktive vandværker i forbindelse med Boringskontrollen, jf. Drikkevandsbekendtgørelsen, dvs. vandprøver udtaget fra aktive vandindvindingsboringer.
- **AA:** Andre analyser, f.eks. analyseresultater fra små private vandforsyningsanlæg, analyseresultater fra undersøgelsesboringer, vandværkernes egne monitoringsboringer, analyser fra nedlagte vandværksboringer, forureningsundersøgelser, mm.

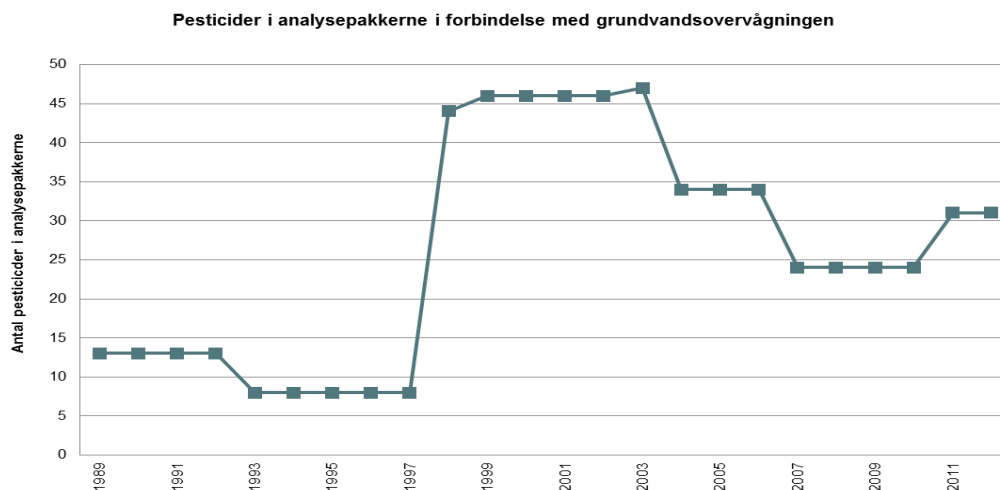
Der er i nærværende projekt fokuseret på datasæt fra JUPITER, der indeholder fund over detektionsgrænsen. Der er til en vis grad desuden anvendt data fra VAP (Varslingssystem for Pesticider), men de pesticider, der indgår i dette datasæt, er udelukkende pesticider, der anvendes i dag, og repræsenterer således ikke tidligere tiders anvendelse. Datasættene fra JUPITER og VAP er yderligere beskrevet i appendix 2.

Samlet set haves i alt 5 datasæt, hvor ét datasæt med god sandsynlighed kun omfatter fund, der skyldes punktkilder (Punkt), ét datasæt, hvor fund kun skyldes fladekilder (LOOP suppleret af VAP), samt tre datasæt, som teoretisk set kan indeholde fund, der stammer fra begge typer af kilder (GRUMO, BK og AA).

1.3.5 Analysepakker

I forbindelse med databehandlingen af de enkelte datasæt, er det vigtigt at være opmærksom på hvilke analysepakker, der er anvendt i de forskellige datasæt igennem hele perioden – fx ved sammenligning af fund.

I forbindelse med grundvandsovervågningen, har analysepakkerne for GRUMO og LOOP varieret en del siden opstarten i slutningen af 1980'erne. Analysepakkerne har varieret fra 8 til 47 forskellige pesticider. Udviklingen i antallet af enkeltpesticider er vist i Figur 1.2. I bilag 4 i appendix 1 er listet, hvornår de enkelte pesticider har været en del af grundvandsovervågningen.



Figur 1.2 Udviklingen i antal enkeltstoffer i grundvandsovervågningens analyseprogram.

Miljøstyrelsen udsendte i 1997 en vejledning til vandværkernes boringskontrol, som bl.a. indeholdt en analysepakke omfattende 21 pesticider. Denne vejledning blev i 2007 afløst af Bekendtgørelse nr. 1449 af 11. december 2007 og efterfølgende af Bekendtgørelse nr. 1024 af 31.10.2011, som nu indeholder 28 forskellige pesticider i basispakken. Indholdet i analysepakkerne i perioden 1997-2011 er listet i bilag 4 i appendix 1. Omfanget af stoffer kan dog i nogle tilfælde være blevet udvidet såfremt der har været viden eller konkret mistanke om forurening med specifikke enkeltstoffer, som ikke har været en del af standardanalysepakkerne.

Ved gennemførelse af forureningsundersøgelser på lokaliteter med pesticidpunktkilder, er der oftest taget udgangspunkt i analysepakkerne for vandværkernes boringskontrol. Hvis der har været konkret viden, kan der være suppleret med yderligere enkeltstoffer.

Tabel 1.2 viser en oversigt over de analysepakker, som har været udgangspunktet for de stoffer, der har været analyseret for i de enkelte datasæt. Tabellen viser også, hvor mange forskellige enkeltstoffer, som der findes i de fem datasæt. Da sammensætningen af analysepakkerne har varieret og derved ikke indeholdt de samme enkeltstoffer, kan der godt forekomme flere forskellige enkeltpesticider i datasættene i forhold til det maksimale antal pesticider i analysepakkerne.

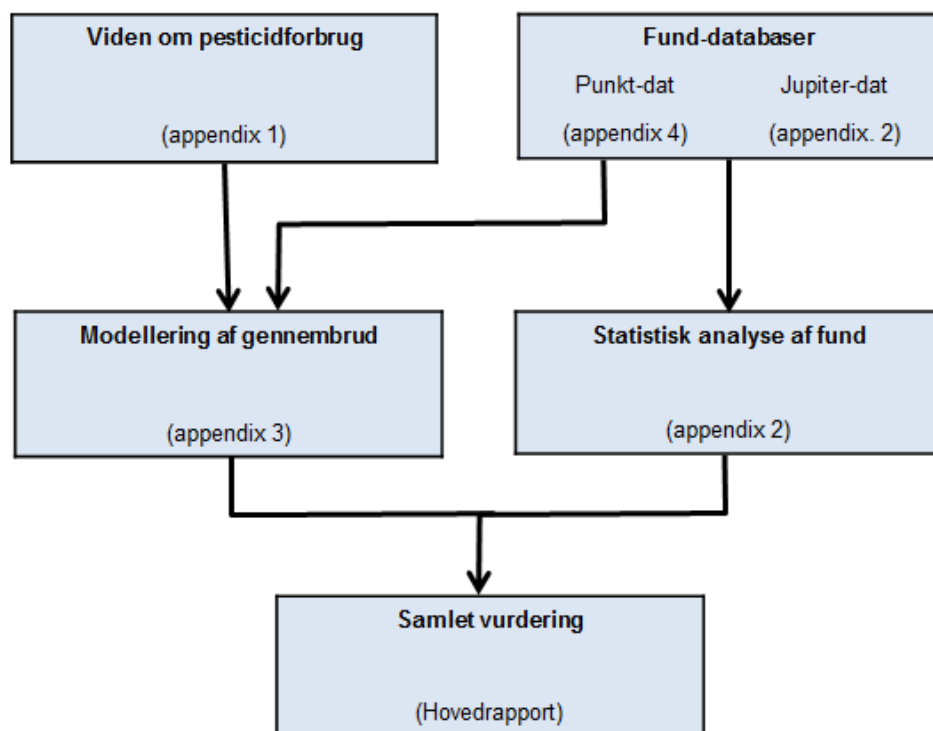
Tabel 1.2 Oversigt over analysepakker og det typiske antal pesticider for de fem datasæt

Datasæt	Analysepakker	Periode	Antal pesticider
LOOP	Varierende fra 8-47 enkeltpesticider, se Figur 1.2	1993-2006	42
GRUMO	Varierende fra 8-47 enkeltpesticider, se Figur 1.2	Siden 1989	56
BK	Vejl. nr. 2 fra 1997, Bek. nr. 1449 af 11. december 2007 og Bek. nr. 1024 af 31.10.2011 samt supplerende afhængig af fund og/eller viden	Siden 1997	45
Punktkilder	Udgangspunkt i analysepakkerne for BK samt supplerende afhængig af fund og/eller viden	Siden ca. 1997	80
AA	Mange forskellige	?	98

1.4 PROJEKTAKTIVITETER

For at kunne udtale sig om årsagen til en konkret forurening i en boring (undersøgelses-, monitorings-, vandforsyningsboring), er det nødvendigt at kende til relationen mellem en punktkildekoncentration og koncentrationer i nedstrøms borer, og hvordan sådanne relationer påvirkes af andre faktorer (f.eks. anvendelsespraksis, nedbrydning o.a.).

Det har ikke været muligt at identificere én simpel måde at afgøre på, om et fund skyldes en punktkilde eller en fladekilde, men ved at stykke informationer sammen fra en række metoder, vil det være muligt at vurdere med stor *sandsynlighed*, om et fund stammer fra den ene eller anden kilde-type, og dermed om det kan være en regionsopgave. Der er således i nærværende projekt udført en række delaktiviteter, der tilsammen danner det faglige grundlag for vurderingen (se Figur 1.3).



Figur 1.3 Overblik over projektaktiviteter

- Der er lavet en opsamling på forbruget og anvendelsesmønstre af pesticider (med fokus på de udvalgte herbicider) i Danmark over årene (appendix 1), med det formål at give relevante input til modelleringen. Dette arbejde er primært udført af Orbicon.
- Der er lavet en erfaringsopsamling på udførte pesticidpunktkildeundersøgelser i Danmark (appendix 4). Der er opstillet en database med alle fund, og der er lavet en generel opsamling på hvilke typer kilder, der kan medføre forurening, areal af disse, undersøgelsesniveau mm. Der er lavet en selvstændig opsamling på pesticidfund i forbindelse med lossepladser. Data fra erfaringsopsamlingen indgår som input til scenariomodelleringen. Dette arbejde er primært udført af Orbicon.
- Der er lavet en database med fund fra de forskellige boringstyper i JUPITER databasen (appendix 2). Disse fund bliver brugt som input til scenariomodelleringen. Desuden er der udført en statistisk analyse, hvor de forskellige fund sammenlignes, for at se om det er muligt at skelne mellem kildetyper (appendix 2). Dette arbejde er primært udført af GEUS.
- Der er udført modelleringer af pesticidgennembrud til grundvandet, hvor parametre som pesticidtype, boringstype, kilde-type, geologi mm. varieres enkeltvis, for derigennem at vise

hvad de enkelte parametre betyder for gennembrudskoncentrationer i nedstrøms boringer (appendix 3). Dette arbejde er primært udført af DTU Miljø.

Der henvises til de 4 appendix med tilhørende bilag for specifikke detaljer og forudsætninger.

Her i hovedrapporten er essensen af resultaterne fra de enkelte delaktiviteter samlet på tværs og sat ind i et anvendelsesmæssigt perspektiv: hvordan kan man ud fra et fund i en boring afgøre om fundet skyldes en punktkilde eller ej? Da der som nævnt ikke er én simpel metode til dette, bliver der tale om en række ”indikatorer”, der kan kombineres afhængig af datagrundlaget. I løbet af kapitlerne 2-5, der beskriver de vigtigste resultater, vil disse indikatorer for kildetype blive fremhævet. Alle indikatorerne samles i det afsluttende kapitel 6, der desuden illustrerer anvendelsen af indikatorerne ved en række eksempler.

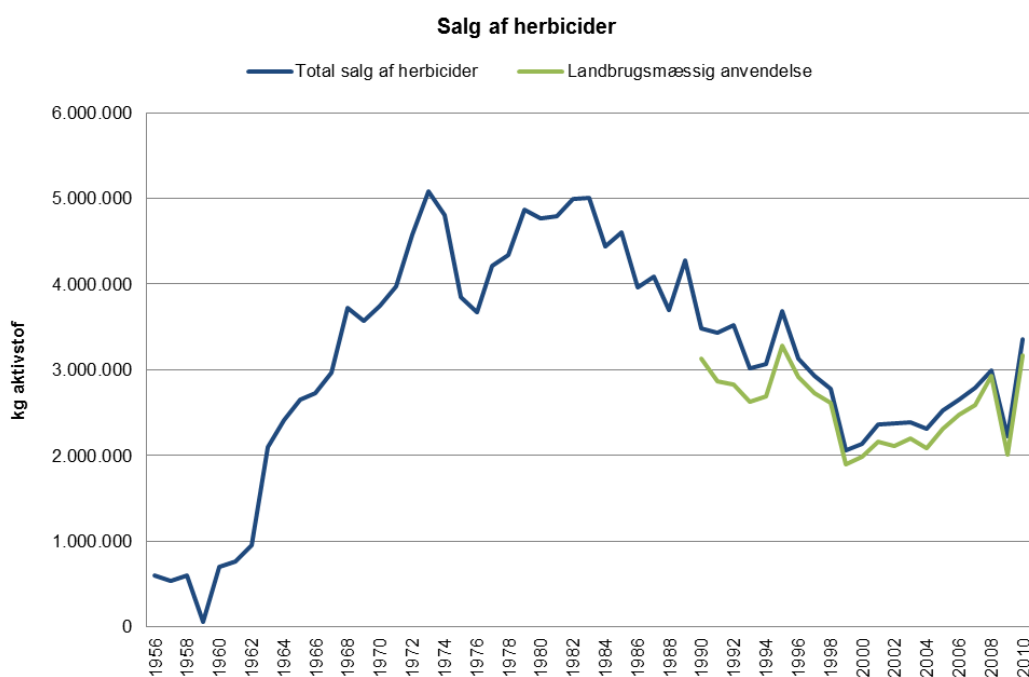
2. Salg og håndtering

2.1 Udvikling i salget og anvendelsen af pesticider

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

Siden 1956 er der foretaget en opgørelse over salget af godkendte pesticider i Danmark. Derudover er der siden 1990 foretaget en tilsvarende registrering af salget til landbrugsmæssig anvendelse. Der er endvidere foretaget 5-6 opgørelser over anvendelsen på offentlige arealer samt salg til private haver.

I dette projekt er der medtaget salgstal frem til 2010, og fokus har været på herbicider. I Figur 2.1 er vist det samlede salg samt salg til landbrugsmæssig anvendelse (se appendix 1, bilag 1). Udover de registrerede solgte mængder pesticider, har der været sager, hvor der har foregået ulovlig import af pesticider. Mængden er dog ikke kendt, og derfor ikke medtaget i opgørelserne i denne rapport.

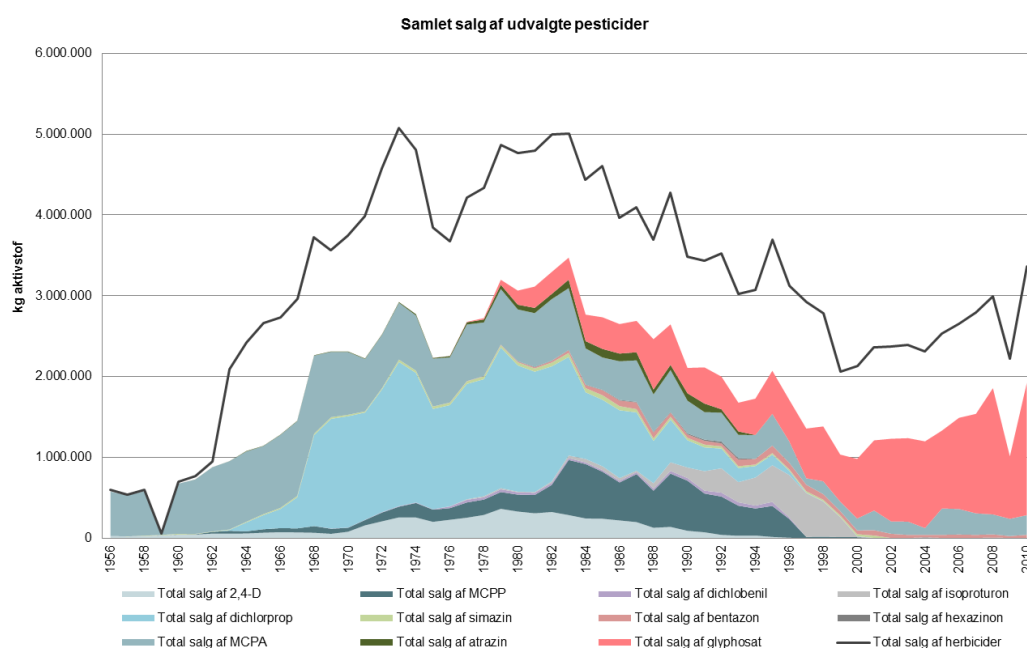


Figur 2.1 Det samlede salg af herbicider i Danmark samt salg til landbrugsmæssig anvendelse (se appendix 1, bilag 1)

Det fremgår af Figur 2.1, at der frem til ca. midten af 1980'erne var en meget stor stigning i det samlede salg af pesticider, som faldt igen frem til ca. år 2000. De sidste 10 år har der igen været en stigning i det samlede salg. Det store fald i salget fra midt 1980'erne skyldes bl.a. indførslen af de såkaldte minimidler, der er stoffer, der er meget effektive i forhold til deres vægt.

Den landbrugsmæssige anvendelse har siden 1990'erne stort set været uændret, dog med enkelte fald omkring 1999. Af figuren fremgår det endvidere, at den landbrugsmæssige anvendelse klart udgør størstedelen af salget af herbicider i Danmark. Dermed udgør andelen på offentlige arealer og i private haver kun en mindre del. Denne andel er nærmere beskrevet i appendix 1. Den store andel af salg til landbrugsmæssig anvendelse giver sig også til udtryk i det billede, der tegner sig ved den erfaringsopsamling, der blev foretaget i appendix 4. Her viser det sig, at maskinstationer og landbrugsejendomme er nogle af de brancher, hvor der oftest gennemføres forureningsundersøgelser på grund af mistanke om forurening fra en punktkilde, hvor der kan have været håndteret pesticider.

Ikke alene har mængden af solgte pesticider ændret sig markant over årene, der er også sket en stor udvikling i hvilke pesticider, der er blevet anvendt (appendix 1). Andelen af de 11 fokusstoffer i forhold til det samlede salg af herbicider er vist i Figur 2.2. Salget af disse pesticider har været på sit højeste i 1970'erne og 1980'erne.



Figur 2.2 Salg af de 11 fokusstoffer i forhold til det samlede salg af pesticider (appendix 1)

Et herbicid som MCPA har været på markedet og solgt i større mængder over en meget lang periode. I 1950'erne og starten af 1960'erne udgjorde MCPA mere end 80 % af det samlede salg af herbicider. Frem til starten af 1990'erne har det udgjort mere end 10 % af markedet for salg af herbicider. MCPA har haft en meget bred anvendelse og anvendes fortsat i en del brancher såsom landbruget, planteskoler, gartnerier (appendix 1). Det er dog ikke et stof, som så ofte observeres i forbindelse med grundvandsovervågningen. F.eks. er der kun konstateret fund af MCPA i 2 % af analyserne fra GRUMO-boringerne siden 1990 og indtil 2006, hvor det ikke længere var en del af analysepakken i overvågningsprogrammet. Endvidere observeres det meget sjældent i analyserne siden 1988 fra indvindingsboringerne (appendix 2). I forbindelse med forureningsundersøgelser konstateres der fund af MCPA i ca. 11 % af analyserne (appendix 4). Både i boringskontrollerne og i forbindelse med punktkildeundersøgelser er MCPA fortsat en del af analysepakken (bilag 4, appendix 1).

I appendix 4 er der foretaget en erfaringsopsamling på de pesticider, der konstateres ved forureningsundersøgelser af punktkilder. Denne erfaringsopsamling viser, at det ofte er dichlorprop, MCPP, bentazon og isoproturon, der konstateres i forureningsniveauer større end 50-100 µg/l.

Netop dichlorprop er dominerende på markedet fra 1968 til starten af 1980'erne, hvor det f.eks. udgjorde ca. en tredjedel i 1976 med et salg på ca. 1.220 tons aktivstof. Dichlorprop er for den priva-

te forbruger mest kendt fra produkter som f.eks. plænerens. Det har dog også været anvendt i landbruget til bekæmpelse i kornmarker, hvor det både har været anvendt som rene midler og i kombinerede midler. Derudover har det været anvendt til renholdelse af græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m. (appendix 1). I forbindelse med grundvandsovervågningen observeres dette stof som fund i ca. 10 % af GRUMO-analyserne siden 1990, hvormed det er det sjette mest observerede pesticid over detektionsgrænsen (appendix 2).

Salget af MCPP og isoproturon har ligget på ca. en tredjedel af dichlorprop med et maksimalt salg på hhv. ca. 660 tons i 1989 og 540 tons aktivstof i 1997. Begge aktivstoffer har været anvendt både til landbrugsmæssig bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn og på planteskoler (appendix 1). Derudover har MCPP været anvendt til bekæmpelse på græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv. Et pesticid som MCPP observeres som fund i ca. 6 % af analyserne fra indvindingsboringerne siden 1988 og er dermed det pesticid, der konstateres over detektionsgrænsen næst flest gange i boringskontroldataanalyserne efter BAM (appendix 2).

Bentazon er solgt i væsentlige mindre mængder. Salget toppede i 1995, hvorefter det blev reguleret. Det anvendes dog fortsat i forbindelse med landbrugsmæssig anvendelse. Det anvendes som aktivstof i midler mod ukrudt i bl.a. korn, kløver-, majs- og ærtemarker (appendix 1). Det er ét af de pesticider, der efter BAM konstateres flest gange i koncentrationer over 0,5 µg/l i boringskontroldataanalyserne siden 1988 (appendix 2).

Fra ca. 2000 er en stor del af de 11 fokusstoffer udgået af markedet og det er herefter glyphosat, som udgør en stor del af salget. I 2008 udgør glyphosat mere end 50 % af det samlede salg med et årligt salg på 1.562 tons aktivstof. Glyphosat er aktivstoffet i totalukrudtsmidlet Roundup. I 2006 blev det anvendt i hvad der svarer til ca. 45 % af det danske landbrugs anvendte mængde herbicider. Ud over i landbruget, anvendes glyphosat også meget bredt i flere andre brancher såsom gartnerier, planteskoler, frugtplantager mv. (appendix 1). Glyphosat observeres ikke så ofte som fund over detektionsgrænsen i forbindelse med forureningsundersøgelserne eller grundvandsovervågningen, hvilket kan hænge sammen med, at det tidligere kun har udgjort en mindre del af analysepakkerne. Glyphosat har været en del af analysepakkerne i grundvandsovervågningen (LOOP og GRUMO) siden 1998. I forbindelse med boringskontrollerne indgår glyphosat ikke i standardpakken i henhold til vejledning fra 1997, men blev først en del af basispakken for boringskontrollen i 2011. Der kan dog være blevet analyseret for glyphosat, hvis der har været viden eller konkret mistanke om forurening stoffet. Det samme gælder for analyse i forbindelse med forureningsundersøgelser på punktkilder. Årsagen er bl.a. at analyser for glyphosat tidligere var dyre i forbindelse med forureningsundersøgelserne (appendix 2, 3, 4).

I grundvandsovervågningen er det ofte BAM, der konstateres som fund. Stoffet konstateres hyppigere i både monitoringsboringer og indvindingsboringer end andre stoffer. Siden 1988 er der konstateret fund af BAM i 15 % af vandværkernes boringer (appendix 2). I forbindelse med forureningsundersøgelser på punktkilder, konstateres der ligeledes ofte BAM, herunder ca. 50-60 % af de analyserede vandprøver med fund over detektionsgrænsen (appendix 4). BAM er et nedbrydningsprodukt af dichlobenil, som dog kun udgør en lille del af det samlede salg. I 1995 toppede salget af dichlobenil med 51 tons aktivstof. Dichlobenil har været aktivstoffet i produkter, som har været anvendt på bl.a. gårdspladser til landbrugsbedrifter, gartnerier, plantager og planteskoler. Derudover har det indgået i totalukrudtsmidler, som har haft en meget bred anvendelse på bede, gang- og stiarealer, veje, parkeringsarealer, legearealer mv. ved villakvarterer, boligforeninger, sportsanlæg, skoler, og rekreative områder (appendix 1).

Ovenstående viser, at salget af aktivstofferne ikke har direkte betydning for, hvilke herbicider, der konstateres ved f.eks. punktkilder, i monitoringsboringerne eller i indvindingsboringerne. Udover anvendelsesmønstrene og de forskellige fysisk-kemiske egenskaber for herbiciderne, er der også variationer i hvornår de enkelte stoffer har været omfattet af analyseprogrammet i grundvandsover-

vågningen (bilag4, appendix 1). Fund og koncentrationsniveauer i forbindelse med forureningsundersøgelser og grundvandsovervågningen vil blive beskrevet mere detaljeret i afsnit 3.

Der er foretaget en mere detaljeret gennemgang af salget og anvendelsen af de 11 herbicider i appendix 1. Tabel 2.1 viser en samlet oversigt over oplysninger om salgsperiode, anvendelsen og det maksimale salg (appendix 1).

Ud over salget af de 11 fokusstoffer, har TCA (trichloreddikesyre), natriumchlorat, met amitron, prosulfocarb og pendimethalin også udgjort en væsentlig del af herbicidsalget i Danmark. Det er dog kun met amitron og pendimethalin, som har været en del af analysepakkerne i forbindelse med forureningsundersøgelser på punktkilder. Her viser det sig, at ca. 2-5 % af analyserne viser indhold over detektionsgrænsen, men ingen fund over kvalitetskriteriet (appendix 4). Natriumchlorat og prosulfocarb har ligeledes ikke været en del af analysepakkerne i grundvandsovervågningen. Met amitron og pendimethalin observeres sjældent som fund over detektionsgrænsen i forbindelse med grundvandsovervågningen (<0,5 %). TCA er en del af analysepakkerne i GRUMO-boringerne og der konstateres fund af TCA i ca. 2 % analyserne (appendix 2).

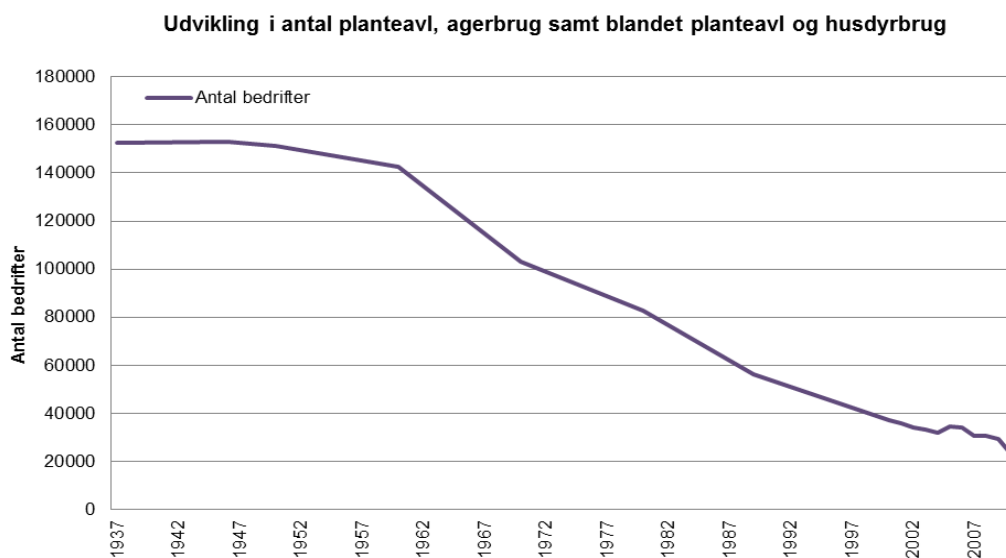
Tabel 2.1 Oversigt over periode for salg, anvendelse og maksimale årlige salg for de 11 fokusstoffer i hele anvendelsesperioden (appendix 1)

Aktivstof	Periode	Anvendelse	Maks. årligt salg
2,4-D	1956-1997*	Korn, frøgræs, udyrkede arealer, hække, frøbete mv.	364 tons
Atrazin	1958-1994	Majs, i områder med løv- og nåletræ, græs-plæner, bede og udyrkede arealer	106 tons
Bentazon	1974 – 1995*	Korn, kløver-, majs- og ærtemarker	93 tons
Dichlobenil	1969-1996	Gårdspladser (ikke godkendt hertil), bede, gang- og stiarealer, veje, parkeringsarealer, sportsanlæg, skoler, og rekreative områder mv.	50 tons
Dichlorprop	1963-1997*	Korn, græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m.	1.783 tons
Glyphosat	1975-	Korn, gårdspladser, udyrkede arealer, veje mm samt til bekæmpelse af bjørneklo.	1.638 tons
Hexazinon	1978-1994	Udyrkede arealer, gårdspladser, veje mm.	22 tons
Isoproturon	1976-2000	Korn	541 tons
MCPA	1956-1997*#	Korn, ærter og frøgræs, græsarealer, sportspladser, golfbaner m.m. og udyrkede arealer.	965 tons
MCPP	1950-1997*	Korn, brakarealer før anlæg og tilplantning, græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv.	682 tons
Simazin	1957-2004	Majs, stikasparges, udyrkede arealer, gårdspladser, veje, jernbanestrækninger mv.	57 tons

*Reguleret og/eller på Miljøstyrelsens forbudsliste med bemærkning om begrænsning i anvendelse. # Forbruget er stadig markant i dag (se figur 2.2)

2.2 Landbrugsbedrifter, håndtering og regulering af pesticider

I landbruget har antallet af bedrifter også ændret sig markant gennem tiderne. Figur 2.3 viser, at der sker et markant fald i antal bedrifter i perioden fra 1960'erne til slutningen af 1990'erne. I den periode sker der en reduktion på 60 % i antallet af bedrifter, som primært omhandler planteavl og agerbrug. Gennemsnitstørrelsen på en landbrugsbedrift i Danmark har været stigende og i 2006 var den på 57 ha, hvilket er langt højere end gennemsnittet i EU på 11,5 ha (appendix 1).



Figur 2.3 Udviklingen i antal bedrifter (fra appendix 1).

Håndtering og regulering af pesticider er forskellig afhængig af, om der er tale om en punktkilde (vaskepladser, påfyldning, oplag, bortskaffelse mv.) eller en fladekilde (landbrugsafgrøder, bymæssig anvendelse, renholdelse større græsarealer mv.).

I 1950'erne og 1960'erne blev der kun sået vårafgrøder og ellers tilsåning med græs den resterende del af året. I løbet af 1980'erne og 1990'erne sker der et skift fra udelukkende dyrkning af vårafgrøder til dyrkning af flere vinterafgrøder. I dag er længden af sprøjtesæsonen præget af, at 75 % af alle afgrøderne sås om efteråret. Således starter sprøjtesæsonen allerede i august måned for vinterrapsens vedkommende og fortsætter gennem september og oktober for vinterhvedens vedkommende. Sprøjtesæsonen fortsætter normalt i marts og april med opfølgning på ukrudtsbekæmpelsen og udbringning af mikronæringsstoffer. I maj starter svampebeskyttelsen og fortsætter til udgangen af juni. Herefter koncentrerer sprøjtningen sig om nedvisning af afgrøderne med anvendelse af Roundup i juli. Således er det faktisk kun i december, januar og februar, hvor der ikke er egentlig aktivitet med sprøjtning, mens sprøjtning i november og marts er mulig, men naturligvis afhængig af vejret (appendix 1).

Siden 1961 har der været krav om, at pesticider skal opbevares indendørs i et aflåst rum. Umiddelbart herefter, i 1966, kom den første vejledning fra Landbrugsministeriet til bortskaffelse af emballage og pesticidrester. Denne beskrev, at brændbar emballage skulle brændes inden de blev nedgravet sammen med ikke-brændbar emballage. Pesticidrester skulle hældes i hullet eller sprøjtes ud på en brakmark (appendix 1).

I 1976 har deponering af pesticider været reguleret som farligt affald, hvilket har krævet, at de kun kan deponeres på lossepladser med specielindrettet drænsystem, behandling af perkolat mv. i over-

ensstemmelse med Miljøstyrelsens "Vejledning for kontrollerede lossepladser, nr. 1, 1974" således, at udsivning af pesticider fra nyere lossepladser ikke bør forekomme (appendix 4).

I 1987 blev det indskærpet, at ikke-brændbar emballage ikke længere må graves ned, men skal afleveres på kommunens modtagerstation sammen med evt. pesticidrester (appendix 1).

Det var ligeledes i 1966, at Landbrugsministeriet udsendte den første vejledning omkring rengøring af sprøjterne. Sprøjterne skulle gennemskyllles med rigeligt vand. Skyllevandet måtte ikke ledes til kloak, dræn, gadekær eller vandløb og det anbefales ikke at anvende samme sted for udtømning af skyllevand. I 2009 udsendte Miljøstyrelsen en bekendtgørelse vedrørende påfyldning og vask af sprøjter. Det fremgår bl.a., at påfyldning og vask skal ske på en vaskeplads med opsamling af vaskevand eller på det areal, der bekæmpes med midlet. Derudover stilles der en række krav til sprøjteudstyr, tapsted og afstande til vandmiljø (appendix 1).

I perioden fra 1986 til 2009 har der været vedtaget tre pesticidhandleplaner. I forbindelse med den første handleplan fik Miljøstyrelsen i 1996 revurderet 209 pesticider, heraf blev 29 forbudt eller strengere reguleret. I forbindelse med den anden handleplan var målet omkring revurdering af godkendelsesordningen for pesticider nået. Målet om at nedsætte behandlingshyppigheden var næsten nået i forbindelse med den anden handleplan. Alle tre handleplaner fulgte frivillighedsprincippet og målene blev ikke eller kun delvist opfyldt. Målet om at nedsætte f.eks. behandlingshyppigheden i forbindelse med den tredje handleplan blev ikke nået (appendix 1).

I 2009 vedtages en plan for "Grøn vækst", som løber frem til 2020. På pesticidområdet er der bl.a. et mål om fordobling af arealet til økologisk jordbrug, øge arealet af dyrkningsfrie randzoner langs søer og vandløb, nedsætte forbruget i gartnerier og frugtavl, ændring af afgiftssystemet, indberetning af sprøjtejournaler og en øget forskningsindsats (appendix 1).

I november 2012 fremlagde regeringen en ny sprøjtemiddelstrategi for 2013-2015, hvor høringssvarene i skrivende stund er under behandling. Med den ny sprøjtemiddelstrategi, som skal erstatte dele af "Grøn vækst" er der formuleret en række pejlemærker og initiativer, der tilsammen skal mindske konsekvenserne for mennesker og natur på grund af anvendelse af pesticider (appendix 1).

3. Fund ved flade- og punktkilder

3.1 Fundprocenter i forskellige datasæt

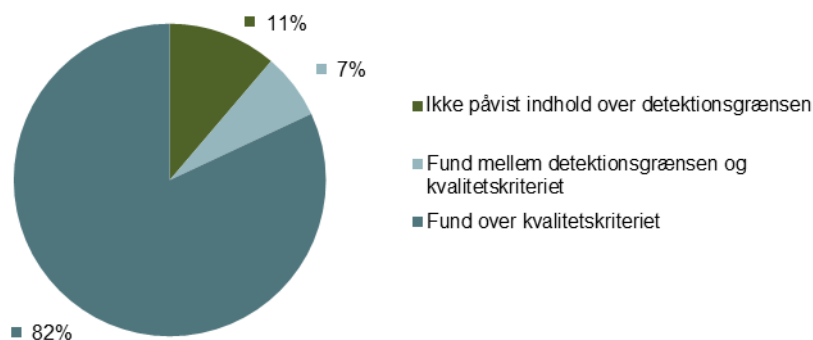
Det er opgjort i hvor mange grundvandsanalyser, der er fundet pesticider over hhv. 0,01 µg/l (som i mange tilfælde svarer til detektionsgrænsen) og 0,1 µg/l, der svarer til grænseværdien i grundvand for enkeltstoffer (Tabel 3.1). Det fremgår, at langt de højeste fundprocenter træffes på punktkilderne, hvilket skyldes, at de fleste borerer er undersøgelsesboringer, som er placeret ud fra en vurdering af, hvor pesticiderne højst sandsynligt er. Faktisk er fundprocenten for punktkilder meget tæt på 100%, hvilket viser, at der konstateres pesticider på stort set alle de punktkilder man har undersøgt indtil nu. Også i de øvrige datasæt er der høje fundprocenter – dog er andelen af analyser over grænseværdien ikke så høj, bortset fra i AA-datasættet (der jo bl.a. netop indeholder borerer, der er udtaget fra BK-datasættet pga. pesticidforekomst).

Tabel 3.1 Antal analyser og fundprocent af pesticider i forskellige datasæt.

Datasæt	Antal analyser			Andel analyser i %	
	Antal	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l
LOOP	1.711	520	90	30,4	5,3
BK	26.771	7.272	1.220	27,2	4,6
GRUMO	14.909	3.811	1.329	25,6	8,9
AA	22.600	9.213	4.433	40,8	19,6
Punktkilder	409	402	333	98,3	81,4

På vaskepladser, som er den punktkildetype, der er undersøgt hyppigst, indeholder næsten 90 % vandprøverne pesticider over detektionsgrænsen, hvoraf størstedelen ligger over grundvandskvalitetskriteriet (Figur 3.1). Der er således en meget stor fundhyppighed ved vaskepladser, som er/har været tilknyttet en branche, der håndterer pesticider. De undersøgte vaskepladser har været tilknyttet enten landbrug (inkl. maskinstation), gartneri eller planteskole.

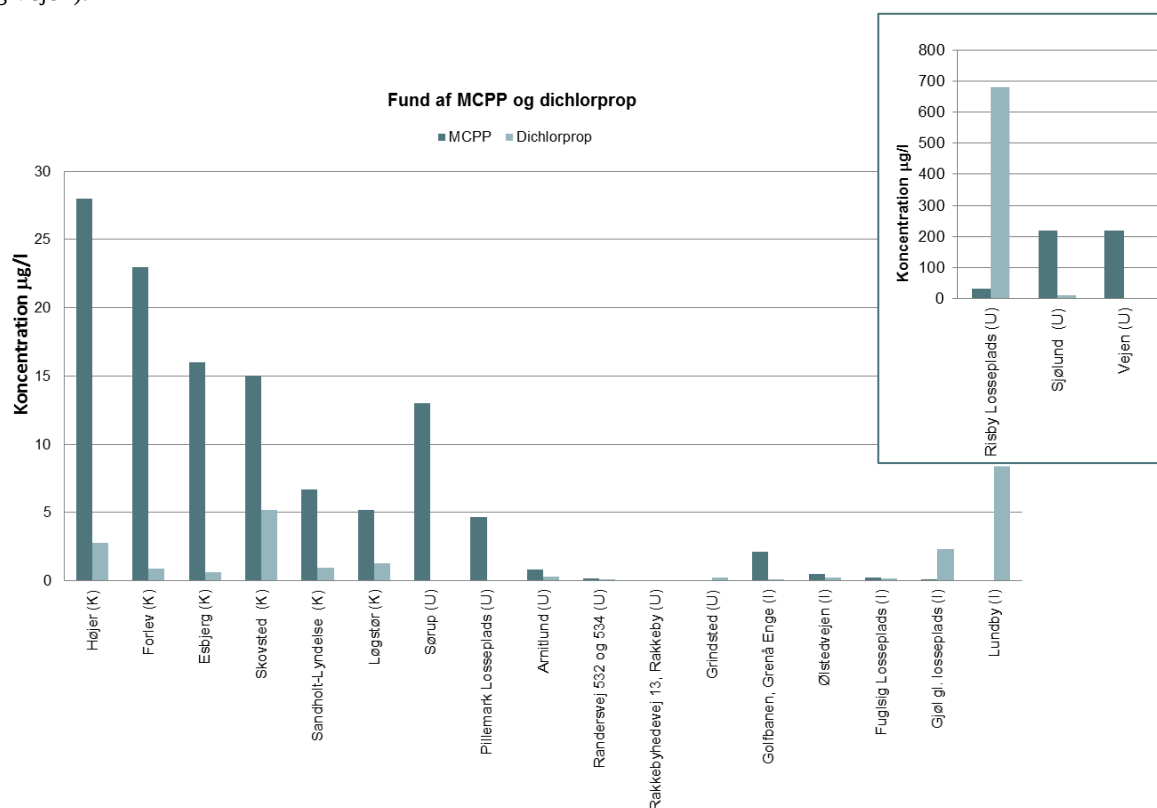
Analyserede vandprøver ved vaskepladser



Figur 3.1 Andelen af fund i vandprøver, som er udtaget ved 37 undersøgte vaskepladser (appendix 4)

Lossepladser er endvidere en kendt punktkilde til forurening med pesticider. De adskiller sig dog væsentligt fra de øvrige pesticidpunktkilder i særdeleshed i forhold til kompleksitet, variation i størrelse, fyldtype osv., hvilket betyder, at data herfra ikke er indgået i den samlede bearbejdning i dette projekt. Der er dog foretaget en kortfattet opsamling, som indeholder en overordnet erfaringsopsamling (bilag 5 i appendix 4).

Samtlige 22 lossepladser er udvalgt på grund af fund med pesticider. Datagrundlaget udgøres både af kontrollerede (dvs. om de har membran, miljøgodkendelse m.m.) og ukontrollerede lossepladser. Der er generelt mange fund over 0,1 µg/l, men variationen i fund af pesticider er stor lossepladserne imellem. Der er ikke set nogen sammenhæng mellem koncentrationsniveauerne (illustreret på Figur 3.2 ved phenoxysyrerne MCPP og dichlorprop, der hører til de oftest fundne stoffer) og driftsperiode, areal og volumen eller status som kontrolleret/ikke-kontrolleret. Der er dog en tendens til, at der findes meget høje koncentrationer, på de lossepladser, der er bedst undersøgt (Risby, Sjølund og Vejen).



Figur 3.2 Fund af MCPP og dichlorprop i undersøgte lossepladser i Danmark. (K) = Kontrolleret, (U) = Ukontrolleret og (I) = Ikke oplyst. (Bemærk forskellige enheder på de to y-akser).

I Tabel 3.2 er vist en oversigt over de 20 oftest fundne pesticider i de fire datasæt. Der er angivet deres placering på hitlisten samt antal fund. Derudover er angivet de oftest konstaterede pesticider i lossepladser. Her er dog ikke angivet antal fund for de enkelte stoffer, da datagrundlaget ikke har været tilstrækkeligt hertil.

Fælles for de fire datasæt, GRUMO, BK, LOOP og punktkilder, er bl.a., at bentazon, MCPP, simazin, atrazin, og de tilhørende metabolitter desisopropylatrazin, desethylatrazin, ligger inden for de 11 oftest fundne pesticider i alle datasæt (Tabel 3.2).

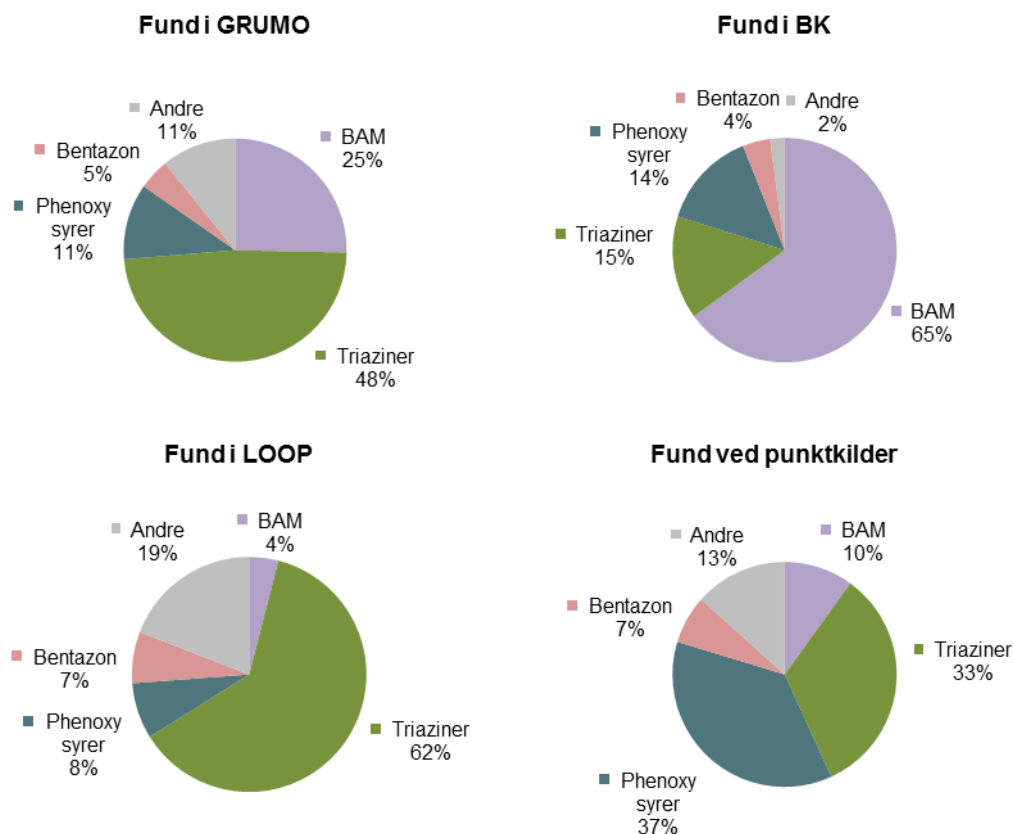
Tabel 3.2 Oversigt over de 20 oftest fundne pesticider i de fire datasæt

	GRUMO		BK		LOOP		Punktkilder		Lossepladser
	Stof	Antal fund	Stof	Antal fund	Stof	Antal fund	Stof	Antal fund	Stof
1	BAM	1755	BAM	5816	Desisopropyatrazin	132	BAM	216	MCPP
2	DEIA	852	MCPP	527	DEIA	120	Dichlorprop	192	Dichlorprop
3	Desisopropyatrazin	660	Dichlorprop	432	Desethylatrazin	110	MCPP	181	Bentazon
4	Desethylatrazin	624	Bentazon	357	Atrazin	82	Bentazon	151	4-CPP
5	Atrazin	444	Atrazin	301	Bentazon	65	Desisopropylatrazin	116	BAM
6	Dichlorprop	348	Desethylatrazin	276	Simazin	47	Hexazinon	115	2,6-dichlorprop
7	Bentazon	310	Hexazinon	274	4-Nitrophenol	46	Atrazin	114	MCPA
8	Mechlorprop	246	Desisopropyatrazin	202	BAM	37	Desethylatrazin	107	Dichlobenil
9	Simazin	164	4-CPP	199	Isoproturon	34	2,4-dichlorphenol	105	Hexazinon
10	4-Nitrophenol	152	Simazin	116	MCPP	33	MCPA	102	Hydroxyatrazin
11	Metribuz-desam-diket	135	MCPA	88	AMPA	30	Simazin	102	2,4-dichlorphenol
12	Hexazinon	120	Hydroxyatrazin	68	Glyphosat	26	4-clor,2-methylphenol	82	4-chlor-2-methylphenol
13	Metribuzin-diketo	117	Dichlobenil	43	Metamitron	19	Isoproturon	81	AMPA
14	Glyphosat	109	Diuron	30	Terbut.azin,desethyl	18	Hydroxyatrazin	61	Atrazin
15	Trichloreddikesyre	85	Hydroxysimazin	26	MCPA	17	4-CPP	45	Dinoseb
16	AMPA	80	Pendimethalin	22	Hydroxyatrazin	15	Terbutylazin	39	2,6-dichlorphenol
17	Metribuzin	79	DNOC	18	Terbutylazin	11	2,4-D	37	4-nitrophenol
18	4-CPP	77	Terbutylazin	17	Trichloreddikesyre	11	Dinoseb	36	Diuron
19	2,6-dichlorbenzosyre	77	Isoproturon	17	Dichlorprop	11	2,6-dichlorphenol	36	Glyphosat
20	MCPA	70	2,4-D	16	DNOC	7	AMPA	21	Hydroxysimazin

3.2 Fund af pesticidgrupper på flade- og punktkilder

Der er forskel på, hvilke grupper pesticider, der optræder som fund i de enkelte datasæt. Der er derfor foretaget en opgørelse over alle fund over detektionsgrænsen inden for de pesticidgrupper, som enkeltstofferne tilhører. Enkeltstofferne tilhører ofte grupperne triaziner og phenoxyssyrer. Grupperne indeholder både moderstoffer og tilhørende metabolitter og urenheder. Stoffer som bentazon og BAM tilhører mindre grupper, og disse er derfor opgjort på enkeltstofniveau.

Fordelingen i de fire datasæt, GRUMO, BK, LOOP og punktkilder er vist i Figur 3.3. Der er ikke medtaget fund fra AA-datasættet, da dette ikke vurderes at kunne give indikation på forskellen mellem flade- og punktkilder.



Figur 3.3 Fordelingen af samtlige fund over detektionsgrænsen fordelt på pesticidgrupperne triaziner og phenoxysyrer, enkeltstofferne bentazon og BAM samt øvrige enkeltstoffer i de forskellige datasæt

Selvom det fremgår af Figur 3.3 og Tabel 3.2, at der er forskel på hvilke stoffer, der optræder i de forskellige datasæt, så var det ikke muligt vha. en PCA analyse (Principal Component Analysis) at relatere fund af specifikke enkeltstoffer til hhv. fladekilder og punktkilder. Det er dog muligt at se forskelle på stofgruppeforekomsterne i de forskellige boringstyper ved en kvalitativ analyse jf. appendix 2.

Som det fremgår af Figur 3.3 ligger andelen af fund med bentazon på nogenlunde samme niveau i de fire datasæt, nemlig mellem 4-7 %. I de to datasæt, som repræsenterer fladekilder (LOOP) og punktkilder ligger fundprocenten på helt det samme niveau. I de efterfølgende afsnit, er der foretaget en beskrivelse af de øvrige parametre; BAM, triaziner, phenoxysyrer og andre enkeltstoffer.

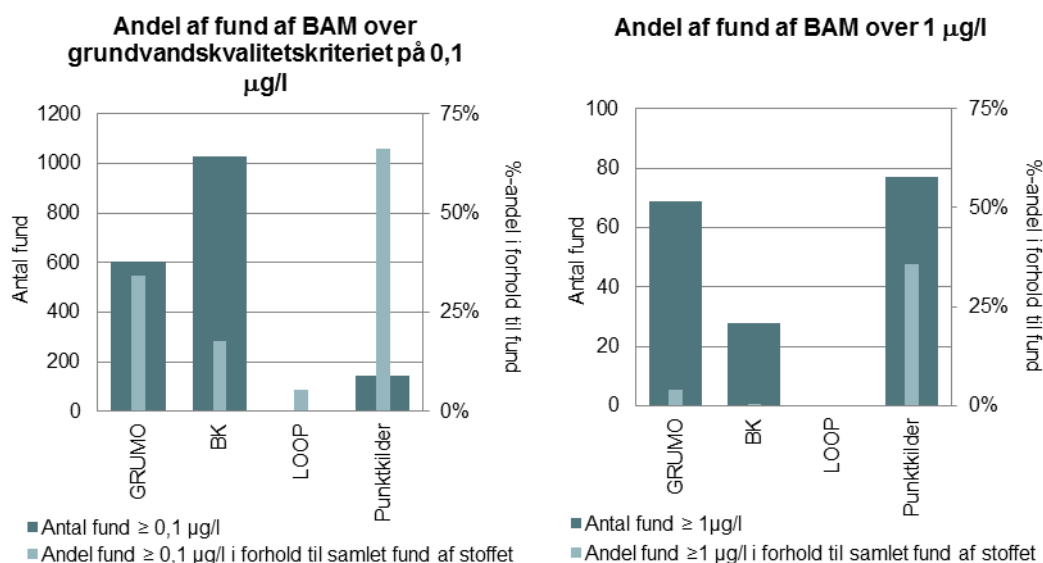
3.2.1 BAM

I datasættet vedrørende analyserne fra LOOP (det "rene landbrugsfladekilde-datasæt"), som kan repræsentere fladekilder, er der kun fund med BAM i 4 % af analyserne, og det er kun i 1 % af analyserne, hvor BAM er det eneste stof. Dette hænger bl.a. sammen med, at moderstoffet, dichlobenil, ikke har været anvendt i forbindelse med den landbrugsmæssige drift på markerne. Det har derimod været anvendt som total ukrudtsmiddel på bl.a. gårdspladser og i byområder. Dette forklarer også, hvorfor BAM oftere observeres som fund i GRUMO-datasættet, der overvåger dybere grundvand end LOOP.

For GRUMO-datasættet er der i 25 % af analyserne med fund kun konstateret BAM. I BK-datasættet udgør BAM 65 % af alle fundene og i 70 % af analyserne har BAM været det eneste fund.

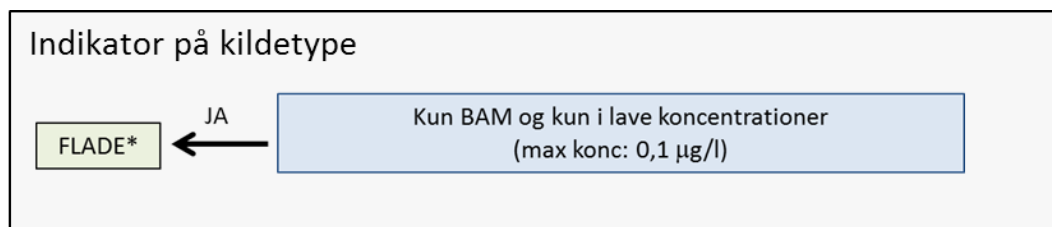
Dette hænger bl.a. sammen med det førnævnte anvendelsesmønster for BAM's moderstof dichlorobenil, som har været meget intensivt i byområder samt bl.a. på gårdspladser i landområderne. Samtidig har mange vandværker lavet en række analyser alene for BAM for at følge op på fund i indvindingsboringer, og disse analyser ligger i datasættene BK samt i AA for lukkede borer (appendix 2).

I Figur 3.4 er der samlet antal fund af BAM over grundvandskvalitetskriteriet og antal fund af BAM, som ligger 10 gange over kvalitetskriteriet, i forhold til det totale antal fund i de enkelte datasæt. Som det fremgår af figuren er det ca. hvert tredje fund i GRUMO-analyserne og 20 % af fundene i boreringskontrollerne, som ligger over kvalitetskriteriet. I modsætning til punktkilder, hvor det drejer sig om 66 % af fundene, som ligger over grundvandskvalitetskriteriet. I koncentrationer mere end 10 gange grundvandskvalitetskriteriet, ligger andelen af fund i GRUMO- og boreringskontroldataene under 5 %, mens andelen ved punktkilder ligger på 36 %.



Figur 3.4 Andel af fund med BAM, hvor der konstateres indhold henholdsvis over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l og 10 x kriteriet

Som det fremgår af Figur 3.4, vil koncentrationer af BAM over 1,0 µg/l kunne give indikationer på en punktkilde. Det viser sig også, at BAM optræder som eneste stof i blot 2 % af analyserne fra punktkilderne (appendix 2). Det kan tyde på, at såfremt BAM er det eneste stof, der konstateres i en vandanalyse og samtidig i lave koncentrationer, kan der være indikation på en administrativ fladekilde i henhold til jordforureningsloven. Årsagen til, at der er tale om en *administrativ fladekilde* er, at anvendelsen af BAM kan have været mere intensiv på mindre områder, f.eks. gårdspladser og langs f.eks. banestrækninger (linjekilder), som teknisk set vil kunne opføre sig som en punktkilde.



*Administrativ fladekilde

3.2.2 Triaziner

Triazinerne og disses metabolitter er især dominerende i LOOP-datasættet (62 %), men der er også høje fundprocenter i såvel GRUMO-datasættet som punktkildedatasættet. Én af årsagerne til, at det

netop er metabolitterne til triazinerne, der observeres i alle fire datasæt med høje fundprocenter, kan være, at de i gennem lang tid har været en del af analysepakkerne. For GRUMO- og LOOP-datasættene har triazinerne været en del af analyseprogrammet siden 1998. Boringskontrollerne har taget udgangspunkt i de 21 pesticider, som det fremgår af Miljøstyrelsens vejledning fra 1997, hvor triazinerne ligeledes er repræsenteret. Der har ikke på samme måde været en standard for analysepakkerne til punktkildeundersøgelser, men det antages, at der ofte er taget udgangspunkt i analysepakken til boringskontrollerne. Analysepakkerne fremgår af bilag 4 i appendix 1. Da triazinerne optræder så ofte i de fire datasæt, og der ikke er noget markant forskel mellem de forskellige datasæt, er de som stofgruppe ikke så egnede som indikatorstoffer for pesticidpunktkilder.

3.2.3 Phenoxysyrer

Phenoxysyrerne (inkl. metabolitter og urenheder) optræder oftest som fund i datasættet fra punktkilder, hvor mere end hvert tredje fund tilhører denne stofgruppe. Metabolitterne til f.eks. phenoxysyrerne har først fra 2004 været en del af standardanalysepakkerne i grundvandsovervågningen. For boringskontrollerne og sandsynligvis også punktkildeanalyserne har metabolitterne til phenoxysyrerne ikke været en del af vejledningen fra 1997. Det er kun i de tilfælde, hvor der er opnået specifik viden og ønske om, at metabolitterne til phenoxysyrerne skal indgå i analysepakkerne, at de er medtaget.

De hyppige fund kan måske relateres til det meget høje historiske forbrug og håndtering af disse stoffer, så der har været større risiko for spild mv. (Appendix 1). I LOOP datasættet er fundprocenterne meget lave, mens GRUMO og BK-datasættene har fundprocenter, der er højere end fundprocenter i LOOP-datasættet. Dette kan indikere, at en del af fundene af phenoxysyrer og relaterede stoffer i disse boringstyper, skyldes punktkilder.

Phenoxysyrer er generelt letnedbrydeligt i et oxideret miljø, hvilket også har indflydelse på, hvor i landet stofferne findes. LOOP indtag med tilstrækkeligt vand til at udtage prøver til pesticider er oftere i et mere oxideret miljø end GRUMO indtagene, hvilket kan have betydning for fundhyppighed af phenoxysyrer i LOOP ifht. GRUMO. Derudover er grundvandet i GRUMO ældre end i LOOP, hvilket også favoriserer fund af "ældre" pesticider.

Ved lossepladser ses et tilsvarende billede, hvor fund af phenoxysyrer er dominerende. Det er især MCPP og dichlorprop, der er dominerende blandt de fund, der konstateres. MCPP er konstateret i 19 af de 22 lossepladser, som udgør datagrundlaget, og dichlorprop er konstateret i 17 af de 22 lossepladser. For metabolitter eller urenheder er det ofte 4-CPP, der konstateres i lossepladserne i høje koncentrationer. I enkelte lossepladser ses der en tendens til, at indholdet af 4-CPP og dichlorprop er på samme niveau. I andre er der meget stor forskel på, om der er konstateret højest indhold af dichlorprop eller 4-CPP.

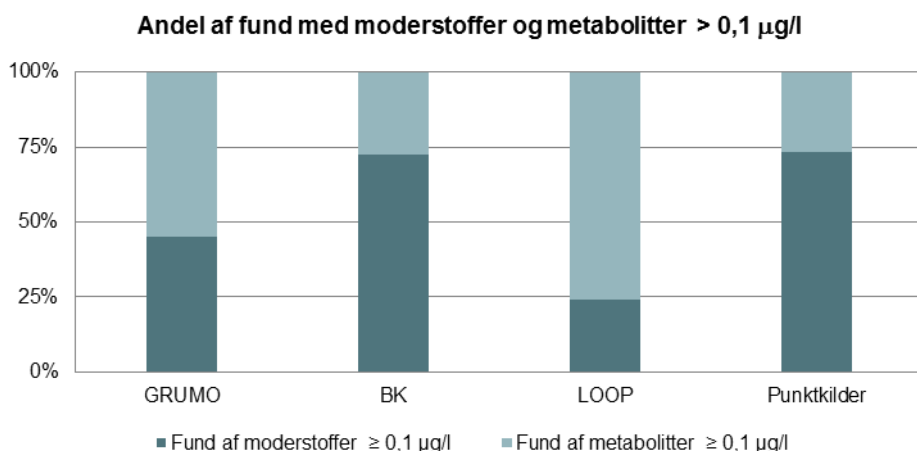
3.2.4 Øvrige stoffer

I LOOP-datasættet er der fund af andre pesticidgrupper på 19 %, hvilket er højt i sammenligning med de andre datasæt. Her er det stoffer som 4-nitrophenol, isoproturon, glyphosat og AMPA, der dominerer. 4-nitrophenol er bl.a. en metabolit til bl.a. parathion og flere andre pesticider og industrikemikalier. De tre andre stoffer er alle forholdsvis immobile stoffer, bl.a. på grund af sorption, og derfor transporteres de i mindre grad. Det er ligeledes disse tre stoffer, som udgør størstedelen af de andre fund i punktkildedatasættet.

3.3 Forholdet mellem moderstoffer og metabolitter/urenheder

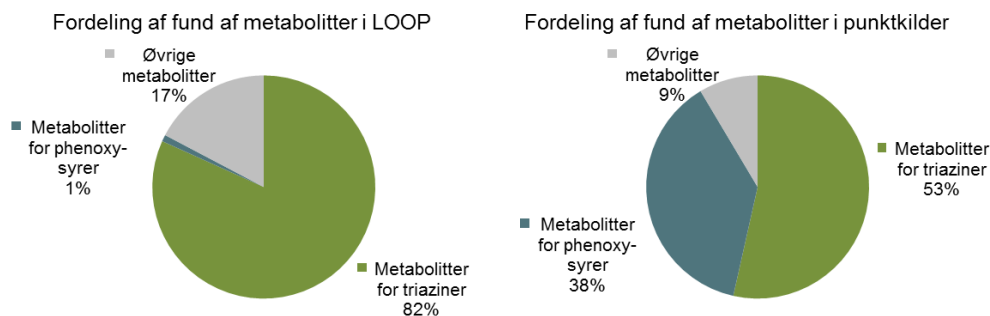
Ved fund med koncentrationer $> 0,1 \mu\text{g/l}$, kan fordelingen mellem moderstoffer og metabolitter give en indikation på kildetypen, når der ses bort fra BAM. Dette er illustreret i Figur 3.5, hvor fordelingen mellem fund af moderstoffer og metabolitter er opgjort for de fire datasæt.

Figuren viser, at en høj andel af moderstoffer kan indikere punktkilder og en høj andel af metabolitter kan indikere fladekilder jf. fordelingen i LOOP-datasættet. Heri skal dog medtages, at der er en vis opholdstid undervejs fra en kilde til en nedstrøms boring, og der i løbet af denne opholdstid kan dannes metabolitter (appendix 4, bilag 6).



Figur 3.5 Andel af moderstoffer og metabolitter som fund over grundvandskvalitetskriteriet i de fire datasæt

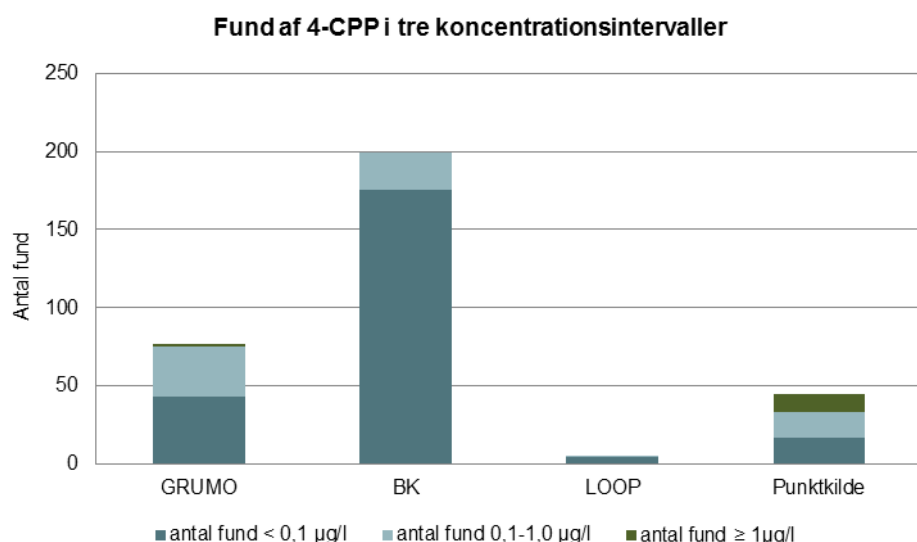
Inddeles metabolitterne i de to pesticidgrupper, triaziner og phenoxy-syrer samt øvrige metabolitter, fremgår det af Figur 3.6, at metabolitterne til triaziner er dominerende i LOOP-datasættet i koncentrationsintervaller > 0,1 µg/l. I dette koncentrationsinterval adskiller punktkilder sig ligeledes ved, at andelen af metabolitter udgøres af en stor del af phenoxy-syrer.



Figur 3.6 Fordelingen af fund af metabolitter fordelt på triaziner, phenoxy-syrer og øvrige > 0,1 µg/l for LOOP og punktkilder

En dominerende phenoxy-syrer-metabolit er 4-CPP, som enten er en urenhed i dichlorprop eller en muligmetabolit fra dichlorprop. Figur 3.7 viser fund af 4-CPP i tre koncentrationsintervaller hhv. under kvalitetskriteriet, mellem kvalitetskriteriet og 1,0 µg/l og fund større end 1,0 µg/l.

Det er meget sjældent, at der konstateres indhold over detektionsgrænsen i LOOP-analyserne. Til gengæld er der mange fund i analyserne fra boringskontrollerne, hvor dog en meget stor andel ligger under kvalitetskriteriet på 0,1 µg/l. Når der observeres fund af 4-CPP ved punktkilder, er det ofte i koncentrationer over kvalitetskriteriet og ca. hvert tredje fund ligger over 1,0 µg/l. Den hyppige forekomst af 4-CPP kan måske skyldes, at stoffet er sværere nedbrydeligt end dichlorprop. Det kan dog også skyldes, at mængden af urenheder var størst i de tidligere år, hvor anvendelsen af phenoxy-syrer som aktivstof var dominerende (appendix 1 og 4).



Figur 3.7 Fund af 4-CPP i tre koncentrationsintervaller i de fire datasæt

Ud over, at metabolitterne domineres af phenoxysyrer i punktkilde-datasættet, er det også phenoxysyrerne, der er dominerende for moderstoffer i dette datasæt, som det fremgår af Tabel 3.2 (appendix 4, bilag 6).

Der er derfor en klar indikation af, at moderstoffer og metabolitter/urenheder fra phenoxysyrer kan være egnede indikatorstoffer for pesticidpunktkilder. Dette gælder især i koncentrationsintervallet fra 0,1-1,0 µg/l.

Indikator på kildetype

Flere fund af phenoxysyrer (moderstoffer og/eller metabolitter og urenheder) > 0,1 µg/l → JA → PUNKT

Indikator på kildetype

Høj andel af metabolitter (dog ikke phenoxysyre-metabolitter) → JA → FLADE

3.4 Tidsserier

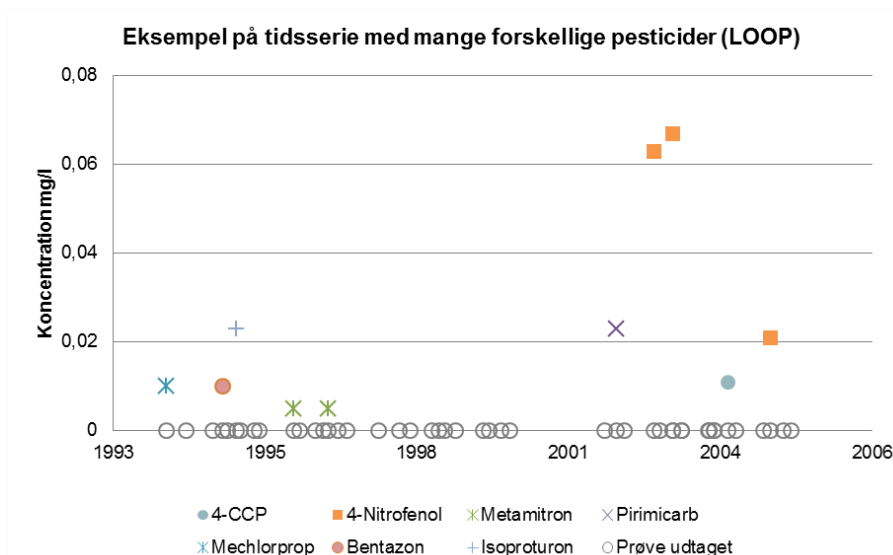
I mange tilfælde prøvetages og analyseres borer mange gange over tid, så der fremkommer tidsserier for pesticidfund. Eksempler på dette er vist i bilag 5 til appendix 2 for hhv. LOOP og GRUMO. Figurerne viser kun stoffer med fund over detektionsgrænsen samt, hvornår der er udtaget en prøve til analyse for pesticider.

Tidsserierne fra GRUMO-datasættet tager udgangspunkt i fem områder fra det tidligere Århus Amt, hvor der er udtaget mere end seks pesticidanalyser. I tidsserierne er der som udgangspunkt kun vist de stoffer, hvor der er fund over detektionsgrænsen (>0,01 µg/l). Dog er der medtaget enkelte indtag uden fund til et evt. sammenligningsgrundlag. Fra LOOP-datasættet er der medtaget de indtag, hvor der er udtaget mere end ti pesticidanalyser og heraf mindst 6 med fund over detektionsgrænsen (>0,01 µg/l).

Tidsserierne er endvidere afhængige af analyseprogrammet på det pågældende tidspunkt for udtagning af analysen. I bilag 4 i appendix 1 er vedlagt en oversigt over analyseprogrammet for pesticider i overvågningsprogrammet i perioden 1989-2010 (gældende for både LOOP og GRUMO) samt indholdet i analyserne for borningskontrollerne.

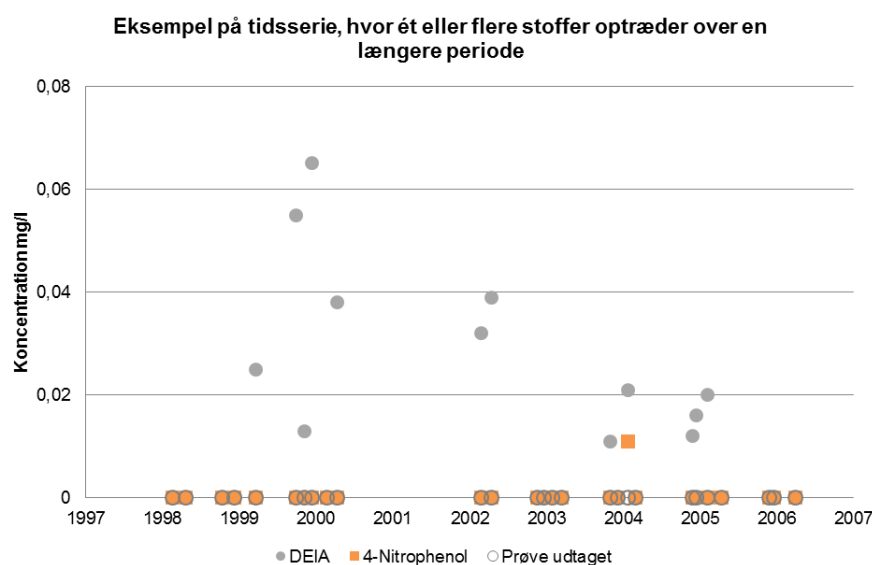
3.4.1 LOOP

I LOOP tidsserierne observeres der ofte stor forskel over tid i forhold til, hvilke pesticider, der træffes (Figur 3.8).



Figur 3.8 Eksempel på tidsserie for en LOOP boring, hvor mange forskellige pesticider optræder over tid. Data stammer fra LOOP nr. 01.04.02.11, DGU nr. 230.218.

Dette skyldes formentlig, at forskellige pesticider anvendes forskellige år eller i forskellige sæsoner, og dermed udvaskes på forskellige tidspunkter. Den meget terrænnære placering af LOOP filtrene (1-6 m u.t.) gør at disse forskelle ikke udjævnes i nævneværdig grad som følge af dispersion (appendix 3). Stor variation i, hvilke stoffer, der findes over tid kan derfor være en indikation på en fladekilde.

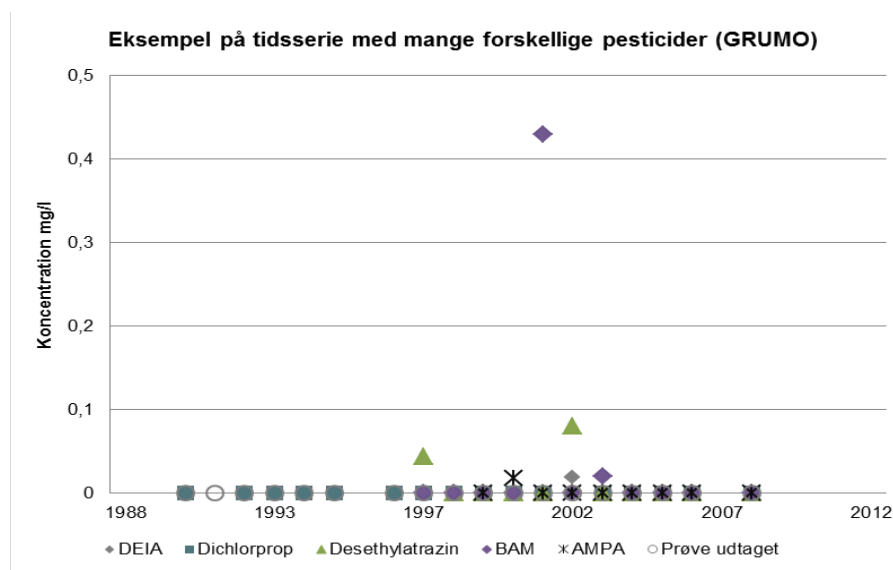


Figur 3.9 Eksempel på tidsserie fra en LOOP boring, hvor et enkelt stof optræder. Data stammer fra LOOP nr. 03.21.03.01, DGU nr. 98.853.

Det forekommer dog også i LOOP datasættet, at det samme stof optræder gentagne gang over tid (Figur 3.9). I det viste eksempel er der tale om en metabolit fra atrazin, hvis anvendelse blev forbudt i 1994. Forekomsten af DEIA (desethyldeisopropyl-atrazin) skyldes formentlig, at atrazin har været det hyppigst anvendte stof på den pågældende mark frem til forbuddet, og at resterne herfra langsomt vaskes ud af rodzonen. Dette understøttes af de aftagende koncentrationer over tid.

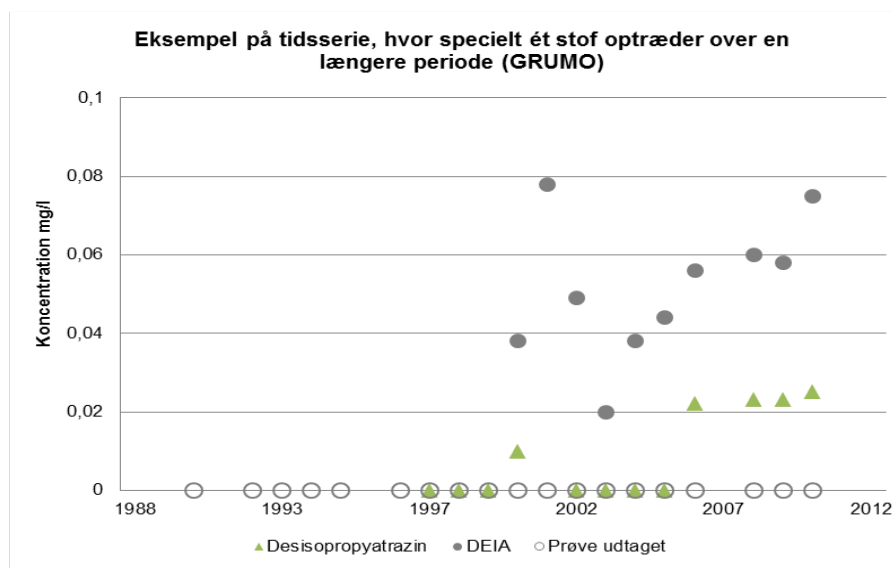
3.4.2 GRUMO

Også i GRUMO-boringerne ses der forskellige mønstre i tidsserier, hvor nogle borer viser meget varierende enkeltstoffer, mens andre domineres af et enkelt stof. I eksemplet fra Hvinningdal 9.1 (Figur 3.10) ses således forekomst af 5 forskellige stoffer over tid. Stofferne tilhører også forskellige stofgrupper: nedbrydningsprodukter fra en triazin, en phenoxysyre, BAM og nedbrydningsproduktet fra glyphosat.



Figur 3.10 Eksempel på tidsserie for en GRUMO boring, hvor mange forskellige pesticider optræder over tid. Data stammer fra Hvinningdal 9.1, DGU nr. 86.1631.

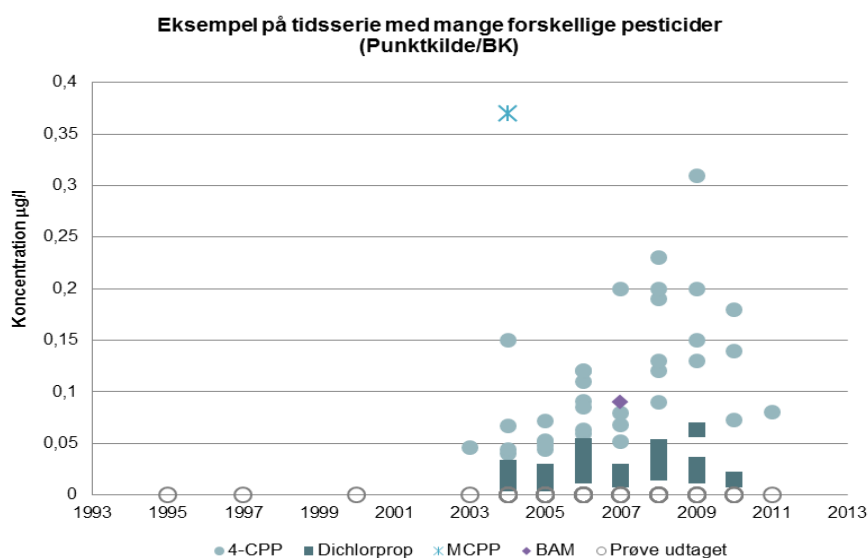
I eksemplet fra Hvinningdal 5.1 (Figur 3.11) er der ét dominerende stof (DEIA, som er metabolit fra atrazin), og enkelte påvisninger af en anden atrazin-metabolit desisopropylatrazin i lave koncentrationer. Der ses stigende koncentrationer i boringen, der er filtersat ca. 25 m u.t.



Figur 3.11 Eksempel på tidsserie fra en GRUMO boring, hvor specielt et enkelt stof optræder over en længere periode. Data stammer fra Hvinningdal 5.1, DGU nr. 86.1629.

3.4.3 Boringskontrollen

I Figur 3.12 er vist en tidsserie fra en boring i BK-datasættet. Her er der en konkret viden om, at påvirkningen skyldes en nærliggende punktkilde. Dette er kortlagt ved opsporing af punktkilden samt efterfølgende omfattende forureningsundersøgelser. Af figuren fremgår det, at det er de samme stoffer (phenoxyzyrer, heraf dichlorprop og metabolitten/urenheden 4-CPP), der optræder over tid, men i varierende koncentrationer. Variationerne kan skyldes små variationer i strømningsretningen, som vil få stor betydning for de aktuelle koncentrationer ved en punktkilde (Appendix 3).



Figur 3.12 Eksempel på tidsserie fra en BK-datasættet, hvor der er viden om, at boringen med stor sandsynlighed er påvirket af en punktkilde. Dataene stammer fra DGU nr. 88.542.

4. Statistisk sammenligning af fundkoncentrationer

Der er i kapitel 3 (og appendix 2 og 4) redegjort for hvilke pesticider, der findes i dansk grundvand i forskellige boringstyper. I dette kapitel er sammenfattet en statistisk analyse af disse data, der fokuserer på koncentrationsniveauer og antal stoffer. Der er opstillet to hypoteser for hvordan fund fra de forskellige kildetyper vil se ud, og disse er statistisk testet (appendix 2), med udgangspunkt i den viden, der haves fra de ”rene” datasæt (LOOP og Punktkilder). Hypoteserne er:

- Der er forskel i fordelingen af *koncentrationsniveauerne* i datasæt fra hhv. fladekilder og punktkilder
- Der er forskel på *antallet* af enkeltstoffer i datasæt fra hhv. fladekilder og punktkilder

Indledningsvist er det testet, om de to datasæt ”Punktkilder” og LOOP statistisk kan siges kun at omfatte fund fra hhv. punktkilder og fladekilder, og hvordan de øvrige datasæt fordeles sig (se afsnit 4.1).

4.1 En eller flere populationer?

Inden den statistiske analyse er alle datasæt undersøgt for, om maxkoncentrationen og sumkoncentrationen kan beskrives ved en lognormalfordeling, og dermed om de enkelte datasæt stammer fra samme population. En analyse af fordelingsmønstrene viser, at punktkilde- og LOOP-datasættene hver især kan beskrives som én population, der er lognormalfordelt. I modsætning hertil viser det sig, at GRUMO-datasættet og AA-datasættet består af to hovedpopulationer. For BK-datasættet, er billedet mindre tydeligt. For *max*koncentrationernes vedkommende består det stort set af en population (dog med få outliers), mens *sum*koncentrationerne i samme datasæt består af to hovedpopulationer.

På baggrund af ovenstående kan det med rimelig sikkerhed konkluderes, at alle analyser i punktkilde-datasættet stammer fra punktkilder, og at langt de fleste analyser i LOOP-datasættet og til dels BK-datasæt med rimelig sandsynlighed stammer fra fladekilder. Dette gør sammenligningen med de øvrige datasæt enklere. At BK-datasættet hovedsageligt kun er påvirket af fladekilder, skyldes formentlig, at indvindingen i kraftigt påvirkede vandværksboringer ofte stoppes, hvorefter boringerne overgår til AA-datasættet.

Dokumentationen af, at GRUMO-datasættet og AA-datasættet indeholder to populationer viser, at datasættene er en blanding mellem fladekildepåvirkning og punktkildepåvirkning. For GRUMO-datasættet repræsenterer den ene population med lave koncentrationer 96-97 % af datasættet, og denne del vurderes fortrinsvis at repræsentere fladekilder.

4.1.1 BAM som enkeltstof

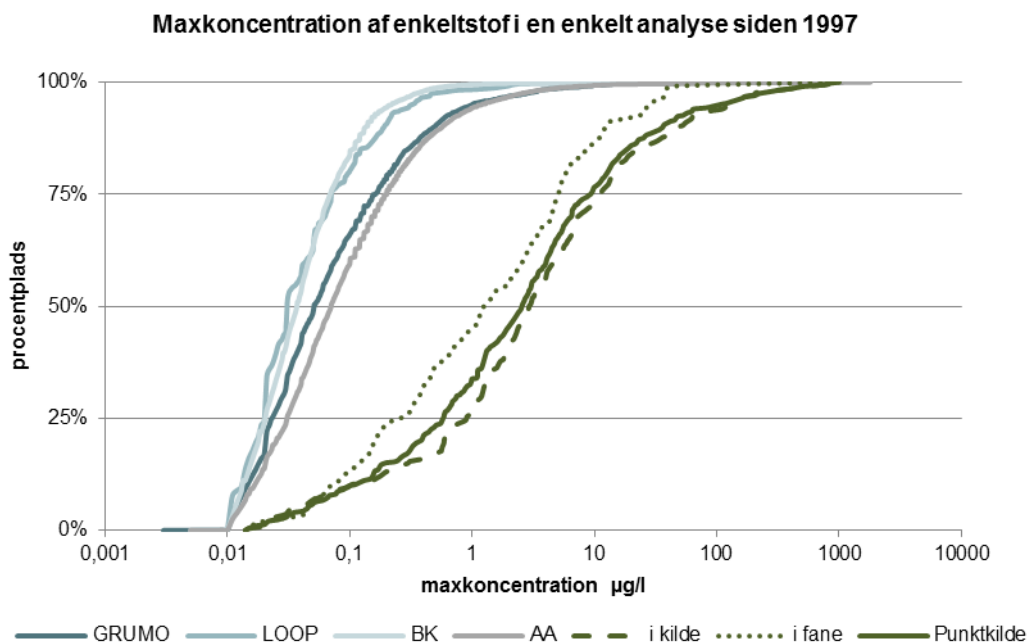
På grund af BAM's særligt hyppige forekomst i mange af boringstyperne samt stoffets specielle anvendelsesmønster er det undersøgt, i hvor høj grad indholdet af BAM kan have indflydelse på vurderingen af, hvorvidt et fund kan henføres til fladekilde eller punktkilde.

Datasættene er blevet testet mht., hvorvidt indholdet af BAM i analyserne har indflydelse på den statistiske analyse af betydningen af maxkoncentrationerne og sumkoncentrationerne i datasættene. Fordelingsmønsteret viser, at dette ikke er tilfældet, og at konklusionerne baseret på det samlede datasæt også gælder for datasættene rensset for BAM-analyser (appendix 2).

4.2 Koncentrationsniveauer fra flade- og punktkilder

Første hypotese var, at der er forskel i koncentrationsniveauer fra hhv. fladekilder og punktkilder. Der blev således foretaget en statistisk analyse på henholdsvis maxkoncentration og sumkoncentration i en vandanalyse.

Figur 4.1 viser den kumulative fordeling af maxkoncentrationen på analyseniveau for de forskellige datasæt. Som det fremgår af figuren adskiller punktkilde-datasættet sig markant fra de andre datasæt fra grundvandsovervågningen ved at indeholde væsentligt højere koncentrationer. Datasættet for punktkilderne er endvidere delt op i de analyser, der er udtaget i selve kildeområdet og de analyser, som er udtaget i forureningsfanen. Som ventet er maxkoncentrationen lavere i forureningsfanen end i kildeområdet. Det fremgår også, at datasættene LOOP og BK indeholder de laveste koncentrationer, hvorimod GRUMO og AA datasættene ligger imellem disse yderpunkter, men tættest på fladekilderne.



Figur 4.1 Kumulative fordeling på analyseniveau for maxkoncentration for de udvalgte datasæt (populationer). Punktkildedatasættet er vist for det samlede samt fordelt mellem kildeområde og forureningsfanen. Bemærk, den logaritmiske skala

Samme billede tegner sig for sumkoncentrationen, hvor fordelingen af datasættene fra punktkilder og grundvandsovervågningen viser sig på samme måde (se appendix 2). Det betyder, at hypotesen om, at koncentrationsniveauet for de forskellige kildetyper adskiller sig fra hinanden er vist med en vis sandsynlighed, og det vil sige, at både maxkoncentrationen og sumkoncentrationen kan indgå i vurderingen af, hvorvidt et fund stammer fra en fladekilde eller punktkilde.

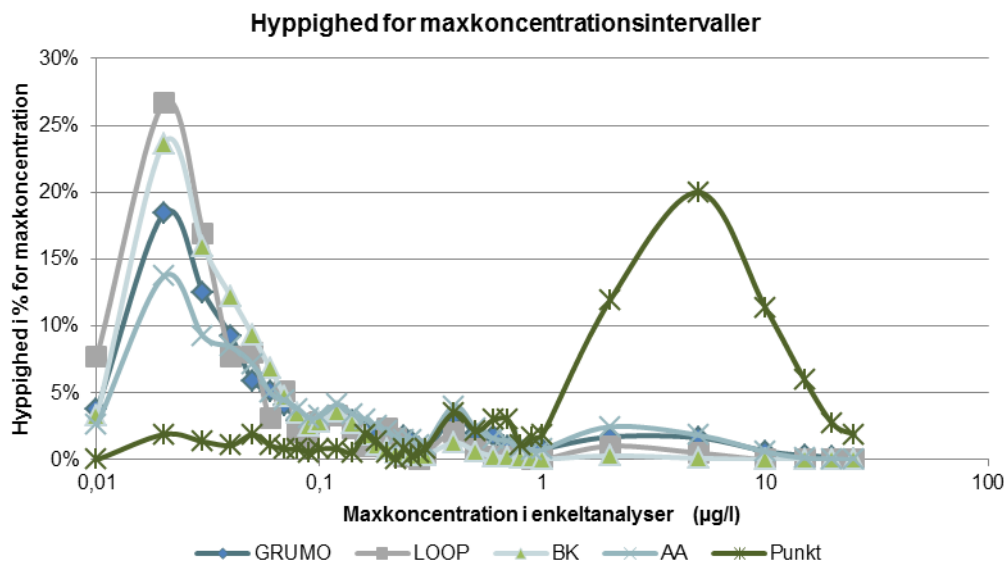
At koncentrationerne er højere ved punktkilder end ved fladekilder er ikke overraskende. Der er i det følgende søgt at komme disse resultater nærmere, i forhold til hvilke koncentrationsniveauer, der med rimelighed kan antages at stamme fra den ene og den anden kildetype.

Tabel 4.1 viser, hvor stor en andel af de enkelte populationer, der ligger over en given koncentration. Man kan bruge tabellen til at vurdere, hvor stor en fejl man har begået, hvis man undersøger alle lokaliteter, hvor der er en pesticidanalyse med en given koncentration. Vælger man f.eks. en maxkoncentration på 1,0 µg/l, vil man ved at betragte det som en punktkilde have 66 % sandsynlighed for at ramme rigtigt. Til gengæld vil man ved at betragte det som en fladekilde, kun have 2 % sandsynlighed for, at vurderingen er korrekt (LOOP). Procentsatserne er dog svære at anvende for datasættene GRUMO og BK, da funddata ikke viser, hvad der sker med koncentrationerne under transporten fra kilderne til de nedstrøms boringer, herunder nedbrydning, sorption og fortynding (appendix 3) samt at det tidligere er vist, at der kan være to populationer i disse datasæt.

Tabel 4.1 Andel af analyser med en maxkoncentration og en sumkoncentration over koncentrationerne for de forskellige datasæt

Andel af populationen over	GRUMO		LOOP		BK		Punktkilde	
	Max	Sum	Max	Sum	Max	Sum	Max	Sum
0,1 µg/l	34 %	41 %	20 %	29 %	16 %	18 %	90 %	92 %
0,5 µg/l	10 %	12 %	2 %	7 %	1 %	2 %	77 %	83 %
1 µg/l	5 %	6 %	2 %	2 %	1 %	1 %	66 %	75 %
5 µg/l	1 %	2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	35 %	45 %
10 µg/l	1 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	23 %	31 %

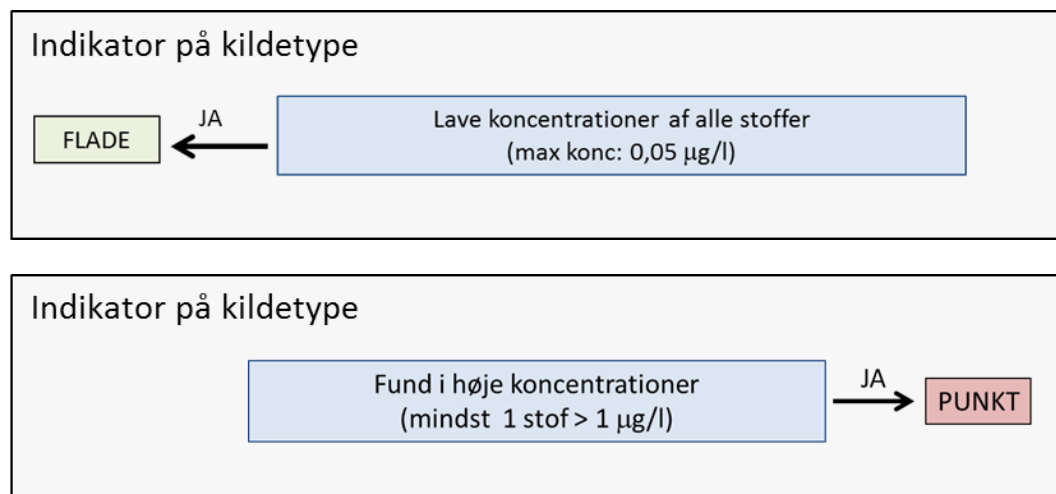
En anden måde at illustrere samme data på er vist i Figur 4.2, hvor det er hyppigheden for maxkoncentrationen, der er afbilledet. Figuren viser, at tyngden af analyser fra punktkilder ligger over 1,0 µg/l, mens tyngden af fund i de andre datasæt ligger under 0,1 µg/l, med de laveste værdier for LOOP og BK-datasættet, der begge ikke har nogen væsentlige bidrag over 1 µg/l. Den topuklede kurve for GRUMO- og AA-datasættet viser igen, at datasættene indeholder både analyser fra fladekilder og punktkilder. Tendensen for sumkoncentrationen er den samme og er vist i appendix 2.



Figur 4.2 Hyppigheden af maxkoncentration på analyseniveau for de enkelte datasæt

Når man skal vurdere, hvorfra et fund stammer alene ud fra disse data, er det nødvendigt at have en ide om, hvor hyppigt de forskellige populationer vil optræde i forhold til hinanden. Dette er i praksis ikke tilgængelig viden, da forekomsten af punktkilder er ukendt.

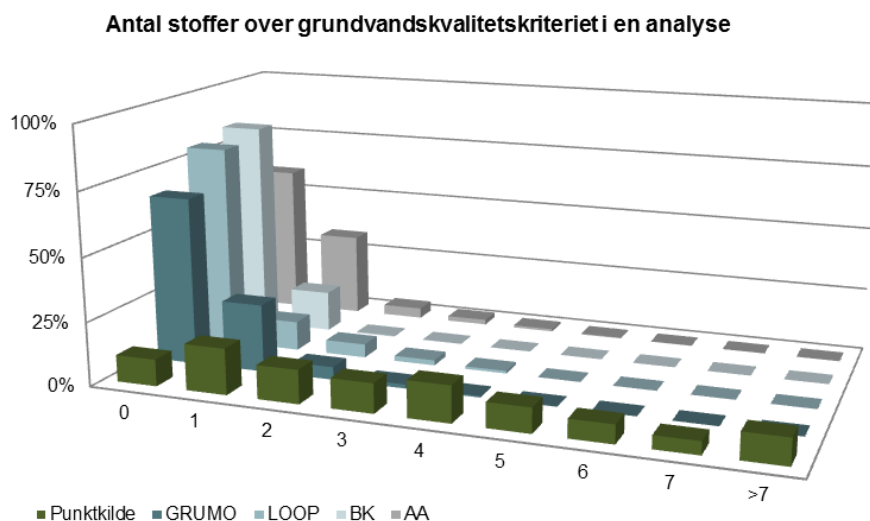
Den statistiske analyse har vist, at høje koncentrationer med stor sandsynlighed skyldes punktkilder og lave koncentrationer med stor sandsynlighed skyldes fladekilder. Men hvad er "højt" og "lavt"? Der er i denne rapport valgt at sætte disse grænser relativt konservativt, så der tages hensyn til at fladekilder i visse afstrømningssituationer kan give anledning til høje koncentrationer og at forurening fra punktkilder kan fortyndes som følge af opblanding med rent vand. "Høje" koncentrationer er således $> 1 \mu\text{g/l}$ og "lave" koncentrationer er $< 0,05 \mu\text{g/l}$. Dette efterlader en gråzone mellem $0,05 \mu\text{g/l}$ og $1 \mu\text{g/l}$, hvor de øvrige indikatorer må anvendes.



4.3 Antal enkeltstoffer ved punkt- og fladekilder

Næste hypotese var at der er forskel på, hvor mange enkeltstoffer, der konstateres ved punkt- og fladekilder. Der blev derfor set på antallet af enkeltstoffer i analyser med fund over detektionsgrænsen og fund over grundvandskvalitetskriteriet i de forskellige datasæt.

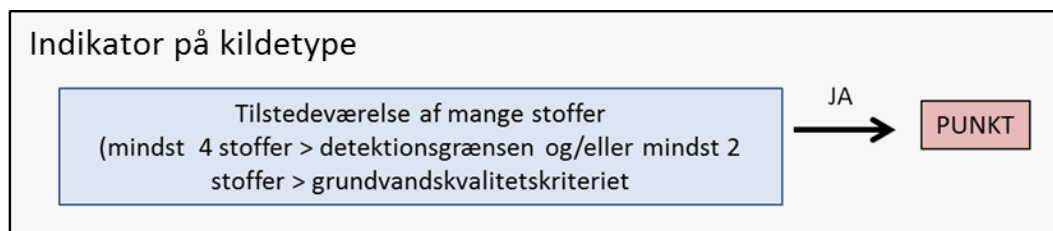
Figur 4.3 viser fordelingen af antallet af enkeltstoffer i analyser, der stammer fra punktkilder, GRUMO, LOOP, boringskontroller (BK) og andre analyser (AA). Der er medtaget antallet af enkeltstoffer over grundvandskvalitetskriteriet. Der kan optegnes et tilsvarende billede af enkeltstoffer over detektionsgrænsen, som viser samme tendens.



Figur 4.3 Antal enkeltstoffer over grundvandskvalitetskriteriet i én analyse. X-aksen viser antallet af enkeltstoffer og y-aksen viser %-delen for, hvor ofte det forekommer.

Generelt findes der ofte flere enkeltstoffer i analyser fra punktkilder end fra de andre datasæt. For fund af enkeltstoffer over grundvandskvalitetskriteriet, er der fundet mindst 3 stoffer i 58 % af punktkildeanalyserne, men højst 3 % i af nogen af de andre datasæt. Hvis der udelukkende ses på fund over detektionsgrænsen, er der i 82 % af alle analyser fra punktkilder mindst 3 stoffer mod 23 % i LOOP. Mindst 4 enkeltstoffer over detektionsgrænsen i en enkelt prøve kan findes i 73 % af analyserne fra punktkilder, men i højst 10 % af nogen af de datasæt (appendix 2).

Samlet set adskiller punktkildedatasættet sig fra de øvrige ved langt hyppigere at have fund af mindst 4 stoffer > detektionsgrænsen og/eller fund af mindst 2 stoffer > grundvandskvalitetskriteriet.



5. Gennembrud til monitorings- og indvindingsboringer fra hhv. flade- og punktkilder

5.1 Modellering af punktkilder og fladekilder

Formålet med modelleringen, beskrevet i appendix 3, er at teste, hvordan gennembrud til monitoringsboringer og indvindingsboringer ser ud fra hhv. flade- og punktkilder. Mens funddata for hhv. punktkildedatasættet og LOOP datasættet har vist at inputfunktionen fra de to kildetyper adskiller sig markant, er det ikke enkelt at forudse, hvilken indflydelse f.eks. langvarig transport i grundvandsmagasinerne med tilhørende dispersion, tilbageholdelse og nedbrydning, har på de resulterende koncentrationer i nedstrøms boringer. Hertil egner modellering sig, idet det er muligt i et relativt simpelt set-up at variere en enkelt parameter ad gangen, og dermed vurdere parameterens indflydelse på resultatet. På denne måde kan modellering bruges til øge procesforståelsen i komplekse systemer, og til at forstå koblingen mellem årsag og virkning.

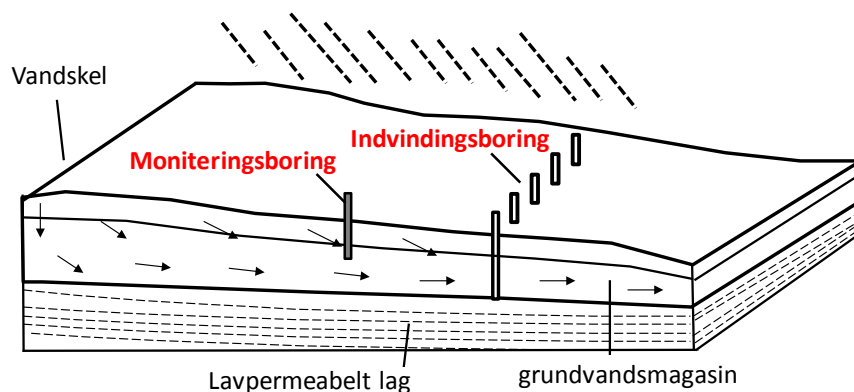
De specifikke formål med modelleringen er:

- At øge den konceptuelle forståelse af pesticidgennembrud til grundvandet bl.a. i forhold til:
 - o Pesticidernes fysisk-kemiske egenskaber samt nedbrydelighed
 - o Geologi og hydrogeologi
 - o Boringstype
- At sammenligne betydningen af kildetype (punktkilde eller fladekilde) på:
 - o Resulterende koncentrationsniveau
 - o Gennembrudskurver
 - o Placering af kilde i forhold til boringer
 - o Pumperate
 - o Rumlig og tidslig variation

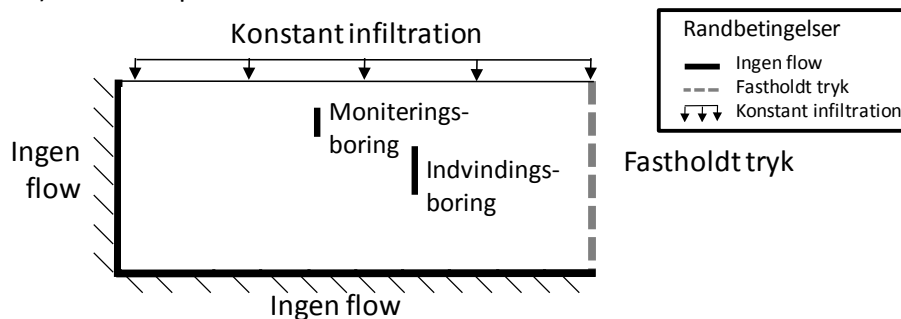
Den konceptuelle model for modelleringen er illustreret i Figur 5.1. For at kunne teste variationen af en lang række parametre, er der anvendt et 2-D set-up. Validiteten heraf i forhold til et 3-D set-up er konfirmeret ved sammenlignende 2- og 3-D modelleringer (appendix 3).

Fladekildeforurening simuleres med et input over hele den øvre modelrand, mens en punktkildeforurening alene har et input på et nærmere defineret hotspot. Grundvandsstrømningen er drevet af pumpning i indvindingsboringer samt infiltration fra overfladen.

a) 3-D system



b) 2-D konceptuel model



Figur 5.1 Konceptuel model for modelleringen med konvertering fra 3-D til 2-D.

De forhold, der er varieret er (udover om det er en fladekilde eller en punktkilde):

- Typen af pesticider
- Pesticidkoncentrationen
- Varierende inputfunktion fra fladekilder (for at simulere skift i pesticidanvendelsen)
- Areal af punktkilden
- Placering af punktkilden
- Placering af indvindingsboringer
- Placering af moniteringsboring
- Dispersivitetsværdier
- Pumpestrate i indvindingsboringer
- Infiltration
- Geologi

I tabel 7 i appendix 3 er en skematisk oversigt over alle modellerede scenarier og anvendte parametre (i alt 87 scenarier). Inputværdier for koncentrationer af forskellige typer pesticider på de to kilde-typer er baseret på erfaringerne samlet i appendix 2 og 4. Alle forudsætninger for de foretagne modelleringer er desuden indgående beskrevet i appendix 3.

5.2 Konceptuel forståelse

Den samlede mængde og de specifikke pesticider, der har været anvendt gennem årene har varieret meget. Hertil kommer, at landbrugsbedrifterne også har ændret sig fra mange små bedrifter til relativt få store bedrifter. Dette har sandsynligvis medført en professionalisering af bedrifterne med

ændrede sprøjtepraksisser til følge, ligesom der er indført en række krav til anvendelse, håndtering og bortskaffelse af pesticider, sprøjteudstyr m.m. Samlet set betyder det, at inputfunktionen for pesticider til grundvandet har ændret sig markant over årene.

De enkelte pesticiders fysisk-kemiske egenskaber samt nedbrydelighed er også afgørende for, om pesticiderne findes i grundvandet eller ej. Stærkt sorberende pesticider vil næppe transporteres langt fra anvendelses/spildstedet, med mindre særlige processer som f.eks. præfentiel transport af kolloider i sprækker eller dræn forårsager en større spredning. For nedbrydelige pesticider spiller redoxforholdene ofte ind på om de rette nedbrydningsforhold er til stede, og ikke mindst opholdstiden mellem anvendelses/spildstedet og den nedstrøms boring hvori der måles for pesticider, vil være afgørende for, om nedbrydning får en væsentlig betydning eller ej.

De geologiske og hydrogeologiske forhold er også centrale. Mens udvaskning kan ske relativt hurtigt i homogene sandmagasiner, vil forekomsten af lerlag forsinke og forlænge gennembrudstiden væsentligt. Dog vil sprækker eller vinduer i disse lerlag betyde, at udvaskningsmønstrene bliver endnu mere komplekse, med hurtige gennembrud i sprækkerne og et langsommere, udstrakt gennembrud gennem lermatricen. Forekomsten af vandløb vil, afhængig af interaktionen mellem grundvandet og overfladevandet, også kunne styre pesticidespredningen.

Endelig er der en række faktorer vedrørende de nedstrøms boringer, der betyder noget, for om der i den pågældende boring findes pesticider eller ej. Dette gælder især for om punktkilder findes i en monitoringsboring eller ej. Da fanen fra punktkilden ofte er smal både i det horisontale og vertikale plan, og da en monitoringsboring i modsætning til en indvindingsboring ikke tiltrækker store vandvolumener, vil sandsynligheden for, at en monitoringsboring står lige i punktkildens fane være meget lille. I en indvindingsboring er det mere sandsynligt at detektere forurening fra såvel fladekilder som punktkilder, og her vil pumperaten betyde meget for de resulterende koncentrationer. Det er dog ikke ligetil, at forudse, om en øget pumpe rate vil medføre højere eller lavere koncentrationer, da dette vil være afhængigt af hvordan fordelingen er i det øgede vandvolumen mellem forurenede og rent vand.

5.3 Betydning af kildetype

5.3.1 Koncentrationsniveau

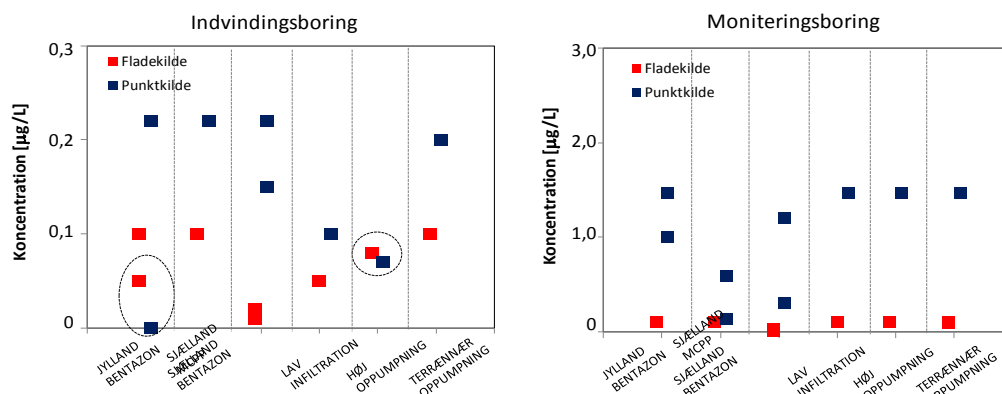
Der er i simuleringerne anvendt lavere inputkoncentrationer (defineret som inputkoncentrationen ved grundvandsspejlet) ved fladekilderne end ved punktkilderne. Og dette resulterer i langt de fleste tilfælde i, at koncentrationerne, der observeres i nedstrøms boringer (monitorings- eller indvindingsboringer) er højere fra punktkilderne end fra fladekilderne (Figur 5.2).

Forskellen er dog relativt lille (især i indvindingsboringen), hvilket primært skyldes, at forureningsfanen fra punktkilden opblandes med uforurenede grundvand i langt højere grad end fladeforureningen. Desuden er den anvendte inputkoncentration for fladekilden (typisk 0,1 µg/l) valgt konservativt, og er således relativt høj i forhold til, hvad der kan forventes at forekomme på landsplan. Desuden er koncentrationen tilført over hele arealet. Der vil afhængig af placeringen af markerne kunne forekomme mindre massiv tilførsel og andre konfigurationer, hvor der ville være mulighed for større fortynding og en længere opholdstid før indvindingsboringen.

Endelig bemærkes det, at monitoringsboringen i scenariomodelleringen er placeret midt i forureningsfanen fra punktkilden, og dette har meget stor betydning for resultater (afsnit 5.3.3). Hvis boringen bare står lidt "skævt" i forhold til forureningsfanen, vil de målte koncentrationer fra en punktkilde være meget lavere end vist i Figur 5.2 til højre, og blandt simuleringerne er der også resultater, hvor fladeforurening giver anledning til højere koncentrationer end punktkilden.

Koncentrationsniveauerne i nedstrøms boringer er også meget afhængig af, hvilket pesticid, der er tale om. F.eks. vil et stærkt sorberende pesticid ikke transporteres langt væk fra kilden (uafhængig

af om det er en fladekilde eller en punktkilde), og derfor ikke måles i nedstrøms boringer. For nedbrydelige pesticider, vil opholdstiden mellem kilde og observationspunkt være afgørende for den resulterende koncentration, og der har scenariomodelleringerne vist, at der ofte er en kortere opholdstid fra fladekilder (der jo strækker sig over et større areal) end fra punktkilder, og at koncentrationerne fra punktkilderne dermed kan nå at blive nedbragt til lavere niveauer som følge af nedbrydning.

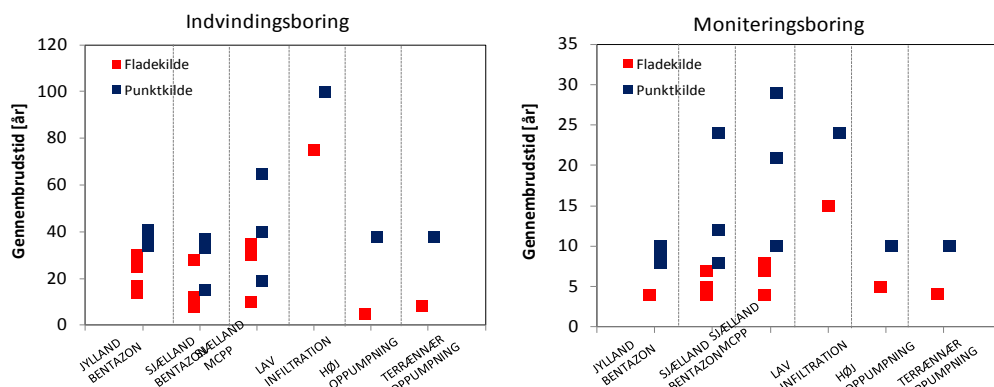


Figur 5.2 Koncentrationsniveauer i en indvindingsboring (til venstre) og en monitoringsboring (til højre) nedstrøms hhv. en fladekilde og en punktkilde for forskellige scenarier. Bemærk forskel i y-akser. De to markeringer viser, hvor der kun er mindre forskel mellem fladekilder og punktkilder. Det drejer sig om en geologi, hvor der er et vandløb i nærheden samt ved høje pumperater. Mere herom i appendix 3.

5.3.2 Gennembrudskurver

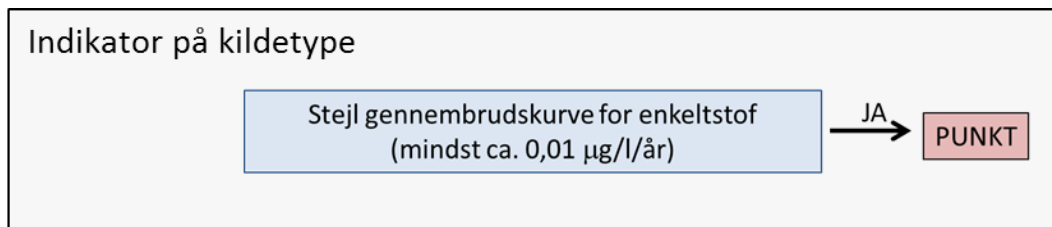
Scenariomodelleringen har vist, at der opnås meget forskellige gennembrudskurver fra hhv. fladekilder og punktkilder. Generelt er gennembrudstiden (her defineret som antal år fra forureningstidspunkt til 3 % af inputkoncentrationen træffes i en nedstrøms boring) kortere for fladekilder end for punktkilder (Figur 5.3). Dette skyldes at afstanden mellem en punktkilde og en nedstrøms boring typisk er længere end afstanden fra en fladekilde, da fladekilderne strækker over større arealer, og der vil dermed typisk kun være tale om en vertikal afstand ned til indtaget.

Gennembrudstiden er selvfølgelig meget afhængig af boringsplacering og det geologiske setup – f.eks. ses det, at gennembrudstiden i de modellerede scenarier typisk er kortere hen til monitoringsboringen end til indvindingsboringen, da denne i modellen er placeret tættere og mere terrænnært på kilderne. Det fremgår også, at gennembrudstiden generelt er længere for de sjællandske geologier, hvor lerlag sinker gennembruddet. Herudover vil typen af pesticid også være afgørende – som tidligere nævnt vil stærkt sorberende pesticider slet ikke nå frem til de nedstrøms boringer. Nedbrydning af pesticider betyder ikke noget for gennembrudstiden, men vil som tidligere nævnt, betyde meget for koncentrationsniveauet.



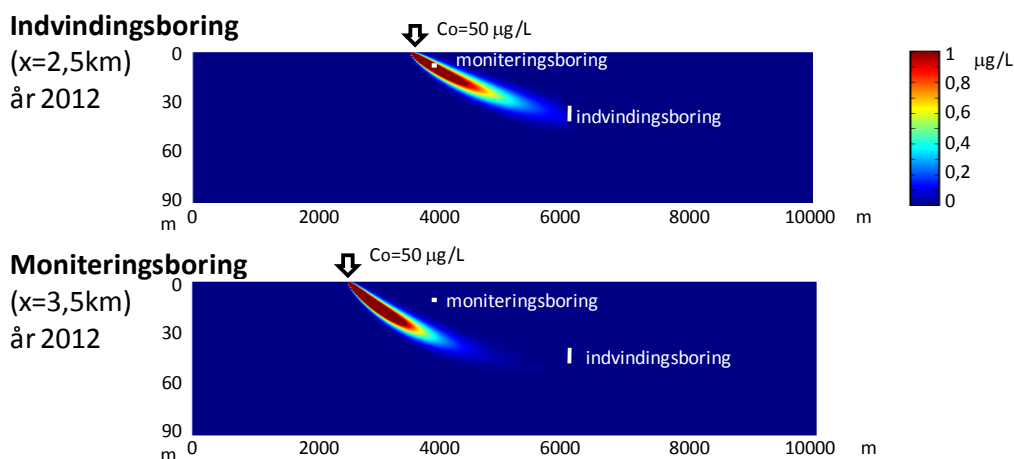
Figur 5.3 Gennembrudstid fra forureningstidspunkt til observation i nedstrøms boringer (til venstre: indvindingsboring, til højre: monitoringsboring) fra hhv. fladekilder og punktkilder. Bemærk forskel i y-akse (fra appendix 3).

Gennembrudstiden kan som parameter i en virkelig situation, være en vanskelig parameter at anvende, men hvis der i et konkret tilfælde haves viden om anvendelsesperiode for specifikke pesticider samt haves viden om opholdstiden i grundvandsmagasinet (f.eks. fordi der er opstillet en model), kan den observerede gennembrudstid indikere hvilken kildetype, der er tale om. Hertil kommer, at det viser det sig, at selve *formen* af gennembrudskurven er meget forskellig for hhv. flade- og punktkilder, og i de tilfælde, hvor der haves tidsserier for observationer, kan dette være en god indikator (se afsnit 5.3.6). Det er dog vigtigt at sikre et tilstrækkeligt datagrundlag for at kunne anvende denne indikator, hvilket ofte betyder flere analyser over en årrække, som er analyseret for de samme kritiske stoffer.



5.3.3 Placering af kilde i forhold til nedstrøms boring

En meget afgørende parameter for hvilket gennembrud der observeres i en nedstrøms boring fra hhv. en fladekilde og en punktkilde er, om den pågældende boring er placeret rigtigt i forhold til forureningsspredningen. Helt essentielt er det, at den pågældende kilde er indenfor det grundvandsdannende opland til boringen. Dette er i særdeles vigtigt i forhold til punktkilder, hvis udstrækning er langt mindre end fladekilden. Dette er illustreret i Figur 5.4. I den øverste figur er såvel monitoringsboringen som indvindingsboringen placeret centralt i forureningsfanen, mens fanen i den nederste figur slet ikke fanges i monitoringsboringen (da denne står for langt på punktkilden). Man kan også have den situation at en monitoringsboring ikke fanger en forureningsfane, fordi den står for tæt på punktkilden. Viden om strømningsforholdene i grundvandsmagasinerne er således meget vigtig for sandsynligheden for at fange forureningen. Og her er viden om de hydrogeologiske forhold helt afgørende.



Figur 5.4 Effekt af forskellig placering af punktkilde i forhold til hhv. monitoringsboring og indvindingsboring (fra appendix 3).

5.3.4 Pumperate

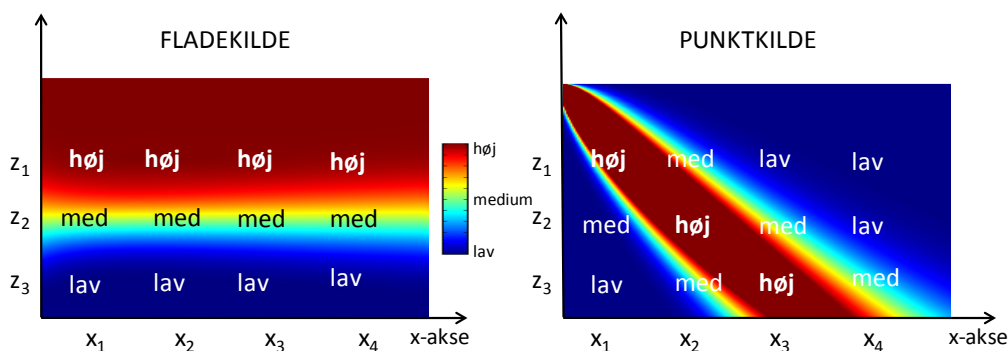
Den pumperate, der anvendes i indvindingsboringen påvirker resultaterne, men en ændret pumperate kan påvirke resultaterne i begge retninger, og indgående kendskab til de hydrogeologiske forhold i området er påkrævet for at kunne forudse effekten.

For en fladeforurening, vil en øget pumpestrate betyde, at mere vand vil trækkes til boringen – både fra det øvre, forurenede vand og det nedre, rene vand, og det vil således være balancen mellem disse to input, der vil afgøre om koncentrationerne i indvindingsboringen vil stige eller falde.

En øget pumpestrate vil betyde, at sandsynligheden for at en punktkilde ligger inden for det grundvandsdannende opland vil øges, idet dette areal vil øges. Det betyder imidlertid også at mere rent vand vil strømme til boringen, og dermed bliver placeringen af punktkilden i forhold til det grundvandsdannende afgørende for, om koncentrationen i boringen stiger eller falder.

5.3.5 Rumlig variation

Som det fremgår af Figur 5.5, ser den rumlige variation i koncentrationerne i grundvandsmagasinet under hhv. en fladekilde og en punktkilde meget forskellige ud.



Figur 5.5 Rumlig variation i koncentrationsniveauer under hhv. en fladekilde (til venstre) og en punktkilde (til højre) (fra Appendix 3).

Mens modelresultaterne viser, at der for fladekilden ses store vertikale variationer men ingen horisontale variationer, er der variationer i alle dimensioner under en punktkilde. Det betyder, at placeringen af en nedstrøms boring bliver meget afgørende for, hvilken koncentration, der måles i boringen (afsnit 5.3.3). Hvis en monitoringsboring er placeret f.eks. 50 meter fra centrum af forureningsfanen, vil der ikke findes forurening. I en indvindingsboring, der tiltrækker vand fra et større område, er placeringen ikke lige så kritisk.

Denne information illustrerer, hvor vanskeligt det kan være at vurdere sandsynligheden for mulige punktkilder i et opland på baggrund allerede eksisterende monitoringsboringer. Det viser også, hvor svært det kan være, at placere nye monitoringsboringer nedstrøms en mistænkt punktkilde. Har man derimod mulighed for at prøvetage i flere eksisterende eller nye monitoringsboringer indenfor et mindre område, kan store forskelle i koncentrationsniveauerne indikere tilstedeværelsen af en punktkilde (der skal naturligvis tages højde for den vertikale variation, der forventes fra en fladekilde).

Indikator på kildetype

Forekomst af et stof i en indvindingsboring, der ikke forekommer i mere terrænnære boringer (i hydraulisk kontakt med indvindingsboringen)

JA

PUNKT

Indikator på kildetype

Horisontal variation af samme stof/stoffer i dybe borer
(>10 m) placeret inden for 100m

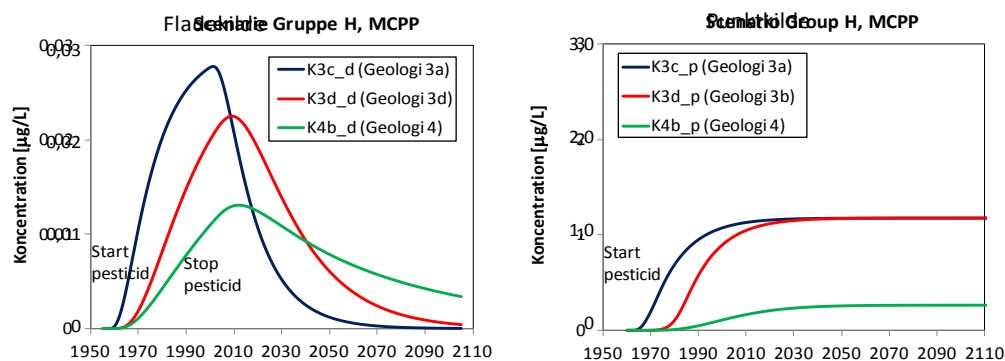
JA

PUNKT

5.3.6 Tidslig variation

Som tidligere nævnt ser gennembrudskurverne for hhv. fladekilder og punktkilder forskellige ud i nedstrøms borer (afsnit 5.3.2). Mens gennembrudskurven for en fladekilde vil være udjævnet, ses et stejle gennembrud for en punktkilde. I de modellerede scenarier stiger koncentrationen fra fladekilden ca. 0,001 µg/l/år mens raten er 10 gange højere for punktkildens gennembrud – ca. 0,01 µg/l/år.

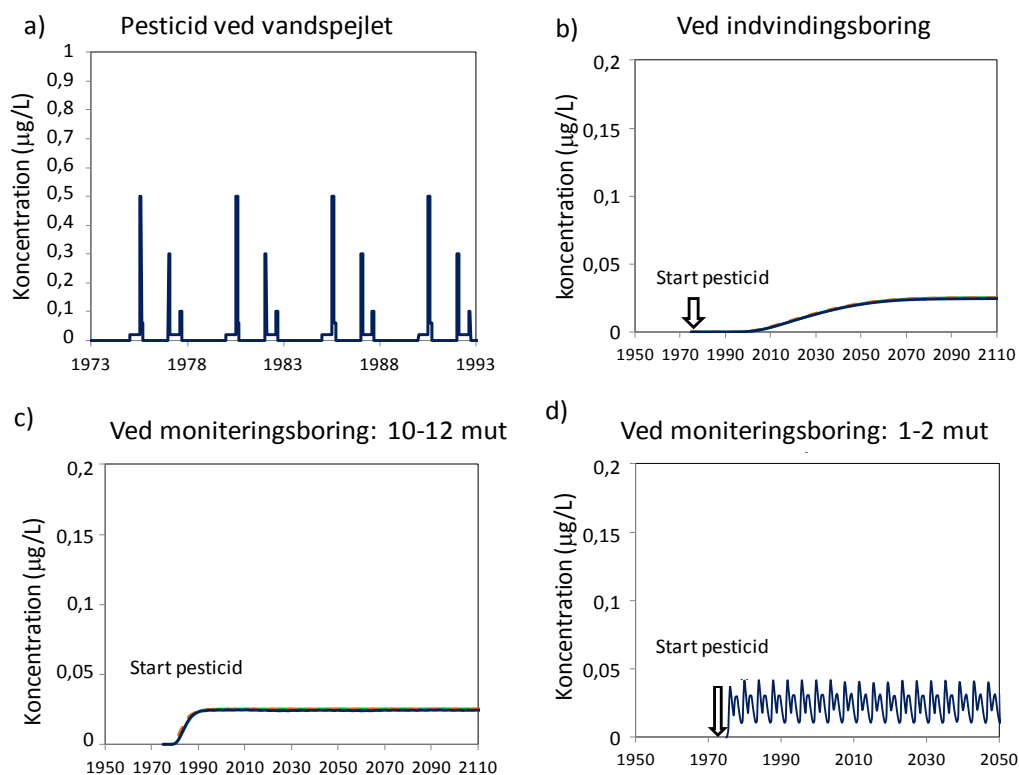
Simuleringerne viser også, at for stoffer, der ikke anvendes længere, vil udvaskningen fra fladekilder ske langt hurtigere end for punktkilder, idet punktkilden sandsynligvis vil vedvare med at eksistere i mange år frem. Dette betyder meget forskellige resulterende gennembrudskurver i en nedstrøms boring, der dog er meget afhængig af de geologiske og hydrogeologiske forhold (Figur 5.6). Det fremgår, at tidspunktet for, hvornår et pesticid ikke længere er at træffe over detektionsgrænsen, afhænger af geologien, og naturligvis af hvornår anvendelsen af pesticidet stoppede. Hvis der i et område haves gode informationer om strømningsforholdene og anvendelsesperioden for et pesticid, og det vurderes, at der ikke længere burde træffes dette pesticid i en nedstrøms boring, men koncentrationen fortsætter, vil en observation i denne boring dermed indikere, at der er tale om en punktkilde.



Figur 5.6 Forskelle i gennembrudskurvens udseende i en nedstrøms monitoringsboring for hhv. en fladekilde (til venstre) og en punktkilde (til højre), for et pesticid, hvis forbrug stoppest men ikke bidraget fra punktkilden (fra appendix 3).

Ved den regelrette anvendelse af pesticider på marker, vil der ofte være store variationer over tid i hvilke pesticider og i hvilke mængder de anvendes (appendix 1). Som følge heraf observeres ofte tidsligt meget varierende koncentrationer i monitoringsboringer lige under disse marker (1-6 m u.t.) (appendix 2), og forskellige stoffer findes over tid. I modsætning hertil er udvaskningen fra pesticidpunktkilder mere konstant, med mindre, der ændres på nedsivningsforholdene omkring punktkilden.

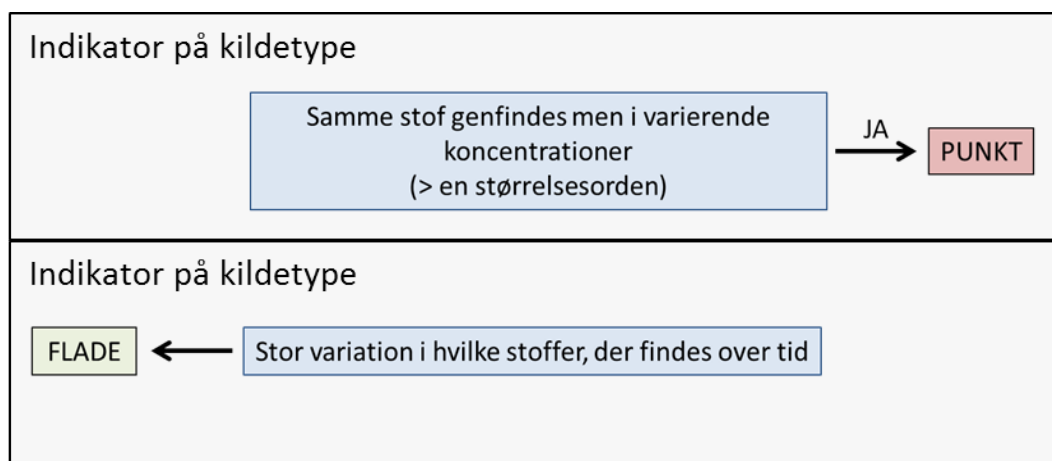
I modelleringen blev det testet, hvordan disse forskelle i inputfunktion fra de to kildetyper, kom til udtryk i nedstrøms borer. I Figur 5.7 er eksempelvis vist resultatet af en varierende fladekilde i forskellige boringstyper. Variationen i fladekilden er inspireret af de variationer, der observeres i målinger i Varslingssystemet for et enkelt stof (appendix 2). Det fremgår, at selvom der er store variationer i inputfunktionen, så gør dispersionen og dermed udjævningen i grundvandsmagasinet, at denne variation kun kan genfindes i det meget terrænnære filter, mens filtre placeret dybere vil vise en konstant koncentration svarende til det gennemsnitlige input.



Figur 5.7 Effekt af varierende inputfunktion for en fladekilde i forskellige boringstyper. a) inputfunktionen), b) resultat i en indvindingsboring 40-50 m u.t., c) resultat i monitoringsboring 10-12 m u.t. og d) resultat i en monitoringsboring 1-6 m u.t. (fra appendix 3).

Som det blev illustreret i afsnit 5.3.5 ses der en meget stor koncentrationsgradient omkring en forureningsfane fra en punktkilde. Det betyder i naturlige systemer, hvor grundvandets strømningsretning varierer lidt med tiden (som følge af sæsonmæssige variationer i infiltration, ændrede pumpe-rater i indvindingsboringer m.m.), at der vil kunne være meget store tidslige variationer i koncentrationsniveauet i en nedstrøms boring fra en punktkilde, selvom inputfunktionen holdes konstant. De specifikke stoffer, der optræder, vil dog sandsynligvis være de samme over tiden.

Samlet set betyder ovenstående, at hvis der observeres kraftigt varierende koncentrationer af specifikke stoffer i en indvindings- eller monitoringsboring (der ikke er filtersat meget terrænnært), så skyldes det formentlig en punktkilde. Hvis der observeres meget store tidslige variationer i hvilke specifikke stoffer, der optræder, skyldes det formentlig en fladekilde, som det f.eks. ses i mange LOOP tidsserier (appendix 2 og afsnit 3.4.1).



6. Hvordan skelnes mellem fladekilder og punktkilder

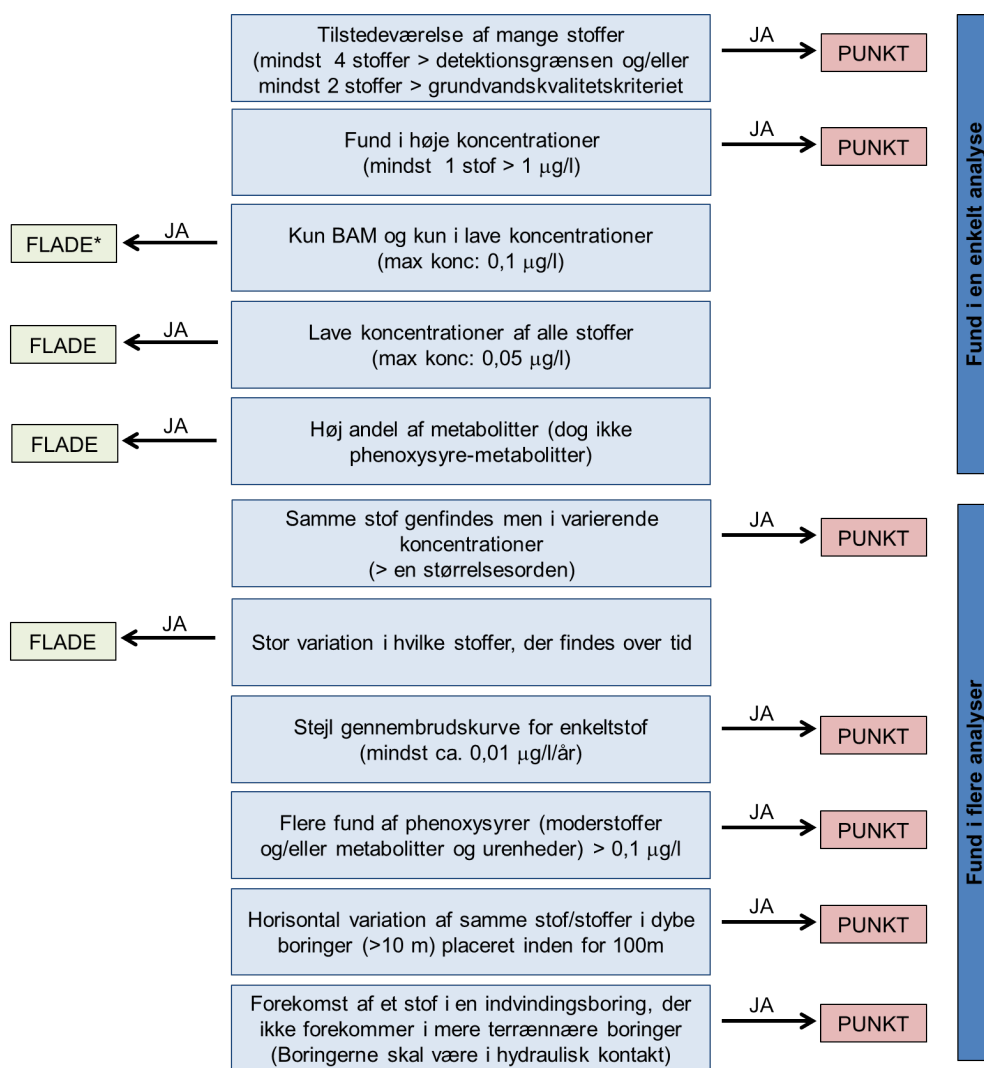
Det overordnede formål med denne rapport er at opstille en metode til at skelne mellem, hvorvidt et fund i en nedstrøms monitorings- eller indvindingsboring med størst sandsynlighed skyldes enten en punktkilde eller en fladekilde. Som det blev redegjort for i afsnit 1, har det ikke været muligt at identificere én simpel måde til at afgøre, hvorvidt et fund skyldes en punktkilde eller en fladekilde. Med dette projekt er det nu muligt, ved at stykke informationer sammen fra en række metoder, at vurdere med vis sandsynlighed, om et fund stammer fra den ene eller anden kildetype.

I løbet af rapporten har forskellige indikatorer for enten en fladekilde eller en punktkilde været beskrevet, som følge af resultatet af de enkelte delopgaver i projektet. Disse er nu samlet i Figur 6.1. Der er skelnet mellem indikatorer for fund i en enkelt analyse og indikatorer for fund i flere analyser (f.eks. tidsserier eller fund i flere boringer/filtre). Indikatorerne er kun illustreret som et "Ja", hvilket samtidig betyder, at et "NEJ" *ikke* konkluderer det modsatte af udsagnet.

Indikatorerne skal anvendes på den måde, at de skal vise en tendens til, om fund kan henføres til den ene eller anden type kilde. Der vil være indikatorer, der ved vurdering af fund, kan pege på begge kildetyper. Dette kan også være tilfældet, da det ikke er usædvanligt at der i et område både ses en påvirkning fra en punktkilde og samtidig kan forekomme "støj" som følge af en fladebelastning med f.eks. BAM i et byområde. Derfor er det vigtigt, at vurdere fund i forhold til flere indikatorer, da én enkelt indikator ofte ikke vil kunne stå alene.

Indikatorerne skal anvendes i forbindelse med fund i nedstrøms, ikke-terrænnære boringer – f.eks. indvindingsboringer og monitoringsboringer. Indikatorerne kan ikke som udgangspunkt anvendes på fund i undersøgelsesboringer i forbindelse med forureningsundersøgelser på selve punktkilde-lokaliteterne.

I afsnit 6.1 er anvendelsen af indikatorerne illustreret ved en række eksempler, og i afsnit 6.2 er der angivet forslag til hvilke supplerende undersøgelser, der kan iværksættes, hvis de eksisterende data ikke er tilstrækkelige til at konkludere på. Tabel 6.1 viser en opsamling på indikatorerne samt en henvisning til relevante afsnit og appendix.



Figur 6.1 Indikatorer på hhv. punkt- og fladekilder i enkeltstående fund. Indikatorerne er kun illustreret som en "Ja"-tests, hvilket samtidig betyder, at et "NEJ" ikke konkluderer det modsatte af udsagnet.

Tabel 6.1 viser en samlet oversigt over indikatorerne med en kort beskrivelse samt en henvisning til de afsnit og appendix, der ligger til grund for dem.

Tabel 6.1 Oversigt over indikatorerne med en kort beskrivelse samt henvisning til afsnit og appendix

Indikator	Kort beskrivelse	Henvisning
Tilstedeværelse af mange stoffer	Der er forskel på antal fund af enkeltstoffer i en analyse fra hhv. en punktkilde og fra de øvrige datasæt. En statistisk bearbejdning af datamaterialet viser, at der oftere konstateres mange forskellige enkeltstoffer i én enkelt analyse fra en punktkilde i forhold til de øvrige datasæt.	Afsnit 4.3, appendix 2 og 4
Fund i høje koncentrationer	En statistisk gennemgang af fund i datasættene viser en stor forskel i hyppigheden af fund inden for bestemte koncentrationsintervaller. Hyppigheden af fund > 1,0 µg/l er meget stor i punktkildedatasættet, men meget lille i de 4 andre datasæt.	Afsnit 4.2, appendix 2

Indikator	Kort beskrivelse	Henvisning
Kun fund med BAM og kun i lave koncentrationer	Der er forskel i koncentrationsniveauet for BAM, når det som enkeltstof, konstateres i en analyse fra hhv. en punktkilde og en fladekilde. Der har i datasættet for punktkilder ikke været fund med lave koncentrationer af BAM < 0,1 µg/l, hvor stoffet optræder alene.	Afsnit 3.2.1, appendix 2 og 4
Lave koncentrationer af alle stoffer	En statistisk gennemgang af fund i datasættene viser en stor forskel i hyppigheden af fund inden for bestemte koncentrationsintervaller. Hyppigheden af fund < 0,05 µg/l er meget lille i punktkildedatasættet, men dominerende for de 4 andre datasæt.	Afsnit 4.2, appendix 2
Høj andel af metabolitter	Fund i bl.a. LOOP-datasættet i koncentrationer > 0,1 µg/l viser en meget stor andel af metabolitter, som kun i begrænset omfang udgøres af phenoxysyrer. Denne andel af metabolitter genfindes ikke på tilsvarende måde i datasættet for punktkilder.	Afsnit 3.3, appendix 4
Samme stof genfindes i varierende koncentrationer	På grund af, at grundvandets strømningsretning kan variere med tiden, vil der kunne observeres varierende koncentrationer i en nedstrøms boring. De specifikke stoffer, der optræder er dog sandsynligvis de samme, når de stammer fra en punktkilde. Modelleringer har vist, at dette ikke gælder fladekilder, hvor variationen i koncentrationer (som følge af tidslige variationer i anvendelsen) kun ses i terrænnære filtre, mens dybere filtre viser en mere konstant koncentration af et specifikt stof.	Afsnit 5.3.6, appendix 3
Stor variation af, hvilket stof, der findes over tid	I modsætning til ovenstående, vil en fladekilde give varierende input af stoffer over tid. Derfor vil der ofte over tid optræde forskellige pesticider, som ikke nødvendigvis genfindes i en samlet tidsserie.	Afsnit 5.3.6, appendix 3
Stejl gennembrudskurve for et enkeltstof	Modelleringer har vist, at der er stor forskel i gennembrudskurverne for hhv. punktkilder og fladekilder. En fladekilde vil have en mere udjævnet gennembrudskurve, mens en punktkilde vil have et markant stejlere gennembrud.	Afsnit 5.3.2 og 5.3.6, appendix 3
Flere fund af phenoxysyrer	Fund fra punktkilder i koncentrationer > 0,1 µg/l viser en meget stor andel af phenoxysyrer, både moderstoffer og metabolitter/urenheder. Dette genfindes ikke på tilsvarende måde i de andre datasæt	Afsnit 3.3, appendix 4
Horisontal variation af samme stof/stoffer	Den horisontale spredning fra en fladekilde vil være meget begrænset i de dybereliggende boringer. Hvorimod der fra en punktkilde kan forekomme en stor variation af den horisontale udbredelse.	Afsnit 5.3.5, appendix 3
Forekomst i indvindingsboring, men ikke i terrænnær boring	Den vertikale spredning fra en fladekilde vil give en bred påvirkning fra terræn med aftagende koncentrationer ned igennem jordlagene uden den store horisontale variation. Mens en fane fra en punktkilde kan sprede sig hurtigt i dybde i et mindre område og føres/trækkes med grundvandet mod en indvindingsboring.	Afsnit 5.3.5, appendix 3

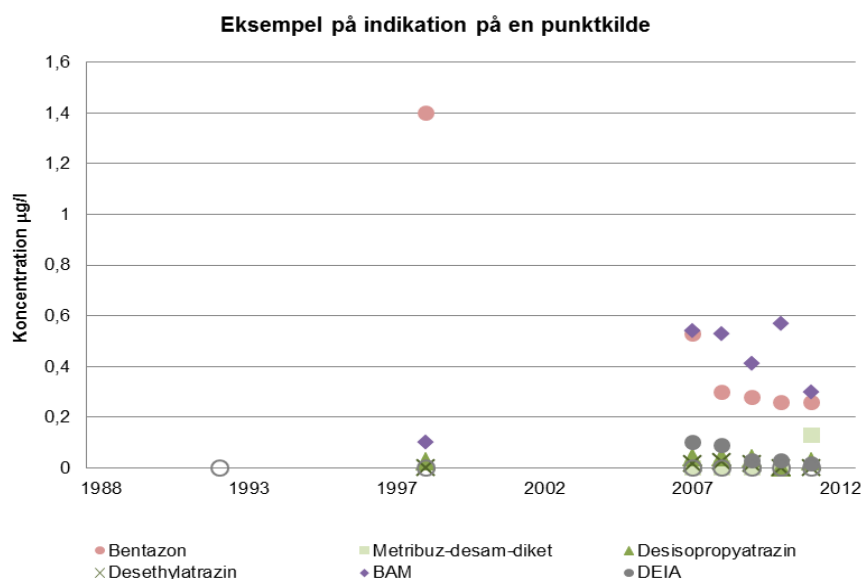
6.1 Eksempler på anvendelse af indikatorer

I dette afsnit er samlet en række eksempler, som skal vise, hvordan de beskrevne indikatorer kan anvendes i praksis. Der tages udgangspunkt i fund i en indvindingsboring eller en dybereliggende monitoringsboring.

Det første eksempel tager udgangspunkt i en tidsserie fra en monitoringsboring (GRUMO). Der er konstateret fund af flere stoffer i boringen, og koncentrationerne er vist i Figur 6.2. Hvis der tages udgangspunkt i fund i én enkelt analyse, fremgår det af Figur 6.2, at der er konstateret flere stoffer i f.eks. analysen fra 2007. Der er fund af 5 stoffer over detektionsgrænsen, hvoraf de to stoffer ligger over grundvandskvalitetskriteriet (rammen til højre i Figur 6.2). Derudover genfindes de samme stoffer i varierende koncentrationer. Dette kan ifølge Figur 6.1 være indikation på en punktkilde.

I 1998 ses der endvidere fund af mindst ét stof $> 1,0 \mu\text{g/l}$ (rammen til venstre i Figur 6.2), hvilket ligeledes er en indikation på en punktkilde. Tages hele tidsserien med i vurderingen, forekommer der et forholdsvis højt indhold af bentazon, som ligger stabilt i den sidste ende af tidsserien. Dette kan være indikation på et gennembrud fra en stabil forureningsfane.

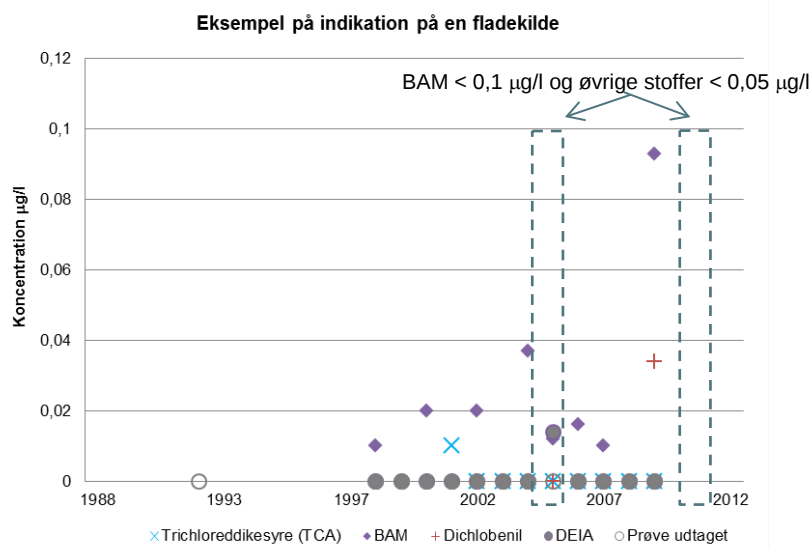
Sammenholdes disse indikatorer med den geografiske viden om området, som viser, at der er mange små landbrug, der hovedsageligt dyrker grøntsager, er der en vis sandsynlighed for, at der findes punktkilder i området i form af bl.a. vaskepladser.



Figur 6.2 Eksempel på fund, som kan give indikation på en punktkilde. Data stammer fra Samsø 23.1 (DGU nr. 100.84) i GRUMO-datasættet.

De lave indhold af nedbrydningsprodukterne til triaziner i Figur 6.2 kan enten være tegn på analyseusikkerhed eller påvirkning fra en fladekilde. Det vil sige, at udover, at der er flere indikationer, at denne boring er påvirket af en punktkilde kan der således også være en mindre påvirkning fra en fladekilde.

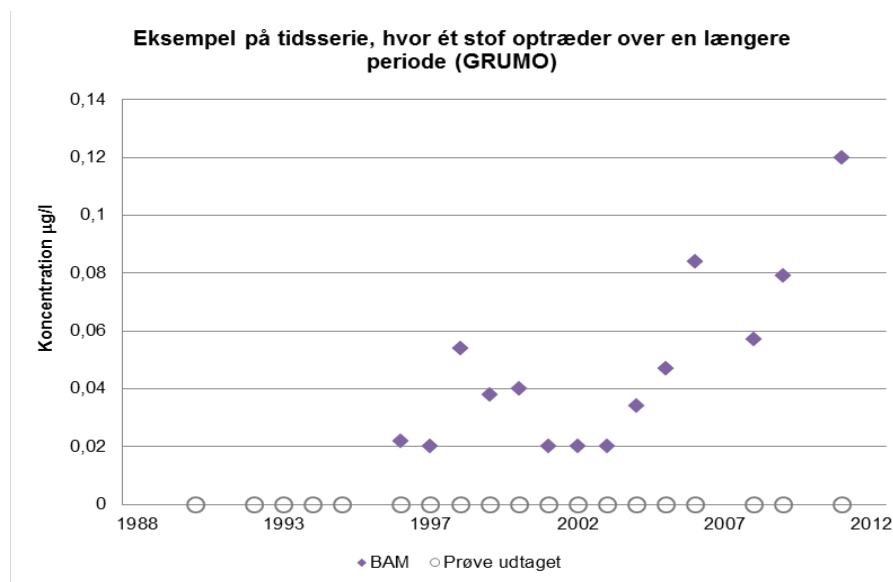
I Figur 6.3 er der givet to eksempler på enkelt-analyser med fund, som kan indikere en fladekilde. De konstaterede indhold af BAM ligger under $0,1 \mu\text{g/l}$ og de øvrige enkeltstoffer er mindre end $0,05 \mu\text{g/l}$ (se Figur 6.1).



Figur 6.3 Eksempel på fund, som kan give indikation på en fladekilde. Data stammer fra Samsø 11.1 (DGU nr. 100.73) i GRUMO datasættet.

I det her tilfælde, hvor der eksisterer en tidsserie med flere fund, kan indikatoren omkring stor variation i, hvilke stoffer, der findes over tid, endvidere underbygge vurderingen af, at der her med en vis sandsynlighed er tale om en fladekilde (Figur 6.3). I området ligger en del mindre landbrug, der hovedsageligt dyrker grøntsager, og derfor formodes at have en vaskeplads. Denne boring er dog placeret i en betydelig afstand fra gårdene, hvormed en påvirkning fra punktkilderne herfra ikke vurderes sandsynligt og dermed udelukkende indeholder bidrag fra fladekilder ud fra den geografiske beskrivelse af området.

I Figur 6.4 er vist et eksempel, hvor der udelukkende er fund af BAM. En enkelt analyse viser indhold lige over kvalitetskriteriet for BAM, mens de øvrige fund i tidsserien for denne boring ligger under 0,1 µg/l.



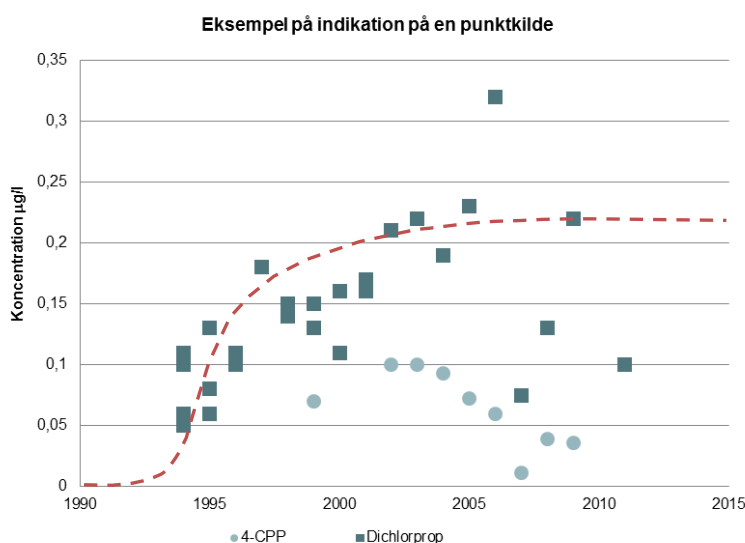
Figur 6.4 Eksempel på fund, som kan give indikation på en fladekilde på grund af udelukkende fund med BAM. Data stammer fra Hvinningdal 14.2 (DGU nr. 87.1040) i GRUMO datasættet

Indsamling af data over en tidsperiode giver som tidligere nævnt yderligere nyttig viden til at vurdere indikationerne ved fund. I det her tilfælde vil tidsserien fortsat give en indikation på en administrativ fladekilde til trods for at ét enkelt fund af BAM er konstateret over kvalitetskriteriet, mens de

øvrige ligger under. Det passer også med den geografiske beliggenhed i et område med mange nåletræsplantager og langt mellem landbrugene. Der er endvidere tale om meget sandede forhold i Midtjylland.

Figur 6.5 viser et eksempel på fund, som med stor sandsynlighed stammer fra en punktkilde. Der er udelukkende konstateret fund med phenoxysyrer i gennem en længere periode. Der ses en variation i koncentrationen af de konstaterede fund, som varierer mere end en størrelsesorden.

Udviklingen i koncentrationen af fund af dichlorprop i Figur 6.5 viser en stejl gennembrudskurve svarende til de modellerede kurver for punktkilder, der blev vist i forbindelse med modelleringen, jf. afsnit 5.3.6. Siden 1997 anvendes dichlorprop kun i meget begrænsede mængder og dermed ville en gennembrudskurve fra en evt. fladekilde vise en mere udjævnet kurve med faldende koncentrationer.



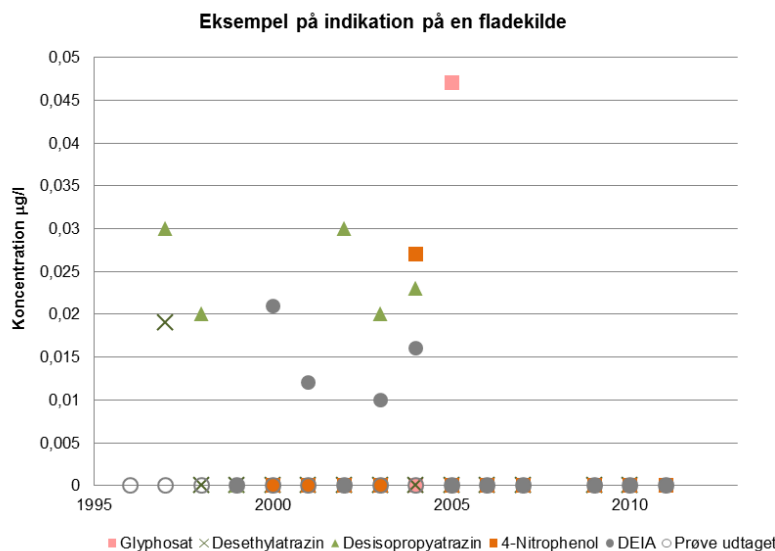
Figur 6.5 Eksempel på fund, som kan give indikation på en punktkilde. Data stammer fra boring med DGU nr. 230.128 fra AA-datasættet

I perioden fra 1994, hvor det første fund er observeret til 2006, hvor den højeste koncentration er konstateret ses en stigning på $0,02 \mu\text{g/l/år}$, hvilket som indikator i form af en stejl gennembrudskurve ligeledes peger på en punktkilde. I perioden frem til 2009 ses fortsat en stejl gennembrudskurve på $0,01 \mu\text{g/l/år}$ (se Figur 6.5).

Fundene der er afbilledet i Figur 6.5 stammer fra en afværgeboring, hvor der opstrøms er konstateret en forurening fra en tidligere vaskeplads, som vurderes at være kilden til fundene. Dette er dokumenteret ved flere omfattende forureningsundersøgelser.

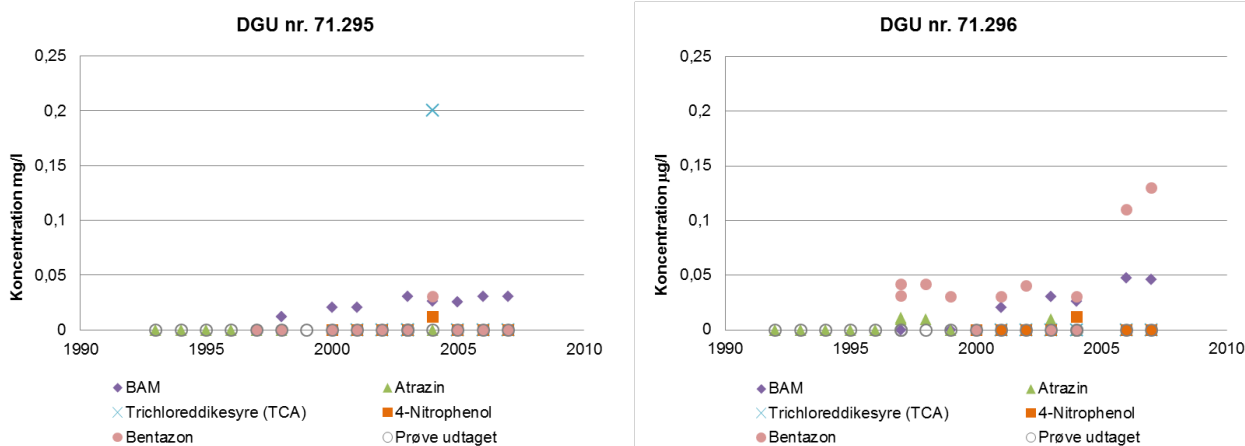
Når man har en tidsserie og der over en periode ses stor variation i, hvilke stoffer, der findes over tid, kan der i henhold til Figur 6.1, være indikation på en fladekilde. Dette er vist i Figur 6.6, hvor der ikke ses nogen sammenhæng i de konstaterede fund.

Figur 6.6 viser også, hvor meget information en tidsserie giver. Ifølge Figur 6.1 er der den første indikation på en fladekilde, da der kun konstateres lave koncentrationer under $0,05 \mu\text{g/l}$. Den store variation i stoffer giver som nævnt ovenfor den næste indikation på en fladekilde. Sammenholdes disse to indikatorer med, at der ikke konstateres indhold af phenoxysyrer, opnås der en vis sikkerhed for, at de observerede fund skyldes en fladekilde.



Figur 6.6 Eksempel på fund, som kan give indikation på en fladekilde på grund af fund af flere forskellige stoffer. Data stammer fra Havdal 19.1 (DGU nr. 71.511) i GRUMO datasættet

Har man påvisning af f.eks. to indvindingsboringer kan den horisontale variation også give en indikation på, hvorvidt fundene kan henføres til en fladekilde eller punktkilde. I Figur 6.7 er vist et eksempel med to tidsserier for to indvindingsboringer, der ligger tæt på hinanden.



Figur 6.7 Eksempel på horisontal variation mellem to indvindingsboringer, hvor der er fund med pesticider. Data stammer fra Havdal 1.1 og Havdal 2.1 (DGU nr. 71.295 og 71.296) i GRUMO datasættet

I oplandet til disse to indvindingsboringer er der intensivt landbrug med stort husdyrhold, hvor korn og majs er vigtige afgrøder. Der er en meget sandet geologi, og borerne er filtersat i samme dybde i kalken fra ca. 10-50 m u.t.

Figur 6.7 viser, at der i begge borer konstateres fund med BAM i mindre koncentrationer (<0,05 µg/l). I boring 71.295 er der generelt fund med lave koncentrationer, som bl.a. kan skyldes analyseusikkerheder samt et enkelt indhold af TCA på 0,2 µg/l. I boring 71.296 derimod ses en stigende koncentration af bentazon med 0,009 µg/l/år over 11 år. Ud fra de opsatte indikatorer tyder det på, at 71,296 kan være påvirket af en punktkilde pga. samme stof i varierende koncentrationer i mere end én størrelsesorden, stejl gennembrudskurve og en horisontal variation i forhold til den nærliggende boring 71.295 (anderledes fundmønstre). Derudover tyder det på, at begge borer også kan være påvirket af en fladekilde på grund af de lave koncentrationer med BAM, som ligger i inden for samme koncentrationsniveau i de to borer.

6.2 **Anbefalinger til supplerende undersøgelser**

Hvis ingen af de indikatorer, der er beskrevet i ovenstående afsnit viser sig tilstrækkelige i forhold til at afgøre oprindelsen af et pesticidfund i grundvandet, er der en række undersøgelser, der kan være med til at styrke konklusionerne. Ud over disse undersøgelser, der er beskrevet nedenfor, kan man naturligvis gå i gang med at opspore og undersøge potentielle punktkilder, som det f.eks. er beskrevet i Miljøstyrelsesprojektet ”Strategier over for pesticidtruslen mod grundvandet - lokalitetsundersøgelser for pesticider i grundvand” (Miljøprojekt nr. 1332, 2011).

6.2.1 **Opstilling af konceptuel model**

Som det fremgår af kapitel 5 er der en lang række faktorer, der influerer på hvilke fund af pesticider der træffes i nedstrøms borer. Derfor kan opstilling af en konceptuel model for det pågældende område, være en god måde at samle alle de vigtige informationer, for dermed at øge forståelsen af systemet. De elementer, der skal indgå i den konceptuelle model er:

- Geografisk overblik over pesticidanvendelsen i området (på marker, veje/stier, vaskepladser m.m.) – herunder så vidt muligt historisk information f.eks. ved hjælp af gamle flyfotos, sprøjtejournaler m.m.
- Tilstedeværelsen af lossepladser i området bør kortlægges og evt. undersøges
- Fysisk-kemiske egenskaber for de relevante pesticider, herunder en vurdering af om der er tale om sorberende og/eller nedbrydelige pesticider under de givne forhold
- De geologiske og hydrogeologiske forhold – herunder forekomst af lerlag, vandløb, og andre ting, der kan påvirke spredningen
- De eksisterende borer i området med angivelse af hvilken type boring, der er tale om (indvindingsboring, monitoringsboring eller undersøgelsesboring)
- Hvis vandet har meget forskellig alder, så kan fladekilder også i nogle tilfælde kun komme fra den ene halvdel af oplandet. Derfor kan en aldersbestemmelse give yderligere information herom.
- Analysedata fra de eksisterende borer – både pesticidanalyser og analyser af almen vandkemi (herunder redoxforhold)

6.2.2 **Forhold omkring en indvindingsboring**

Hvis det er en indvindingsboring, der er konstateret pesticider i, er der nogle forhold omkring selve boringen og anvendelsen heraf, der bør belyses. Boringens tilstand bør undersøges, idet nedsivning langs en utæt boringskonstruktion i flere tilfælde har vist sig at være årsagen til en pesticidforekomst. Da der trækkes vand til det ofte dybtliggende filter, kan der således trækkes terrænnært, og forurenat grundvand ned til filteret, der står i ellers rent grundvand.

Ændrede pumperater i en indvindingsboring vil resultere i ændrede pesticidkoncentrationer, men som det fremgår af afsnit 5.3.4 og appendix 3 er det ikke ligetil at forudse effekten. Hvis der dog er opstillet en god konceptuel model, kan forsøg med ændrede pumperater og tilhørende pesticidobservationer, kunne anvendes, til at afgøre om fundene skyldes den ene eller den anden kildetype.

6.2.3 **Indsamling af flere analysedata**

Som det fremgik af kapitel 5 kan viden om pesticidindhold over tid eller i nærtliggende borer, være vigtige støtteinformationer. Derfor anbefales det, at øge monitoringen i den påvirkede boring og i evt. nærtliggende borer eller endog installere nye borer strategisk i forhold til den påvirkede boring. Her skal den konceptuelle model anvendes, for at identificere placeringen af relevante borer, og vurdere om eksisterende borer kan antages at være i god hydraulisk kontakt i samme magasin (ideelt langs en strømlinie).

Appendix 1

Salg og anvendelse af herbicider i Danmark

Sandra Roost og Nina Tuxen

Orbicon A/S
2012

Indhold

1. Indledning	61
2. Udvikling i salget af pesticider	62
2.1 Herbicider	62
2.1.1 Salg i landbruget	63
2.1.2 Salg til private haver	63
2.1.3 Forbrug på offentlige arealer	64
2.2 2,4-D	64
2.2.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	65
2.2.2 Forbrug på offentlige arealer	65
2.3 Atrazin	66
2.3.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	66
2.4 Bentazon	67
2.4.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	67
2.4.2 Forbrug på offentlige arealer	67
2.5 Dichlobenil	67
2.5.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	68
2.5.2 Forbrug på offentlige arealer	68
2.6 Dichlorprop	68
2.6.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	69
2.6.2 Salg til private haver	69
2.6.3 Forbrug på offentlige arealer	70
2.7 Glyphosat	70
2.7.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	71
2.7.2 Salg til private haver	71
2.7.3 Forbrug på offentlige arealer	71
2.8 Hexazinon	71
2.9 Isoproturon	72
2.9.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	73
2.10 MCPA	73
2.10.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	74
2.10.2 Salg til private haver	74
2.10.3 Forbrug på offentlige arealer	74
2.11 MCPP	74
2.11.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse	75
2.11.2 Salg til private haver	75
2.11.3 Forbrug på offentlige arealer	76
2.12 Simazin	76
2.12.1 Slag til landbrugsmæssig anvendelse	77
2.12.2 Forbrug på offentlige arealer	77
3. Anvendelsesmønstre for flade- og punktkilder	78
3.1 Udpegning og afgrænsning af pesticidpunktkilder og –fladekilder	78
3.1.1 Punktkilder	78
3.1.2 Fladekilder	78

3.1.3	Forskelle og ligheder mellem flade- og punktkilder	78
3.2	Regulering af pesticidanvendelsen.....	79
3.2.1	Oplag af pesticider	79
3.2.2	Udbringning og sprøjtning	79
3.2.3	Påfyldning og rengøring.....	80
3.2.4	Bortskaffelse af emballage og pesticidrester.....	80
3.2.5	Sædsifte og sprøjtesæson	81
3.2.6	Ulovlig import af herbicider	81
3.3	Udvikling i landbruget	82
4.	Opsamling og konklusion	83
4.1	Samlet salg af herbicider	84
4.2	Håndtering og anvendelse.....	86
	Referencer	90

Bilag 1:	Salg af 11 herbicider samt samlet salg af herbicider i perioden 1956-2010 i kg aktivstof
Bilag 2:	Metabolitter og fysiske/kemiske egenskaber for de gennemgåede herbicider
Bilag 3:	Salg af 11 herbicider samt samlet salg af herbicider til landbrugsmæssig anvendelse i kg aktivstof
Bilag 4:	Oversigt over analyseprogrammer

1. Indledning

Der har igennem årene været anvendt over 500 pesticider i Danmark. Salget og dermed forbruget har varieret meget gennem årene i forhold til de forskellige anvendelser (landbrugsafgrøder, bymæssig anvendelse, renholdelse af gårdspladser m.m.). Disse forskelle har afgørende betydning for hvor og hvordan pesticiderne er spredt til grundvandet, og hvilke anvendelser, der kan korreleres med hvilke fund.

Udviklingen i pesticider deles op i 3 generationer. Fra slutningen af 1800-tallet stammer den 1. generation, som hovedsageligt bestod af uorganiske stoffer med høje indhold af metaller (Cu, AS, Pb og Hg). Stofferne var generelt toksiske og efterlod metallerne i jorden, hvor de kunne akkumuleres. Fra midten af 1940'erne kommer 2. generation, der indeholder mindre toksiske stoffer og som ved deres totale nedbrydning vil kunne indgå i det normale kredsløb. 3. generation af pesticiderne introduceres i slutningen af 1970'erne som de såkaldte minimidler. De indeholder nu udelukkende organiske stoffer uden metaller. Midlerne er nu mere specifikke mod det ukrudt og lignende, som man ønsker at bekæmpe /1/.

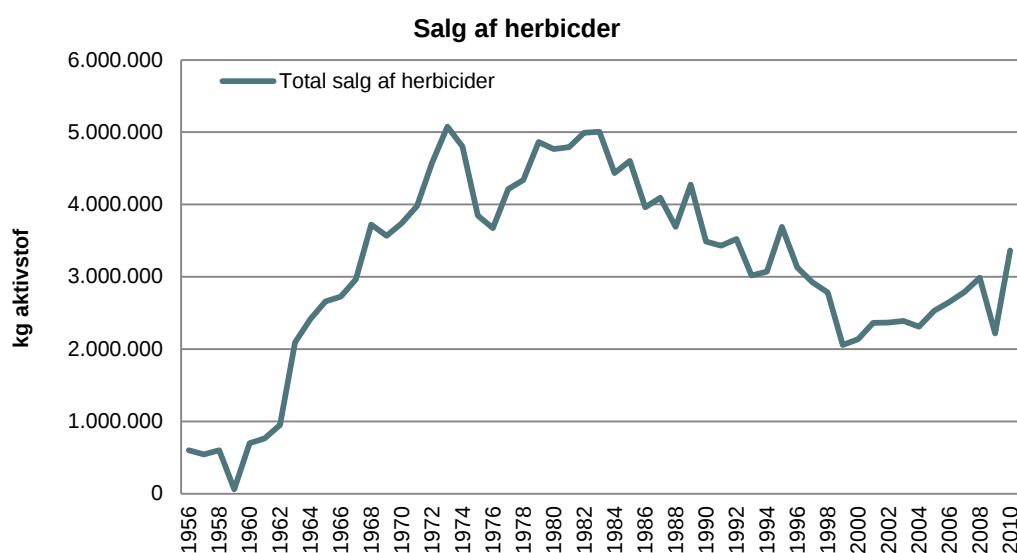
I dette projekt er der indsamlet data vedrørende herbicider svarende til 2. og 3. generations pesticider. Der er indhentet data vedrørende salget af pesticider anvendt til ukrudtsbekæmpelse (herbicider) siden 1956. I det omfang det har været muligt, er der også indhentet data vedrørende salget af herbicider til den landbrugsmæssige anvendelse samt salget til private haver og til bekæmpelse på offentlige arealer. Derudover er der indhentet data vedrørende de oftest observerede pesticider i indvindingsboringer og undersøgelsesboringer.

Håndteringen og anvendelsen af pesticider er forskellig afhængig af om der er tale om en punktkilde (vaskepladser, påfyldning, oplag, bortskaffelse mv.) eller en fladekilde (landbrugsafgrøder, bymæssig anvendelse, renholdelse større græsarealer mv.). Der er derfor lavet en gennemgang af udviklingen i håndtering af pesticider (krav til udspredning, sprøjteteknikker mv.) samt udviklingen i de brancher som oftest anvender pesticider (blevet færre, øget forbrug på mindre).

2. Udvikling i salget af pesticider

2.1 Herbicider

Kemikaliekontrollen begyndte i 1956 at registrere salget af pesticider i Danmark /4/. Der er således indsamlet data vedrørende salget af herbicider fra 1956 til 2010. Udviklingen er vist i Figur 1. Alle salgsdata er samlet elektronisk og vedlagt dette notat. Det fremgår af figuren, at der frem til ca. midten af 1980'erne var en meget stor stigning i salget af pesticider, som faldt igen frem til ca. år 2000. De sidste 10 år har der igen været en stigning i salget. Det store fald i salget fra midt 1980'erne skyldes bl.a. indførslen af de såkaldte minimidler, der er stoffer, der er meget effektive i forhold til deres vægt. Alternative mål for pesticidforbrug er behandlingshyppigheden, eller den netop indførte pesticidbelastningsindikator, som bl.a. også medtager stoffernes giftighed /21/.



Figur 1 Det samlede salg af herbicider i perioden 1956 til 2010 /5/.

I dette appendix er der indsamlet data for de herbicider, der oftest konstateres i forbindelse med grundvandsovervågningen /7/. Derudover er der også medtaget de herbicider, der oftest konstateres i forbindelse med forureningsundersøgelser på lokaliteter med pesticidpunktkilder. Endelig har der været et stort salg gennem årene af disse stoffer og nogle af dem er stadig på det danske marked. Der drejer sig om følgende 11 pesticider:

- 2,4-D
- Atrazin
- Bentazon
- Dichlobenil
- Dichlorprop
- Glyphosat
- Hexazinon
- Isoproturon
- MCPA
- MCPP
- Simazin

Udover førnævnte kriterier for udvælgelse af ovenstående pesticider til en mere detaljeret gennemgang, er dichlobenil også udvalgt på grund af, at nedbrydningsproduktet BAM er et af de oftest konstaterede stoffer i grundvandet og én af de største trusler mod vandindvindingen.

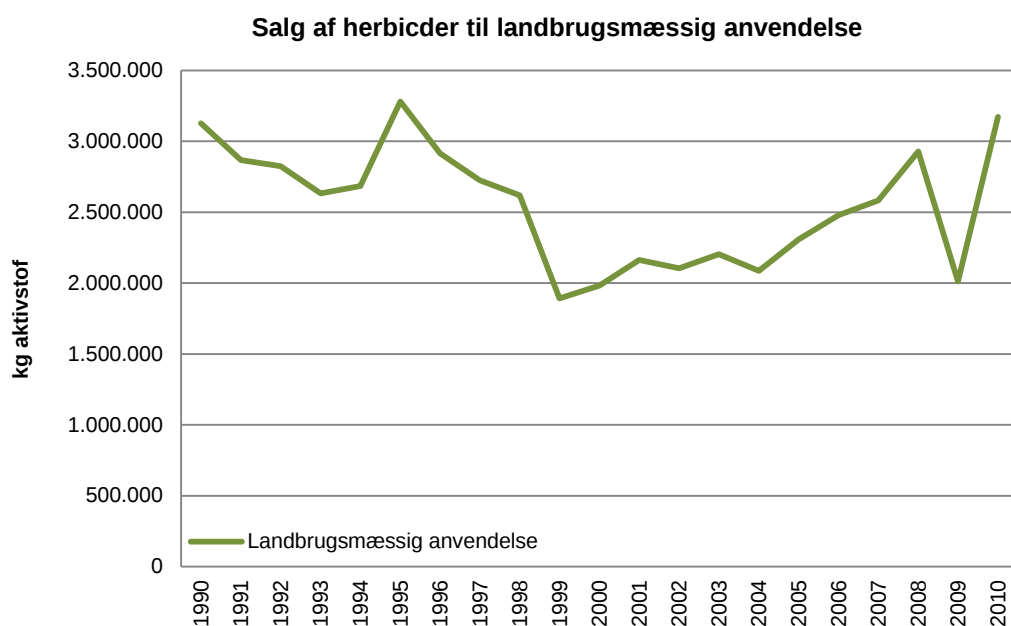
Der er i dette notat ikke foretaget en geografisk gennemgang af anvendelsen eller salget af de udvalgte herbicider. Årsagen er, at de udvalgte stoffer har været anvendt meget bredt på mange forskellige afgrøder og over en lang periode. Det bliver således vanskeligt ud fra det tilgængelige data-materiale at pege på geografiske forskelle i anvendelsen af herbiciderne.

Salgstallene for ovennævnte pesticider er vedlagt i bilag 1. Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for de udvalgte herbicider er vedlagt i bilag 2.

2.1.1 Salg i landbruget

I /5/ findes de første data for det samlede herbicidsalg til landbrugsmæssig anvendelse siden 1990. For de enkelte aktivstoffer findes der først relevant data fra 1993.

Figur 2 viser salget af herbicider til landbrugsmæssig anvendelse i perioden 1990 til 2010 /5/. Figuren viser, at salget er uændret fra det første gang blev registreret i 1990 og indtil 20 år efter i 2010. Her lå salget på ca. 3.150 tons aktiv stof om året. I perioden fra 1999 til 2006 lå salget under 2.500, hvor det laveste niveau blev registreret i 1999 med et samlet salg på ca. 1.890 tons aktiv stof til landbrugsmæssig anvendelse.



Figur 2 Salg af herbicider til landbrugsmæssig anvendelse i perioden 1990 til 2010 /5/

2.1.2 Salg til private haver

Salget af pesticider i private haver er medtaget i denne opsamling, da det viser, hvor stor en andel anvendelsen af private forbrugere, udgør af det samlede salg. Derudover kan salget af pesticider til private anvendes, når der skal ses på forbruget i byområder, som ikke umiddelbart er påvirket af landbrugsarealer, men hvor der observeres fund i indvindingsboringerne.

Der er foretaget en opgørelse over salget af ukrudtsmidler i private haver. Opgørelserne er udført på baggrund af salgstal fra havecentre, byggemarkeder mv. Det er dog ikke muligt at klarlægge, hvorvidt de udelukkende har været anvendt af private. Opgørelserne indeholder derfor anslåede værdier. Udsvingene mellem de enkelte år kan skyldes ændringer i salget i detailforretningerne og kan

derfor ikke udelukkende henføres til øget eller faldende salg til de private forbrugere i de pågældende år. Tabel 1 viser det anslåede salg af ukrudtsmidler i perioden fra 2007 til 2010 samt for årene 1996 og 2002.

Tabel 1 Samlet for af ukrudtsmidler i private haver fra 2007-2010 og årene 1996 og 2002 /11/

Samlet salg i private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010
Kg aktivstof	28.375	21.643	29.168	25.859	21.656	31.014

Tabellen viser, at salget i 1996 ikke har ændret sig meget i forhold til salget i 2010. I mellem disse to årstal ses der dog udsving, hvor det anslåede salg falder med knap ca. 30 %.

2.1.3 Forbrug på offentlige arealer

Anvendelsen af pesticider på offentlige arealer er medtaget i denne opgørelse, da udviklingen er interessant, når der ses på byområder, som ikke umiddelbart er beliggende nær landbrugsarealer. Ligesom salget i de private haver, siger forbruget på de offentlige arealer noget om den fladebelastning, der kan forekomme i byområderne.

I 1998 blev der indgået en aftale mellem miljø- og energiministeren, Kommunernes Landsforening (KL), Amtsrådsforeningen, Københavns og Frederiksberg kommune, som gik ud på at pesticidanvendelsen i det offentlige skulle være udfaset i 2003, bortset fra områder, hvor der vurderedes at være væsentlige sikkerheds- eller sundhedsmæssige konsekvenser ved at undlade brug af pesticider. Denne aftale blev afløst af en ny aftale i 2007 mellem miljøministeren, Danske Regioner og KL. Hovedlinjerne i aftalen fra 1998 går igen i aftalen fra 2007, men der er ikke længere en deadline for den endelige udfasning /12/.

I 2008 blev der ikke foretaget en opgørelse af forbruget i det offentlige på grund af for lav besvarelsesprocent. Udviklingen i forbruget på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter fremgår af Tabel 2.

Tabel 2 Samlet forbrug på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter /12/

Samlet forbrug på offentlige arealer	1995	1999/2000*	2002	2006	2010
Kg aktivstof	25.696	9.803	5.593	4.015	3.092

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

Af Tabel 2 fremgår det, at der er sket en væsentlig reduktion i forbruget af ukrudtsmidler på offentlige arealer. Siden 1995 er der sket et fald på 88 % af det samlede forbrug på offentlige arealer. Det er bemærkelsesværdigt, at forbruget på offentlige arealer i 1995 lå på niveau med det anslåede salg af ukrudtsmidler i private haver, mens forbruget i 2010 er 10 gange mindre på de offentlige arealer i forhold til salget til de private haver.

2.2 2,4-D

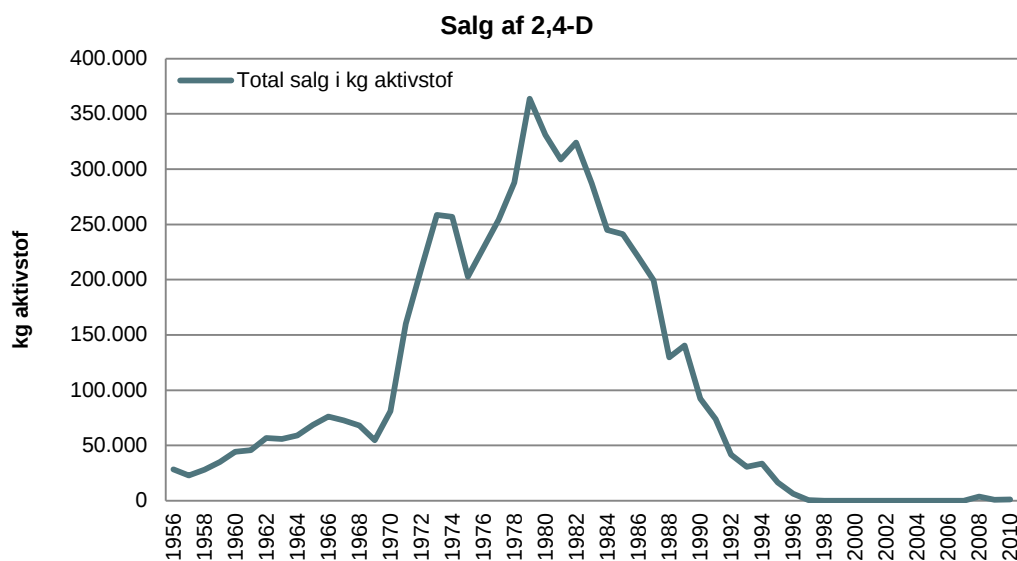
Stoffet har været anvendt siden 1956 og tilhører phenoxysyregruppen. I perioden 1960 til 1993 var det ét af de 10 mest solgte pesticider. Der er i dag lagt en række begrænsninger ind i anvendelsen af stoffet. Produkter med aktivstoffet 2,4-D blev taget af markedet i 1997 /14/. Det fremgår i dag af Miljøstyrelsens forbudsliste med en bemærkning om, at al efterårsanvendelse og den forårsanvendelse, der årligt afsætter mere end 100 gram aktivstof/ha på jordoverfladen er forbudt (www.mst.dk).

Det anvendes til ukrudtsbekæmpelse i forbindelse med korn, frøgræs og græs i forbindelse med den landbrugsmæssige anvendelse /13/. Det har også været anvendt på materialegårde og anlægsgartnerier samt planteskoler til græsplæner, udyrkede arealer, hække, frøbede mv. /14/.

Nogle af produkterne, hvor 2,4-D er aktivstof er Resolut , Resolut, Extra Herbattox-D , 45 Proxtat-30, Chlorea 47 og 800 Wee-hormon DT 45 /14/.

Produkterne med 2,4-D som aktivstof er enten blevet strøget ud i granulatform eller blandet op og herefter sprøjtet ud på de arealer, der skal bekæmpes.

Det samlede salg er vist i Figur 3. Salgsdataene er samlet i bilag 1.



Figur 3 Salg af aktivstoffet 2,4-D siden 1956

Figur 3 viser, at salget af 2,4-D som aktivstof toppede i 1982 med et samlet salg på 324 tons. Herefter er der sket i kraftigt fald til i starten af 1990'erne indtil det i 1997, som tidligere nævnt, kom på Miljøstyrelsens forbudsliste med begrænsede anvendelsesmuligheder. I 2010 lå det samlede salg på ca. 1 tons (se bilag 1).

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for 2,4-D er vedlagt i bilag 2.

2.2.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

I 2008 og 2009 svarede salget af 2,4-D i landbruget stort set til den samlede mængde, der har været anvendt ifølge /5/. I 2010 udgjorde salget i landbruget kun ca. halvdelen af det samlede salg. Den landbrugsmæssige anvendelse af aktivstoffet 2,4-D af vist i Tabel 3. Det har ikke været muligt at finde data fra de tidligere år.

Tabel 3 Salg af 2,4-D til landbrugsmæssig anvendelse i perioden 2008-2010 /5/

2,4-D til landbrugs- mæssig anvendelse	2008	2009	2010
Kg aktivstof	3756	891	447

2.2.2 Forbrug på offentlige arealer

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

kæmpelsesmidler på offentlige arealer (inkl. amterne/regionerne og staten). I 2000 er forbruget reduceret til 175 kg aktivstof, som udgjorde 5 % af kommunernes samlede forbrug /12/.

2.3 Atrazin

Atrazin har været aktivstof i midler, som har været anvendt i majsmarker, i områder med løv- og nåletræ, græsplæner, bede og på udyrkede arealer (gårdspladser, veje, jernbaner og lignende steder).

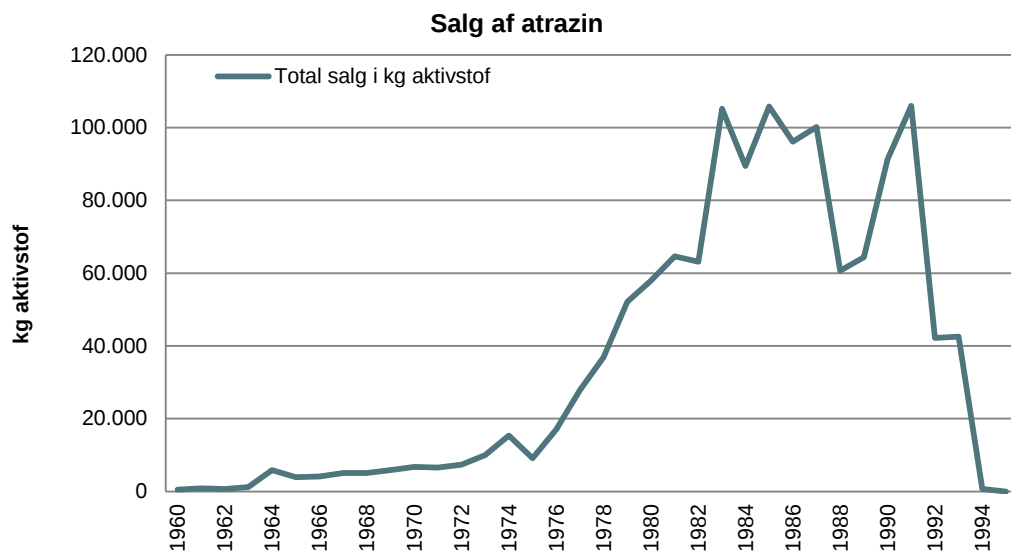
Det har været anvendt inden for flere forskellige brancher, herunder landbrug, gartneri, plantesko-ler mv. På gartnerier har det været hyppigt anvendt med over 2 tons aktivstof pr. år /14/.

Atrazin har været anvendt i perioden 1958 til 1994 /3/. Fra 1991 har atrazin i Danmark kun måttet anvendes i majsmarker, og behandlingen måtte kun finde sted hvert tredje år. I 1994 blev salget af atrazin forbudt.

Det har været anvendt som aktivstof i produkterne, hvor det har ligget på et indhold på ca. 22,5-50 % af produkterne; DLG Atrazin Granulat, Pramitol AT, Holtox F, Agro atrazin 50 m.fl.

Midlerne er enten blevet strøget ud i granulatform eller blandet op og herefter sprøjtet ud på de arealer, der skulle bekæmpes /14/.

Det samlede salg er vist i Figur 4. Det har ikke været muligt at finde data over salget i de to første år 1958 eller 1959. Salgsdataene er samlet i bilag 1.



Figur 4 Salg af aktivstoffet atrazin i perioden 1960-1994

Salget af atrazin har været størst i 1980'erne og indtil 1991, hvor der blev indført begrænsninger i anvendelsen af atrazin som aktivstof (se Figur 4). I denne periode lå salget mellem 50 og 100 tons om året. Det højeste salg blev registreret i 1991 med et samlet salg på 106 tons atrazin som aktivstof (se bilag 1).

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for atrazin er vedlagt i bilag 2.

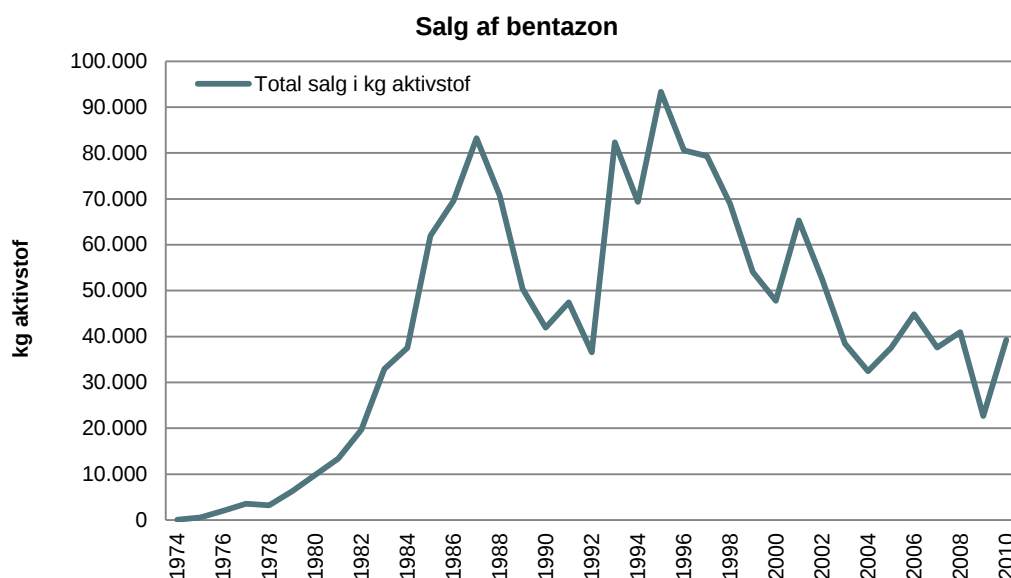
2.3.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Ifølge /5/ er salget i 1993 og 1994 udelukkende været anvendt til landbrugsmæssig anvendelse.

Denne tendens vil som minimum kunne føres tilbage til 1991, da midlet herefter kun måtte anvendes på majsmarker (se bilag 3).

2.4 Bentazon

Bentazon har været anvendt siden 1974 /3/. Salget har været faldende siden starten af 1990'erne og blev reguleret i 1995 /7/. Det anvendes som aktivstof i midler mod ukrudt i bl.a. korn, kløver-, majs- og ærtemarker og indgår som aktivstof i bl.a. produktet Basagran 480 /9, 13, 14/. Indholdet af bentazon ligger på 40 % i de midler, hvor det indgår som aktivstof /14/. Det anvendes fortsat i forbindelse med landbrugsmæssig anvendelse. Det samlede salg er vist i Figur 5. Salgsdataene er samlet i bilag 1.



Figur 5 Salg af aktivstoffet bentazon siden 1974

Som det fremgår af Figur 5 steg salget af bentazon kraftigt fra det kom på markedet i 1974 og indtil 1987, hvor det samlede salg lå på 83 tons bentazon som aktivstof. Herefter skete der et fald frem til 1992, hvor salget var nede på under det halve, nemlig 36 tons. I 1995 toppede salget med 93 tons bentazon og har så været langsom faldende til et salg på 39 tons i 2010. I 2010 er bentazon det 13. mest anvendte aktivstof ifølge /5/.

2.4.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Oplysninger om den landbrugsmæssige anvendelse af bentazon viser, at anvendelsen hovedsageligt har været landbrugsmæssig. Ifølge /5/ svarer det samlede salg af bentazon siden 1993 til den landbrugsmæssige anvendelse af stoffet. I 2001 er der en forskel i det totale salg og salget i forbindelse med den landbrugsmæssige anvendelse på 15 % (se bilag 3). Det er usikkert, hvorvidt der er tale om en reel forskel eller der har været en fejl i indhentningen af data.

2.4.2 Forbrug på offentlige arealer

Bentazon har i et mindre omfang været anvendt på offentlige arealer. Staten har i 2002 oplyst, at de har anvendt 17 kg aktivstof og i 2006 3 kg aktivstof. Dette er kun en mindre del af statens samlede forbrug, svarende til 1 %.

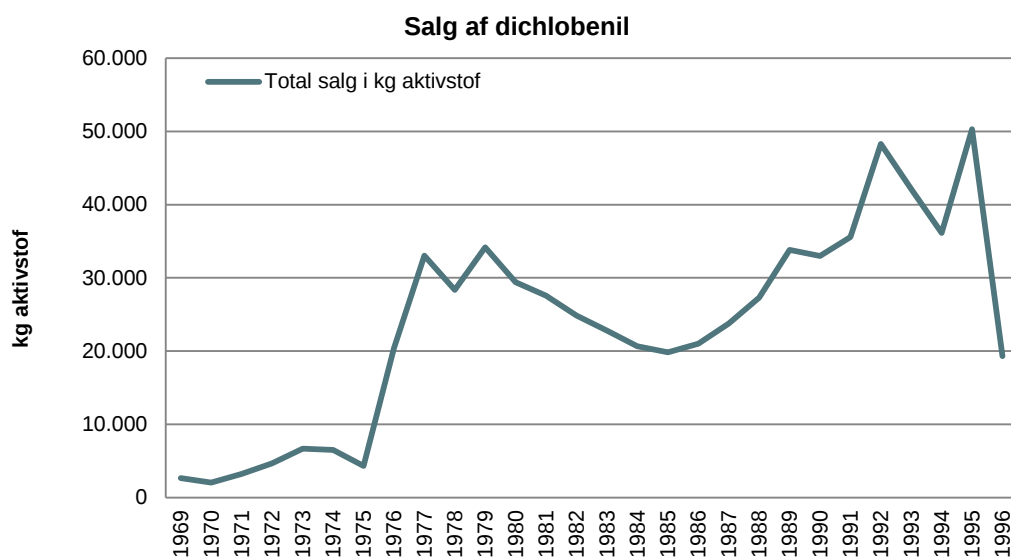
2.5 Dichlobenil

Dichlobenil udgør sammen med chlorthiamid aktivstofferne i totalukrudtsmidlerne Prefix og Casoron. Aktivstoffet i de to midler er på 6,75 %.

Nedbrydningsproduktet herfra er BAM, som er et af de store problemer i de danske vandforsyningsboringer. Prefix og Casoron har været anvendt på bl.a. gårdspladser til landbrugsbedrifter, gartnerier, plantager og planteskoler. Derudover har totalukrudtsmidlerne haft en meget bred an-

vendelse på bede, gang- og stiarealer, veje, parkeringsarealer, legearealer mv. ved villakvarterer, boligforeninger, sportsanlæg, skoler, og rekreative områder. De to ukrudtsmidler har været i granulat form til udstrøgning før regn. Den anbefalede mængde til udstrøgning har været på 200 kg pr. ha. /2/. Disse to ukrudtsmidler har været i brug i perioden fra 1965 til 1996, hvor de blev forbudt. I den periode har der været et gennemsnitligt salg på 29.000 kg/år. Dichlobenil er dog først blevet solgt i perioden fra 1969 til 1996, hvor salget blev forbudt i Danmark /2, 3/.

Salget af dichlobenil som aktivstof er vist i Figur 6. Salgsdatene fremgår endvidere af bilag 1.



Figur 6 Salg af aktivstoffet dichlobenil i perioden 1969-1996 /2/

Salget af dichlobenil, som aktivstof, var ikke særlig højt de første år, hvor det var i handlen (se Figur 6). Først omkring 1977 sker der en kraftig stigning i salget, hvor det var på 33 tons. Herefter er salget gået op og ned og toppe i 1995 på 51 tons dichlobenil som aktivstof. I 1996 halveres salget af dichlobenil, som er samme år, hvor produktet forbydes.

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for dichlobenil er vedlagt i bilag 2.

2.5.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

I /5/ er der ikke opgivet et salg af dichlobenil til landbrugsmæssig anvendelse, hvilket stemmer overens med ovenstående beskrivelse af anvendelsesområderne.

2.5.2 Forbrug på offentlige arealer

Dichlobenil har også været brugt i forbindelse med ukrudtsbekæmpelse på offentlige arealer. Der er foretaget en opgørelse over forbruget af dichlobenil på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne i 1995. Her var det samlede forbrug 2.156 kg aktivstof, hvilket udgjorde ca. 8 % af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer /12/.

2.6 Dichlorprop

Dichlorprop er mest kendt fra produkter som f.eks. plænerens, hvor indholdet af dichlorprop som aktivstof ligger på 600 g/l /14/. Det har været anvendt i landbruget til bekæmpelse i kornmarker samt til renholdelse af græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m./14/.

I forbindelse med anvendelsen i kornmarker, har det både været anvendt som rene midler og i kombinerede midler /13/. Det udspreddes ved opblanding i vand og herefter ved sprøjtning af de arealer, som ønskes bekæmpet /14/.

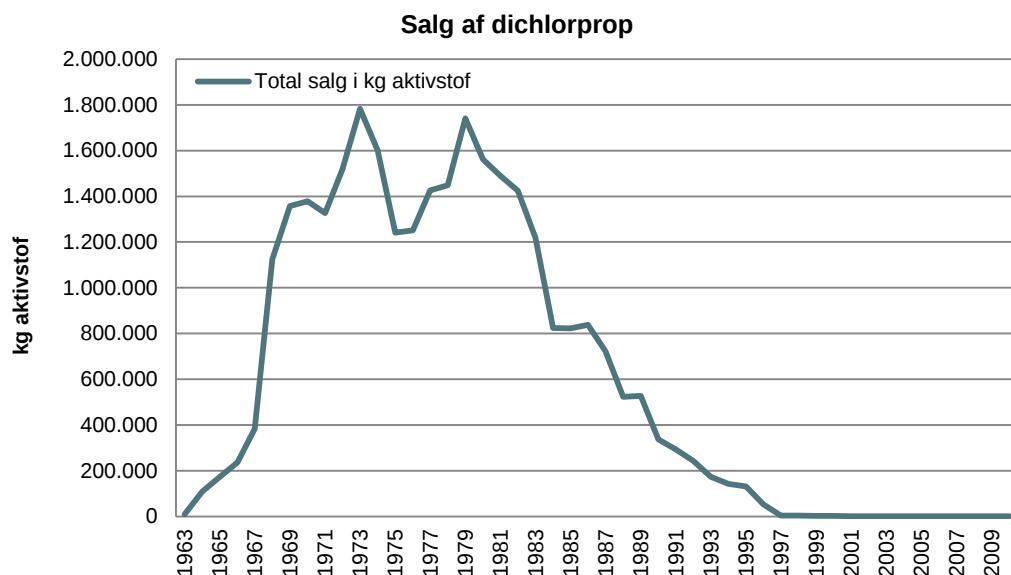
Dichlorprop har været anvendt som aktivstof siden 1963. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget /7/. I 1999 lå en normaldosering på 1-3 kg aktivstof pr. ha. /8/. Det fremgår i dag af Miljøstyrelsens forbudsliste, med en bemærkning om, at al efterårsanvendelse og den forårsanvendelse, der årligt afsætter mere end 60 gram aktivstof/ha på jordoverfladen er forbudt (www.mst.dk).

Data vedrørende dichlorprop udgøres i dette afsnit som en sum af dichlorprop og dichlorprop P (aktiv isomer) /22/.

I 2001 er det oplyst, at koncentrationen af dichlorprop i produkterne lå mellem 285 og 800 g/l og en dosering på 3 kg pr. ha. /3/.

Det samlede salg er vist i Figur 7. Salgsdataene er samlet i bilag 1.

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



Figur 7 Udviklingen i salget af dichlorprop siden 1963 /5/

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for dichlorprop er vedlagt i bilag 2.

2.6.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Den landbrugsmæssige anvendelse af dichlorprop har ifølge /5/ ligget lige under det samlede salg siden 1993 (se bilag 3). Siden 2001 fremgår dichlorprop ikke længere på listen over aktivstoffer, der er solgt til landbrugsmæssig anvendelse /5/.

2.6.2 Salg til private haver

Dichlorprop har også været anvendt i private haver. I Tabel 4 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2010 samt for årene 1996 og 2002 /11/. Der ses et tydeligt fald i salget af dichlorprop fra 2008 til 2009. Der er dog ikke tegn på, at denne tendens holder, da salget i 2010 igen er fordoblet svarende til salget før 2009.

Tabel 4 Salg af dichlorprop til private haver i perioden 2007-2010 /11/

Dichlorprop til private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010
Kg aktivstof	3.397	1.344	1.348	1.294	777	1.493

Salget angivet i Tabel 4 svarer siden 2002 til det totale salg af dichlorprop, hvorved salget af dichlorprop udelukkende vurderes at stamme fra det private forbrug til bekæmpelse i haver o.lign.

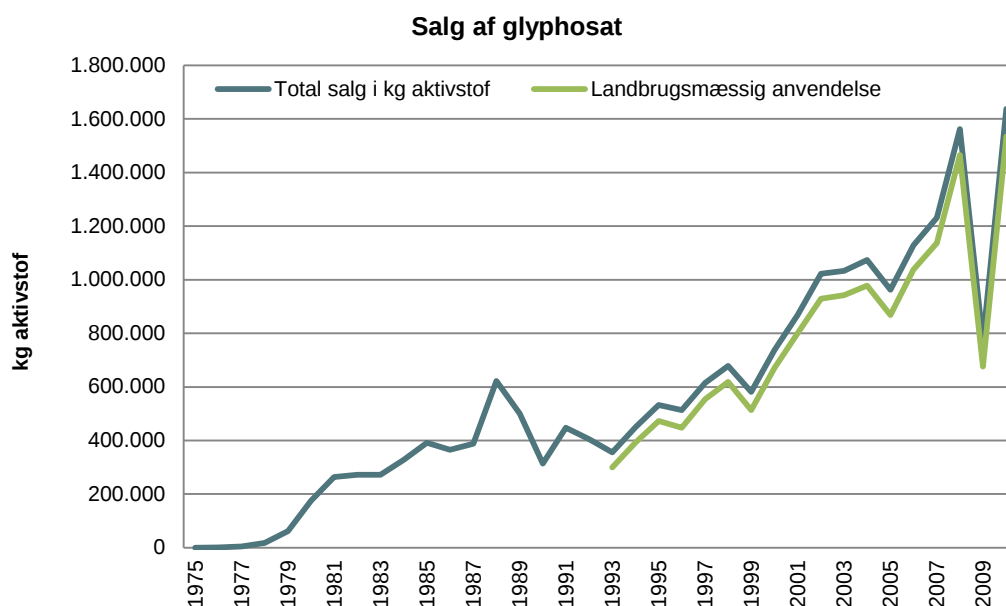
2.6.3 Forbrug på offentlige arealer

Dichlorprop har været anvendt af kommunerne til ukrudtsbekæmpelse på offentlige arealer. Det har dog kun udgjort en mindre del af kommunernes forbrug. I 1995 var forbruget på 260 kg aktivstof, som udgjorde 2 % af kommunernes samlede forbrug og ca. 1 % af det samlede forbrug på offentlige arealer inkl. amterne/regionerne og staten. I 2000 var forbruget næsten det samme i kommunerne og lå på 244 kg aktivstof. På grund af et kraftigt fald af det samlede forbrug steg andelen en smule til 7 % af kommunernes forbrug og 3 % af det samlede forbrug på offentlige arealer inkl. amterne/regionerne og staten /12/.

2.7 Glyphosat

Glyphosat har været anvendt i siden 1975 og anvendelsen er fortsat godkendt i Danmark /3, 7/. Det er aktivstoffet i totalukrudtsmidlet Roundup. I 2006 blev der anvendt 1.128 ton aktivt stof, hvilket svarede til 42 % af det danske landbrugs anvendte mængde herbicider i 2006 /4/. Ud over i landbruget, anvendes glyphosat også meget bredt i flere andre brancher såsom gartnerier, planteskoler, frugtplantager mv. /14/.

Totalbekæmpelse af plantevækst med RoundUp anvendes før pløjning til at bekæmpe ukrudt som kvik, som ellers overlever pløjning og kan sprede sig yderligere i næste års afgrøde /4/. Derudover anvendes til ukrudtsbekæmpelse på gårdspladser, udyrkede arealer, veje mm samt til bekæmpelse af bjørneklo. Glyphosat er dog ikke godkendt til anvendelse på befæstede arealer og gårdsplads. Indholdet af glyphosat som aktivstof i bl.a. RoundUp ligger på 10-40 % og bekæmpelsen sker ved sprøjtning. Det samlede salg er vist i Figur 8. Salgsdataene for det samlede salg og den landbrugsmæssige anvendelse af glyphosat er samlet i bilag 1 og 3.



Figur 8 Udviklingen i det samlede salg og den landbrugsmæssige anvendelse af glyphosat siden 1975 /5/

Figur 8 viser, at salget af glyphosat steg nogenlunde jævnt frem til slutningen af 1990'erne, hvor det samlede salg af glyphosat som aktivstof lå på ca. 500 tons. Herefter steg salget kraftigt og nåede i 2008 et samlet salg på mere end 1.560 tons. I 2009 halveredes salget af glyphosat til ca. 700 tons. Men i 2010 blev det højeste salg af glyphosat i hele anvendelsesperioden registreret til over 1.600 tons.

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for glyphosat er vedlagt i bilag 2.

2.7.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Den landbrugsmæssige anvendelse af glyphosat anvendes til bekæmpelse af bl.a. græs i kornmarkerne /13/. Figur 8 viser, at landbruget står for en meget stor del af det samlede glyphosatsalg. Det har siden 1993, hvor salget er registreret i /5/, ligget på mellem 84 og 94 % af det samlede salg. Dataene for salget af glyphosat til landbrugsmæssig anvendelse fremgår af bilag 3.

2.7.2 Salg til private haver

Glyphosat har også været anvendt i private haver. I Tabel 5 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2010 samt årene 1996 og 2002 /11/.

Tabel 5 Salg af glyphosat til private haver fra 2007-2010 samt årene 1996 og 2002 /11/

Glyphosat til private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010
Kg aktivstof	14.155	9.445	10.654	9.738	9.258	17.547

I årene fra 1996 til 2002 sker der et markant fald i anvendelsen af glyphosat i private haver. Men i 2010 sker der næsten en fordobling i salget i forhold til de to foregående år. Salget af glyphosat udgør dog fortsat en stor andel af det samlede salg af ukrudtsmidler på 45-50 % i årene frem til 2009 angivet i Tabel 5. I 2010 udgør salget af glyphosat ca. 57 % af det samlede salg af ukrudtsmidler (se Tabel 1).

2.7.3 Forbrug på offentlige arealer

Der er foretaget en opgørelse over forbruget af glyphosat på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne. Udviklingen i forbruget er vist i Tabel 6.

Tabel 6 Forbrug af glyphosat på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter /12/

Glyphosat på offentlige arealer	1995	1999/2000*	2002	2006	2010
Kg aktivstof	13.783	8.020	4.328	3.568	2.257

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

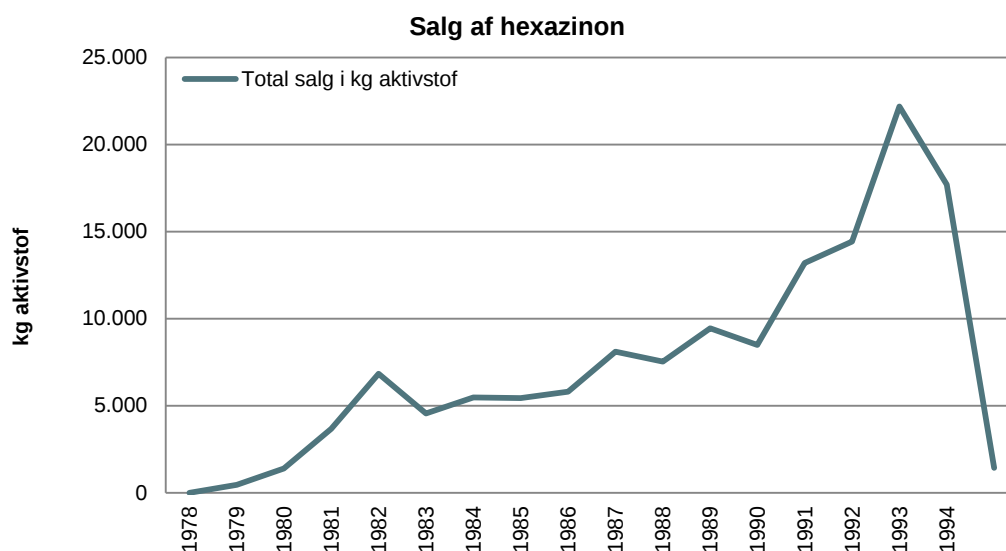
Tabel 6 viser et markant fald i anvendelsen af glyphosat fra 1995 og indtil 2010, hvor forbruget er reduceret med ca. 84 %. Forbruget af glyphosat udgør størstedelen af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer (73 %) i 2010. Dette har været tendensen siden den første opgørelse i 1995, hvor forbruget af glyphosat udgjorde ca. 54 % af det samlede forbrug.

2.8 Hexazinon

Aktivstoffet hexazinon har kun været anvendt i en kortere periode i forhold til de øvrige beskrevne pesticider i dette projekt. Det kom på markedet 1978 og blev forbudt i 1994. Det blev solgt som aktivstof i midlet Velpar, hvor det udgjorde et indhold på 25-90 %. Det har været anvendt på udyrkede arealer, gårdspladser, veje mm. /14/. Anvendelsen af hexazinon er kun meget begrænset beskrevet i litteraturen.

Som det fremgår af Figur 9 har salget ikke været så stort i forhold til det samlede salg af herbicider. I 1992 toppede salget med 22 tons hexazinon som aktivstof, hvilket er ca. 1 % af det samlede salg af herbicider dette år. Salgsdataene er vedlagt i bilag 1.

I /5/ er der ikke opgivet et salg af hexazinon til landbrugsmæssig anvendelse. Så det vurderes ikke, at hexazinon har været anvendt i forbindelse med bekæmpelse på marker eller lignende i forbindelse med landbrugsdrift.

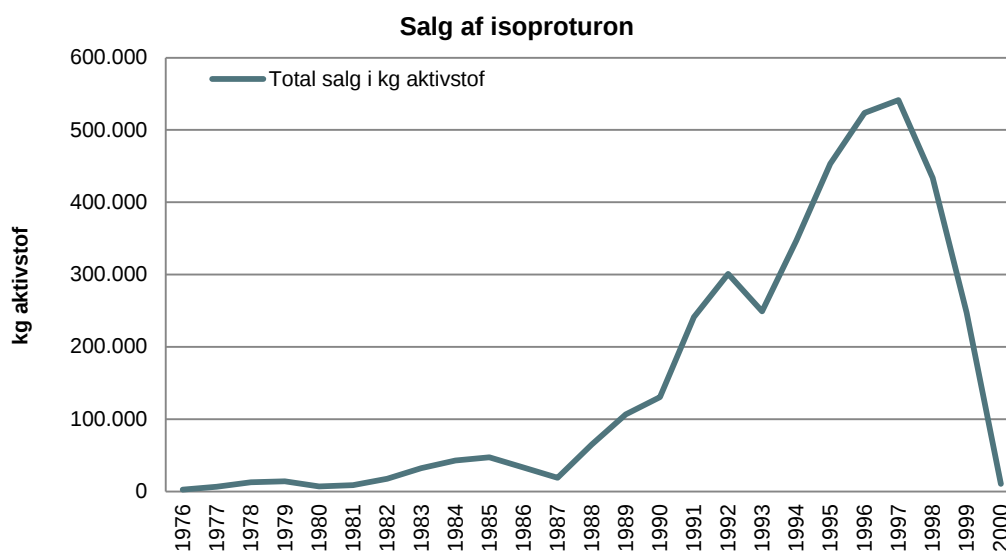


Figur 9 Udviklingen i salget af hexazinon i perioden 1978 1994 /5/

2.9 Isoproturon

Isoproturon har været anvendt fra 1976 og blev forbudt i 2000. Ifølge /10/ kan aktivstoffet muligvis komme på markedet i Danmark igen, da det er godkendt i EU. Isoproturon er aktivstof i handelsprodukterne Arelon, Doublet, Graminon, Inter- Isoproturon, Tolkan m.fl. /3, 14/.

Det samlede salg af isoproturon i perioden 1976 til 2000 er vist i Figur 10 og salgsdataene er listet i bilag 1.



Figur 10 Udviklingen i salget af isoproturon i perioden 1976 til 2000 /5/

Salget af isoproturon var rimelig begrænset i de første 10 år, hvor aktivstoffet har været på det danske marked (se Figur 10). Først i slutningen af 1980'erne sker der en stigning i salget og anvendelsen af isoproturon toppe i 1997 med ca. 540 tons. De efterfølgende år falder salget markant indtil aktivstoffet kommer på Miljøstyrelsens forbudsliste i 2000.

Det har været anvendt i forbindelse med landbrugsmæssig anvendelse og planteskoler. I landbruget har det været anvendt som bekæmpelsesmiddel på kornmarker. Dette har både været som rene midler og som kombinerede midler /13/.

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for isoproturon er vedlagt i bilag 2.

2.9.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Ifølge /5/ har det samlede salg af isoproturon været anvendt til landbrugsmæssig anvendelse siden 1993, hvor salget over den landbrugsmæssige anvendelse er registreret (se bilag 3). Dette er sandsynligvis også tendens før 1993.

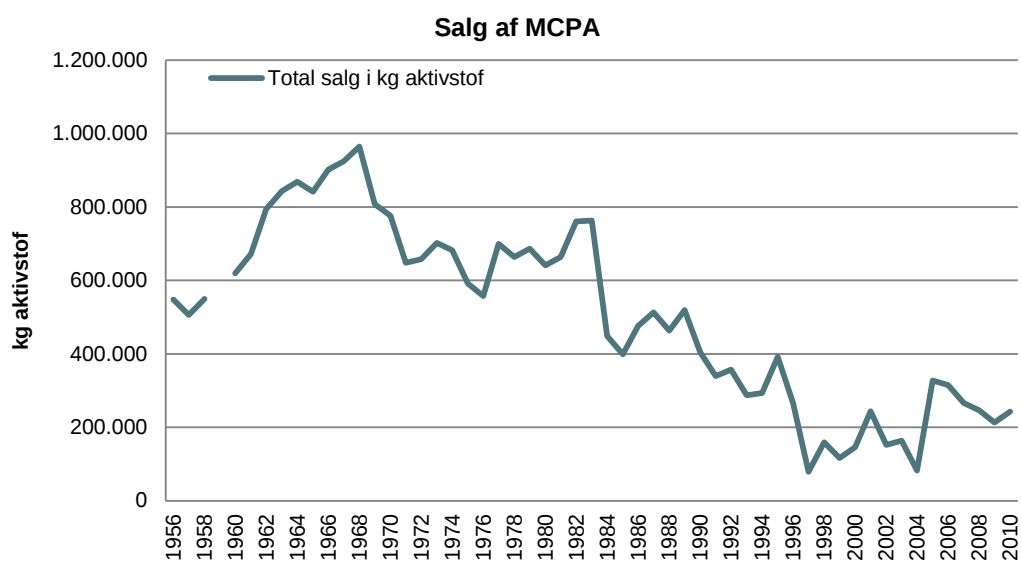
2.10 MCPA

MCPA har haft en meget bred anvendelse og anvendes fortsat i en del brancher såsom landbruget, planteskoler, gartnerier /14/. Det har været anvendt siden 1956, men i dag er der en række begrænsninger på anvendelsen af stoffet /16/.

Aktivstoffet, MCPA har været anvendt til bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn, ærter og frøgræs. Det har været anvendt både som rene midler og kombinerede midler. Derudover anvendes det til bekæmpelse af ukrudt på græsarealer, sportspladser, golfbaner m.m. og udyrkede arealer. Indholdet af MCPA i handelsprodukterne varierer fra 25-75 %.

Det udspreddes ved sprøjtning og indgår som aktivstof bl.a. i følgende midler; Herbattox-M750, DLG M-acetat, Plænerens, Camboline Certrol og Kresone 75 /14/. Produkterne med MCPA blandes op og sprøjtes ud på de arealer, der skal bekæmpes mod ukrudt /14/.

Det samlede salg af aktivstoffet, MCPA, siden 1956 er afbilledet i Figur 11 og salgsdataene er samlet i bilag 1. Det har ikke været muligt at finde data for salget af MCPA fra 1959.



Figur 11 Udviklingen i salget af MCPA siden 1956 /5/

Salget af MCPA toppede inden for de første ca. 12 år, hvor aktivstoffet havde været på markedet. I 1968 lå salget på ca. 960 tons aktivstof. Herefter er salget faldet henover årene og i 1997 var salget nede på ca. 80 tons aktivstof. I den efterfølgende periode er salget gået op og ned og i 2010 lå salget af MCPA på ca. 240 tons aktivstof.

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for MCPA er vedlagt i bilag 2.

2.10.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Salget til landbrugsmæssig anvendelse har i perioden siden 1993 ligget på mellem 1-4 % af det samlede salg af MCPA. I 2004 var forskellen på 14 %, hvor det landbrugsmæssige salg kun lå på ca. 71 tons. I 2008 er forskellen mellem det samlede salg og salget til en landbrugsmæssig anvendelse på 51 %. Årsagen er ikke umiddelbart til at forklare, men der kan være tale om en fejl i de registrerede data fra den landbrugsmæssige anvendelse.

2.10.2 Salg til private haver

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

Tabel 7 Salg af MCPA til private haver fra 2007-2010 samt årene 1996 og 2002 /11/

MCPA til private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010
Kg aktivstof	7.804	6.378	8.855	8.532	5.703	7.120

2.10.3 Forbrug på offentlige arealer

Der er foretaget en opgørelse over forbruget af MCPA på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne. Udviklingen i forbruget er vist i Tabel 8.

Tabel 8 Forbrug af MCPA på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter /12/

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

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

Som det fremgår af Tabel 8 har forbruget af MCPA kun udgjort en mindre del af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer (se Tabel 2).

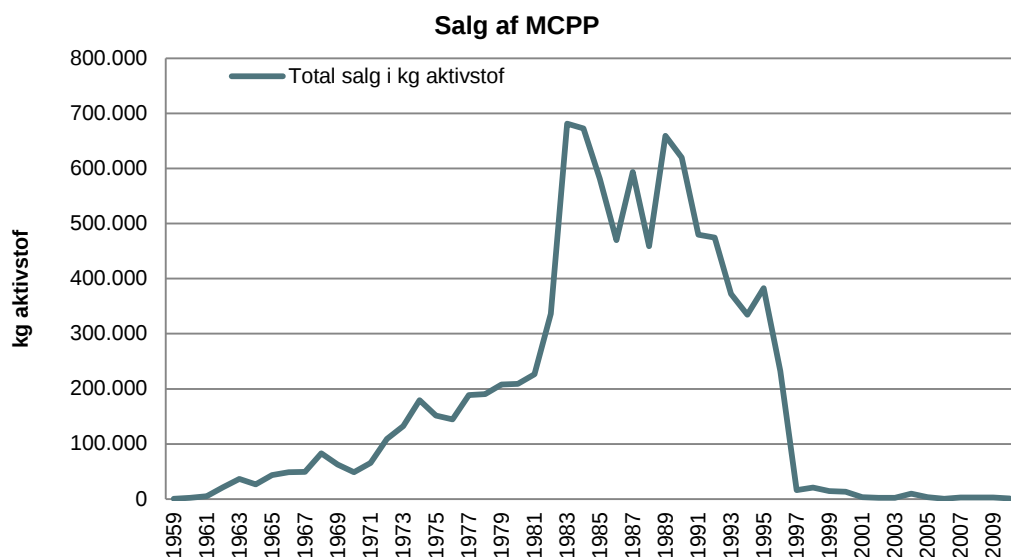
2.11 MCPP

MCPP (også kaldet mechlorprop) udgøres i dette afsnit som en sum af MCPP og MCPP-P (aktiv isomer). MCPP har været anvendt siden 1950 /3/. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget /7/.

MCPP har været anvendt både til landbrugsmæssig bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn. Derudover har MCPP været anvendt på planteskoler og til bekæmpelse på brakarealer før anlæg og tilplantning, græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv. /14/. Det har indgået som aktivstof med et indhold på mellem 13-50 % i bl.a. følgende handelsprodukter Actril PD, Basagran MP, Cambilene, Resolut Extra Plænerens og Cambilene Proxtat-30 /14/.

Produkterne med MCPP blandes op og sprøjtes ud på de arealer, skal bekæmpes mod ukrudt /14/.

Det samlede salg af aktivstoffet, MCPP, siden 1959 er afbilledet i Figur 12 og salgsdataene er samlet i bilag 1.



Figur 12 Udviklingen i salget af MCPP siden 1959 /5/

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

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for MCPP er vedlagt i bilag 2.

2.11.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

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

2.11.2 Salg til private haver

MCPP har også været anvendt i private haver. I Tabel 9 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2010 /11/.

Tabel 9 Salg af MCPP til private haver fra 2007-2010 samt årene 1996 og 2002 /11/

MCPP til private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010
Kg aktivstof	2.092	1.900	2.938	2.513	1.282	815

Salget af MCPP falder markant fra 2008 til 2009 lige som det ses med dichlorprop og MCPA. Salget halveres i denne periode. Det kan dog ikke på det foreliggende grundlag konkluderes, hvorvidt der er tegn på en tendens. Men det vil salget i de kommende år kunne bidrage med. Men som ét af de eneste aktivstoffer, er salget fortsat faldende i 2010 og udgør kun ca. 3 % af det samlede ukrudtsmiddelsalg (se Tabel 1).

2.11.3 Forbrug på offentlige arealer

På offentlige arealer er der ligeledes anvendt MCP. Der er foretaget en opgørelse over forbruget af MCP på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne. Udviklingen i forbruget er vist i Tabel 10.

Tabel 10 Forbrug af MCP på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter /12/

MCP på offentlige arealer	1995	1999/2000*	2002	2006	2010
Kg aktivstof	1.019	153	12	57	33

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

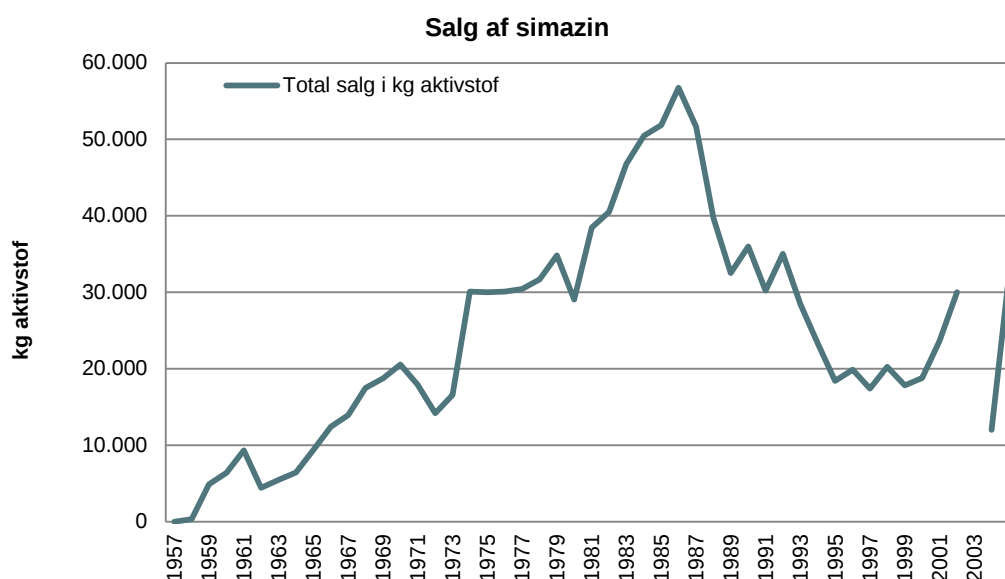
Anvendelsen af MCP på offentlige arealer udgør kun en mindre del af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer. I 1995 udgjorde forbruget af MCP 4 % af det samlede forbrug og de efterfølgende år er det faldet til 1-2 % af det samlede forbrug.

2.12 Simazin

Simazin kom på det danske marked som aktivstof i bekæmpelsesmidler i 1957 /17/. Salget af simazin stoppede i Danmark efter 2004 og blev forbudt i EU 2005 af hensyn til grundvandet /7/. Indholdet af simazin i handelsprodukterne ligger mellem 40-50 % /14/.

Simazin, som aktivstof, anvendes til bred ukrudtsbekæmpelse (jordmiddel) i frugtplantager, planteskoler, skovbrug, busketter og hække samt ved dyrkning af majs, stikasparges /10/. Derudover anvendes det i forbindelse med bekæmpelse på udyrkede arealer, gårdspladser, veje, fliser, jernbanestrækninger mv. /14/. Handelsprodukterne på markedet, som indeholder simazin er blandt andet Simazol 60, Geigy ukrudtsmiddel, Inter-Simazin og Simazol.

Produkterne bandes op og enten vandes eller sprøjtes på de arealer, der ønskes bekæmpet mod ukrudt /14/. I Figur 13 er vist salget af simazin i perioden 1957 til 2004. Salgsdataene er samlet i bilag 1.



Figur 13 Udviklingen i salget af simazin i perioden fra 1957 til 2004/5/

Udviklingen i salget af simazin har været jævnt stigende fra det kom på markedet i 1957 og indtil salget nåede det højeste niveau i 1985 med ca. 57 tons aktiv stof. Herefter faldt salget i de efterfølgende 10 og lå i slutningen af 1990'erne på mellem 17 og 20 tons aktivstof. I de efterfølgende år er der både fald og stigning i salget indtil 2004, hvor aktivstoffet blev taget af det danske marked. Dette år lå salget på ca. 33 tons aktivstof.

Nedbrydningsprodukter, urenheder og fysisk/kemiske egenskaber for simazin er vedlagt i bilag 2.

2.12.1 Slag til landbrugsmæssig anvendelse

Der er kun begrænset data vedrørende salget af simazin til landbrugsmæssig anvendelse. I /5/ er der i 2004 registreret et salg til landbrugsmæssig anvendelse, der svarer til det samlede salg af aktivstoffet, simazin.

2.12.2 Forbrug på offentlige arealer

Simazin har også været brugt i forbindelse med ukrudtsbekæmpelse på offentlige arealer. Der er foretaget en opgørelse over forbruget af simazin på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne og udviklingen i forbruget er vist i Tabel 11.

Tabel 11 Forbrug af simazin på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter /12/

Simazin på offentlige arealer	1995	1999/2000*	2002
Kg aktivstof	1.404	178	10

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

Tabel 11 viser et markant fald i anvendelsen af simazin fra 1995 og indtil 1999/2000. I 2002 er forbruget af simazin stort set afviklet.

3. Anvendelsesmønstre for flade- og punktkilder

3.1 Udpegning og afgrænsning af pesticidpunktkilder og –fladekilder

3.1.1 Punktkilder

Områder, hvor spild eller bortledning har fundet sted og hvor der derfor kan optræde stoffer i høje koncentrationer, benævnes som punktkilder /18/. Typiske punktkilder er:

- Oplag af pesticider (risiko for uheld eller udsivning til kloak, drænsystem mv.)
- Blanding og påfyldning (risiko for uheld eller spild med de koncentrerede midler)
- Rengøring/vaskepladser (risiko for udledning af koncentrerede mængder af aktiv-stofferne på ét og samme sted)
- Bortskaffelse af emballage og pesticidrester (mindre punktkilde, hvor det ofte er svært at identificere de steder, hvor deponeringen har fundet sted)

Fra disse punktkilder er der så spredningsveje, såsom brønde og drænsystemer, der gør at forureningen med pesticider kan sprede sig til større områder. De typiske brancher, hvor der har været håndteret pesticider og hvor der derfor sandsynligvis er punktkilder er landbruget (inkl. maskinstationer), gartnerier, frugtavl og planteskoler /18/.

Det er ofte vanskeligt at skelne maskinstationer og landbrug fra hinanden. Dette skyldes, at maskinstationer ofte også selv har tilknyttet jordbrug. Derudover har der lovgivningsmæssigt været forskellige definitioner på maskinstationer og landbrug /18/.

3.1.2 Fladekilder

Fladekilder stammer fra regelret anvendelse af pesticider. Pesticiderne anvendes her i relativt små koncentrationer, men på store arealer. I dag reguleres fladekilder gennem godkendelsesordninger, herunder forbud og restriktioner. Dette er typisk i forbindelse med udbringning på marker og lignende.

Der findes også fladekilder, hvor brugen af pesticider til bekæmpelse af ukrudt er mere intensiv og med højere koncentrationer af pesticider eller mere hyppig anvendelse (gartnerier, frugtavl, juletræer mv.). Der er dog fortsat tale om en regelret anvendelse på større arealer.

Arealer langs jernbaner, vejarealer, sti- og gangarealer mv. betragtes også som fladekilder med en mere intensiv anvendelse af pesticider. Flere af disse typer fladekilder benævnes også som linjekilder.

3.1.3 Forskelle og ligheder mellem flade- og punktkilder

Fladekilder kan medføre påvirkning af grundvandet med pesticider og evt. deres nedbrydningsprodukter over større arealer, men i relativt lave koncentrationer. Forureningsniveauerne omkring punktkilderne derimod er meget højere og spreder sig typisk fra et mindre areal.

3.2 Regulering af pesticidanvendelsen

Indtil 2003 har der ikke været love eller bekendtgørelser, der direkte omhandler håndtering af pesticider. Der kom en bekæmpelsesmiddelbekendtgørelse i 2003 (BEK nr. 533 af 18/06/2003), som omhandler salg og opbevaring af pesticider. I 2011 kommer der en ny bekæmpelsesmiddelbekendtgørelse (BEK nr. 702 af 24/06/2011), som ligeledes omhandler salg og opbevaring af pesticider, men ikke selve håndteringen af midlerne.

I 1986 blev den første pesticidhandleplan vedtaget. Målet var en halvering af forbruget inden for 10 år ved hjælp af en frivillig indsats af landbruget. Reducering i forbruget skulle dels være i antallet af gange, hvor der blev sprøjtet samt mængden af aktivstof. 10 år efter i 1996 havde Miljøstyrelsen revurderet 209 pesticider, heraf blev 29 forbudt eller strengere reguleret. På dette tidspunkt var forbruget af aktivstoffer reduceret med 36 % /4/.

Året efter i 1997 bliver Bichel-udvalget nedsat. Udvalget skulle se på konsekvenserne af pesticidanvendelsen, herunder både de positive og negative. Udvalget nåede frem til at foreslå en trestrengt strategi som førte til den anden pesticidhandleplan, som lå klar i 2000. Målet var at reducere pesticidforbruget, øge det økologiske landbrugsareal samt nedsætte pesticidpåvirkningen på dyrs og planters levesteder. Derudover var der delmål omkring blandt andet at nedsætte behandlingshyppigheden og revurdere godkendelsesordningen for pesticider /4/.

I 2003 blev handleplanen evalueret og på dette tidspunkt var det kun målet omkring revurdering af godkendelsesordningen for pesticider, der var nået. Målet om at nedsætte behandlingshyppigheden var næsten nået. Mens målet om at beskytte vandløb og søer samt udvide de økologiske arealer ikke var nået /4/.

Herefter vedtages den tredje pesticidplan, 2004-2009. Målet var igen at nedsætte forbruget af pesticider, øge det økologiske areal, nedsætte behandlingshyppigheden yderligere samt beskytte vandløb og søer ved sprøjtefrie randzoner. Derudover skulle udviklingen af præcisionsjordbrug øges ved hjælp af bl.a. GPS. Denne plan fulgte lige som de to foregående, frivillighedsprincippet. I 2008 blev det klart, at det også kun var muligt delvist at opfylde denne plan. Behandlingshyppigheden var bl.a. steget. /4/.

I 2009 vedtages en plan for "Grøn vækst", som løber til 2020. På pesticidområdet er der bl.a. et mål om fordobling af arealet til økologisk jordbrug, øge arealet af dyrkningsfrie randzoner langs søer og vandløb, nedsætte forbruget i gartnerier og frugtavl, ændring af afgiftssystemet, indberetning af sprøjtejournaler og en øget forskningsindsats /4/.

I november 2012 fremlagde regeringen en ny sprøjtemiddelstrategi for 2013-2015, hvor høringssvarene i skrivende stund er under behandling /24/. Med den ny sprøjtemiddelstrategi, som skal erstatte dele "Grøn vækst" er der formuleret en række pejlemærker og initiativer, der tilsammen skal mindske konsekvenserne for mennesker og natur på grund af anvendelse af pesticider.

3.2.1 Oplag af pesticider

Oplag af 1. og 2. generations pesticider har ofte været større end 3. generations pesticiderne, da disse midler udbringes under større opblanding og i mindre koncentrationer. Ved større oplag har der været et decideret rum til opbevaringen. Siden 1961 har det været et krav, at pesticiderne blev opbevaret indendørs og aflåst /18/.

3.2.2 Udbringning og sprøjtning

Udbringning af herbiciderne sker typisk på to måder hhv. i granulatform, hvor aktivstofferne frigives ved naturlig fugtning og ved sprøjtning, hvor aktivstofferne blandes op i vand.

Udviklingen i sprøjteteknikker har haft en vis betydning for, hvilke midler, der har været anvendt. Da det i starten af 1970'erne bliver muligt at præcisionssprøjte især inden for frugtavl, skete der her en stigning i forbruget af bl.a. MCPP. De første sprøjteteknikker var endvidere afhængig af adgangen til vand, mens de lidt senere teknikker gjorde det muligt med transport over større afstande /18/.

Sprøjtning på marker er meget afhængig af bl.a. vind, hvor der kan være en stor risiko for spredning til læhegn, søer, vandløb mv. Denne påvirkning af de omkringliggende arealer kaldes også for afdrift. Myndighederne fastsætter den mindste afstand til søer og vandløb, men stiller ikke krav til sprøjteteknik eller vejrforhold. Indenfor de sidste 10 år er der udviklet nye former for dysser, der reducerer afdrift kraftigt. Regn kan også udgøre en risiko for afstrømning med pesticider til det omkringliggende miljø. Risikoen anses dog for at være lav medmindre der er tale om skrånende marker eller lignende forhold /4/.

I 1993 anbefales det, at rester af sprøjtemidler fortyndes 10 gange med vand og sprøjtes ud på marken, som inden var blevet sprøjtet. Alternativt kunne det afleveres på kommunens modtagerstation /18/.

I 2009 kommer der en bekendtgørelse til de erhvervsmæssige brugere af bekæmpelsesmidlerne, hvori der bliver stillet krav til sprøjtecertifikat eller –bevis (BEK nr. 557 af 09/06/2009). Den gælder også for den offentlige anvendelse af bekæmpelsesmidler (staten, regionerne og kommunerne).

3.2.3 Påfyldning og rengøring

Rengøring af sprøjterne foregår i nærheden af tilgængeligt vand. Ved større landbrug har det tidligere været almindeligt at have flere brønde placeret rundt omkring på markerne. Det antages, at siden 1960'erne har der været anvendt en central plads i nærheden af vand og oplag, hvor håndteringen har fundet sted /18/.

Landbrugsministeriet udsendte i 1966 en vejledning omkring rengøring af sprøjterne. Sprøjterne skulle gennemskylles med rigeligt vand. Skyllevandet måtte ikke ledes til kloak, dræn, gadekær eller vandløb og det anbefales ikke at anvende samme sted for udtømning af skyllevand /18/. Marksprøjten skal i dag gennemskylles af rent vand mindst 3 gange, før bundproppen må åbnes. Skyllevand skal udbringes i marken eller opsamles.

Påfyldning og vask af sprøjter til udbringning af bekæmpelsesmidler er omfattet Miljøbeskyttelsesloven. For virksomheder med en kap. 5 godkendelse i henhold til Miljøbeskyttelsesloven, kan der stilles vilkår om etablering og drift af en vaskeplads /18/.

I 2009 udgiver Miljøstyrelsen en vejledning til påfyldning og vask af sprøjter iht. BEK nr. 268 af 31/03/2009, Vaskepladsbekendtgørelsen. I vejledningen fremgår det blandt andet, at påfyldning og vask skal ske på en vaskeplads med opsamling af vaskevand eller på det areal, der bekæmpes med midlet. Derudover stilles der en række krav til sprøjteudstyr, tapsted og afstande til vandmiljø/19/. Der er i 2012 fremsat forslag om, at marksprøjter skal synes hvert 2. år.

3.2.4 Bortskaffelse af emballage og pesticidrester

Tidligere har det været almindeligt at nedgrave tom emballage og pesticidrester. Det er ofte sket i nærheden af bebyggelsen eller i forbindelse med opfyldning af mergelgrave. Bortskaffelse af pesticidrester er præget af de meget høje priser, der har været og stadig er på bekæmpelsesmidlerne. Derfor vurderes bortskaffelse kun at udgøre en mindre del af punktkilderne. Derudover er det ofte svært at identificere de steder, hvor deponeringen har fundet sted.

Vejledningen fra Landbrugsministeriet i 1966 omhandler også bortskaffelse af tom emballage og rester af pesticider. I denne vejledning står der, at brændbar emballage skal brændes og asken gra-

ves ned. Ikke brændbart emballage såsom glas o.lign. skal knuses og ligeledes graves ned. Pesticid-rester kan hældes i hullet eller sprøjtes ud på en brak mark.

I 1987 er det fortsat lovligt at afbrænde pesticidaffald og grave asken ned. Ikke brændbart emballage og ”meget giftigt” emballage skal nu afleveres til kommunen. Tom emballage skulle opbevares på tilsvarende måde som fyldt emballage i et aflåst rum. I 1993 er det ikke længere tilladt at afbrænde tom emballage. Al emballage, som ikke kan rengøres med vand skal nu også afleveres på kommunens modtagerstation. Alt rengjort emballage skal ligeledes afleveres på kommunal genbrugsplads /18/.

3.2.5 Sædskifte og sprøjtesæson

Længden af sprøjtesæsonen er i dag præget af, at ca. 75 % af alle afgrøderne sås om efteråret (Vinterhvede, vinterbyg, vinterraps, rug og triticales) , og at ukrudtsbekæmpelse foretages bedst i disse afgrøder om efteråret. Således starter sprøjtesæsonen allerede i august måned for vinterrapsens vedkommende og fortsætter gennem september og oktober for vinterhvedens vedkommende. Yderligere kan ukrudtsbekæmpelse i raps også foretages når jordtemperaturen er under 5 grader, hvilket typisk er i november.

Sprøjtesæsonen fortsætter normalt i marts og april med opfølgning på ukrudtsbekæmpelsen og udbringning af mikro næringsstoffer. I maj starter svampebeskyttelsen og fortsætter til udgangen af juni. Herefter koncentrerer sprøjtningen sig om nedvisning af afgrøderne med anvendelse af Round Up i juli.

Således er det faktisk kun i december, januar og februar, hvor der ikke er aktivitet med sprøjten, mens sprøjtning i november og marts er mulig, men naturligvis afhængig af vejret.

Skiftet fra dyrkning af næsten udelukkende vårafgrøder til flere vinterafgrøder er sket gradvist gennem 1980'eren og 1990'erne, men bliver i dag begrænset af kravet om efterafgrøder, som forudsætter dyrkning af vårafgrøder. Tilbage i 1950'erne og 1960'erne blev der kun sået vårafgrøder og ellers tilsåning med græs den resterende del af året.

I forhold til afgrøder fordelt på driftstyper skiller kvægbrugene sig ud, idet de primært dyrker majs og græs, der begge sprøjtes om foråret, mens svinebrug og planteavl generelt har sammenfaldende sædskifte. Et klassisk sædskifte er en 5 års rotation normalt startende med vinterraps efterfulgt af 2-4 års hvede, hvor 3. eller 4. år kan erstattes af byg eller triticales.

3.2.6 Ulovlig import af herbicider

Der er i januar 2012 blevet fremsat et forslag til ændring af loven om afgift af bekæmpelsesmidler /23/. Miljøstyrelsen, NaturErhvervstyrelsen og SKAT fører i dag kontrol med ulovlig import og ulovlig anvendelse af pesticider. Der sker bl.a. kontrol på landbrugsbedrifterne, hos forhandlerne og ved grænsen til bl.a. Tyskland.

I forslaget lægges der op til en ny afgiftsmodel, hvor prisen for nogle pesticider vil stige ganske markant. Risikoen for ulovlig import og anvendelse af disse midler vil dermed sandsynligvis øges fra f.eks. Tyskland, hvor priserne er lavere og mere belastende midler er godkendt.

For at imødegå en stigning i den ulovlige import styrkes kontrolindsatsen i NaturErhvervstyrelsen, Miljøstyrelsen og SKAT. Dette gøres ved et øget samarbejde mellem de involverede myndigheder. Samarbejdet skal blandt andet sikre, at det ikke skal kunne betale sig at importere, besidde og anvende ulovlige produkter og at den beregnede gevinst, som den ulovlige import måtte have medført, også afspejler et kvalificeret skøn over, hvad der måtte være sparet i afgift, uanset hvad produktet i øvrigt måtte være solgt for.

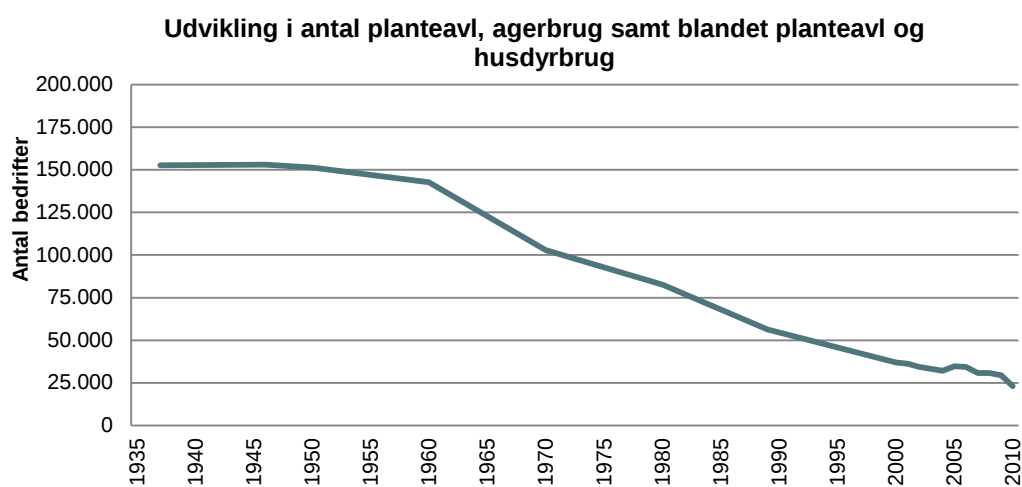
3.3 Udvikling i landbruget

Fra 1950 og de følgende 20 år sker der en hastig forandring i landbruget, og mekanisk harvning og lugning blev gradvist erstattet af kemiske midler. Gennemsnitstørrelsen på en landbrugsbedrift i Danmark i 2006 var 57 ha, hvilket er langt højere end gennemsnittet i EU på 11,5 ha /4/.

Der er indsamlet data fra årbøger i perioden 1950-2010 fra Danmarks Statistik /20/. I den forbindelse er der brugt følgende definition på en bedrift:

En bedrift består af et areal med tilhørende bygninger, maskiner og husdyr - kan således bestå af én eller flere selvstændig vurderede ejendomme

Der er indsamlet data vedrørende bedrifter med følgende driftsformer; planteavl, agerbrug samt blandet planteavl og husdyrbrug. Årsagen er, at det vurderes, at det primært er ved disse driftsformer at aktivstofferne beskrevet i afsnittene ovenfor, har været eller fortsat anvendes.



Figur 14 Udviklingen i antal bedrifter siden 1937 /20/

Figur 14 viser, at der sker et markant fald i antal bedrifter i perioden fra 1960'erne til slutningen af 1990'erne. I den periode sker der en reduktion på 60 % i antallet af bedrifter, som primært omhandler planteavl og agerbrug. Siden 2000 har antallet af bedrifter ligget mere stabilt mellem 30-37.000 bedrifter. I 2010 er antallet dog reduceret til 23.103 bedrifter /20/.

4. Opsamling og konklusion

Salget af pesticider i Danmark har varieret meget gennem årene i forhold til forskellig anvendelse. Til ukrudtsbekæmpelse er anvendt den type pesticider, der tilhører gruppen herbicider. I dette projekt, er der foretaget en gennemgang af salget af aktivstofferne; 2,4-D, atrazin, bentazon, dichlobenil, dichlorprop, glyphosat, hexazinon, isoproturon, MCPA, MCPP og simazin.

Der er foretaget en gennemgang af anvendelsesperioden, anvendelsesområderne, udbringningsmetode, indhold i og navn på handelsprodukterne, nedbrydningsprodukter mv. for de enkelte aktivstoffer. Derudover er der indsamlet data vedrørende det samlede salg af pesticider samt salget til den landbrugsmæssige anvendelse, i private haver samt til bekæmpelse på offentlige arealer. I Tabel 12 er der foretaget en opsamling på anvendelsesperioden og -områder samt det maksimale årlige registrerede salg.

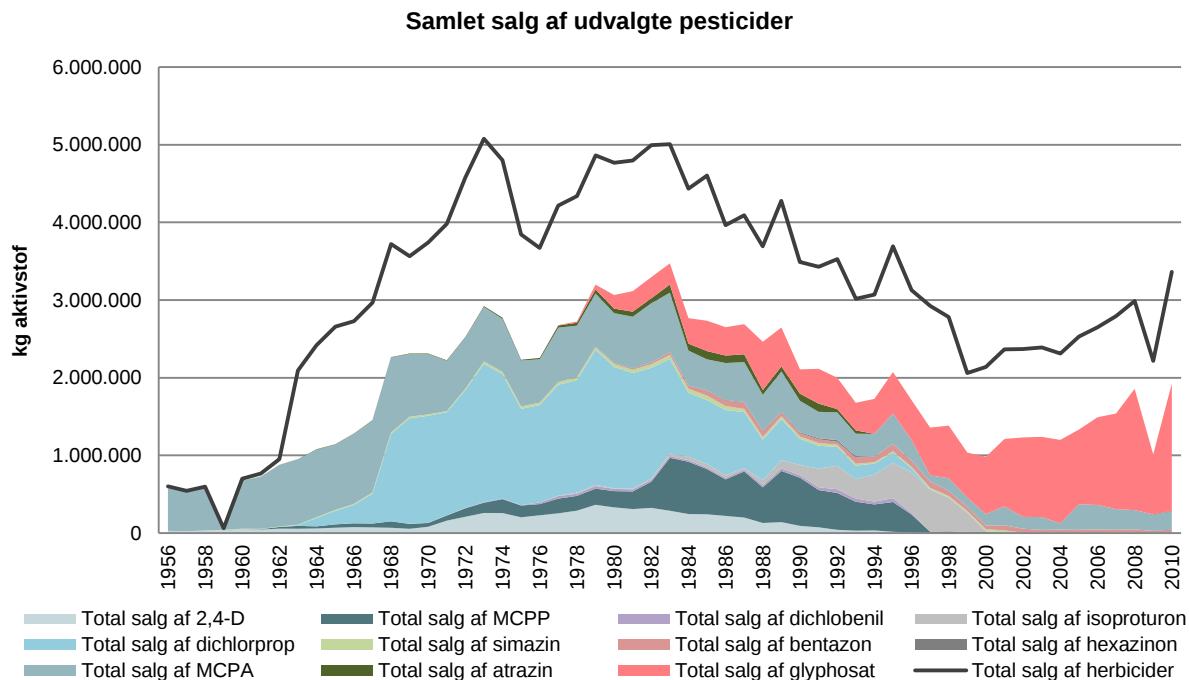
Tabel 12 Oversigt over de 11 gennemgåede pesticider

Aktivstof	Periode	Anvendelse	Maks. årligt salg
2,4-D	1956-	Korn, frøgræs, udyrkede arealer, hække, frøbede mv.	364 tons
Atrazin	1958-1994	Majs, i områder med løv- og nåletræ, græsplæner, bede og udyrkede arealer	106 tons
Bentazon	1974 -	Korn, kløver-, majs- og ærtemarker	93 tons
Dichlobenil	1969-1996	Gårdspladser (ikke godkendt hertil), bede, gang- og stiarealer, veje, parkeringsarealer, sportsanlæg, skoler, og rekreative områder mv.	50 tons
Dichlorprop	1963-	Korn, græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m.	1.783 tons
Glyphosat	1975-	Korn, gårdspladser, udyrkede arealer, veje mm samt til bekæmpelse af bjørneklo.	1.638 tons
Hexazinon	1978-1994	Udyrkede arealer, gårdspladser, veje mm.	22 tons

Aktivstof	Periode	Anvendelse	Maks. årligt salg
Isoproturon	1976-2000	Korn	541 tons
MCPA	1956-	Korn, ærter og frøgræs, græsarealer, sportspladser, golfbaner m.m. og udyrkede arealer.	965 tons
MCPP	1950-	Korn, brakarealer før anlæg og tilplantning, græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv.	682 tons
Simazin	1957-2004	Majs, stikasparges, udyrkede arealer, gårdspladser, veje, jernbanestrækninger mv.	57 tons

4.1 Samlet salg af herbicider

For hvert pesticid er der indsamlet data over det totale salg af aktivstof (se bilag 1). I Figur 15 er salget af de 11 gennemgåede pesticider samlet. Figuren viser omfanget af salget af pesticider i forhold til hinanden og fordelingen fra 1956 og til 2010. For detaljer vedrørende salget for de enkelte pesticider henvises til figurerne fra Figur 3 til Figur 13.



Figur 15 Samlede salg af de 11 gennemgåede pesticider

Det samlede salg af de 11 pesticider, der er gennemgået i dette projekt har været størst i 1970'erne og 1980'erne.

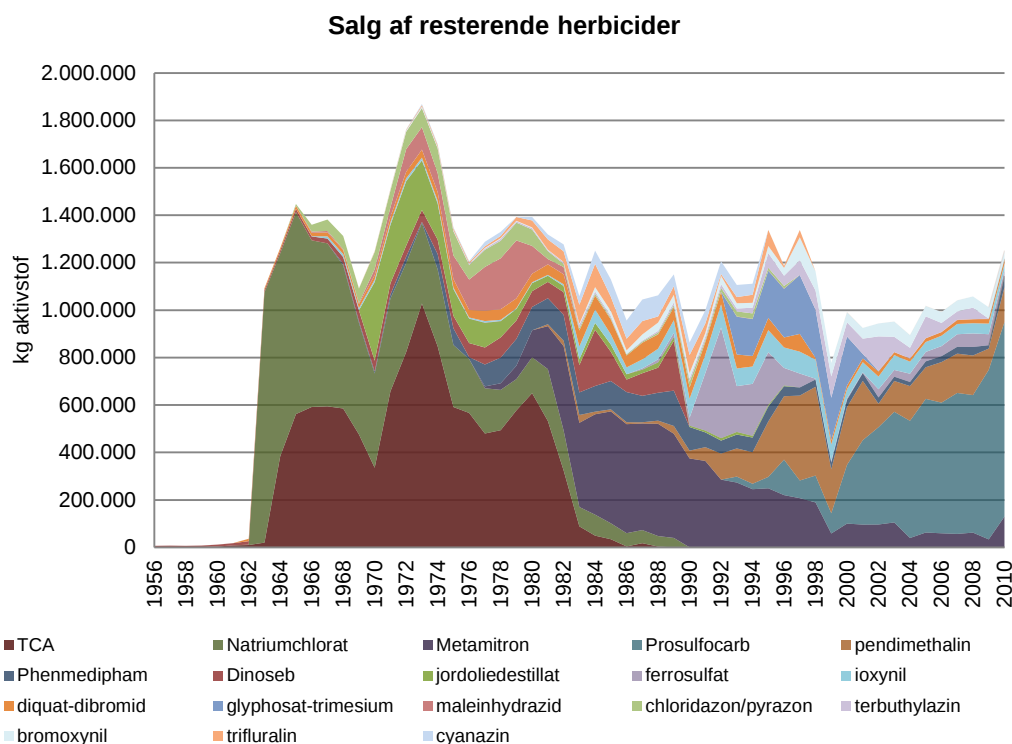
Salget af MCPA var dominerende fra 1950'erne, hvor salget første gang blev registreret og frem til starten af 1960'erne. Udover MCPA, udgør 2,4-D en mindre del af salget sammen med simazin, atrazin og MCPP.

Fra 1968 til starten af 1980'erne domineres markedet af dichlorprop. I denne periode er alle de 11 gennemgåede pesticider på markedet. Men dichlorprop udgør over halvdelen af salget i 1979, hvor der har været anvendt ca. 1.740 tons af aktivstoffet dichlorprop.

Fra slutningen af 1980'erne og i 1990'erne fordeler salget af de 11 pesticider mere ligeligt. Fra ca. 2000 er en del af de gennemgåede pesticider udgået og glyphosat udgør her en stor del af salget. I 2008 udgør glyphosat ca. 84 % af det samlede salg for de gennemgåede pesticider med et salg på 1.562 tons aktivstof.

Figur 15 viser endvidere, at det samlede salg af bentazon, dichlobenil, hexazinon og simazin kun har udgjort en mindre del i forhold til andre pesticider på markedet.

I Figur 15 er der en forskel mellem summen af de udvalgte herbicider og det totale salg. Salget af disse herbicider er vist i Figur 16.



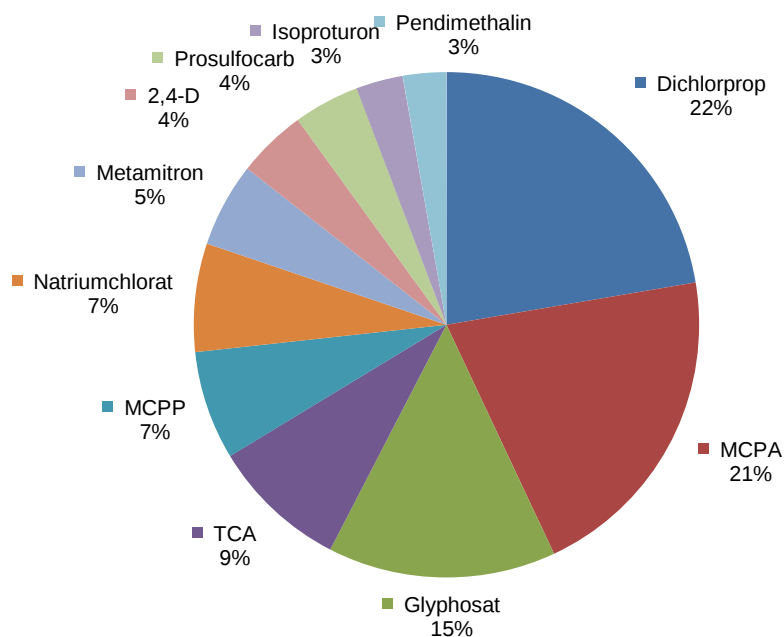
Figur 16 Salg af resterende herbicider, som ikke har været en del af gennemgangen i afsnit 2

I Figur 17 er vist de herbicider, som har udgjort mere end 1 % af det samlede herbicidsalg i Danmark. I figuren er angivet andelen af det samlede salg for de enkelte herbicider.

Som det fremgår af Figur 17, så har TCA, natriumchlorat, metamitron, prosulfocarb og pendimethalin også udgjort en væsentlig del af herbicidsalget i Danmark. TCA hedder også trichloredikesyre og er et ukrudtsmiddel, der blev forbudt i 1988. Det er dog et stof, som stadig observeres i grundvand og overfladevand.

Natriumchlorat har også været solgt i store mængder, men har ikke været på markedet siden 1989. Som herbicid vurderes natriumchlorat ikke at udgøre en trussel overfor grundvand og overfladevand, da det nedbrydes til salte.

Herbicer, som total set udgør mere end 1 % af det samlede salg



Figur 17 Fordelingen af salget af herbicer, som udgør mere end 1 % af det samlede salg af herbicer

Metamitron kom på markedet i 1977 og anvendes fortsat til bekæmpelse af ukrudt i forbindelse med bederoer/rødbeder. I 2009 lå salget af metamitron på 33 tons, mens det i 2010 steg til ca. 130 tons. Metamitron er observeret i grundvandet og er en del af grundvandsovervågningen.

Prosulfocarb anvendes også fortsat i dag, men er forholdsvis nyt på det danske marked, da det først er solgt siden 1993. Det anvendes til ukrudtsbekæmpelse i vintersæd, kartofler og frøgræs. Prosulfocarb er en del af vandværkernes boringskontrol, men er endnu ikke observeret i nogen indvindingsboringer.

I 1981 kom pendimethalin på markedet og sælges fortsat. Det anvendes til ukrudtsbekæmpelse i forbindelse med flere forskellige former for afgrøder. Pendimethalin er observeret i grundvandet og er en del af grundvandsovervågningen.

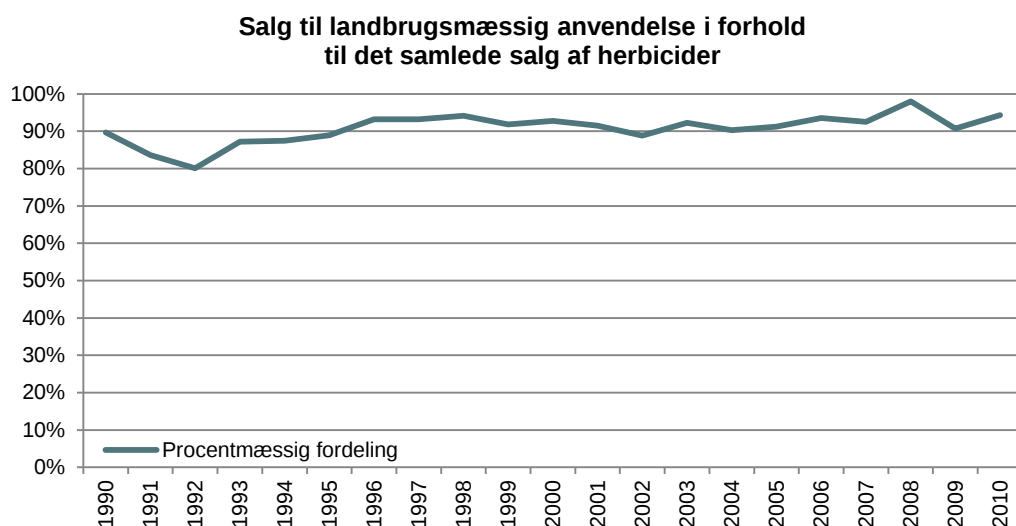
4.2 Håndtering og anvendelse

I forhold til håndtering af pesticider, har der igennem mange år ikke været love eller bekendtgørelser til regulering inden for dette område. De første vejledninger kom i 1960'erne, hvor der kom en vejledning omkring rengøring af sprøjterne og én vedrørende bortskaffelse af tom emballage og pesticidrester. Herefter måtte skyllevand ikke ledes til kloak, dræn el.lign. og ikke hældes ud på samme sted.

Tom emballage og pesticidrester skulle afbrændes og graves ned fra 1966. I 1987 var det kun lovligt at brænde tom emballage af, men pesticidrester og ikke brændbart emballage skulle afleveres til kommunen. I 1993 er det ikke længere tilladt at afbrænde tom emballage og alt skal nu afleveres på de kommunale genbrugsstationer. I 1993 anbefales det endvidere, at rester af pesticider fortyndes og sprøjtes ud hvor der tidligere var blevet sprøjtet.

Først i 2009 indføres der flere bekendtgørelser og nye vejledninger til håndteringen inden for pesticidområdet.

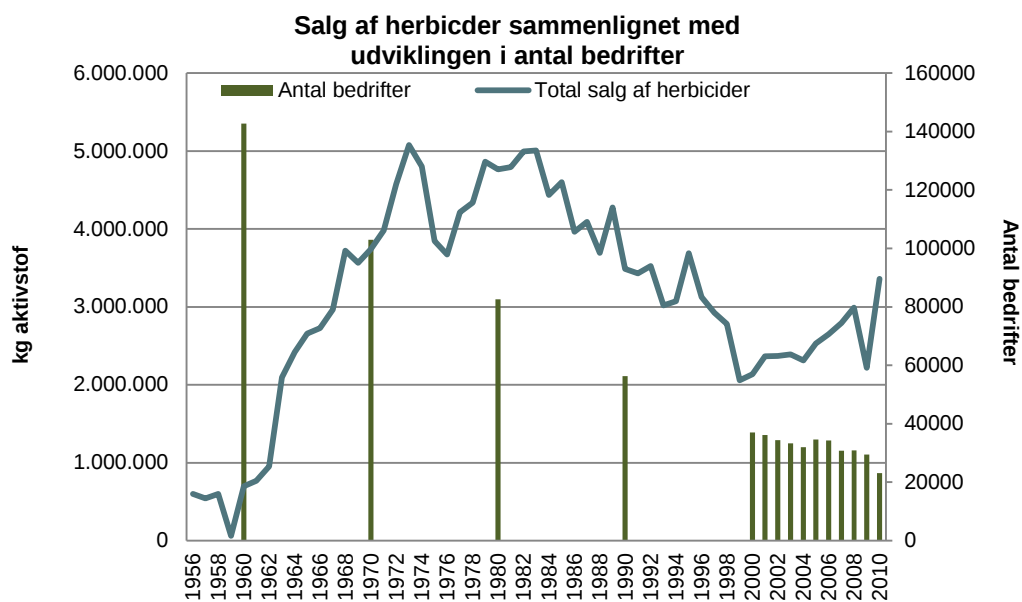
Den landbrugsmæssige anvendelse af herbicider udgør størstedelen af det samlede salg. Der er siden 1990 registreret salg af herbicider til landbrugsmæssig anvendelse. Figur 18 viser andelen af herbicider, der har været anvendt til landbrugsmæssig anvendelse i forhold til det totale salg af herbicider i perioden 1990 til 2010.



Figur 18 Salg af herbicider til landbrugsmæssig anvendelse i forhold til det samlede salg af herbicider

Som det fremgår af Figur 18 har andelen af den landbrugsmæssige anvendelse af herbicider ligget på mellem 80-98 % af det samlede salg af herbicider. Udviklingen af salget til landbrugsmæssig anvendelse fremgår af Figur 2 og det samlede herbicidsalg fremgår af Figur 1.

Hvis det antages, at andelen til den landbrugsmæssige anvendelse har været på samme niveau også før 1990, hvor salget er blevet registreret, kan der optegnes en tendens for salget til den landbrugsmæssige anvendelse og sammenholdes med udviklingen i antallet af bedrifter til planteavl, agerbrug samt blandet planteavl og husdyrbrug (se Figur 19). Der er ikke umiddelbart nogen sammenhæng mellem udviklingen i det samlede salg af herbicider og udviklingen i bedrifter med planteavl, agerbrug eller blandet plantebrug og dyrehold.

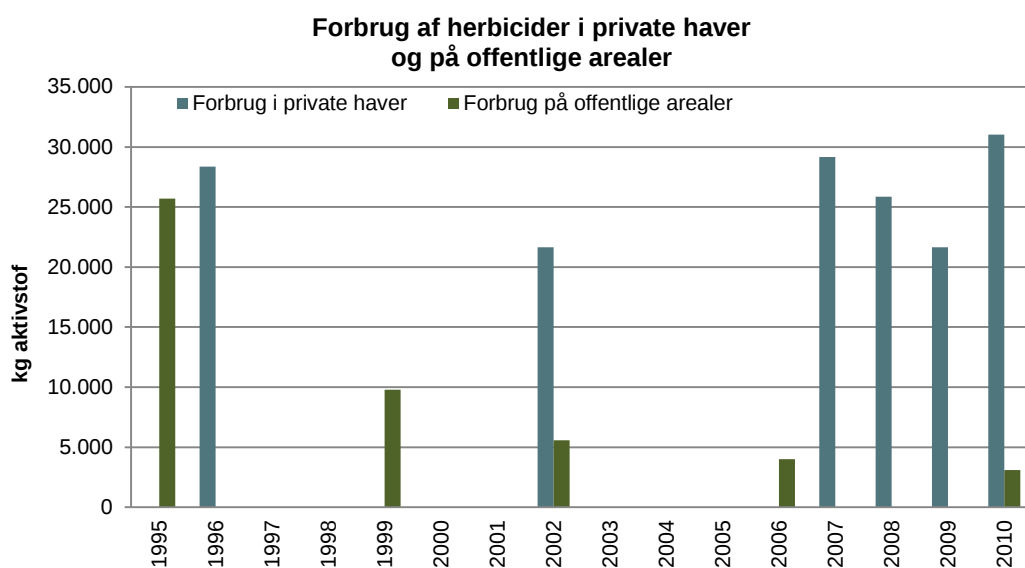


Figur 19 Udviklingen i salget af herbicider sammenlignet med udviklingen i antal bedrifter til planteavl, agerbrug samt blandt planteavl og dyrehold

Frem til starten af 1980'erne falder antallet af bedrifter, mens der i samme periode sker en stigning i det samlede salg af herbicider. Salget af herbicider fordeler sig således på et færre antal bedrifter, hvorved håndteringen bliver mere koncentreret på få større bedrifter. Det vil sige, at der håndteres større mængder aktivstof på de enkelte bedrifter, hvorved spild og uheld kan have langt mere alvorlig karakter. Dunkene med herbicider er dog ikke større ved de store bedrifter. Den generelle antagelse er, at store bedrifter agerer mere professionelt mht. håndtering, og har bedre præventive foranstaltninger, bl.a. fordi de oftere er underkastet miljøtilsyn.

Udover landbruget anvendes der også pesticider til ukrudtsbekæmpelse til privat anvendelse og til bekæmpelse på offentlige arealer.

I Figur 20 er tilgængelige data vedrørende det private salg og forbruget til bekæmpelse på offentlige arealer sammenstillet.



Figur 20 Sammenligning af salg af herbicider til private haver og forbrug på offentlige arealer /5/

Figuren viser, at salget i private haver har været nogenlunde stabilt i de sidste 15 år og har ligget på ca. 20-30 tons aktivstof om året. Til sammenligning er forbruget til bekæmpelse på offentlige arealer faldet markant fra midt i 1990'erne og i 2010 er det samlede forbrug til bekæmpelse på offentlige arealer nede på ca. 3 tons aktivstof om året (total for kommuner, stat og regioner).

Referencer

- /1/ Arne Helweg, Kemiske Stoffer i landjordsmiljøer, Teknisk Forlag, 1988
- /2/ Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening, HOH Vand og Miljø A/S, GEO, Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Miljø og Ressourcer, Københavns Universitet, Geologisk Institut, Danmarks Jordbrugsforskning, Miljøprojekt, 732, 2002
- /3/ Pesticidtruslen mod grundvandet fra pesticidpunktkilder på oplandsskala, Henrik Bay, Peter Møller Christensen, Jóhann Dali, Carsten Fog, Martine Reinhold Kildeby, Annette Pia Mortensen, Bjarne Persson, Kirsten Rügge, Mads Terkelsen & Jacqueline Anne Falkenberg NIRAS A/S, Niels Henrik Spliid & Anette Ravn Jensen, Danmarks Jordbrugsforskning, Miljøprojekt Nr. 1152, 2007
- /4/ Pesticider – påvirkninger i naturen, Trine Hedemand og Morten Strandberg, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, 2009
- /5/ Salgsdata stammer fra en database, oprettet af Miljøstyrelsens Pesticidkontor i 1994, som indeholder salg fra perioden 1956 - 1993. Denne database er efter 1994 opdateret af GEUS, ved at anvende opgørelser af salg for aktivstoffer fra de årlige bekæmpelsesstatistikker, der udsendes af Miljøstyrelsen.
- /6/ Pesticidanvendelse i landbruget. Godkendte pesticider og disses metabolitters forekomst i grundvand i Danmark, Danmarks og Grønlands geologiske undersøgelse, Rapport 2004/108, Walter Brusch
- /7/ GRUNDVANDSOVERVÅGNING 2011 - Grundvand. Status og udvikling 1989-2010, Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brusch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. 2011. Teknisk rapport, GEUS 2011.
- /8/ Bekæmpelsesmidler - anvendelse og spredning i miljøet, Betty Bügel Mogensen, Niels Henrik Spliid, Arne Helweg, Temarapport fra DMU nr. 26, 1999
- /9/ Den store danske – Gyldendals åbne encyklopædi - <http://www.denstoredanske.dk/>
- /10/ Basisviden om EU-regulerede stoffer i vandmiljøet, Regulering, anvendelser, forureningskilder og forekomst, Jesper Kjølholt, Susanne Skaarup og Klaus Winther Ringgaard, COWI A/S, Miljøprojekt Nr. 1181 2007
- /11/ Forbruget af pesticider til plantebeskyttelse i private haver i 2007, 2008, 2009 og 2010, Notat udarbejdet for Miljøstyrelsen af COWI
- /12/ Undersøgelse af pesticidforbruget på offentlige arealer i 2006, Palle Kristoffersen og Anne Merete Rask, Skov & Landskab, Københavns Universitet, Miljøprojekt Nr. 1171, 2007 (findes også fra 2002, 2000/1999 og 1995)
- /13/ Landbrugets anvendelse af pesticider – udvikling i forbrug og behandlingshyppigheder 1974-1985, J. Kjølholt, Miljøstyrelsens Center for Jordøkologi, 1986
- /14/ Pesticidanvendelse i forskellige brancher, Branchebeskrivelse udført for Amternes Videncenter for Jordforurening.
- /15/ Risikovurdering af pesticidpunktkilder, Henrik Bay og Kirsten Rügge, NIRAS A/S, Miljøprojekt Nr. 1158 2007
- /16/ Forskning i pesticider og grundvand, af Dan Rosbjerg og Johnny Fredericia, Det Strategiske Miljøforskningsprogram, april 2000

- /17/ Pesticider i grundvand, litteraturstudium vedr. mulige afværgeteknikker, Kirsten Rügge, Cowi, Katerina Tsitonaki, Orbicon, Nina Tuxen, Orbicon, Miljøprojekt Nr. 1387 2011
- /18/ Branchebeskrivelse for aktiviteter med pesticidhåndtering og –anvendelse, Maskinstationer, planteskoler, frugtplantager og gartnerier, Teknik & Administration, nr. 5, 1998
- /19/ Vejledning til bekendtgørelse om påfyldning og vask af sprøjter til udbringning af bekæmpelsesmidler, Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 1 2009
- /20/ Landbrugsstatistik 1950-2010, herunder gartneri og skovbrug, Danmarks Statistik, 1952-2011
- /21/ Pesticidbelastningen fra jordbruget 2007-2010. Orientering nr. 1 fra Miljøstyrelsen, 2012.
- /22/ Can degradation products be used as documentation for natural attenuation of phenoxy acids in groundwater? Reitzel LA, Tuxen N, Ledin A, Bjerg PL. 2004 Jan 15;38(2):457-67
(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=%22Reitzel%20LA%22%5BAuthor%5D>)
- /23/ Forslag til Lov om ændring af lov om afgift af bekæmpelsesmidler, Skatteministeriet udkast – 26. januar 2012
- /24/ Beskyt vand, natur og sundhed, Sprøjtemiddelstrategi 2013-2015, november 2012, Miljøministeriet

Bilag 1: Salg af 11 herbicider samt samlet salg af herbicider i perioden 1956-2010 i kg aktivstof

Årstal	2,4-D	Atrazin	Bentazon	Dichlorbe- nil	Dichlorprop	Glyphosat	Hexazinon	Isoproturon	MCPA	MCPP	Simazin	Herbicide, alt
1956	28.425								548.263			599.146
1957	22.747								506.180		328	541.468
1958	27.921								549.405		4.889	598.606
1959	34.886								0	410	6.387	59.590
1960	44.328	500							619.707	1.971	9.354	698.576
1961	45.678	874							671.649	4.852	4.429	765.987
1962	56.861	647							794.847	21.322	5.478	952.307
1963	55.914	1.162			9.865				843.308	36.367	6.450	2.092.881
1964	58.983	5.870			109.334				868.812	26.720	9.399	2.417.970
1965	68.515	3.889			174.045				841.296	43.268	12.434	2.657.519
1966	76.174	4.093			235.861				901.724	48.939	13.938	2.727.761
1967	72.739	5.049			383.948				924.092	49.463	17.496	2.964.395
1968	67.958	5.071			1.125.731				964.882	82.687	18.741	3.721.486
1969	54.609	5.847		2.640	1.357.938				807.834	62.434	20.553	3.565.679
1970	81.049	6.729		2.034	1.378.216				776.531	48.699	17.921	3.741.416
1971	159.989	6.561		3.209	1.326.878				648.034	65.647	14.186	3.980.356
1972	209.543	7.374		4.665	1.518.660				658.049	108.846	16.566	4.577.607
1973	258.613	9.957		6.666	1.782.625				702.106	132.322	30.081	5.075.792
1974	256.935	15.382	72	6.483	1.601.518				681.776	179.607	30.027	4.801.317
1975	202.816	9.160	558	4.322	1.241.129	484			591.786	151.349	30.078	3.843.891
1976	228.465	17.081	2.055	20.401	1.251.565	593		2.288	557.493	144.420	30.438	3.672.793
1977	254.271	27.858	3.584	33.040	1.426.685	5.018		6.668	699.892	188.698	31.696	4.214.167
1978	287.876	36.893	3.231	28.336	1.448.036	17.362	450	12.805	663.538	190.654	34.842	4.338.448
1979	363.754	52.114	6.250	34.162	1.740.638	62.067	1.400	14.115	686.852	207.660	29.071	4.863.412
1980	330.812	57.979	9.874	29.418	1.562.292	175.050	3.668	6.982	641.031	208.813	38.485	4.766.134
1981	308.643	64.601	13.364	27.569	1.489.332	263.969	6.835	8.872	663.507	226.618	40.532	4.794.429
1982	324.136	63.125	19.700	24.845	1.424.474	272.783	4.549	17.403	760.432	335.994	46.809	4.993.228
1983	286.917	105.189	32.916	22.824	1.218.596	272.516	5.476	32.262	763.183	681.610	50.467	5.005.284
1984	244.943	89.470	37.502	20.654	824.556	328.066	5.436	42.590	448.399	672.783	51.853	4.434.585

Arstal	2,4-D	Atrazin	Bentazon	Dichlorbe- nil	Dichlorprop	Glyphosat	Hexazinon	Isoproturon	MCPA	MCPP	Simazin	Herbicide, ialt
1985	241.287	105.823	61.948	19.809	822.754	391.688	5.810	47.302	399.126	581.293	56.771	4.602.354
1986	220.509	96.112	69.525	21.027	838.495	365.196	8.110	33.209	476.456	469.881	51.648	3.962.316
1987	199.558	100.202	83.222	23.763	721.791	387.973	7.542	18.905	512.803	593.618	39.705	4.091.822
1988	129.598	60.716	70.779	27.305	523.423	621.780	9.439	64.840	463.121	458.914	32.518	3.691.634
1989	140.318	64.407	50.392	33.807	527.244	500.794	8.495	106.670	518.848	659.190	36.000	4.275.726
1990	92.398	91.294	41.905	32.973	337.125	313.747	13.197	130.275	404.339	619.772	30.234	3.487.917
1991	73.909	106.002	47.432	35.548	293.618	447.524	14.427	240.977	339.823	479.783	35.023	3.429.353
1992	41.648	42.232	36.559	48.271	243.870	404.267	22.182	300.876	357.295	474.594	28.440	3.524.964
1993	30.702	42.594	82.329	42.148	173.938	355.430	17.699	249.235	287.489	372.108	23.330	3.017.677
1994	33.654	665	69.352	36.138	142.400	450.146	1.427	346.767	293.547	334.596	18.412	3.070.408
1995	16.370	0	93.326	50.281	131.272	533.148		453.168	391.704	383.014	19.865	3.690.029
1996	6.405		80.577	19.324	52.870	513.778		523.547	265.347	232.477	17.400	3.126.616
1997	677		79.317		4.560	615.414		541.365	79.512	16.208	20.270	2.923.363
1998	0		68.918		4.649	678.091		433.725	159.444	20.682	17.821	2.781.305
1999	0		54.081		2.591	581.876		247.525	116.776	14.161	18.810	2.059.204
2000	0		47.773		2.829	737.593		10.275	146.514	13.261	23.620	2.136.212
2001	0		65.304		932	867.812			243.941	3.202	30.000	2.364.232
2002	0		52.634		1.344	1.022.720			152.275	1.900		2.369.297
2003	0		38.411		971	1.033.063			163.729	2.089		2.389.851
2004	0		32.442		1.470	1.073.104			82.423	9.445		2.311.464
2005	0		37.538		1.126	96.2940			327.148	3.169		2.530.714
2006	0		44.873		1.090	1.128.327			315.159	683		2.650.565
2007	0		37.610		1.348	1.231.120			266.048	2.938		2.792.189
2008	3.756		40.962		1.294	1.561.745			246.687	2.513		2.988.273
2009	954		22.664		777	771.874			213.398	2.772		2.218.430
2010	1.158		39.309		1.494	1.637.917			242.674	815		3.361.790

**Bilag 2: Udvalgte pesticidgrupper, metabolitter og fysi-
ske/kemiske egenskaber for de gennemgåede herbi-
cider**

Gruppe	stof
Triazin	Atrazin
Triazin	DEIA
Triazin	Desethylatrazin
Triazin	Desisopropylatrazin
Triazin	Hexazinon
Triazin	Hydroxyatrazin
Triazin	Metamitron
Triazin	Metribuz-desam-diket
Triazin	Metribuzin
Triazin	Metribuzin-diketo
Triazin	Simazin
Triazin	Hydroxysimazin
Triazin	Terbut.azin,desethyl
Triazin	Terbutylazin
Phenoxysyre	2,4-D
Phenoxysyre	2,4-dichlorphenol
Phenoxysyre	2,6-dichlorphenol
Phenoxysyre	4-clor,2-methylpheno
Phenoxysyre	4-CPP
Phenoxysyre	Dichlorprop
Phenoxysyre	MCPA
Phenoxysyre	MCPP (merchlorprop)
Organophosfat	AMPA
Organophosfat	Glyphosat
Nitrophenol	4-Nitrophenol
Nitrophenol	Dinoseb
Nitrophenol	DNOC
Nitril	2,6-dichlorbenzamid (BAM)
Nitril	Dichlobenil
Benzothiazolon	Bentazon
Urea	Diuron
Urea	Isoproturon

Haloaceticsyre

Trichloreddikesyre (TCA)

Herbicid/gruppe	Metabolit
Bentazon	2-amino-N-(1-methylethyl)-benzamide
Dichlobenil	BAM 2,6-dichlorbenzoesyre
Glyphosat	AMPA
Isoproturon	4-isopropylanilin
Phenoxysyrer	4-CPP* 2-CPP* 4-nitrophenol* 2,6-dcpp* 2,4-dichlorophenol* 4-chloro-2-methylphenol*
Triaziner	Deethyldeisopropyl-atrazin (DEIA)* Hydroxysimazin* Eethylatrazin* Deisopropylatrazin* Hydroxyatrazin* Deethylhydroxyatrazin* Deisopropylhydroxyatrazin* Didealkyl-hydroxy-atrazin*

*kan stamme fra flere moderstoffer i listen, men også fra moderstoffer som ikke er med blandt de 11 gennemgåede herbicider f.eks. terbuthylazin

OBS: Visse metabolitter kan være urenheder eller kan have haft en anvendelse i sig selv eller nedbrydningprodukt fra andre stoffer som ikke er pesticider. Yderligere oplysninger kan findes i Lotte Reitzel et al, Can Degradation Products Be Used as Documentation for Natural Attenuation of Phenoxy Acids in Groundwater?, Environment & Resources DTU, Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 457-467.

Gruppe	Herbicid	Opløselighed	Damptryk	Henrys konstant	Massefylde	pKa	Kd	Kow	Koc	Halveringstid
		mg/l	Pa	Pa.m3.mol ⁻¹	g/ml	dim.løs	ml/g	dim.løs	ml/g	dage
Phenoxysyrer	2,4-D	311 - 44.558	0,00001 - 52,3	0,000013	1,24 - 1,42	2,64 - 3,31	0,0045 - 24	0,01 - 676	0,145 - 876	2 - 1.907
Triazin	Atrazin	28 - 34,7	0,0000384 - 0,00004	0,00015	1,23	1,7	0,2 - 18	316 - 407	7,59 - 1.164	1,73 - 20.326
	Bentazon	490 -	0,00017 -	0,000072	1,41	3,28 -	0,0047 -	0,28 - 630	13 - 176	4 - 10.000

Gruppe	Herbicide	Opløselighed	Damptryk	Henrys konstant	Massefylde	pKa	Kd	Kow	Koc	Halveringstid
		570	0,00046	- 0,00022		3,30	96,84			
	Dichlobenil	18 - 21	0,088 - 0,144	0,64 - 1,14	1,55		0,0262 - 9,6	501 - 550	49 - 871	15 - 10.000
Phenoxysyrer	Dichlorprop	350	0,00001 - 0,00186	0,00123	1,42	3	0,0046 - 148,1	59	12 - 170	4 - 1.286
	Glyphosat	10.100 - 12.000	0,00001 - 0,0000131	0,000000 - 0,00007 - 0,000000 - 21	0,5 - 1,71		5,3 - 24.000	0,000063 - 0,00158	300 - 60.000	1 - 210
	Hexazinon	33.000 - 298.000	0,00003 - 0,0085	0,000000 - 228	1,25	2,2	0,0035 - 1,8	15,8	25 - 640	3,5 - 2.500
	Isoproturon	65 - 70,2	0,0000028 - 0,0000081	0,000014 - 6	1,16 - 1,2		0,07 - 27,1	302 - 316	36 - 241	5,9 - 10.000
Phenoxysyrer	MCPA	26,2 - 825	0,000023 - 0,004	0,000048 - 5 - 0,000055	1,18 - 1,56	3,07 - 3,73	0,01 - 167,79	0,09 - 1.778	10 - 182	7 - 10.000
Phenoxysyrer	MCCP	734 - 250.000	0,00031 - 0,0016	0,000218	1,37	3,11 - 3,78	0,0025 - 4,5	0,23 - 1.584	5,3 - 167	3 - 10.000
Triazin	Simazin	5 - 6,2	0,0000007 - 0,00000294	0,000056 - 0,000344	1,33	1,62 - 1,70	0,01 - 4.869	125,9 - 151,4	20 - 3.559	27 - 2.500

**Bilag 3: Salg af 11 herbicider samt samlet salg af herbicider
til landbrugsmæssig anvendelse i kg aktivstof**

Årstal	2,4-D	Atrazin	Bentazon	Dichlorbe- nil	Dichlorprop	Glyphosat	Hexazinon	Isoproturon	MCPA	MCPP	Simazin	Herbicide- r, ialt
1990												3.128.000
1991												2.867.000
1992												2.824.000
1993	29.951	42.594	82.329		171.073	300.017		249.235	281.516	369.034		2.632.000
1994	33.036	665	69.352		139.955	392.549		346.767	285.793	332.545		2.685.000
1995	15.717		93.326		129.338	472.763		453.168	387.396	380.565		3.281.000
1996	5.673		80.577		49.473	447.788		523.547	257.547	229.469		2.915.000
1997			79.317		3261	554.373		541.365	72.903	11.703		2.726.000
1998			68.918		2.908	618.496		433.725	153.215	19.237		2.619.000
1999			54.081		1.451	513.398		247.525	112.380	12.217		1.892.000
2000			47.773		1.693	671.731		10.275	142.113	11.594		1.982.000
2001			54.104			799.600			238.208			2.164.000
2002			52.634			929.196			145.465			2.105.000
2003			38.410			942.056			158.153			2.205.000
2004			32.442			978.442			70.976		32.500	2.087.000
2005			37.538			868.541			319.782			2.308.000
2006			44.873			1.037.788			309.344			2.479.000
2007			37.611			1.137.394			256.194			2.583.000
2008	3.756		40.962			1.465.741			120.235			2.928.000
2009	891		22.664			675.984			206.694			2.012.000
2010	447		39.309			1.534.332			234.554			3.172.000

Bilag 4: Oversigt over analyseprogrammer

Analyseprogram for pesticider i grundvandsovervågningen i perioden 1989 – 2010 (LOOP og GRUMO). Siden 2007 er der ikke analyseret for pesticider i forbindelse med vandprøver fra LOOP.

Stof	fra	til	bemærkning
1-2-dichlorpropan	1989	1992	
1-3-dichlorpropylen	1989	1992	
Alachlor	1989	1992	
Aldicarp	1989	1992	
Carbofuran	1989	2003	ikke med 1993 -1998
Dichlorprop	1989		
Dinoseb	1989	2006	
DNOC	1989	2006	
MCPA	1989	2006	
Mechlorprop	1989		
Methylisothiocyanat	1989	1992	
Simazin	1989		
Trichloredikesyre	1989		ikke med 1993 -1998
2,4-D	1993	2006	
Atrazin	1993		
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	1998		
3-hydroxycarbofuran	1998	2003	
4-nitrophenol	1998		
AMPA (Aminomethylphosphonsyre)	1998		
Bentazon	1998		
Bromoxynil	1998	2003	
Chloridazon	1998	2003	
Chlorsulfuron	1998	2003	
Cyanazin	1998	2003	
Dalapon	1998	2003	
Desethylatrazin	1998		
Desethyldeisopropylatrazin	1998		
Desethylterbutylazin	1998	2006	
Desisopropylatrazin	1998		
Dichlobenil	1998		
Dimethoat	1998	2003	
Diuron	1998	2006	
Ethofumesat	1998	2003	
Ethylenthiourea	1998	2003	
Fenpropimorph	1998	2003	
Glyphosat	1998		
Hexazinon	1998		
Hydroxyatrazin	1998	2006	
Hydroxysimazin	1998	2006	

Ioxynil	1998	2003
Isoproturon	1998	2006
Lenacil	1998	2003
Maleinhydrazid	1998	2003
Metamitron	1998	2006
Metribuzin	1998	
Metsulfuron methyl	1998	2003
Pendimethalin	1998	2006
Pirimicarb	1998	2003
Propiconazol	1998	2003
Terbutylazin	1998	2006
Thiram	1998	2003
2,6-dichlorbenzoesyre	2003	
2,6-DCPP	2004	
4-CPP	2004	
Desaminodiketometribuzin	2004	
Diketometribuzin	2004	
Hydroxyterbuthylazin	2004	2006
Desethylhydroxyatrazin	2007	
Desisopropylhydroxyatrazin	2007	
Didealkylhydroxyatrazin	2007	
2-hydroxyterbuthylazin	2011	
2-hydroxy-desethyl-terbuthylazin	2011	
CyPM	2011	
N-(<i>pyridinyl-urea</i>)	2011	
N-(<i>4,6dimethoxy-2pyrimidiamin</i>)	2011	
2-(<i>picolinicsyre</i>)	2011	
Picolinafen	2011	

Analyseprogram i henhold til Vejledning nr. 2, Boringskontrol på vandværker, 1997, Bekendtgørelse nr. 1449 af 11. december 2007 og Bekendtgørelse nr. 1024 af 31.10.2011 (basispakke).

Stof	Siden
AMPA	2011
2,4-D	1997
2,4-dichlorphenol	2007
2,6-DCPP	2011
2,6-dichlorphenol	2007
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	1997
2,6-dichlorbenzoesyrer	2011
4-CPP	2011
4-nitrophenol	2011
Atrazin	1997
Bentazon	1997
Cyanazin	1997-2011
Desethylatrazin	1997
Desethyldeisopropylatrazin	2011
Desethylterbutylazin	2011
Desethylhydroxyatrazin	2011
Deisopropylatrazin	1997
Deisopropylhydroxyatrazin	2011
Dichlobenil	1997 (2007-2011 kun ved fund af BAM)
Dichlorprop	1997
Didealkylhydroxyatrazin	2011
Dimothoat	1997-2011
Dinoseb	1997-2011
DNOC	1997-2011
Ethylenthionurea (ETU)	2011
Glyphosat	2011
Hexazinon	1997
Hydroxyatrazin	1997
Hydroxysimazin	2011
Isoproturon	1997-2011
MCPA	1997
MCPP	1997
Metamitron	1997-2011
Pendimethalin	1997-2011
Simazin	1997
Terbutylazin	1997-2011

Appendix 2

Statistisk analyse – karakterisering af fund af pesticider i forskellige datasæt, med fokus på fladekilde/punktkilde karakteristika

Lærke Thorling, Walter Brüsçh &
Kim Esbensen

GEUS
2013

Indhold

1. Formål og Metode	105
1.1 Metoden.	105
2. Datagrundlag	107
2.1 Definitioner	107
2.2 JUPITER databasen.....	107
2.3 De 4 datasæt fra JUPITER	108
2.4 Hvad repræsenterer vandprøverne	109
2.5 Grundvandsovervågning (GRUMO)	110
2.6 LOOP	111
2.7 Vandværksboringer (BK).....	111
2.8 Andre Boringer / Andre Analyser	112
2.9 VAP.....	112
2.10 Punktkilder.....	113
2.11 Database	113
2.12 Karakterisering af de 4 JUPITER datasæt	113
2.13 Inputkoncentrationer for modelberegninger i Appendix 3.....	115
3. Maxkoncentration	118
3.1 Analyse af fordeling	118
3.2 Data tæt ved og under detektionsgrænsen	120
3.3 Sammenligning af datasæt	120
3.4 Vilkår for sammenligning af datasæt	122
4. Sumkoncentration.....	125
5. Betydningen af BAM	129
5.1 BAM og maxkoncentration.....	129
5.2 BAM og sumkoncentration	130
6. Antal stoffer	132
7. Tidsserier.....	134
8. Multivariate analyse	136
8.1 Datagrundlag og metode.	136
8.2 Resultater	137
Referencer	140
 Bilag 1, overblik over felterne i datasæt: GRUMO, LOOP, BK og AA.	 142
Bilag 2. Overblik over pesticider og metabolitter, stofkoder	151
Bilag 3 Forekomst af pesticider i forskellig koncentrationsniveauer	154
Bilag 4. Fladekilder: data fra VAP og LOOP for 11 udvalgte pesticider.....	160
Bilag 5: Tidsserier for pesticider i LOOP og GRUMO	165
Bilag 6: Dokumentation af analyse af fordeling af enkeltpopulationer fra JUPITER.	

1. Formål og Metode

Det overordnede formål med det samlede projekt er at udvikle/identificere metoder, der kan bruges til at skelne mellem pesticidpunktkilder og – fladekilder i et konkret tilfælde af et pesticidfund i en boring. Regionsmedarbejdere er særlig målgruppe, da metoderne kan bruges af dem til at afgøre, om et fund ligger indenfor Jordforureningsloven.

Det specifikke formål med appendix 2 er lave en sammenlignende statistisk analyse af en række datasæt med pesticidfund. Der anvendes 4 til formålet udarbejdede datasæt fra JUPITER, med forventet fladepåvirkning med pesticider og et datasæt udarbejdet under appendix 4 med forventet punktkilde påvirkning. Resultaterne af statistiske analyser kan dernæst indgå som grundlag for at opstille en række kriterier for, hvorledes man ud fra analyseresultaterne **i en enkelt analyse, hvor der er fundet pesticider**, kan afgøre, om det er relevant at igangsætte en undersøgelses for, om der er risiko for, at årsagen til pesticidfundet er en pesticidpunktkilde. De relevante oplysninger til den statistiske analyse skal derfor være indeholdt i en enkelt analyse, og den kontekst analysen er udtaget i, fx viden om boringens indretning og den geologiske lagfølge.

Der arbejdes med datasæt på prøveniveau, og der sammenlignes alene analyser med fund, se definitioner i kapitel 2.

Der har i den gennemførte analyse været fokus på at lave et grundlagt for operationelle afskæringskriterier og beslutningsstøttesystemer.

1.1 Metoden.

Metoden bygger på sammenligning af en række kendte datasæt, for at undersøge om særlige koncentrationsniveauer og/eller stofsammensætninger af pesticidfund kan tilskrives en bestemt kilde-type.

Kapitel 2 redegør for datagrundlaget og de beregningsmetoder der er anvendt i undersøgelsen.

Der er, som det fremgår af kapitel 2, fundet en meget omfattende mængde af forskellige pesticider i de forskellige datasæt. Disse optræder sammen på et utal af måder, og en udtømmende vurdering heraf ligger uden for rammerne af denne rapport. Dog er der i kapitel 8 gennemført en vurdering af, om der er samme eller forskellige mønstre for, hvorledes pesticiderne optræder i de forskellige datasæt ved hjælp af en PCA analyse.

Hovedvægten i projektet er derfor lagt på samleparametre som den maksimale koncentration af enkeltstoffer i en prøve: makskoncentration og summen af alle fundne stoffer i en prøve: sumkoncentration. Disse parametre beregnes uanset hvilke pesticider, der er fundet.

Til den statistiske analyse er der alene set på fund fra og med 1997. Dette skyldes, at der i de forudgående år op til ca. 1997, ofte var forhøjede detektionsgrænser, usikkerhed om analysemetodernes validitet og endelig var antallet af analyserede pesticider i prøverne ofte lavt. Da denne undersøgelse er rettet mod nutidige og fremtidige analyser af pesticider, er det vurderet mest hensigtsmæssigt at arbejde med et datasæt, hvor pesticiderne er analyseret efter nutidige analysepakker og metoder.

Den deskriptive statistik er præsenteret i kap 3 – 6. Indledningsvis er der præsenteret en vurdering af hvilken fordeling, de enkelte datasæt (populationerne) kan beskrives ved. Dernæst er det ved hjælp af simpel deskriptiv statistik undersøgt, om de forskellige datasæt (populationer) er ens eller forskellige, og om der er behov for mere avancerede metoder til at adskille populationerne. Det fremgår, at der er klare forskelle mellem de fire datasæt fra JUPITER på den ene side og punktkilde datasættet på den anden side, således at der ikke har været behov for mere avancerede metoder for at adskille populationerne.

Det samlede antal af analyser til den statistiske analyse fremgår af tabel 1.1, mens dataoversigter i øvrigt fremgår af tabel 2.1.

	GRUMO	LOOP	BK	AA	Punktkilder
Antal analyser totalt, inkl. analyser uden fund	<i>14.909</i>	<i>1.711</i>	<i>26.771</i>	<i>22.600</i>	
Total antal analyser med fund	<i>3.811</i>	<i>520</i>	<i>7.272</i>	<i>9.213</i>	<i>370</i>
Antal analyser i den statistiske analyse	<i>3.400</i>	<i>390</i>	<i>7.003</i>	<i>7.815</i>	<i>370</i>
Antal analyser i den statistiske analyse uden BAM	<i>2.551</i>	<i>386</i>	<i>2.085</i>	<i>3.404</i>	<i>363</i>

Tabel 1.1. Antal analyser i det samlede datasæt og i den delmængde, der er lavet deskriptiv statistik på, idet der alene er anvendt analyser fra og med 1997 til den deskriptive analyse.

2. Datagrundlag

For at kunne sammenligne pesticidpåvirkningen fra punktkilder med pesticidpåvirkningen fra fladekilder er der etableret 5 datasæt. Det ene datasæt er fra punktkilder og etableret under appendix 4. De øvrige 4 er etableret som en del af appendix 2 med udgangspunkt i vandanalyser i den nationale database JUPITER (se JUPITER hjemmesiden), og dækker i større og mindre grad påvirkning med fladekilder, se kap. 2.3.

Et vigtigt produkt fra projektet er udarbejdelse af en række Accessdatabaser, hvor datasættene, der ligger til grund for dette projekt, er samlet. Det har dog ikke været muligt at samle data, som stammer fra JUPITER med de data, som er indsamlet i appendix 4 i forbindelse med erfaringsopsamling på punktkilder. Der er derfor udarbejdet en database, som indeholder data fra JUPITER, som er behandlet i appendix 2 (Jupiter-dat) samt en database, som indeholder data fra appendix 4 (Punkt-dat).

2.1 Definitioner

For at sikre, at der er en entydighed omkring de begreber, der anvendes i forbindelse med de statistiske analyser, er der i nedenstående tekstboks præsenteret en række definitioner af begreber anvendt ved beskrivelsen af datasættene.

Definitioner:

En prøve: en enkelt vandprøve udtaget på et givet tidspunkt og fra et givet indtag i en boring.

En analyse: er de analyseresultater der er fremkommet efter kemisk analyse af en vandprøve.

Et indtag: er det interval, hvorfra vandet strømmer ind i en boring, og hvorfra der er udtaget en separat vandprøve, (se JUPITER hjemmesiden). Der kan være flere indtag i samme boring, typisk karakteriseret ved at de har hver sit **filternummer**.

Et fund: Hvis der i en analyse optræder stoffer med koncentrationer over detektionsgrænsen er der tale om et fund. Detektionsgrænsen er typisk 0,01 µg/l for pesticider og metabolitter.

Makskoncentration: Den maksimale koncentration af enkeltstofferne i en prøve.

Sumkoncentration: Summen af alle fundne stoffer i en prøve.

SASdatasæt: Et standardiseret kvalitetssikret datasæt, med udtræk fra JUPITER, der er egnet til anvendelse i statistikprogrammet SAS. Der etableres hvert år i forbindelse med GRUMO rapporteringen SAS datasæt for de fire delområder beskrevet i kap. 2.2. I det følgende år baseres alle GEUS databearbejdninger af vandanalyser til myndighedsrådgivning på det seneste udtræk.

2.2 JUPITER databasen

GEUS er nationalt datacenter for analysedata for grundvand og drikkevand. Alle oplysninger om borer og de tilhørende vandanalyser, der er indberettet til GEUS, er registreret i databasen JUPITER.

Analyserne i databasen opdeles i fire grupper:

- **GRUMO:** Grundvandsdelen af det nationale overvågningsprogram for vand og natur (se NOVANA-hjemmesiden).

- **LOOP:** Landovervågningsprogrammets grundvandsdel, der er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur (se NOVANA-hjemmesiden).
- **BK:** Analyser fra indvindingsboringer gennemført af aktive vandværker i forbindelse med Boringskontrollen, jf. Drikkevandsbekendtgørelsen, dvs. vandprøver udtaget fra aktive vandindvindingsboringer.
- **AA:** Andre analyser, fx analyseresultater fra små private vandforsyningsanlæg, analyseresultater fra undersøgelsesboringer, vandværkernes egne monitoringsboringer, analyser fra nedlagte vandværksboringer, forureningsundersøgelser, mm.

Der er i større detalje redegjort for de specifikke forhold for de fire datasæt i kap 2.5 – kap 2-8.

JUPITER databasen indeholder oplysninger om ca. 230.000 boringer udført i Danmark og for mange af disse boringer findes oplysninger om pejlinger, grundvandskemi, drikkevandskemi, vandressourcer mm. Generelt er JUPITER databasen dog mangelfuld, når det gælder data fra grundvand påvirket af punktkilder, idet mange af disse data ikke indberettes til JUPITER.

Det nationale grundvandsovervågningssystem (GRUMO og LOOP) drives af Naturstyrelsen, som også godkender og kvalitetssikrer analyseresultaterne, der løbende indsendes til GEUS fra laboratorierne.

GEUS modtager i dag alle analyser direkte fra laboratorierne, bla. de kontrolanalyser som vandværkerne gennemfører i forbindelse med Boringskontrollen af vandindvindingsboringer og af vandværkernes egne monitoringsboringer. Det er kommunerne, der godkender og kvalitetssikrer disse analyser.

2.3 De 4 datasæt fra JUPITER

Denne undersøgelse baserer sig på de datasæt, der blev udarbejdet til afrapportering af grundvandsovervågningen i 2011. (Thorling mfl. 2011) Disse datasæt kaldes SAS datasæt, da de er formateret til anvendelse i programmet SAS, der er et program beregnet for statistisk og anden matematisk analyse af meget store datasæt. Datasættene for grundvandsovervågning (GRUMO), aktive vandværker (boringskontrol, BK -) andre analyser (AA) er udtrukket fra JUPITER i juni måned 2011. For LOOP datasættet, er der anvendt et datasæt fra 2007, fordi der ikke er gennemført pesticidanalyser i LOOP efter 2006. Ud fra disse grundlæggende datasæt er der efterfølgende etableret 4 reducerede datasæt til nærværende projekt, hvor der alene er medtaget analyser med fund af pesticider over detektionsgrænsen på 0,01µg/l.

For de 4 datasæt (for analyser med fund) er der udarbejdet en række beregnede parametre pr. analyse, som bla omfatter:

- Antal forskellige stoffer (pesticider) fundet $\geq 0,01 \mu\text{g/l}$ i det enkelte indtag
- Antal stoffer fundet i koncentrationer $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$ (grænseværdien for grund- og drikkevand) i det enkelte indtag
- Sumkoncentration
- Gennemsnits koncentration
- Median koncentration
- Maksimum koncentration på analyseniveau
- Koncentrationer for de enkelte fundne pesticider på vandprøve niveau

Derudover er der pr. indtag/(boring, hvis kun et indtag) beregnet flg. parametre:

- Antal analyser med fund
- Antal analyser gennemført
- Andel analyser med fund

Endelig er datasættende suppleret med oplysninger på indtagniveau om hovedbestanddele, organiske mikroforureninger, geologi og dateringer for GRUMO.

Bilag 1 viser hvilke oplysninger, der er indsamlet på analyseniveau for GRUMO, BK, AA og LOOP, mens bilag 2 omfatter forklaring af STANDAT-koder for de enkelte pesticider, metabolitter og organiske mikroforureninger.

Som følge af kommunalreformen blev der i 2006 gennemført en omfattende indsamling af data fra de nedlagte amter, og i den forbindelse blev der introduceret nogle tekniske dubletter. Dette kan betyde, at nogle vandprøve er indberettet mere end en gang. En analyse kan være indberettet i 1999 og en gang til i 2006, men i 2006 med andet indhold i et eller flere felter, fx forskellig angivelse af laboratorium eller forskellig klokkeslæt for prøveudtagning. En forskel i et felt, fx klokkeslæt betyder, at man ikke datateknisk kan fjerne dubletterne for indberetningerne ved en automatisk procedure under selve udtrækket, da disse ikke er 100 % ens.

I det samlede billede er der dog tale om ret få dubletter og i denne sammenhæng vurderes det, at disse analyser ikke har nogen betydning, fordi mængden af dubletter er under ca. 2 % af den samlede datamængde. Der kan forekomme dubletter i alle datasæt fra JUPITER. GEUS har gennem de seneste måneder arbejdet på at fjerne dubletterne fra GRUMO datasættet fra perioden før 2007. De anvendte datasæt er de samme datasæt, som ligger til grund for GRUMO rapporteringen. Disse udtræk er rensat for en betydelig del af dubletterne gennem særlige målrettede dubletsøgningsrutiner.

Der er etableret et samlet datasæt for hver af de 4 datatyper, der for hver analyse er tilknyttet oplysninger om bla indtagsdybden, indtagslængde, boringsdybde, samt andre geologiske informationer som reservoirtype, lerdække, sandlag etc.

Der er for alle 4 datasæt udarbejdet særlige datasæt for "hovedbestanddele" og udvalgte organiske mikroforureninger på indtagniveau, fordi vandprøverne for pesticider og fx vandprøver til hovedbestanddele oftest ikke udtages samtidig. Dette giver trods usamtidigheden mellem analyseresultaterne for pesticider og de andre parametre meningsfulde oplysninger, idet koncentrationen for de fleste hovedbestanddele ofte ikke varierer voldsomt gennem den ca. 20 års periode, hvor pesticidanalyserne er indsamlet. Ønskes en mere detaljeret beskrivelse af fx nitrat indhold i de enkelte borer kan disse oplysninger findes i JUPITER..

Ud over de 4 datasæt er der til modelleringsdelen af projektet (appendix 3) udarbejdet gennemsnitskoncentrationer for de pesticider, der indgår i Varslingssystemet for pesticider, VAP. Varslingssystemet for pesticider er et særligt overvågningsprogram, hvor man i det øvre grundvand og jordvand under nogle marker på landbrugets forsøgsstationer undersøger udvaskningen af lvolige pesticider, for at understøtte godkendelsesordningerne. Der anvendes nogle helt specielle analyseprogrammer hertil, hvorfra datasættet ikke er umiddelbart anvendeligt i denne sammenhæng. (se hjemmeside for Varslingssystemet for pesticider).

2.4 Hvad repræsenterer vandprøverne

Når der udtages vandprøver fra grundvandsovervågningsfiltre, (GRUMO – LOOP - VAP) udtages der kun små mængder grundvand, og de analyserede vandprøver repræsenterer derfor vandkemien i et bestemt punkt i grundvandsmagasinerne til en bestemt tid.

Dette er ikke tilfældet for vandværksboringer, hvorfra der indvindes store vandmængder. Ved vandværkernes råvandskontrol udtages vandprøverne fra borer i drift, der typisk har lange filtre, og disse vandprøver repræsenterer derfor blandingsvand, der kan stamme fra store oplande og mange års grundvandsdannelse.

Findes der fx. pesticider eller nedbrydningsprodukter i vandprøver udtaget fra vandværksboringer, der indvinder store vandmængder, betyder disse fund derfor enten, at store dele af grundvandsmagasinerne er forurenede, eller at stofferne stammer fra punktkilder, der har så høje koncentrationer, at stofferne kan genfindes i indvindingsvandet.

Der er kun arbejdet videre med pesticidanalyser med fund, og der er ikke udarbejdet datasæt, der omfatter gennemsnitværdier for alle analyser for de enkelte pesticider for de enkelte indtag eller boringer.

Tabel 2.2 viser den delmængde af de samlede analyser, der anvendes i de statistiske analyser, hvor der kun anvendes analyser med fund for prøver udtaget efter 1. jan 1997.

Datasæt	Antal analyser			Andel analyser i %		antal stoffer med fund	periode
	antal	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l		
GRUMO	14.909	3.811	1.329	25,6	8,9	56	1990 - 2010
LOOP	1.711	520	90	30,4	5,3	42	1993 - 2006
BK	26.771	7.272	1.220	27,2	4,6	45	1988 - 2010
AA	22.600	9.213	4.433	40,8	19,6	98	1981 - 2010

Tabel 2.1: Omfanget af data i de 4 datasæt udarbejdet til dette projekt. 0,1µg/l er grænseværdien for pesticider i drikke- og grundvand. Perioden er alle år med analyser, og disse data anvendes i tidsserier kapitel7.

Datasæt	I analyser Med fund	Indtag	Stoffer	periode
	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,01 µg/l	
GRUMO	3.400	737	56	1997 - 2010
LOOP	390	61	39	1997 - 2006
BK	7003	1568	45	1997 - 2010
AA	7815	2948	73	1997 - 2010

Tabel 2.2 Omfanget af data i de 4 datasæt udarbejdet til dette projekt. 0,1µg/l er grænseværdien for pesticider i drikke- og grundvand. Data stammer fra periode efter 1. jan 2007, hvor analyseomfang og kvalitet svarer til niveauet i dag. Disse datasæt er anvendt til de statistiske analyser i kapitel 3-6 og 8.

2.5 Grundvandsovervågning (GRUMO)

Grundvandsovervågningen har som et af sine overordnede formål at indsamle data til at beskrive tilstand og udvikling for grundvandsressourcens kvalitet og størrelse for at sikre drikkevand af god kvalitet, (Se hjemmesiden for GRUMO og NOVANA).

Der er oprindeligt etableret 70 grundvandsovervågningsområder, og disse områder er udbygget med omkring 22 overvågningsindtag fordelt i hovedgrundvandsmagasinet med en overvejende horisontal strømning, øvre sekundære grundvandsmagasiner med en nedadgående og én indvindingsboring, der overvåger det grundvand, som anvendes til drikkevandsproduktion.

Grundvandsovervågningen har gennem tiden omfattet i alt knap 2.000 indtag, der alle er vurderet som egnede til analyse for grundvandets hovedbestanddele. Heraf er ca. 800 indtag egnede til analyse for specielle parameter som uorganiske sporstoffer, pesticider og andre organiske mikroforureninger.

Langt hovedparten af GRUMO områderne er beliggende i landområder, og repræsenterer derfor hovedsageligt diffus påvirkning med pesticider i oplandet. Der er ingen større kendte punktkilder i områderne, men mindre ukendte punktkilder fra mergelgrave mv., kan forekomme. I nogle få oplande er der udbredt bymæssigbebyggelse, hvor der ligeledes er risiko for punktkilder.

Antallet af analyserede stoffer pr. vandprøve er for hver 6 årige programperiode stort set ens i prøver udtaget i GRUMO. Det færdige datasæt i den udarbejdede access-database i dette delprojekt bygger på et SAS-udtræk fra 2011, og omfatter alle analyser med fund i grundvandsovervågningen. I datasættet indgår 56 pesticider og metabolitter, der alle er detekteret i grundvand. Data indeholder ikke samleparametrene (herbicider / pesticider).

I det oprindelige GRUMO SAS-datasæt var det samlede antal analyserede vandprøver 14.909, se tabel 2.1. Ud af disse var der 3811 analyser med fund og 1329 analyser med fund $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$, svarende til 25,6 % og 8,9 % af de gennemførte analyser, tabel 2.1.

2.6 LOOP

Landovervågningsoplande (LOOP) omfattede i perioden 1993 - 2007 en overvågning af pesticider. Vandprøverne er udtaget fra højtliggende grundvand, der ligger 1,5-5 meter under terræn, under konventionelt dyrkede marker i fem områder beliggende i sandede og lerede oplande. Der er ingen kendte punktkilder i oplandet til LOOP områderne, og da grundvandet er meget højtliggende under de dyrkede marker, kan pesticidfundene forventes at være domineret af fladekilder, da oplandene typisk ikke rummer de arealer, hvor gårdene ligger.

Der udtages i dag stadig vandprøver fra LOOP, men disse analyseres ikke for pesticider.

Der blev anvendt et SAS-datasæt fra 2007, som omfatter 1711 analyser af grundvand udtaget fra 145 forskellige indtag. I 520 vandprøver blev der fundet et eller flere pesticider og i 90 var grænseværdien på $0,1 \mu\text{g/l}$ overskredet, svarende til at det blev fundet pesticider i henholdsvis 30,6 % og 5,3 % af de undersøgte prøver, se tabel 2.1 og appendiks 3. I LOOP- prøverne er der påvist 42 forskellige pesticider eller metabolitter.

2.7 Vandværksboringer (BK)

BK omfatter analyser af det grundvand, der indvindes fra aktive vandværkers boringer, Borings-Kontrollen. Analysehyppigheden afhænger af den producerede vandmængde på vandværket. Vandforsyningsanlæg under 3.000 m^3 kontrolleres ikke, boringer til anlæg mellem 3.000 og 35.000 m^3 kontrolleres hvert 5. år, anlæg mellem 35.000 m^3 og $1.500.00 \text{ m}^3$ kontrolleres hvert 4. år, mens større anlæg skal gennemføre boringskontrol på alle indvindingsboringer hvert 3. år.

Boringskontrollen udføres over tid i en skiftende population af boringer, da vandforsyningsboringer af forskellige årsager (fx tekniske problemer, forureninger m.v.) udgår af indvindingen, mens nye indvindingsboringer kommer til. Vandværkerne har overvejende analyseret for de 21 pesticider, der var omfattet af BoringsKontrol analysepakken indtil 2012 (MIM, 2007). Nogle vandværker har suppleret med yderligere analyser for flere pesticider eller metabolitter. Andre vandværker har udført hyppigere undersøgelser for enkelte parametre. Vandværkerne skal dog i princippet analysere for pesticider og nedbrydningsprodukter, som har været anvendt i vandværkernes oplande, hvis der er en begrundet mistanke om, at disse kan findes i grundvandsmagasinerne.

Ved etableringen af BK datasættet er der anvendt et SAS-udtræk fra juni 2011, som indeholder 26.771 analyser af vandprøver for pesticider eller metabolitter. Ud af disse analyser indeholdt 7.272 analyser pesticider og 1220 indeholdt et eller flere pesticider eller metabolitter i koncentrationer $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$, svarende til 27,2 % og 4,6 %. I datasættet optræder 45 forskellige pesticider eller metabolitter.

BK-datasættet omfatter kun vandværksboringer, hvor der i de sidste 5 år er gennemført BK analyser, dvs. i perioden 2006-2010.

Vandværkernes boringskontrol foretages i indvindingsboringer, hvor grundvandet indvindes fra filterintervaller fra ca. 5 til mere end 50 meter. De udtagne råvandsprøver fra vandindvindingsboringer vil bestå af blandingsprøver, som ofte ikke kan relateres til bestemte lag i de grundvandsmagasiner, hvorfra der indvindes grundvand. Vandprøver fra indvindingsboringer kan derfor repræsentere grundvand fra forskellige grundvandstyper med en meget forskellig alder.

En del vandværksboringer fra særligt mindre vandværker er placeret nær byer og andre steder, hvor der er risiko for pesticidpunktkilder. De fleste vandværksboringer er dog placeret i det åbne land. Datasættet (BK), som repræsenterer aktive vandværksboringer, kan derfor forventes at repræsentere såvel fladekilder som punktkilder. Punktkilderne er dog sløret af opblanding med forurennet vand, og da vandværkerne løbende lukker forurenede boringer, findes kun få med høje koncentrationer.

2.8 Andre Boringer / Andre Analyser

Når vandværkerne ophører med indvinding af råvand fra indvindingsboringer som følge af fund af fx pesticider, nedbrydningsprodukter eller af andre årsager, overføres boringerne til gruppen 'Andre Analyser'. 'Andre Analyser' omfatter også private markvandingsboringer, vandværkernes overvågningsboringer, afværgeboringer, boringer gennemført i forbindelse med forureningsundersøgelser, og fx resultaterne fra en undersøgelse af 628 små private vandforsyningsanlæg.

Datasættet stammer fra et SAS-udtræk fra juni 2011 som omfatter 22.600 analyser af pesticider. Ud af disse indeholdt 9.213 analyser et eller flere pesticider eller metabolitter over detektionsgrænsen, mens 4.433 analyser overskred grænseværdien på 0,1 µg/l, svarende til at 40,8 % af analyserne indeholdt pesticider eller metabolitter og at 19,6 % overskred grænseværdien. I dette datasæt forekom der oplysninger 98 pesticider eller metabolitter, der er fundet i grundvand, se tabel 2.1 og appendiks 3.

I dette datasæt forekommer der også vandprøver fra JUPITER, der er registreret som egentlige forureningsundersøgelser og undersøgelser i særlige projekter. Specielt til den statistiske undersøgelse er der frasorteret data i AA-datasættet fra kendte MEGAsites som Cheminova og Kjærgårdsplanta-ge.

Datasættets vides således at indeholde data fra punktkilder, hvor en del kan forventes også at være pesticidpunktkilder. Der er på den anden side også mange data fra det åbne land, hvor en diffus påvirkning af pesticider kan forventes at præge grundvandskvaliteten.

2.9 VAP

Varslingssystemet for pesticider er et specielt overvågningsprogram, hvor kendt påvirkning med lovligt pesticider i regelret anvendelse overvåges i det allerøverste grundvand (se varslingssystemets hjemmeside). Analyseprogrammet er målrettet godkendte pesticider, der er anvendt på de overvågede marker. Kun få relevante pesticider for denne undersøgelse indgår i VAP og derfor er VAP ikke inddraget i den statistiske undersøgelse. Data, se afsnit 2.13 kan dog anvendes til at give nogle kvalificerede bud på hvilke koncentrationer, der kan forventes fra diffus påvirkning med pesticider til modelformål, i appendix 3.

Data fra VAP ligger ikke i JUPITER, men i en særskilt database, der ikke er offentlig. Ved hjælp af VAP-databasen er der lavet udtræk for 3 stoffer (ud af de 11 fokusstoffer i dette projekt), der er undersøgt på VAP markerne. bilag 4 viser beregnede gennemsnitskoncentrationer for disse tre stoffer fra VAP. Da der ikke foreligger oplysninger om de øvrige 8 stoffer, der er udvalgt som fokus

for dette projekt, er der anvendt oplysninger om disse fra LOOP. Alle beregnende koncentrationer er opdelt på lerede og sandede områder.

2.10 Punktkilder

Datasættet for punktkilder er udarbejdet i delprojekt appendix 4, og er beskrevet der, fx er det demonstreret at data kan beskrives med lognormalfordelingen. Datasættet rummer i alt 371 pesticid-analyser fra 46 forureningsundersøgelser. Der er således tale om et langt mindre antal analyser end for de 3 datasæt, GRUMO, BK og AA men s omfanget er sammenligneligt med antallet af LOOP analyser med fund, hvor der 520 analyser i alt med fund. Selve antallet af analyser er ikke i sig selv noget problem for at kunne gennemføre den statistiske analyse. Hvorvidt datasættet er repræsentativt for pesticidpunktkilder som sådan diskuteres i appendix 4, og er ikke afgørende for resultaterne af appendix 2, men derimod for anvendelse af disse resultater i hovedrapporten.

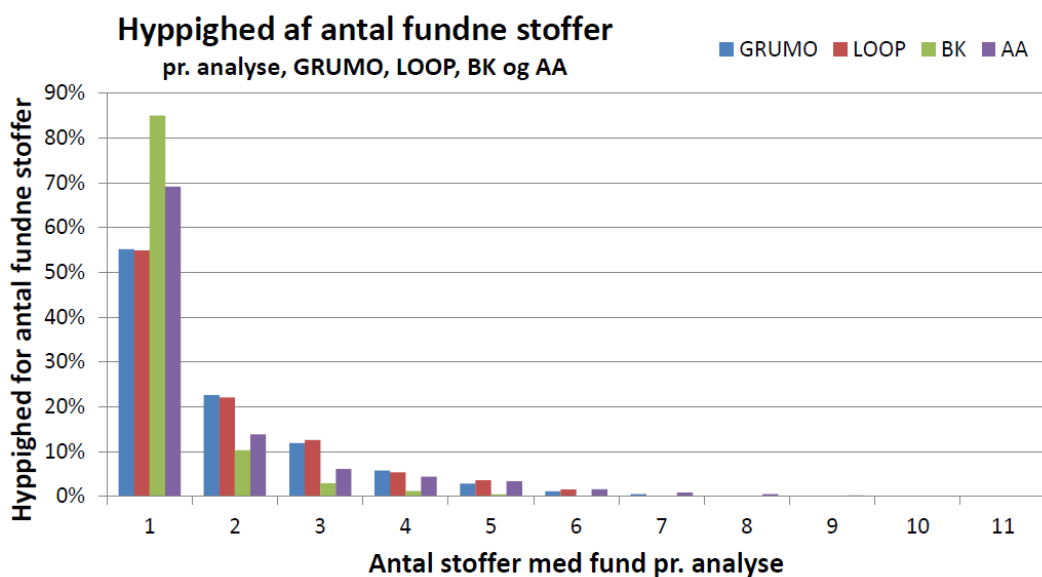
2.11 Database

Der er udarbejdet en Access-database, som omfatter tabeller fra de 4 beskrevne datasæt, der er udarbejdet under appendix 2. Disse datasæt omfatter udelukkende analyser med fund og de tidligere nævnte parametre, som er knyttet til den enkelte analyse med fund. Databasen hedder Jupiter-dat og er vedlagt dette projekt.

2.12 Karakterisering af de 4 JUPITER datasæt

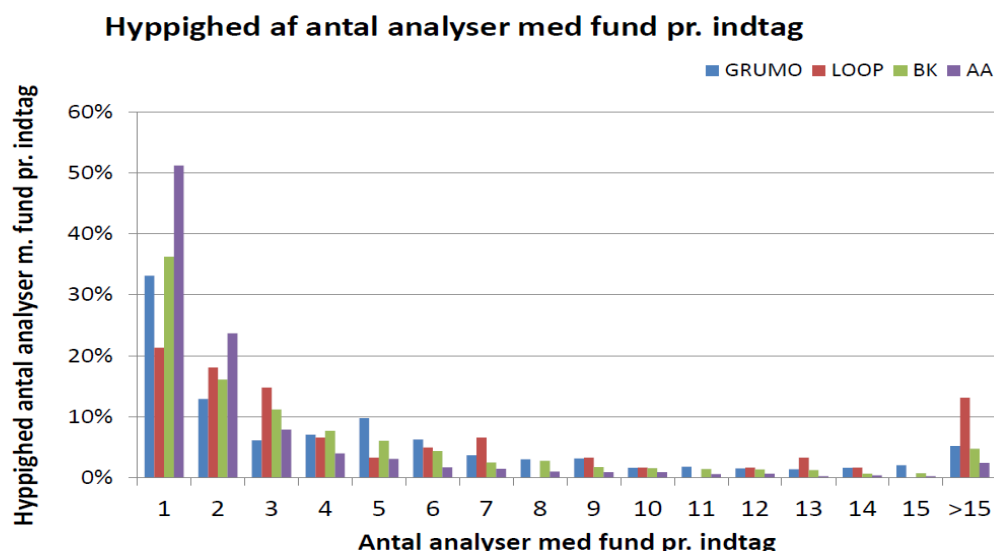
Figur 2.1 viser hyppigheden for fund af antal stoffer for de fire datasæt (GRUMO, BK, AA og LOOP). Sammenholdes antal stoffer fundet i de enkelte vandanalyser for de 4 datasæt (GRUMO, BK, AA og LOOP) ses, at der typisk kun er fundet et stof pr. analyse i aktive vandværksboringer. Omkring 85 % af analyserne i BK indeholdt kun et stof. Dette kan skyldes, at der kun er aktive vandværker i dette datasæt. Da vandværkerne løbende lukker boringer pga. forurening, ikke mindst pesticider, optræder stærkt påvirkede vandværksboringer typisk i AA og ikke BK datasættet.

I gruppen af analyser, hvor der er fundet 2 til 4 stoffer, dominerer GRUMO og LOOP, mens AA dominerer, de analyser, der indeholder mange stoffer, se figur 2.1 og kap. 6, hvor dette tema er uddybet.



Figur 2.1 Hyppigheden hvormed antallet af fundne stoffer (pesticider og metabolitter) optræder i de enkelte vandprøver i de forskellige datasæt, for analyser udført efter 1.jan. 1997.

Figur 2.2 viser fordelingen mht. antal analyser med fund pr. indtag. Figuren illustrerer, hvor mange analyser, der er med fund for de forskellige indtag i absolutte tal. Dette viser noget om muligheden for at lave tidsserier på baggrund af de indsamlede data, idet der kun kan laves meningsfulde tidsserier, hvis der er flere fund i samme indtag. Det fremgår, at andelen af borer med mange analyser med fund er størst i LOOP. Det fremgår, at man i BK datasætte også kan finde en relativ stor andel borer med lange serier af analyser med fund, mens GRUMO dominerer i mellemgruppen, hvor der er fundet pesticider 5 til 7 gange, figur 2. I datasættet AA er der en forholdsvis stor gruppe indtag, hvor der kun er fundet pesticider en eller to gange (i alt 75 %).

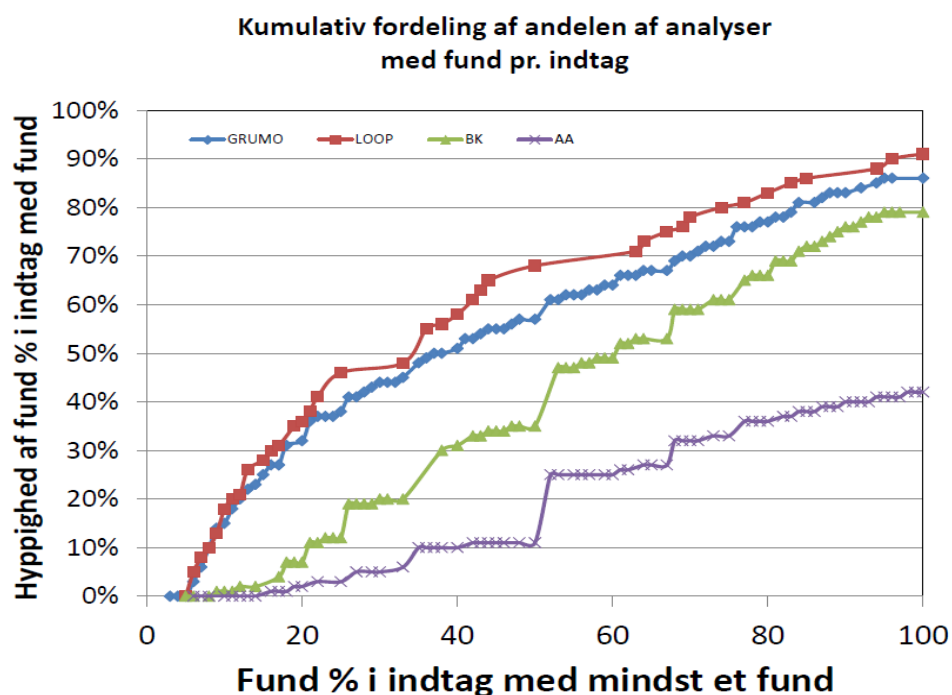


Figur 2.2 Antal analyser med fund pr boring/indtag i prøver udtaget efter 1. jan 1997. Figuren hvor der optræder flest analyser med fund pr indtag (de længste tidsserier for analyser med fund)

Antallet af fund pr. indtags afhænger også af antallet af analyser, hvilket er en del af forklaringen på de mange indtag i LOOP med mere end 20 fund, idet der typisk LOOP er udført mere end 20 pesticidanalyser, samtidig med at der samlet set i hele LOOP datasættet er omkring 70 % af indtagene helt uden fund, se tabel 2.1. Det er derfor relevant, at sammenligne figur 2.2 med en opgørelse over andelen af fund i forholdet til antal udførte pesticidanalyser i det enkelte indtag for de 4 datasæt.

Figur 2.3 viser, hvor mange % af samtlige pesticidanalyser i et givet indtag, der har fund. Det fremgår, at der i gruppen AA forekommer ca. 60 % borer, hvor der er fundet pesticider i alle de vandprøver, der er udtaget. Her er der omvendt en del indtag med kun ganske få analyser, blandt andet en gruppe vandværksboringer, der er lukkede efter 1-3 fund.

For de tre øvrige datasæt ses en mere jævn fordeling af andelen af analyser med fund. Det fremgår at GRUMO og LOOP har ca. 70 % indtag med fund % omkring 50 %. Dette karakteriserer disse datasæt, hvor der ofte er udtaget mere end 10 prøver. Dette demonstrerer hvorledes det er karakteristisk for diffuse kilder, at stofferne kommer og går, hvilket er dokumenteret gennem de sidste 20 års grundvandsovervågning, se også tidsserierne i appendiks 5.



Figur 2.3 Andel analyser med fund i forhold til det samlede antal pesticidanalyser per indtag. Kumulativ optælling af de 4 datasæt. For den enkelte boring er der beregnet hvor stor en fund %, der forekommer. Er der analyseret 4 vandprøver og fundet et eller flere pesticider i 2 er der fundet pesticider i 50 % af analyserne fra indtaget.

2.13 Inputkoncentrationer for modelberegninger i Appendix 3

Tabel 2.3 og 2.4 viser koncentrationerne på enkeltstofniveau for henholdsvis VAP og LOOP for udvalgte stoffer, der er relevante for modelberegningerne i appendix 3. Alle analyser stammer fra vandprøver, der er udtaget fra det øverste grundvand eller fra drænvand under marker, der er dyrket med normal landbrugsmæssig drift.

VAP

For varslingssystemet for pesticider (VAP) kan man vælge at anvende drænkonzentrationer eller grundvandskonzentrationer. Da der sker en nedsivning i sprækker mellem dræn med koncentrationer, som formodentlig er tilsvarende det vand, der siver ned omkring drænsystemet, er det formodentlig mest realistisk at anvende drænkonzentrationer som et worst case tilfælde. De viste koncentrationer for både dræn og grundvand medtager efterslæbet i den udvaskningspuls, som stammer fra sprøjtningen af den enkelte mark, og derfor anbefales det at anvende et interval fra middel til makskoncentration for både dræn og grundvand.

Hvis maksimum koncentrationerne er meget høje, fx for glyphosat (31 µg/l i dræn i ler) anbefales af anvende maks konc fra LOOP (2,6 µg/l i grundvand i ler område).

Som det fremgår af oversigtstabel 1, foreligger der kun koncentrationer for få af de 11 stoffer i projektet, hvilket gælder både sand og ler områder. Der er ikke vist koncentrationer for fx glyphosat fra sandede marker ganske enkelt, fordi der stort set ikke er fundet fx glyphosat under sandmarkerne (de få fund kan ses i de større samletabeller fra VAP).

Hvor der mangler data anbefales at anvende koncentrationer fra LOOP.

Stof og fundsted			middel µg/l	median µg/l	maksimum µg/l
ler	dræn	AMPA	0,109	0,043	5,400
ler	grundvand	AMPA	0,023	0,015	0,080
ler	dræn	glyphosat	0,132	0,030	31,000
ler	grundvand	glyphosat	0,051	0,017	0,670
sand	sugecelle	bentazon	0,091	0,017	1,600
ler	dræn	bentazon	0,401	0,022	43,000
ler	grundvand	bentazon	0,068	0,022	0,600
ler	dræn	MCPA	0,349	0,024	3,894
ler	grundvand	MCPA	0,019	0,019	0,019

Tabel 2.3 Fundkoncentrationer af fire udvalgte pesticider i VAP – middel, median og maksimum koncentrationer. Data er også vist i bilag 4.

LOOP

Da der stort set ikke er fund BAM i LOOP (der er tale om vand udtaget under marker) kan man ikke anvende BAM koncentrationer fra LOOP som repræsentative koncentrationer for ungt grundvand.

SAND LOOP			Middel konc	Median konc	Maks konc
sand	grundvand	(2627) Dichlobenil			
sand	grundvand	(2712) Bam	0,043	0,030	0,130
sand	grundvand	(3592) Glyphosat	0,018	0,020	0,020
sand	grundvand	(4536) AMPA	0,090	0,039	0,340
sand	grundvand	(4510) Dichlorprop	0,020	0,020	0,020
sand	grundvand	(4511) MCPA	0,011	0,011	0,017
sand	grundvand	(4512) Mechlorprop	0,024	0,024	0,024
sand	grundvand	(9943) 2,4-d	0,011	0,011	0,016
sand	grundvand	(0410) 4-CCP			
sand	grundvand	(3011) 4-nitrophenol	0,018	0,017	0,026
sand	grundvand	(9945) Isoproturon	0,015	0,015	0,018
sand	grundvand	(9944) Bentazon	0,023	0,011	0,370
sand	grundvand	(3597) Hexazinon			
sand	grundvand	(4515) Atrazin	0,022	0,020	0,052
sand	grundvand	(4516) Simazin	0,031	0,030	0,060
sand	grundvand	(0421) Atrazin, desethylisopropyl-	0,049	0,031	0,390
sand	grundvand	(3505) Atrazin, desethyl-	0,024	0,020	0,075
sand	grundvand	3506 Atrazin, desisopropyl-	0,041	0,025	0,239
sand	grundvand	3507 Atrazin, hydroxy-	0,020	0,016	0,030

LER LOOP			Middel konc	Median konc	Maks konc
ler	grundvand	(2627) Dichlobenil			
ler	grundvand	(2712) Bam	0,023	0,012	0,094
ler	grundvand	(3592) Glyphosat	0,371	0,110	2,600
ler	grundvand	(4536) AMPA	0,116	0,100	0,700
ler	grundvand	(4510) Dichlorprop	0,018	0,018	0,038
ler	grundvand	(4511) MCPA	0,024	0,021	0,070
ler	grundvand	(4512) Mechlorprop	0,023	0,020	0,083
ler	grundvand	(9943) 2,4-d	0,066	0,068	0,124

ler	grundvand	(0410) 4-CCP	0,052	0,063	0,110
ler	grundvand	(3011) 4-nitrophenol	0,051	0,028	0,310
ler	grundvand	(9945) Isoproturon	0,081	0,025	1,070
ler	grundvand	(9944) Bentazon	0,034	0,015	0,190
ler	grundvand	(3597) Hexazinon	0,038	0,040	0,067
ler	grundvand	(4515) Atrazin	0,052	0,044	0,121
ler	grundvand	(4516) Simazin			
ler	grundvand	(0421) Atrazin, desethylisopropyl-	0,138	0,057	1,700
ler	grundvand	(3505) Atrazin, desethyl-	0,071	0,070	0,219
ler	grundvand	3506 Atrazin, desisopropyl-	0,164	0,170	0,450
ler	grundvand	3507 Atrazin, hydroxy-	0,019	0,020	0,030

Tabel 2.4 Fund af pesticider i LOOP, middel, median og maks koncentrationer. p- phenoxysyre, m- metabolit, t - triazin (11 – stof er blandt de 11 udvalgte stoffer i projekt) Stoffets STANDAT kode som giver en entydig identifikation af stofferne er vist i parentes.

Oversigtstabel 2.4 viser koncentrationsintervaller fra LOOP beregnet som en gennemsnitsværdi og medianværdi af alle analyser med fund samt den målte maksimumskoncentration. Sammenholdes sand og ler lokaliteterne ses samme mønster som i VAP. Der findes små koncentrationer af fx glyphosat og AMPA i sandområder, mens koncentrationerne er større i lerområderne. Ønskes et realistisk spænd for de udvalgte pesticider (og deres metabolitter), anbefales det at anvende et koncentrationsniveau, der spænder fra middelværdien til maksimum koncentrationen. I denne sammenhæng anbefales det, at man anvender maksimum koncentrationer fra LOOP, fordi disse koncentrationer er udtaget fra grundvandsrør sat under markerne ud i en vandret rende. GEUS ved erfaringsmæssigt, at de dybe rør er utætte, og at der i nogle tilfælde kan løbe vand ned langs rørene, men vandet fra alle rør vil under alle omstændigheder repræsentere det allerøverste vand dannet under en mark, hvor disse stoffer har været anvendt.

På baggrund af ovenstående vurderinger af datasæt fra hhv. LOOP og VAP monitoringerne, er der i tabel 2.5 samlet de koncentrationsniveauer for tre udvalgte pesticider, som der vurderes realistisk at repræsentere fladebelastning i scenariomodelleringen (appendix 3).

Tabel 2.5 Inputkoncentrationer for fladebelastning for tre udvalgte pesticider for scenariomodellering i appendix 3.

	Bentazon (µg/l)	MCP (µg/l)	Glyphosat (µg/l)
Baseline (ler)	0,3	0,3	0,3
Baseline (sand)	0,1	0,03	0,03
Minimum	0,01	0,01	0,01
Maximum	1,0	1,0	1,0

3. Maxkoncentration

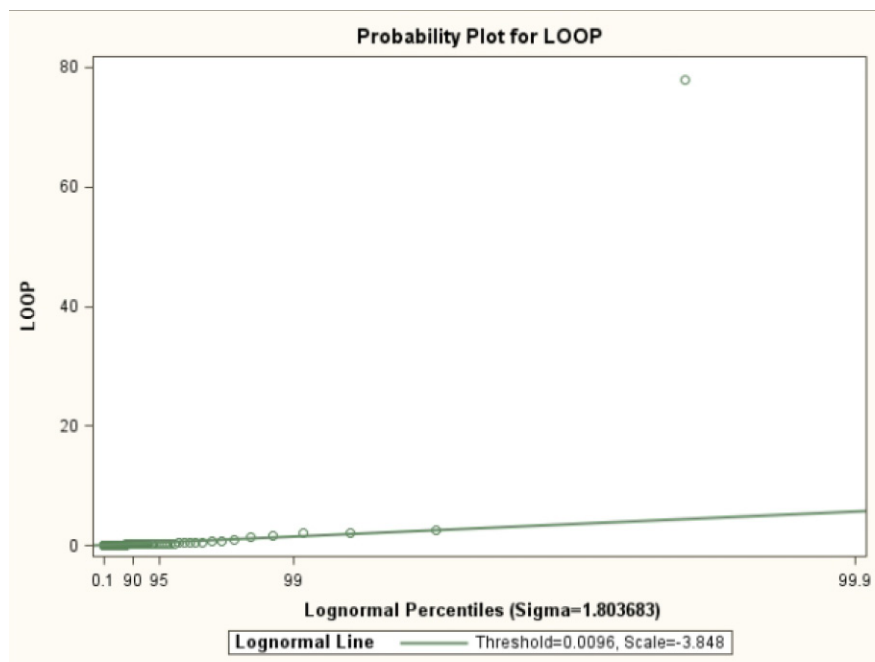
Maxkoncentrationen er den højeste koncentration af et enkelt specifikt stof (aktivstof eller metabolit) fundet i en enkelt pesticidanalyse, se kap 2.1. I det følgende er de 4 datasæt fra kap. 2 sammen med datasættet fra appendix 4 udgangspunktet for en analyse af i hvilket maxkoncentrationen, er anvendelig til at vurdere om en given analyse stammer fra en punktkilde eller fladekilde.

3.1 Analyse af fordeling

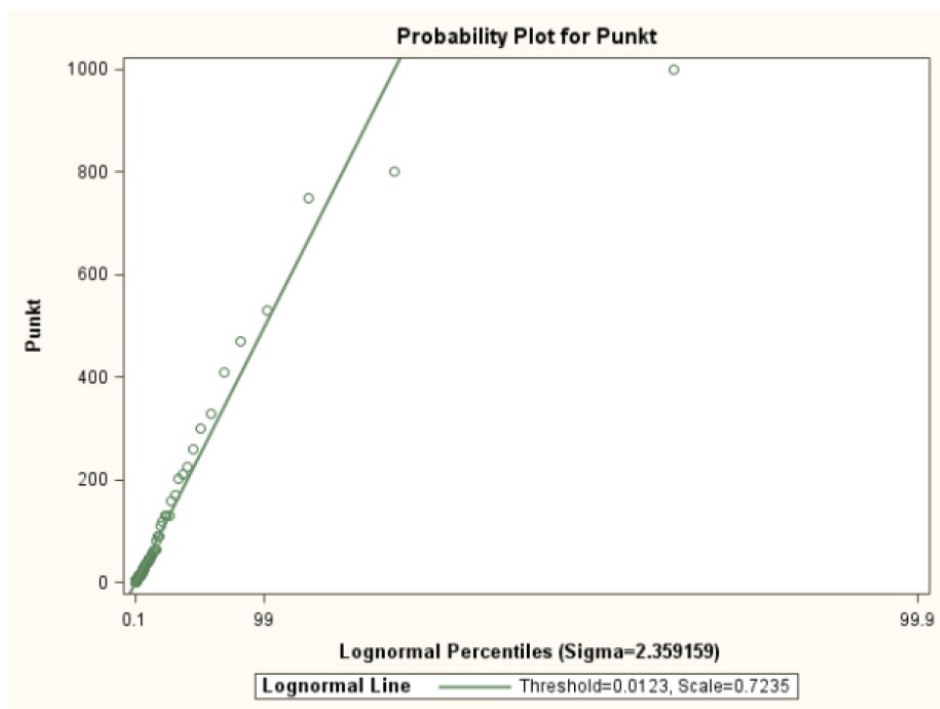
Modellen for en lognormalfordeling kan udtrykkes således, at for en observerede værdi x er $\ln(x)$ normalfordelt. Det samme er $\log(x)$, deraf navnet. Hvis alle data i et datasæt stammer fra samme population, og data er lognormalt fordelt, vil data på fordelingskurverne (probability plot, figur 3.1 og 3.2) ligge på en ret linje.

Med statistikprogrammet SAS er alle 5 datasæt undersøgt for om maxkoncentrationen kan beskrives som lognormalfordeling, og om det er en hensigtsmæssig måde at forstå den fordeling populationerne følger. Den rette linje repræsenterer en model for den fordeling, der bedst passer til de undersøgte data. Hældningen afhænger af spredningen, sigma, for data. Parameteren "Sigma" er et udtryk for variansen (spredningen) for fordelingen. "Scale" er et udtryk for medianværdien, idet $\exp(\text{scale}) = -\text{median}$ værdien i den fordeling som den indtegnede linje repræsenterer. Den indtegnede linje er en model for den bedst fittede fordeling, givet der kun er én population i datasættet. Til denne del af projektet er anvendt SAS proceduren UNIVARIATE.

En analyse af fordelingsmønstrene for de forskellige datasæt viser, at maxkoncentrationen for LOOP og Punktkilder begge kan beskrives ved én population, der er lognormalt fordelt, se figur 3.1. og 3.2



Figur 3.1 Fordelingskurve for LOOP, der viser, at maxkoncentrationen optræder med en populationen, der er lognormalt fordelt og at alle data i datasættet kan opfattes som tilhørende en og samme population.



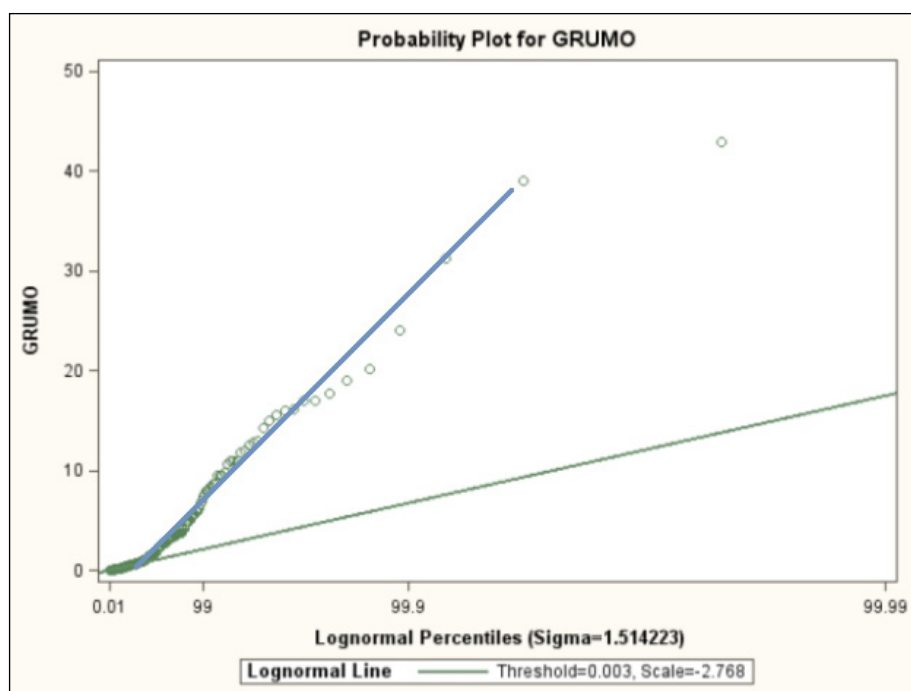
Figur 3.2 Fordelingskurve for punktkildedatasættet, der viser, at maxkoncentrationen optræder med en populationen, der er lognormalt fordelt, og at alle data i datasættet kan opfattes som tilhørende en og samme population, se også appendix 4.

BK datasættet (ikkevist) findes også at være lognormalt fordelt på nær ganske få høje værdier. For LOOP og punktkilder modelleres medianværdier på hhv. 0,02 µg/l og 2,06 µg/l mod de observerede værdier på 0,03 µg/l og 2,5 µg/l.

For GRUMO-datasættet og i endnu højere grad for AA datasættet kan datasættene beskrives ved mindst to lognormalt fordelte populationer, se figur 3.2. Det er en rimelig forklarende hypotese ud fra det indgående kendskab hos GEUS til hvilke data, der indgår i datasættet, at de to fundene populationer kan skyldes datasættet er en blanding mellem fladekildefordelingen og en mindre andel fra punktkildefordelingen.

Figur 3.2 viser fordelingen for GRUMO datasættet dels for hele datasættet og dels for koncentrationer < 1 µg/l. Det fremgår af figur 3.2 nederst, at GRUMO datasættet for fundværdier op til 0,8 µg/l - 1 µg/l består af en enkelt population der repræsenterer 99 % af datasættet med maxkoncentrationen er < 1 µg/l. Tabel 3.1 viser, at 95 % af det samlede datasæt ligger under 1 µg/l, og de sidste 5 % af det samlede datasæt afviger og stammer fra en anden population, som optræder i koncentrationsintervallet 1-40 µg/l, og at denne delpopulation også kan beskrives ved en lognormal fordeling se figur 3.3 nederst.

I bilag 6 er fordelingen fra SAS modellerne for alle undersøgte datasæt vist for en lognormal fordeling, og derudover er der til yderligere dokumentation vist logtransformerede datasæt for LOOP og GRUMO, der kan modelleres med en normalfordeling. Se også appendix 4.



Figur 3.3 Fordelingskurve for maxkoncentration i GRUMO datasættet for alle fund < 1 µg/l (øverst) og for alle data (nederst). Det fremgår af den nederste figur, at man kan opfatte datasættet som bestående af to lognormalt fordelte populationer (for maxkoncentrationen), med et knæpunkt omkring ca. 1 µg/l, hvor 95 % fraktilen af populationen ligger (se også tabel 3.1).

3.2 Data tæt ved og under detektionsgrænsen

For alle andre datasæt end punktkilder, ligger en ikke ubetydelig del af populationen under detektionsgrænsen, svarende til ikke fund, og er derfor ikke med i datasættet. Alle statistiske analyser skal derfor vurderes med forsigtighed omkring detektionsgrænsen, hvor analyseusikkerheden også er betydeligt større end for resten af datasættet. Se også i figur 3.4, hvorledes punktkildedatasættet optræder som et helt "S" mens de andre datasæt mangler halen af lave værdier, der er under detektionsgrænsen.

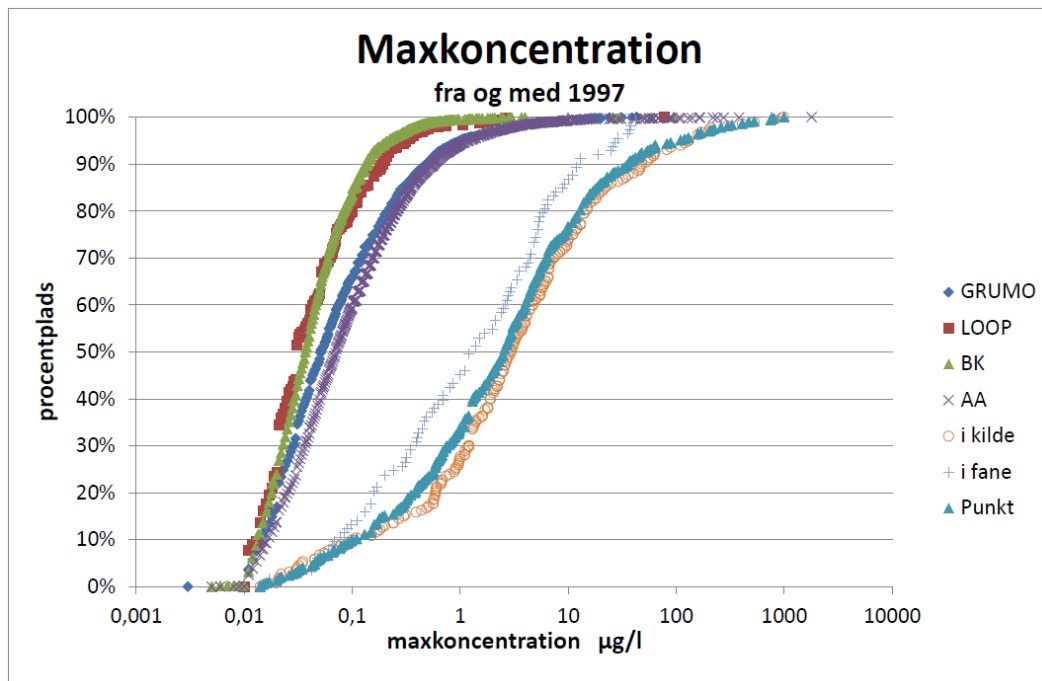
3.3 Sammenligning af datasæt

Figur 3.4 viser den kumulative fordeling af maxkoncentrationen på analyseniveau for de forskellige datasæt. Punktkildedata er vist for såvel det samlede datasæt (punkt) som opdelt på "i kildeområde" og "i fane". Punktkildedatasættet adskiller sig markant fra de andre populationer fra LOOP, GRUMO, Boringskontrol (BK) og Andre Analyser (AA). Der er som ventet fundet lavere maxkoncentrationer "i fanen" end "i kilden".

Det konkluderes derfor, at der er ikke behov for at lave yderligere beregning af, hvorvidt punktkilder fordeler sig anderledes end de øvrige populationer for parameteren maxkoncentration.

Det bemærkes, at LOOP og Boringskontrolanalyserne har de laveste maxværdier, og GRUMO ligger meget tæt på Andre Analyser. Dette kan hænge sammen med, at LOOP kun indeholder data fra landbrugsarealer, hvor prøverne er udtaget i borer, hvor oplandet udgøres af marker i omdrift, og derfor forventes at kunne vise fordelingen af en population uden punktkilder, mens GRUMO datasættet i mindre omfang er udtaget i byområder, og i landområder så dybt i grundvandet, at det ikke har været muligt helt at undgå påvirkning med en andel af ukendte punktkilder. Dette er i overensstemmelse med, at LOOP datasættet kan beskrives ved én lognormalfordelt population, mens GRUMO består af to hovedpopulationer, der med rimelighed kan antages at være hhv. flade og punktkilder.

Ud fra den viden GEUS har om design af GRUMO stationsnettet, kan GRUMO datasættet antages at bestå af en blanding af dels en betydelig del af en dæmpet LOOP-fordeling (dæmpet pgr. det dybere grundvand og nedbrydning i grundvandsmagasinerne) og dels af en mindre del af punktkildefordelingen. Der er ikke taget stilling til, hvor stor en andel, der stammer fra hvilken delpopulation, idet det vil kræve en modellering, der ligger uden for rammerne af dette projekt.



Figur 3.4 Kumulative fordeling af på analyseniveau for maxkoncentration for de udvalgte datasæt (populationer). De kan alle beskrives med lognormalfordelingen, se bilag 6, hvor fordelingerne er. Kun data indsamlet efter 1. jan 2007 er anvendt. Bemærk, den logaritmiske skala.

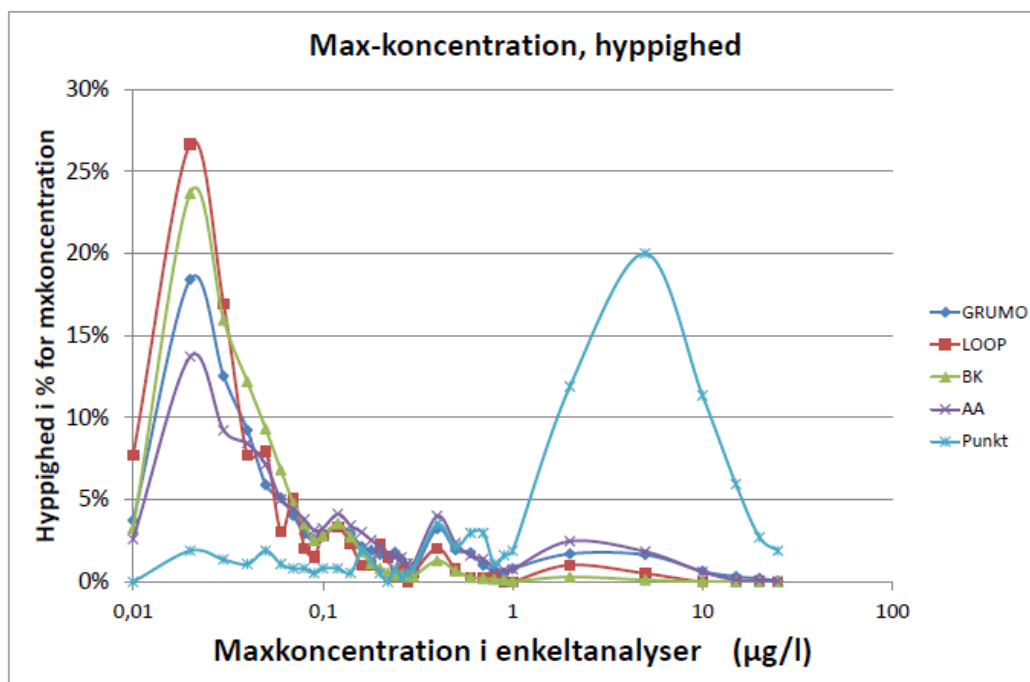
Det konkluderes, at flade og punktkilder har en meget forskellig fordeling af maxkoncentration på analyseniveau. Max-koncentration er derfor velegnet til at indgå i et beslutningsstøttesystem.

Tabel 3.1 viser, hvor stor en andel af de enkelte populationer, der ligger over en givet koncentration. De viste koncentrationer, kan bruges som udvalgskriterium for at beslutte at foretage en undersøgelse af, om der er punktkilder, når man står med et analyseresultat og ikke ved om der er en punktkilder.

Andel af populationen over	GRUMO	LOOP	BK	Punktkilde
0,1 µg/l	34 %	20 %	16 %	90 %
0,5 µg/l	10 %	2 %	1 %	77 %
1 µg/l	5 %	2 %	1 %	66 %
5 µg/l	1 %	0 %	0 %	35 %
10 µg/l	1 %	0 %	0 %	23 %

Tabel 3.1 Andel af analyser med en maxkoncentrationen over de tabellerede koncentrationer for de forskellige datasæt (populationer) vist på figur 3.4.

Figur 3.5 viser for en række koncentrationsintervaller, hvor stor en andel af datasættene, der ligger i intervallet: "Til det viste punkt fra sidste viste punkt". Figur 3.5 er en anden måde at vise de samme data på, som ligger til grund for figur 3.4. Punkterne er forsøgt fordelt logaritmisk, da resultaterne spænder over 4 dekader og lognormalt fordelte populationer.



Figur 3.5 Hyppigheden for værdier af maxkoncentration på analyseniveau for de forskellige datasæt.

Det fremgår af figur 3.5, at tyngden af analyser fra punktkilder (statistisk set kaldet mode) ligger over 1 µg/l, mens tyngden af fund i de andre datasæt ligger under 0,1 µg/l, med de laveste værdier for LOOP og boringskontrolldatasættet, der begge ikke har nogen væsentlige bidrag over 1 µg/l.

Det bemærkes i særdeleshed, at GRUMO og AA har en topuklet fordeling, der antyder i overensstemmelse med knækkene på fordelingskurverne i bilag 6, at de indeholder to populationer, en fra fladekilder og en fra punktkilder.

3.4 Vilkår for sammenligning af datasæt

Når man skal vurdere, hvorfra et fund stammer, er det nødvendigt at have en ide om, hvor hyppigt man, at de forskellige populationer vil optræde i forhold til hinanden. Dette er der ikke nogen information om til denne analyse. For at vise betydningen af hyppigheden for de forskellige populationer er der derfor gennemført en følsomhedsanalyse.

Dette kan gøre ud fra kendskabet til de forskellige populationers fordeling, som opnået ovenfor. Ved at vægte hyppigheden af den ene population frem for den anden kan man beregne ved hvilken maxkoncentration, det er lige sandsynligt, at en ukendt prøve er fra en punktkilde som en fladekilde.

(Svarende til, at hvis det eneste kriterium for at afgøre om man har mødt en kineser eller en dansker var højden på den person man møder- og at man samtidig ikke ved om man er i et land med flest kinesere eller danskere. Vi kender højdefordelingen for hhv kinesere og danskere –kineserne er typisk små- danskerne store, men vi kender ikke forholdet mellem antal danskere og kinesere i den

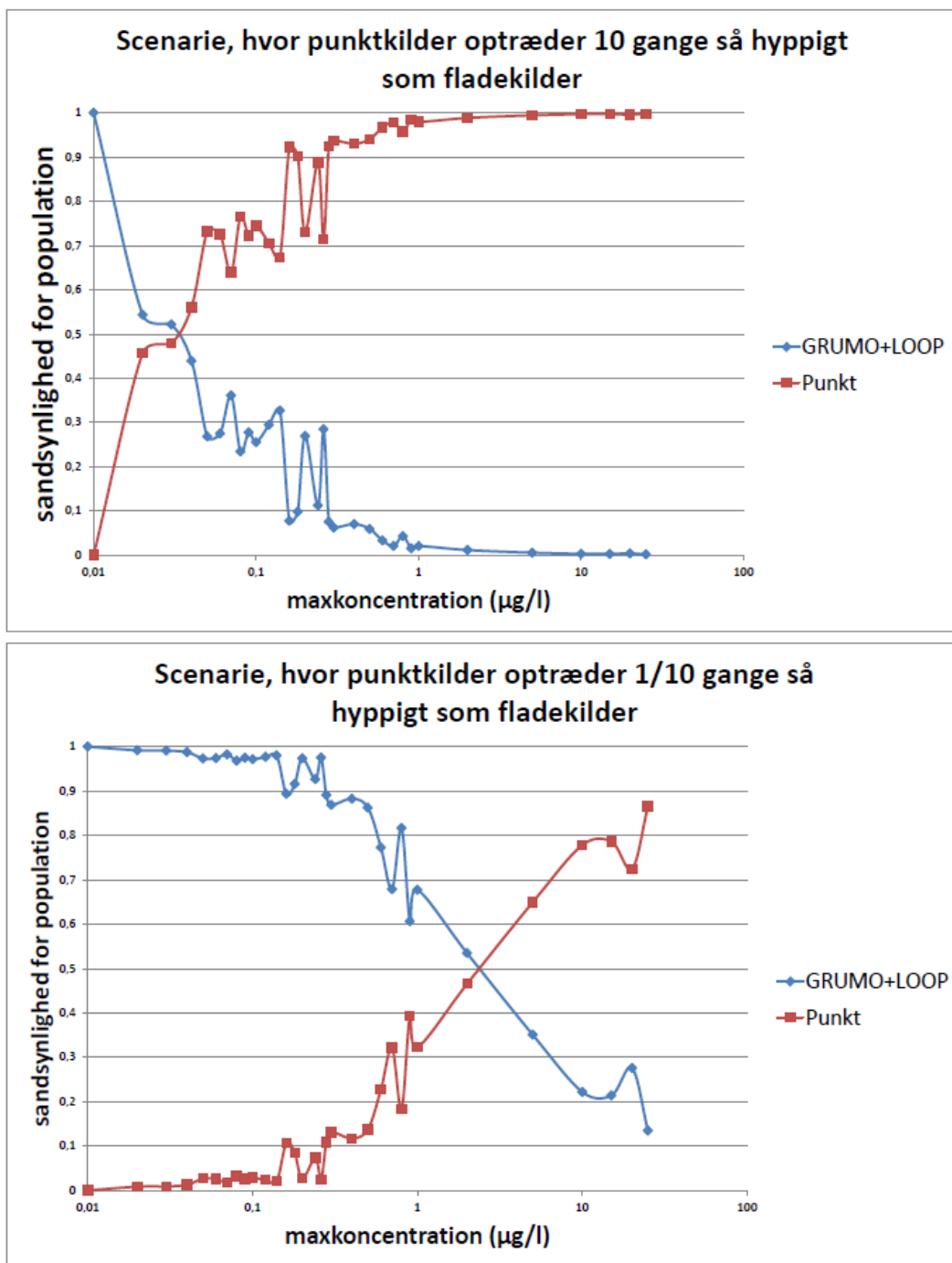
samlede mængde af de to population vi undersøger. Derfor vil sandsynligheden for at den lille mand vi møder er kineser falde jo flere danskere, der er i den population, vi befinder os i.)

Hvis man vælger at undersøge alle lokaliteter, hvor der er en analyse fra et indtag med ukendt påvirkning med en maxkoncentration over $0,1 \mu\text{g/l}$, vil man fange næsten alle punktkilder (10 % opdages ikke). Til gengæld vil man få undersøgt nogle lokaliteter, hvor påvirkningen tilhører andre populationer. LOOP datasættet viser, at tæt på 20 % af en terrænnær fladekildebeklastning kan give værdier over grænseværdien for max-koncentrationen, i den andel af analyserne, hvor der er fund.

Figur 3.6 illustrerer, således, at hvis man skal afgøre om en given analyse stammer fra en punktkilde eller en fladekilde, er afgørelsen afhængig af, hvor hyppigt man forventer at møde hhv. punktkilder eller fladekilder, hvis beslutningsgrundlaget alene skal være baseret på vandanalysens højeste målt enkeltværdi. I denne model er fladekilder udtrykt ved den samlede GRUMO-LOOP fordelingen for maxkoncentrationen, mens punktkilder er udtrykt ved det samlede punktkildedatasæt.

Hvis punktkilder optræder 10 gange så hyppigt som fladekilder (øverst) vil man med størst sandsynlighed have en punktkilde allerede ved koncentrationer omkring $0,05 \mu\text{g/l}$.

Hvis omvendt fladekilder optræder 10 gange så hyppigt som punktkilder vil man med først have størst sandsynlighed for at den ukendte påvirkning af en given analyse er fra punktkilder, når maxkoncentration er over ca. $3 \mu\text{g/l}$.



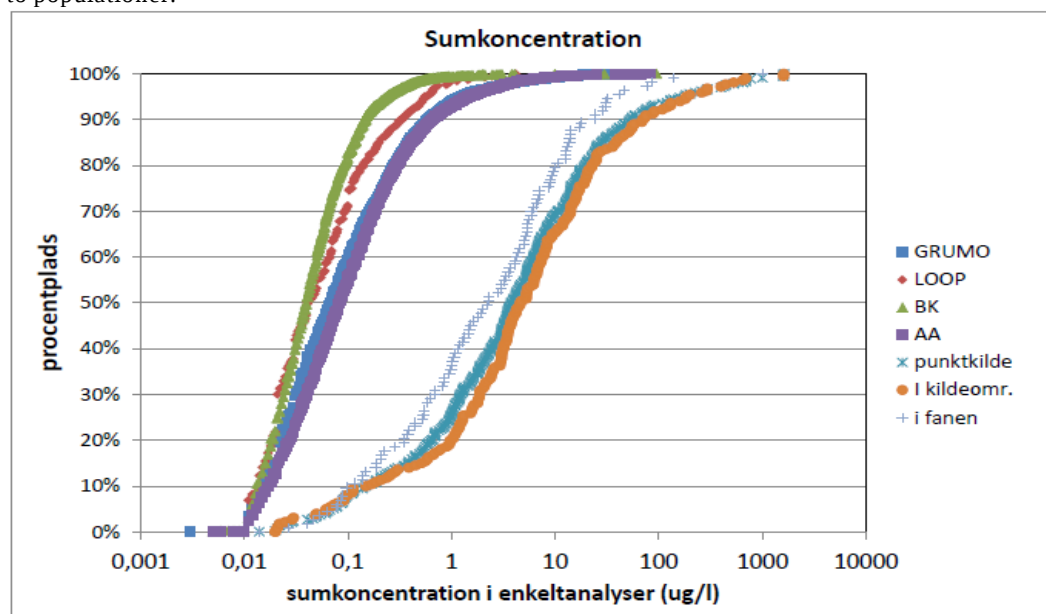
Figur 3.6 Betydning af hvor hyppigt de forskellige fordelinger i forhold til hinanden. Der er lavet et scenarie hvor punktkilder er 10 gange hyppigere end fladekilder, øverst, og et scenarie hvor punktkilder er 10 gange sjældnere end fladekilder øverst. Hermed vurderes elasticiteten i hvor stor betydning det har for maxkoncentrationens værdi som kriterium for at afgøre om man har en punktkilde eller en fladekilde.

4. Sumkoncentration

Sumkoncentration er beregnet som summen af koncentrationen af de fundne pesticider i en analyse. Indledningsvis er der testet for, hvilken fordeling, som man kan beskrive datasættene ved, efter de samme metoder som for maxkoncentration, se kap. 3. Som for maxkoncentrationen viste det sig, at de enkelte datasæt bedst kan beskrives ved en lognormalfordeling. I appendiks 6 er vist, hvorledes datasættene kan beskrives ved lognormalfordelingen.

Som for maxkoncentrationen kan LOOP og punktkilder beskrives ved én population, mens GRUMO og BK datasættet kan beskrives ved to delpopulationer. For AA er billedet lidt mere rodet, se i diskussionen herom i kap 3 om maxkoncentrationen.

Figur 4.1 viser den kumulative fordelingen af sumkoncentrationen på analyseniveau for de forskellige datasæt. Det fremgår tydeligt, at punktkilderne for såvel det samlede datasæt (og underopdelt på i kildeområde og i fane) adskiller sig fra de andre populationer fra GRUMO, LOOP, Boringskontrol (BK) og Andre Analyser. Der er derfor ikke brug for mere avancerede metoder for at adskille de to populationer.



Figur 4.1 De kumulative Fordelinger af på analyseniveau for Sumkoncentration for de forskellige datasæt (populationer). De kan alle opfattes som lognormalt fordelte, se appendiks 6, hvor fordelingerne er optegnet .

Det bemærkes, at LOOP og Boringskontrolanalyserne har de laveste summerede fundkoncentrationer, og GRUMO ligger meget tæt på Andre analyser, lige som vi så i kapitel 3 for maxkoncentrationen.

Dette kan hænge sammen med, at mens LOOP kun indeholder data fra landområder, og derfor forventes at kunne vise fordelingen af en population uden punktkilder, så stammer en del af GRUMO datasættet fra byområder, og ligesom der i ikke har været muligt helt at undgå risiko for en andel af ukendte punktkilder. Som diskuteret under maxkoncentration, kan GRUMO opfattes

som en blanding af dæmpet "LOOP-fladekilde" og "punktkilder", med hovedvægten på fladekildebelastningen. Der kan ikke laves en enkel model for denne blanding, da det også indebærer, at man skal tage højde for fundhyppigheden, idet der er flere og hyppigere fund i LOOP, ifht. analysefrekvensen, når man inddrager samtlige analyser, og GRUMO boringer har meget forskellig strømningstid, med deraf varierende nedbrydningspotential af pesticider.

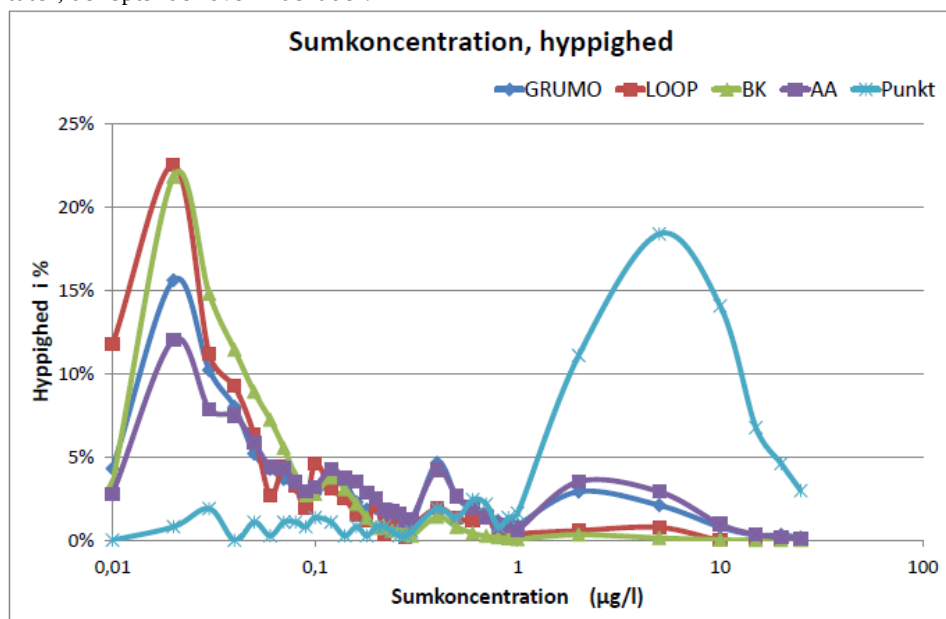
Det konkluderes, at der for flade og punktkilder er en meget forskellig fordeling af sumkoncentration på analyseniveau. Sum-koncentration er derfor velegnet til at indgå i et beslutningsstøttesystem.

I tabel 4.1 er vist, hvor stor en andel af de enkelte populationer, der ligger over et bestemt værdi. Man kan bruge tabellen til at vurdere, hvor stor en fejl man har begået, hvis man undersøger alle lokaliteter, hvor der en pesticidanalyse med sumkoncentration på fx 0,5 µg/l. Vælger man fx 0,5 µg/l, vil man fange næsten alle punktkilder (17 % opdages ikke), til gengæld vil man få undersøgt nogle lokaliteter, hvor påvirkningen har en anden årsag. Det er ikke muligt ud fra tabellen at vurdere hvor mange fladekilder, man forgæves undersøger for at sikre sig, at man har undersøgt 83 % af punktkilderne, idet man ikke ved hvor hyppigt punktkilder forekommer i fh.t. fladekilder.

Andel af populationen over	GRUMO	LOOP	BK	Punkt
0,1 µg/l	41 %	29 %	18 %	92 %
0,5 µg/l	12 %	7 %	2 %	83 %
1 µg/l	6 %	2 %	1 %	75 %
5 µg/l	2 %	0 %	0 %	45 %
10 µg/l	1 %	0 %	0 %	31 %

Tabel 4.1 Andel af analyser med en maxkoncentrationen over de tabellerede koncentrationer for de forskellige datasæt (populationer) vist på figur 4.1.

Figur 4.2 viser for en række koncentrationsintervaller, hvor stor en andel af datasættet, der ligger i intervallet "til det viste punkt fra sidste punkt". Punkterne er forsøgt fordelt logaritmisk, da vi har resultater, der spænder over 4 dekader.



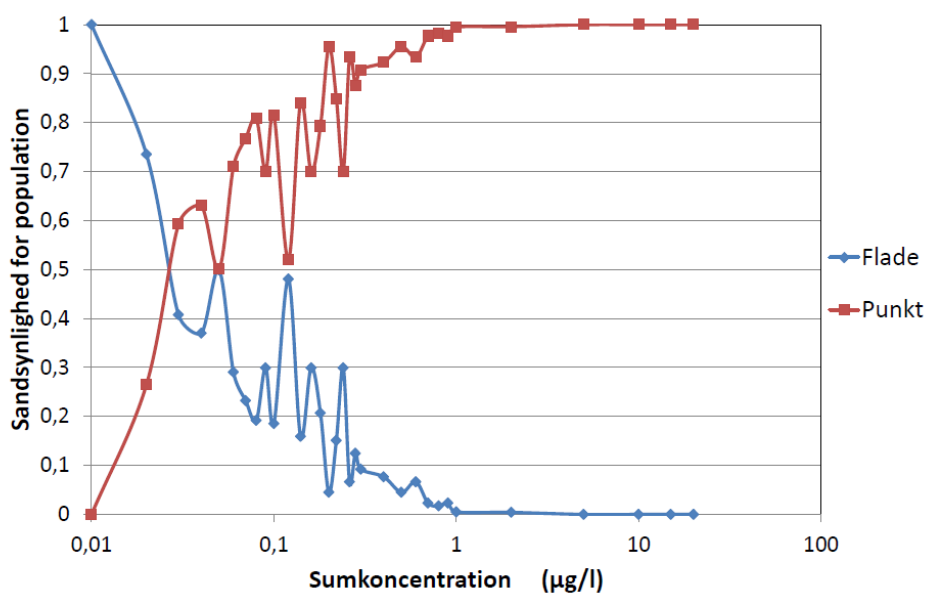
Figur 4.2 hyppigheden for værdier af sumkoncentration på analyseniveau for de forskellige datasæt.

Det fremgår af figur 4.2, at tyngden af analyser fra punktkilder ligger over 1 µg/l, mens tyngden af fund i de andre datasæt ligger under 0,1 µg/l, med de laveste værdier for LOOP og boringskontrol-datasættet, der ikke har nogen væsentlige bidrag over 1 µg/l.

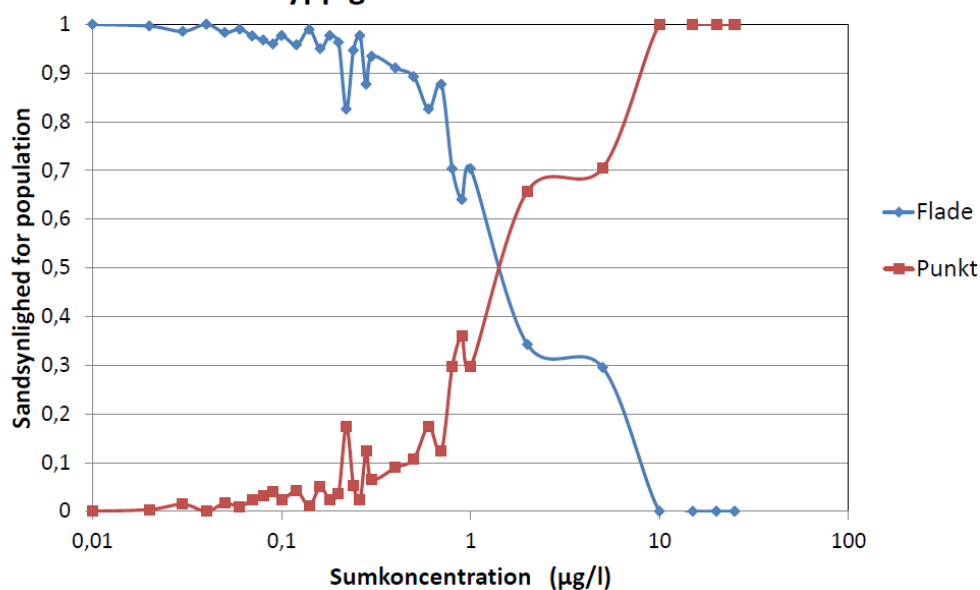
Det bemærkes i særdeleshed, at GRUMO og AA har en to puklet fordeling, der antyder i overensstemmelse med knækkene på fordelingskurverne i bilaget og kapitel 3, at de indeholder to populationer, formentlig en påvirkning fra fladekilder og en fra punktkilder.

Figur 4.3 viser som figur 3.5 betydningen af, hvor hyppigt de forskellige populationer optræder i en tilfældig analyse. Viden om dette vil ikke fremgå af analyseresultatet i sig selv, men fra andre oplysninger om lokaliteten. I et område med mange punktkilder vil selv lave koncentrationer hyppigst stamme fra punktkilder, mens i et område med meget få punktkilder vil kun koncentrationer over fx 1 µg/l pege på en punktkilde som mest sandsynlige kilde.

Scenarie, hvor punktkilder optræder 10 gange så hyppigt som fladekilder



Scenarie, hvor punktkilder optræder 1/10 gange så hyppigt som fladekilder



Figur 4.3 Betydning af, hvor hyppigt de forskellige fordelinger optræder i forhold til hinanden. Der er lavet et scenarie hvor punktkilder er 10 gange hyppigere end fladekilder, øverst, og et scenarie hvor punktkilder er 10 gange sjældnere end fladekilder øverst. Hermed vurderes elasticiteten i hvor stor betydning det har for sumkoncentrationens værdi som kriterium for at afgøre om man har en punktkilde eller en fladekilde.

5. Betydningen af BAM

BAM forekommer i GRUMO og i vandforsyningsboringer langt hyppigere end andre stoffer. På grund af stoffets særligt hyppige forekomst og det specielle anvendelsesmønster er det undersøgt, i hvor høj grad BAM har betydning, for de viste fordelinger i kap 3 og 4. Hvis den høje hyppighed hvormed BAM forekommer i prøverne influerer på resultaterne overfor i kapitel 3 og 4, kan det forstyrre billedet af, hvorledes punktkilder adskiller sig fra fladekilder. Antallet af analyser for de enkelte datasæt uden BAM fremgår af tabel 5.1.

	<i>GRUMO</i>	<i>LOOP</i>	<i>BK</i>	<i>AA</i>	<i>Punktkilde</i>
Antal analyser i den statistiske analyse	3.400	390	7.003	7.815	370
Antal analyser i den statistiske analyse uden BAM	2.551	386	2.085	3.404	363
% analyser med fund uden BAM i fh.t. alle med fund	75 %	99 %	30 %	44 %	98 %

Tabel 5.1. Antal analyser med pesticidfund efter 1. jan 2007 med og uden BAM og den % andel af analyser med fund, når BAM udelades af datasættet.

Det fremgår af tabel 5.1 at BAM optræder som eneste stof i blot 2 % af analyserne fra punktkilderne og 1 % af analyserne fra fladekilderne (LOOP). I GRUMO, hvor der overvåges dybere grundvand end LOOP (hvilket øger risiko for gårdspladsbidrag i landområder), og nogle bynære indtag er der 25 % af analyserne med fund, hvor der kun er fundet BAM. Dette står i modsætning til datasættene BK og AA, hvor hhv. 70 % og 56 % af analyserne har BAM som eneste fund. Netop her er der tale om mange bynære / gårdspladsnære indtag. Samtidig har mange vandværker lavet en række analyser alene for BAM for at følge op på fund i indvindingsboringer netop kun af BAM, og disse analyser ligger i datasættene BK og AA.

BAM kan således opfattes som "ikke punktkilde", "ikke fladekilde" men som intensiv fladebelastning fra bynær/gårdspladsnær anvendelse.

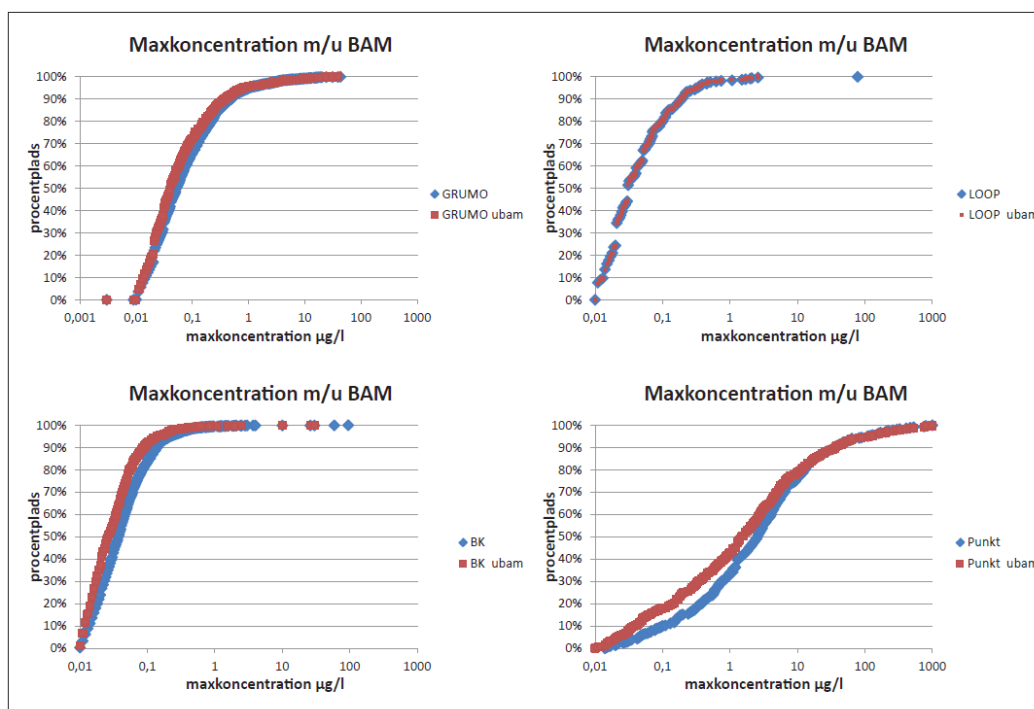
Hvis BAM er det eneste stof, der er fundet i en analyse, er der ikke grund til at igangsætte en undersøgelse for punktkilder, med mindre koncentrationerne er meget høje.

5.1 BAM og maxkoncentration

Figur 5.1 viser fordelingen af maxkoncentration i enkeltanalyser for datasæt fra GRUMO, LOOP, BK og punktkilder med og uden BAM-analyser. Det fremgår, at LOOP datasættet ikke har mange BAM fund til at repræsentere det maksimale stofindhold i en prøve, idet fordelingen med og uden BAM falder oven i hinanden. Også GRUMO datasættet har stort set samme fordeling for maxkoncentration med og uden BAM. For alle de øvrige datasæt er fordelingerne forskudt mod lavere maxværdier på nær for de højeste koncentrationer, hvilket peger på at de høje koncentrationer i alle populationerne IKKE skyldes BAM. Dette er særligt udtalt for punktkilder, hvor det for indhold under ca. 10 µg/l, er en lavere fundhyppighed. Fordelingerne forskydes dog på ingen måde i et omfang så punktkilderne kommer til at ligne de andre fordelinger, når BAM fjernes.

Det bemærkes, at fordelingen selv for BK ikke ændres væsentligt, skønt datasættet mere end halveres, når BAM fjernes. Dette viser, at BAM ikke har en koncentrationsprofil, der er på afgørende vis påvirkende det samlede billede, og at der derfor ikke behøves at tages specielle hensyn til dette stof i beslutningsprocessen, når man skal vurdere MAX koncentrationen. Omvendt gør det heller ikke noget, hvis man helt ser bort fra BAM, idet man dog skal være opmærksom på, at meget høje BAM koncentrationer kan skyldes punktkilder netop for BAM, lidt afhængig af hvorledes en punktkilde defineres.

Når der skal træffes beslutning om undersøgelse af en mulig punktkilde, er der ingen grund til at se bort fra BAM.

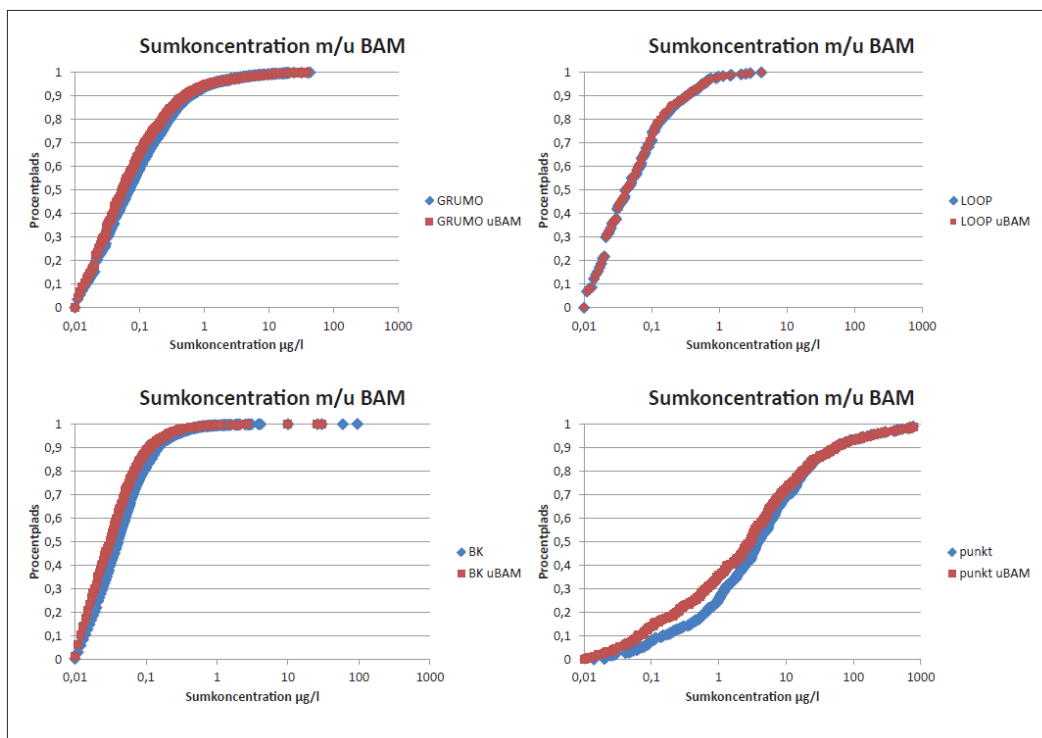


Figur 5.1 Kumulative fordelinger af "maxkoncentration" i datasæt med og uden BAM for GRUMO, LOOP, BK og Punktkilder. Antal analyser fremgår af tabel 5.1

5.2 BAM og sumkoncentration.

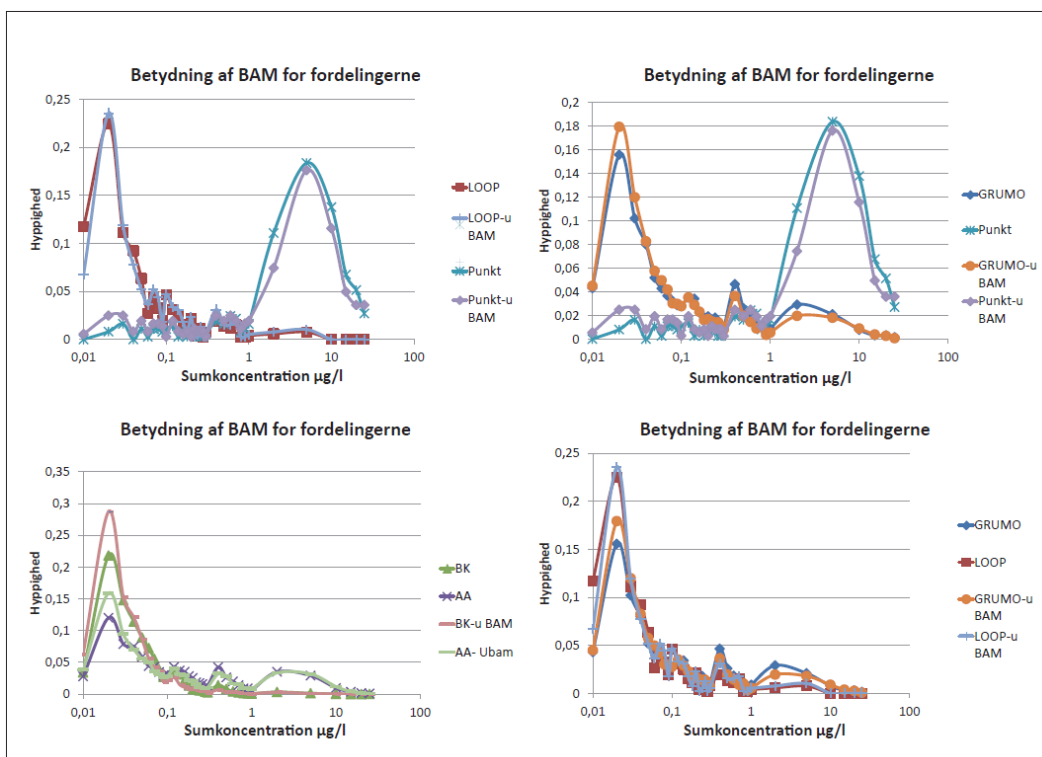
På figur 5.2 og 5.3 er vist henholdsvis kumulative fordelinger og hyppighedsfordelinger for sumkoncentration for de forskellige datasæt med og uden BAM. Det fremgår, at analyser med og uden BAM ikke giver et markant forskelligt forløb af fordelingerne. Der er naturligvis en smule lavere sumkoncentration i datasættet, idet alle de prøver, hvor der både er fundet BAM og et andet stof, nu optræder med en lavere værdi, mens alle de prøver, hvor der kun er fundet BAM, ikke længere er den del af datasættet i fordelingen "uden BAM".

Også for sumkoncentrationen spiller BAM således ingen rolle for et beslutningsstøttesystem baseret på analyser med pesticidfund, som diskuteret i kapitel 3 og 4.



Figur 5.2 Kumulative fordelinger af fundkoncentrationer for "sumkoncentration" i datasæt med og uden BAM.

Det kan konkluderes, at diskussionen af sumkoncentrationen understøttet af tabel 4.1 er gyldig uanset om BAM indgår i analysen eller ej.



Figur 5.3 Hyppigheden af "sumkoncentration" i datasæt med og uden BAM.

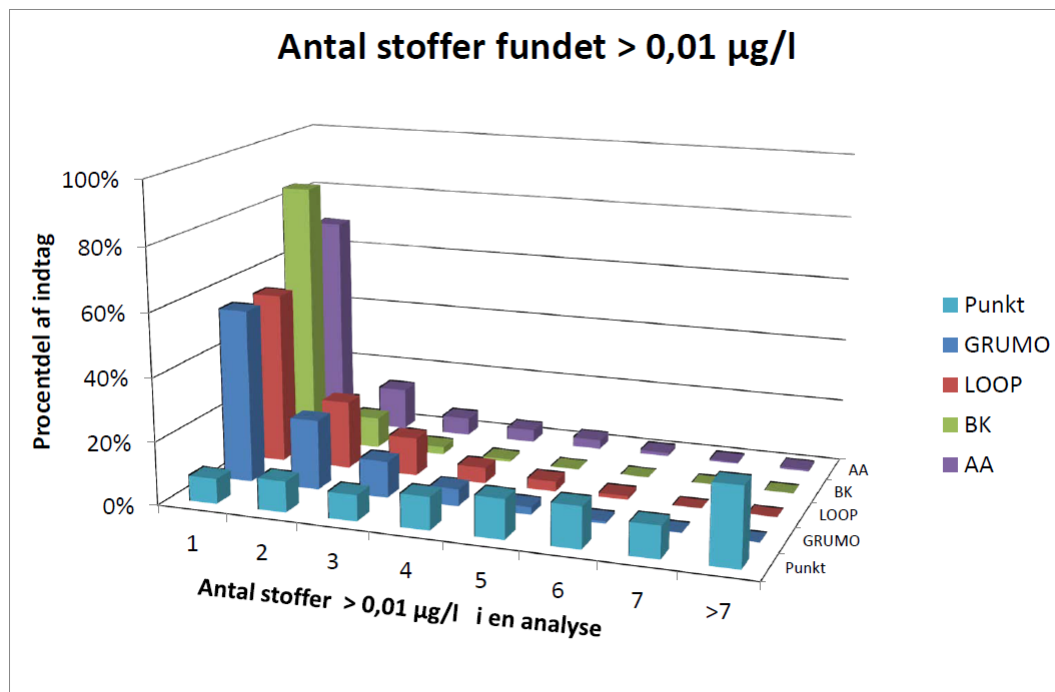
6. Antal stoffer

Antal fundne enkeltstoffer i en analyse er en anden nem identificerbar parameter i en pesticidanalyse. Mulighederne for at anvende den til at afgøre om der skal yderligere undersøgelser til i et område, hvor der foreligger en grundvandsanalyse med pesticidfund er undersøgt i dette kapitel. For de 5 datasæt, se tabel 2.2, blev antallet af fund vurderet for fund $> 0,01 \mu\text{g/l}$ og for fund $> 0,1 \mu\text{g/l}$.

Tabel 6.1 og 6.2 viser den procentvis fordelingen af antallet af fund for de forskellige populationer, mens figur 6.1 og 6.2 fremstiller resultaterne grafisk.

Antal stoffer $> 0,01 \mu\text{g/l}$	1	2	3	4	5	6	7	>7
GRUMO	55	23	12	6	3	1	0	0
LOOP	55	22	13	5	4	2	0	0
BK	85	10	3	1	0	0	0	0
AA	69	14	6	4	3	2	1	1
Punkt	8	10	9	11	13	13	11	25

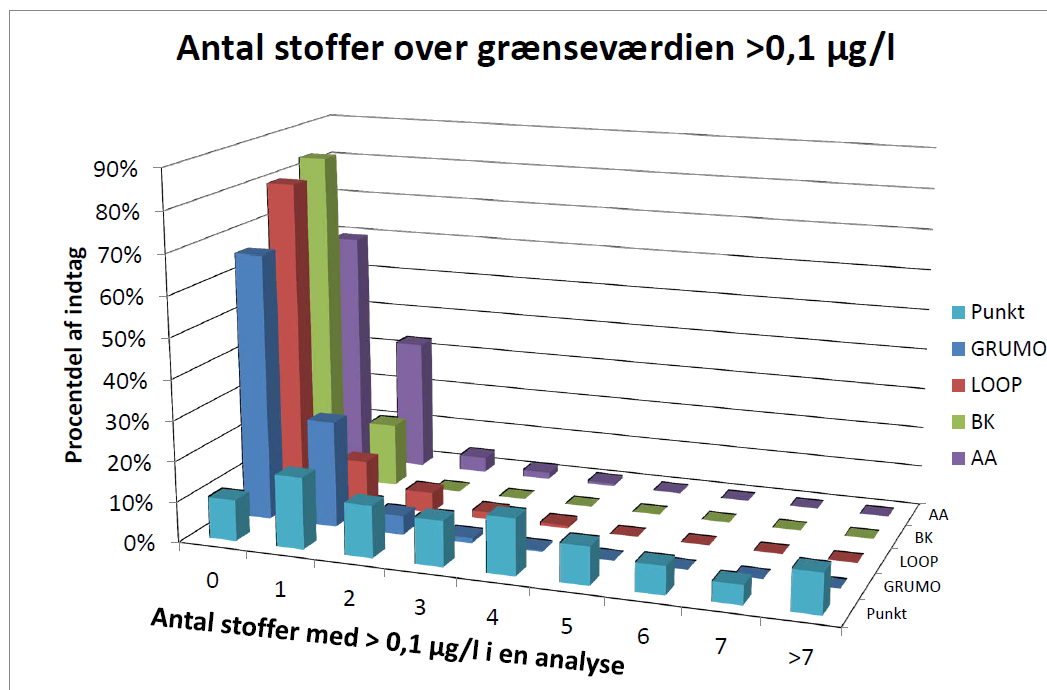
Tabel 6.1. Antal stoffer i en pesticidanalyse fundet over detektionsgrænsen på $0,01 \mu\text{g/l}$. Procentvis fordeling.



Figur 6.1. Antal stoffer i en pesticidanalyser med fund over detektionsgrænsen på $0,01 \mu\text{g/l}$. Procentvis fordeling.

Antal stoffer > 0,1 µg/l	0	1	2	3	4	5	6	7	>7
GRUMO	66	27	5	2	1	0	0	0	0
LOOP	80	12	5	2	1	0	0	0	0
BK	84	16	0	0	0	0	0	0	0
AA	59	33	4	2	1	0	0	0	0
Punkt	11	18	13	12	14	10	7	5	10

Tabel 6.2. Antal stoffer i en pesticidanalyse over grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/l. Procentvis fordeling.



Figur 6.2. Antal stoffer i en pesticidanalyse over grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/l. Procentvis fordeling.

Det fremgår af tabel 6.1 og figur 6.1, at der generelt findes mange enkeltstoffer i prøver fra punktkilder. Således er der i 82 % af alle analyser fra punktkilder mindst 3 stoffer mod 23 % i LOOP. Mindst 4 stoffer i prøven findes i 73 % af analyserne fra punktkilder, men i højst 10 % af nogen af de andre datasæt.

Når det gælder fund over grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/l, er fund af flere stoffer også karakteristisk for punktkilderne i forhold til de andre datasæt. Der er fundet mindst 3 stoffer i 58 % af punktkilde analyserne, men i højst 3 % af nogen af de andre populationer. For mere end et enkelt stof med koncentration over grænseværdien er billedet mere rodet, idet LOOP-populationen, der er det reneste fladekilde datasæt, har næsten 20 % af analyser med mere end ét pesticidfund over grænseværdien.

Det skal her gøres opmærksom på, at hyppigheden af fund over grænseværdien **ikke** siger noget om, hvor stor en andel af vandanalyserne, hvor der slet ikke findes pesticider, idet der alene er lavet en analyse for pesticidanalyser, hvor der har været fund i prøven.

Samlet set adskiller punktkilde datasættet sig fra de andre datasæt ved for antallet af uspecificerede stoffer i en pesticidanalyse langt hyppigere at have:

Fund af mere end 3 stoffer i prøven. Fund af mere end 1 stof over grænseværdien.

7. Tidsserier.

Som det fremgår af figur 2.3 er der for de 4 JUPITER datasæt en meget stor andel af analyserne fra de enkelte indtag, hvor der mindst en gang er fundet et pesticid, hvor der samtidig i mere end halvdelen af de prøver, der er udtaget fra det samme indtag, ikke er fundet pesticider. Dette giver nogle betydelige problemer med at etablere tidsserier generelt fra overvågningsboringerne og vandværksboringerne. Ofte er det enkelte stof kun fundet en enkelt gang eller to ud af 10-20 analyser, og mange gange er det forskellige stoffer der optræder fra gang til gang, når der påvises pesticider. Dette er illustreret i bilag 5, og er derudover dokumenteret gennem GRUMO rapporteringen de sidste mange år.

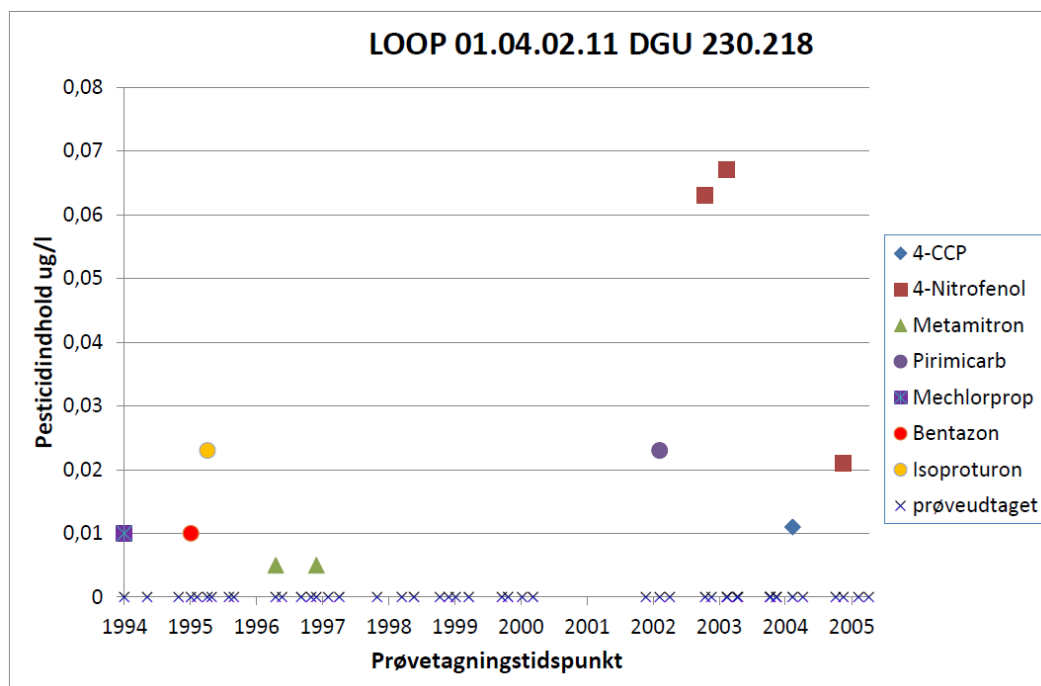
Det skal dog pointeres at hvis man ser på hyppigheden af genfund i figur 2.3, er antallet af genfund betydeligt lavere i GRUMO –LOOP, hvor der forventes mindst påvirkning fra en punktkilde, sammenlignet med AA, der vides at repræsentere en vis mængde punktkilder.

For at illustrere det tidslige forløb af forekomsten af pesticider under fladekilder er der i bilag 5 vist tidsserier for alle LOOP indtag med mere end 10 pesticidanalyser og hvor der er mindst 6 analyser med fund i perioden 1995-2005. Desuden er vist tidsserier for en række GRUMO-boringer. I prøver, med et pesticidindhold under detektionsgrænsen er værdien nul anvendt på figuren. Bemærk, at for stoffer uden fund, kan man kun se data for det øverste stof, da der dækkes over nulværdier for andre stoffer, hvilket dog ikke er et udtryk for at stofferne ikke er analyseret i de pågældende prøver.

Der er derudover et meget stort datamateriale, hvor der kun er få fund, men hvor data IKKE er vist i bilag 5. Her ville man typisk se 20 analyser og så et eller to fund i koncentrationer omkring 0,01-0,1 µg/l. Det er vurderet uinteressant at fremstille figurer fra disse indtag.

Som det fremgår af fx LOOP (stations nr.: 01.04.02.11), se figur 7.1, kan 10 analyser med fund, sagtens indebære at en række forskellige stoffer er fundet på skift, således som det netop er karakteristisk for fladekilder. Dette illustrerer problemet med at lave tidsserier for enkeltstoffer fra fladekilder.

Samlet set er udfordringen ved at lave disse tidsseriestudier på fladekilder, ud fra de målte data, at det er en række forskellige stoffer, der typisk kommer og går, og for hver enkelt indtag er der et selvstændigt mønster. Der er derfor ikke lavet nogen egentlig fortolkning af disse mange tidsserier.



Figur 7.1 Tidsserie for pesticider i LOOP 01.04.02.11, hvor der er 10 analyser med fund og 36 analyser uden fund i analyser udtaget i en periode på 12 år.

8. Multivariate analyse

For at vurdere om det er muligt at afgøre, om en given vandanalyse tilhører populationen "punktkilder" eller "fladekilder" ud fra hvilke pesticider, der er fundet i vandprøven, er der udført en PCA analyse (Principal Component Analysis).

Som vist i kapitel 6, gælder det for populationerne, der repræsenterer fladekilder, at der i omkring 60 % af alle analyser med fund, kun er fundet 1 stof, og i yderligere ca. 20 % er der blot fundet to stoffer over detektionsgrænsen. Samtidig er der blot omkring et par procent af analyserne fra fladekilder, hvor der er mere end 3 stoffer. Dette er i stor modsætning til punktkilderne, hvor der i omkring halvdelen af analyserne optræder mere end 3 stoffer over detektionsgrænsen.

Derfor blev det konkluderet i kapitel 6, at antallet af fundne stoffer er en god indikator for punktkilder.

Dette implicerer imidlertid, at analyserne med mere end 3 stoffer ikke er særligt repræsentative for populationen "fladekilder". Fokus i denne undersøgelse har derfor ligget på om nogle af enkeltstofferne knytter sig til punktkilder frem for fladekilder, frem for at se på hvilke pesticider det optræder samtidig i en vandprøve.

8.1 Datagrundlag og metode.

Med udgangspunkt i de datasæt, der er udarbejdet til dette projekt, blev under udarbejdet to særlige *reducerede datasæt* til PCA analysen, idet der er behov for at alle felter er udfyldt efter helt ens kriterier for alle datatyper for at kunne gennemføre en PCA. I hvert PCA-datasæt indgår alle enkeltanalyser fra GRUMO, BK, LOOP samt punktkilde datasættene. Derudover er der oplysninger om, hvilket datasæt og hvilken population (punkt/Flade) de enkelte analyser skal henregnes til, samt sumkoncentration og analyseresultater for de 11 særlige fokusstoffer.

I det ene datasæt er den faktiske fundne koncentration for de enkelte stoffer angivet, og i det andet datasæt er der alene med en "0-1" variable angivet, om det pågældende stof er fundet. Dette datasæt er lavet for bedre, at kunne lave en analyse, hvor der alene ses på, om der er forskelle på hvilke stoffer, der findes hvor, idet det jo allerede vides fra kapitel 3 og 4, at koncentrationen af de fundne pesticider er meget forskellig for punktkildedatasættet sammenlignet med GRUMO/LOOP/ BK datasættene, der i højere grad repræsenterer fladekilder.

Hvis der ikke har været analyseret for et givet stof i vandprøven, er stoffet tildelt værdien "0" som indhold i begge PCA-datasæt.

Der er anvendt programmet "The Unscrambler X10.1" til at udføre PCA analysen.

Princippet for en PCA analyse er, at alle parametrene i datasættet opfattes som en dimension i et rum med lige så mange dimensioner som der er parametre. Alle parametre skal være numeriske, men ikke nødvendigvis kontinuerte, således anvendes "0-1" parametre til at differentiere mellem fund /ikke fund.

Selve PCA analysen består af en beregning af den bedste rette linje gennem det N- dimensionale rum, der udspændes af de valgte parametre, for de punkter som de enkelte data udgør. Retningen af den bedste rette linje udgør principalkomponent 1.

Denne retning kan man forstå som den linearkombination af de forskellige parametre, der bedst beskriver variationerne datasættet. Principalkomponent 2 skal være vinkelret på komponent 1, og vægter således den "næste" beskrivelse af datasættets variation.

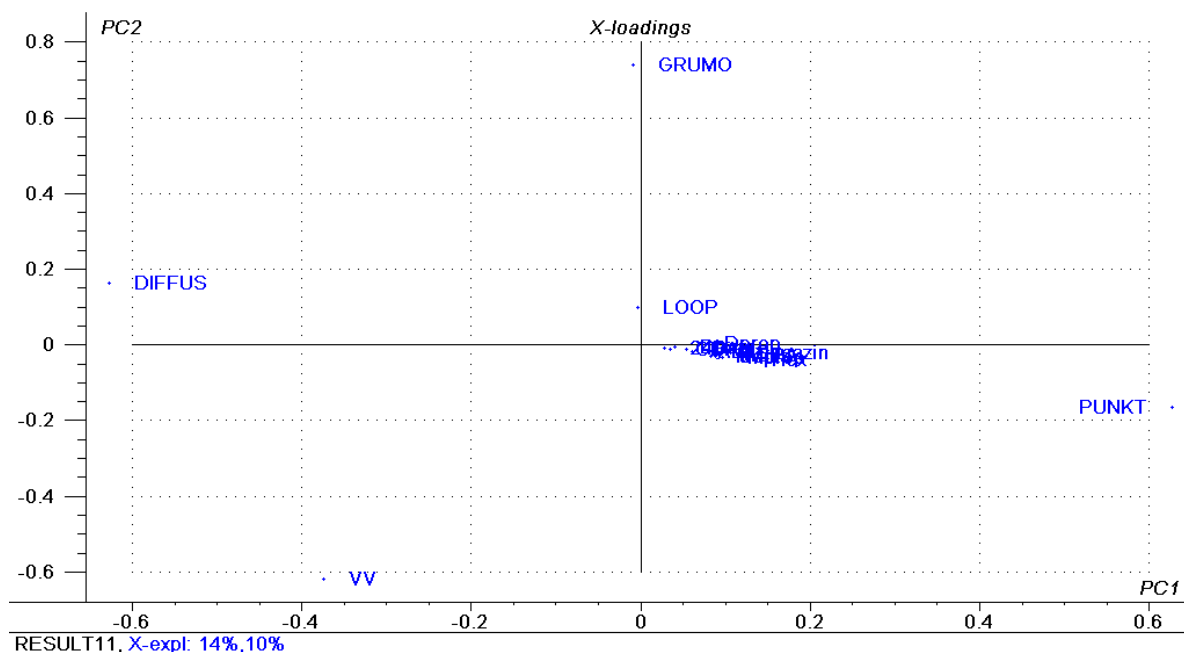
Der laves dernæst to typer plot.

1. Loadingsplot, der viser med hvilket vægt de forskellige parametre indgår, når variationen i data skal beskrives. Er loadingen tæt ved nul har en given parameter ingen betydning for den variation, der er iagttaget.
2. Scoreplots, der viser de oprindelige datapunkter i et nyt rum, hvor fx komponent 1 og 2 er de nye akser i nye oprindelige rum, med vægt fra hver enkelt parameter svarende den loading der knytter sig til parameteren. Måden punkterne grupperer sig på i dette rum, siger noget om, hvilke punkter der tilhører samme population, se fx figur 8.2.

8.2 Resultater

PCA modelleringen viste hurtigt, at sumkoncentration skulle udgå af analysen, da den jo i sagens natur netop vides at være beregnet på grundlag af de andre parametre i datasættet.

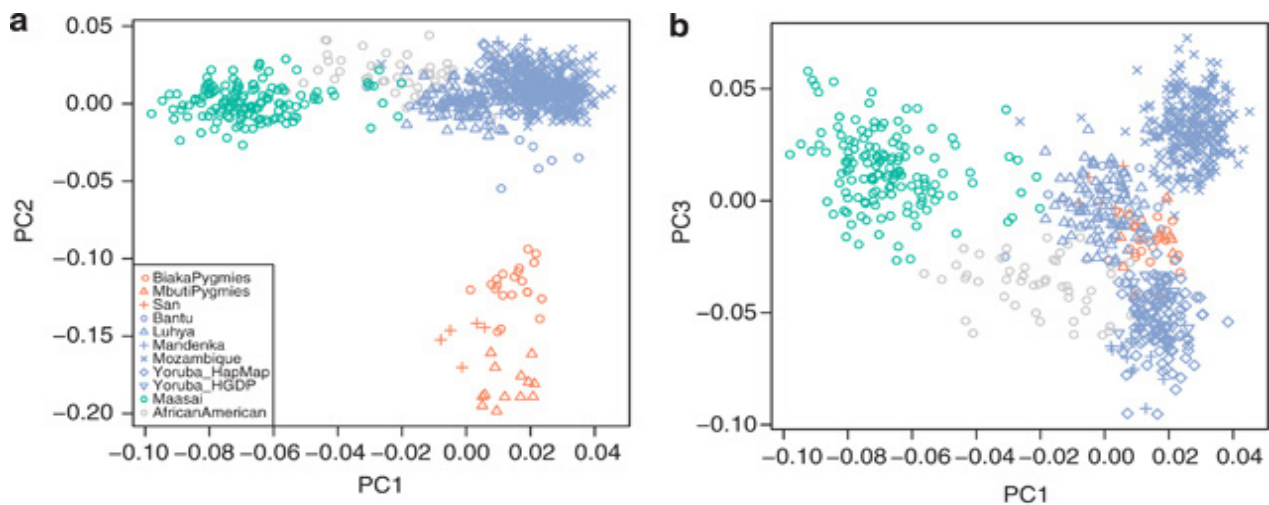
Indledningsvis blev der derefter gennemført en PCA, hvor "0-1" parametrene "GRUMO", "LOOP", "BK" og "Punkt" var med for hver analyse. Resultatet ses på figur 8.1.



Figur 8.1 PCA (auto-scaled). Loading plot. Fortolkning: Udvalgte pesticider er ukorrelerede med GRUMO, DIFFUS, PUNKT, VV. Enkelte pesticider er ikke henførbare til nogen af de enkeltstående data set. Det betyder 1) enkeltpesticider er ikke karakteristiske for punktkilder; 2) relationerne mellem de enkelte pesticider er ikke afhængige af de fire datasæt.

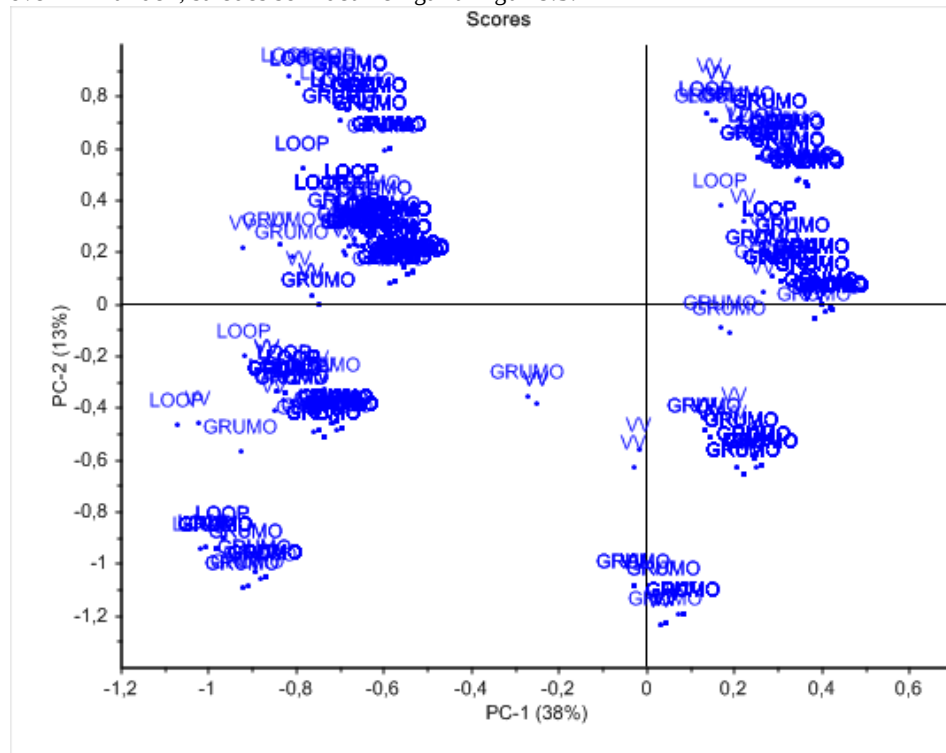
Det fremgår af figur 8.1, at alle pesticiderne ligger i en klump oven i hinanden og tæt ved nul. Dette kan fortolkes således, at der for det første ikke er nogen af pesticiderne, der er karakteristiske for de enkelte datasæt, og for det andet at relationerne mellem de enkelte pesticider ikke er afhængig af nogen af datasættene. Det sidste betyder i praksis, at man ikke kan forvente at relationer mellem enkeltstoffer er forskellig fra datasæt til datasæt. Dette er i overensstemmelse med at stofferne geo-kemiske egenskaber, herunder nedbrydningsveje og dermed hvilke moderstoffer og nedbrydningsstoffer, der findes sammen, ikke kan forventes at afhænge af om stoffet er tilført grundvandet fra en punktkilde eller en diffus kilde

Med udgangspunkt i de 11 udvalgte stoffer blev der foretaget en fornyet PCA analyse, hvor det alene var de 11 udvalgte stoffer, der indgik i analysen, og hvor man med farvekode/navn kan se om der skete en gruppering af populationerne i et scoreplot. Hvis populationerne var forskellige vil et scoreplot i princippet se ud som på figur 8.2.



Figur 8.2 Scoreplot på et datasæt, hvor der er en tydelig gruppering af data for PC1-PC2 og PC1-PC3, Dette viser af data opfører sig som forskellige populationer og man kan finde en fremgangsmåde til at adskille populationerne, og sandsynliggøre, hvilken population en ny observation tilhører.

Hvis derimod de indbyrdes relationer mellem stofferne er den samme i alle datasæt, vil datapunkterne fra begge populationer (eller de 4 oprindelige grupper: LOOP, GRUMO, BK og Punkt) ligge oven i hinanden, således som det fremgår af figur 8.3.



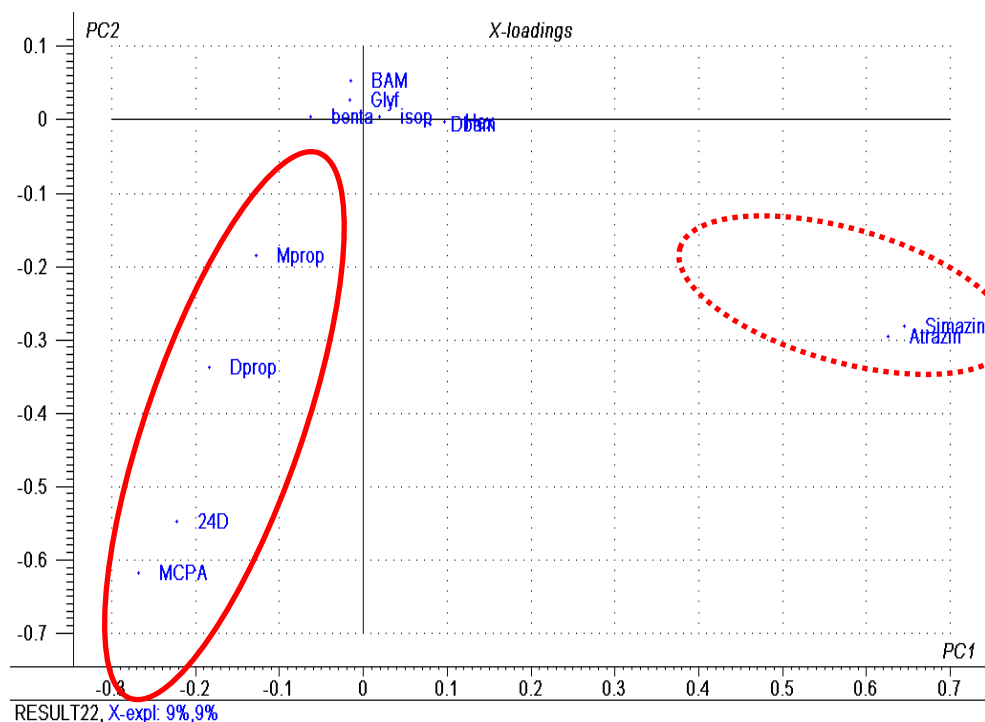
Figur 8.3 Scoreplot fra PCA datasæt for punktkilder og fladekilder, hvor det fremgår, at data ligger oven i hinanden. Dette plot er gennemført i en PCA, hvor der alene er lavet PCA på de 11 stoffer.

Der blev også udført PCA for alle data samt for delmængder af datasæt med sumkoncentrationsintervallerne $< 10 \mu\text{g/l}$, $< 1 \mu\text{g/l}$, og $< 0,1 \mu\text{g/l}$, og i alle tilfælde med datasæt med såvel faktiske fundne indhold og "0-1" variable som indhold. Alle PCA undersøgelserne viste, at det ikke er muligt ved denne metode, at afgøre om en vandanalyse stammer fra en punktkilde eller en fladekilde.

Dette betyder, at man ikke kan lave en multivariat datamodel, der ud fra en vandprøves samtidige indhold af specifikke stoffer kan afgøre om analysen stammer fra en punktkilde eller en fladekilde.

Derimod er man i højere grad henvist til at tage udgangspunkt i sumkoncentration, maxkoncentration og antallet af stoffer, samt i det omfang, der er tidsserier til rådighed, den persistens, hvorved et stof optræder over tid, således som det er vist i de forudgående kapitler.

Hvad, der derimod blev fundet ved PCA analysen, var ikke overraskende de velkendte sammenhænge mellem hvilke stoffer, der hører sammen kemisk, forbrugsmæssig og mellem moderstoffer og nedbrydningsprodukter, som eksemplificeret på figur 8.4.



Figur 8.4 Loading plot. Fortolkninger: Gruppering af pesticiderne i to, uafhængige grupper af stoffer.

Denne type relationer repræsenterer dog ikke ny eller på anden måde relevant information til dette projekt, idet scoreplottene viser, at punkterne fra punktkilder og fladekilder ikke grupperer sig separat.

Referencer

Miljøministeriet, 2007: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1449 11. december 2007 (Drikkevandsbekendtgørelsen)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brusch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011.

GRUMO rapporter de seneste år kan findes på dette link:

www.Grundvandsovervaagning.dk

seneste:

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brusch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011.

http://www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2010.htm

Relevante hjemmesider

JUPITER hjemmesiden: www.Geus.dk/JUPITER

GRUMO hjemmesiden: www.Grundvandsovervaagning.dk

NOVANA hjemmeside:

www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/NOVANA/novana.htm

NOVANA modellens hjemmeside www.vandmodel.dk/

Standat hjemmesiden, DCE, 2012:

www.dmu.dk/Myndighedsbetjening/Overvaagning/Standat/Standatbiblioteket/

Vandplanernes hjemmeside: [Naturstyrelsen 2012:](http://www.naturstyrelsen.dk/Naturstyrelsen/2012/)

www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner/Se_vandplanerne/

Varslingssystemet for pesticider.hjemmeside : www.pesticidvarsling.dk

Bilag 1-6

Indhold

Bilag 1, overblik over felterne i datasæt: GRUMO, LOOP, BK og AA.	142
Bilag 2. Overblik over pesticider og metabolitter, stofkoder	151
Bilag 3 Forekomst af pesticider i forskellig koncentrationsniveauer	154
Bilag 4. Fladekilder: data fra VAP og LOOP for 11 udvalgte pesticider.....	160
Bilag 5: Tidsserier for pesticider i LOOP og GRUMO	165
Bilag 6: Dokumentation af analyse af fordeling af enkeltpopulationer fra JUPITER.	

Bilag 1, overblik over felterne i datasæt: GRUMO, LOOP, BK og AA.

Databaser for GRUMO, BK, AA og LOOP. Forkortelser i pesticid felter: p- phenoxysyrer, t- triazin, m – metabolit. V_ - den målte værdi for det analyserede pesticid. De nævnte pesticidnumre er standatkode for pesticider med fund i de enkelt datasæt. Se bilag 2 for koder og stofnavne. Optræder en kode ikke under den pågældende datagrube er der ikke fund af pesticider i gruppen.

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
GR_NR			LO_NR	GRUMO og loop numre
DGUNR	DGUNR	DGUNR	DGUNR	DGUNr
INDTNR	INDTNR			indtagsnummer
INDTTOP	INDTTOP	INDTTOP	INDTTOP	Dybde til top indtag fra terræn
INDTBUND	INDTBUND	INDTBUND	INDTBUND	Dybde til bund af indtag fra terræn
indtagsslængde	indtagsslængde	indtagsslængde	indtagsslængde	indtag/filter længde
indtagsmidte	indtagmidte	indtagsmidte	indtagsmidte	dybde til indtag midt fra terræn
PROVAAR	PROVAAR	PROVAAR	PROVAAR	år vandprøven er udtager
PROVDATO	PROVDATO	PROVDATO	PROVDATO	dato hvor vandprøven er udtaget
Antal analyser med fund	Antal analyser med fund	Antal analyser med fund	Antal analyser med fund	antal analyser med fund i det enkelte indtag
antal analyser gennemført	Antal analyser i boring	Antal analyser gennemført	Antal analyser gennemført	antal analyser gennemført i det enkelte indtag
ANDEL analyser med fund	andel analyser med fund i boring	andel analyser med fund	andel analyser med fund	ANDEL analyser med fund det enkelte indtag
antal stoffer med fund	antal stoffer med fund	antal stoffer med fund	antal stoffer med fund	antal stoffer med fund i vandprøven
antal stoffer ogr	antal stoffer ogr	antal stoffer ogr	antal stoffer ogr	antal stoffer med fund over grænseværdien i vandprøven
sumkonc	sum konc	sumkonc	sumkonc	Sumkoncentration for alle fundpesticider i vandprøven
gennemsnits konc	gns konc	gennemsnit konc	gns konc	gennemsnitskoncentration i vandprøven
median	median	median	median	median koncentration i vandprøven
maks	maks	maks	maks	maksimal pesticidkoncentration i vandprøven
antal org stoffer pr analyse	antal org stoffer pr analyse	antal org stoffer pr analyse	antal org stoffer pr analyse	antal organiske mikroforurenende stoffer gennemsnit pr indtag
sum konc org stoffer	sumkonc org stoffer	sum konc org stoffer	sum konc org stoffer	gennemsnit af sumkoncentration for analyser med fund i et indtag
gns konc org stoffer	gns konc org-stoffer	gns konc org stoffer	gns konc org stoffer	gennemsnit af gennemsnitskoncentration for analyser med fund i et indtag
orgmik Antal analyser pr indtag	orgmik Antal analyser pr boring	orgmik Antal analyser pr boring	orgmik Antal analyser pr indtag	organiske mikroforurenede stoffer, antal analyser gennemført i indtag/boring
V_0410 pm	V_0410 pm	V_0410 pm	V_0410 pm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_0411 pm		V_0411 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_0412 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
		V_0413 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_0421 tm	V_0421 tm	V_0421 tm	V_0421 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_0422 tm	V_0422 tm	V_0422 tm	V_0422 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_0429			Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_0440		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_0451		V_0451	V_0451	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_0452 tm	V_0452 tm	V_0452 tm	V_0452	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_0462		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_0463		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_0469 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_2627 11 dichlo- benil	V_2627 dichlo- benil	V_2627 11 dichlobenil	V_2627 11 dichlobenil	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_2628	V_2628	V_2628	V_2628	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_2712 bam	V_2712 bam	V_2712 bam	V_2712 bam	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3011 pm	V_3011 pm	V_3011 pm	V_3011 pm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3125 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3126 tm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3132		V_3132		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3133		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3134		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_3140			Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3505 tm	V_3505 tm	V_3505 tm	V_3505 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3506 tm	V_3506 tm	V_3506 tm	V_3506 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3507 tm	V_3507 tm	V_3507 tm	V_3507 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3515			V_3515	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3528		V_3528		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3535		Pesticidkoncentration i vandprøve

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
				Standatkode
V_3536		V_3536		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3537		V_3537		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3539 t	V_3539 t	V_3539 t	V_3539 t	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3548 pm	V_3548 pm	V_3548 pm		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_3559			Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_3560	V_3560		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3563	V_3563	V_3563		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3572		V_3572	V_3572	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3573		V_3573		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3580	V_3580	V_3580	V_3580	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3592 11 glypho- sat	V_3592 11 glyphosat	V_3592 11 glyphosat	V_3592 11 glyphosat	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3597 11 hexazi- non t	V_3597 11 hexazinon t	V_3597 11 he- xazinon t	V_3597 11 he- xazinon t	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3600		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3603		V_3603	V_3603	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_3605	V_3605		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3607		V_3607	V_3607	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3612	V_3612	V_3612	V_3612	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3614		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3617		V_3617	V_3617	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3618		V_3618	V_3618	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3622		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3623		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3625	V_3625	V_3625		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3631	V_3631	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3643		V_3643		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
	V_3646	V_3646	V_3646	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3647		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3651		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3655 t	V_3655	V_3655 t	V_3655 t	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3668				Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_3673	V_3673		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3683	V_3683	V_3683	V_3683	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3684				Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3685		V_3685		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3700		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3704		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3706		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3707		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3709		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3710		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3711		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3712		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3713		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3714		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3715		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3716		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3718		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3719		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3720		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3721		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3722		Pesticidkoncentration i vandprøve

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
				Standatkode
		V_3723		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3724		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3754 tm				Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3755 tm				Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_3756 tm				Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_3725		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4010 tm	V_4010 tm	V_4010 tm	V_4010 tm	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4014 2,6- dichlorbenzoesyre dichlobenil		V_4014 2,6- dichlorbenzoesyrer	V_4014 2,6- dichlorbenzoesyrer	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_4020		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_4021		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4510 11 dichlor- prop p	V_4510 11 dichlorprop p	V_4510 11 dichlorprop p	V_4510 11 dichlorprop p	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4511 11 MCPA p	V_4511 11 mcpa p	V_4511 11 mcpa p	V_4511 11 mcpa p	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4512 11 me- chlorprop p	V_4512 11 mechlorprop p	V_4512 11 me- chlorprop p	V_4512 11 me- chlorprop p	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4513	V_4513	V_4513	V_4513	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4514	V_4514	V_4514	V_4514	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4515 11 atrazin t	V_4515 11 atrazin t	V_4515 11 atrazin t	V_4515 11 atrazin t	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4516 11simazin t	V_4516 11 simazin t	V_4516 11 simazin t	V_4516 11 simazin t	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4517		V_4517	V_4517	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_4520			Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4521		V_4521	V_4521	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_4523			Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_4533 pm?		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
		V_4534 pm?		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_4536 ampa	V_4536 ampa	V_4536 ampa	V_4536 ampa	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_4558			Pesticidkoncentration i vandprøve

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
				Standatkode
V_9943 11 2,4-d p	V_9943 11 2,4-d p	V_9943 11 2,4-d p	V_9943 11 2,4-d p	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_9944 11 benta- zon	V_9944	V_9944 11 benta- zon	V_9944 11 benta- zon	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
V_9945 11 Isopro- turon	V_9945 11 bentazon	V_9945 11 Iso- proturon	V_9945 11 Isopro- turon	Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_9947	V_9947		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
	V_9950	V_9950		Pesticidkoncentration i vandprøve Standatkode
Antal analyser hbst	Antal analyser hbst	Antal analyser hbst	Antal analyser hbst	Hovedbestanddele antal analyser i indtag
gns KOND_F	gns KOND_F	gns KOND_F	gns KOND_F	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal KOND_F	Antal KOND_F	Antal KOND_F	Antal KOND_F	Antal analyser i det enkelte indtag
gns PH_F	gns PH_F	gns PH_F	gns PH_F	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal PH_F	Antal PH_F	Antal PH_F	Antal PH_F	Antal analyser i det enkelte indtag
gns O2_F	gns O2_F	gns O2_F	gns O2_F	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal O2_F	Antal O2_F	Antal O2_F	Antal O2_F	Antal analyser i det enkelte indtag
gns TOC	gns TOC	gns C_TOC		Gennemsnits koncentration for indtag
Antal C_TOC	Antal TOC	Antal C_TOC		Antal analyser i det enkelte indtag
gns NVOC	gns C_NVOC	gns C_NVOC	gns C_NVOC	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal C_NVOC	Antal C_NVOC	Antal C_NVOC	Antal C_NVOC	Antal analyser i det enkelte indtag
gns NH4	gns NH4	gns NH4	gns NH4	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal NH4	Antal NH4	Antal NH4	Antal NH4	Antal analyser i det enkelte indtag
gns NO2	gns NO2	gns NO2	gns NO2	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal NO2	Antal NO2	Antal NO2	Antal NO2	Antal analyser i det enkelte indtag
gns NO3	gns NO3	gns NO3	gns NO3	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal NO3	Antal NO3	Antal NO3	Antal NO3	Antal analyser i det enkelte indtag
gns PO4_P	gns PO4_P	gns PO4_P	gns PO4_P	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal PO4_P	Antal PO4_P	Antal PO4_P	Antal PO4_P	Antal analyser i det enkelte indtag
gns CA	gns CA	gns CA	gns CA	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal CA	Antal CA	Antal CA	Antal CA	Antal analyser i det enkelte indtag
gns CL	gns CL	gns CL	gns CL	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal CL	Antal CL	Antal CL	Antal CL	Antal analyser i det enkelte indtag
gns FE	gns FE	gns FE	gns FE	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal FE	Antal FE	Antal FE	Antal FE	Antal analyser i det enkelte indtag
gns K	gns K	gns K	gns K	Gennemsnits koncentration for indtag

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
Antal K	Antal K	Antal K	Antal K	Antal analyser i det enkelte indtag
gns MG	gns MG	gns MG	gns MG	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal MG	Antal MG	Antal MG	Antal MG	Antal analyser i det enkelte indtag
gns MN	gns MN	gns MN	gns MN	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal MN	Antal MN	Antal MN	Antal MN	Antal analyser i det enkelte indtag
gns NA	gns NA	gns NA	gns NA	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal NA	Antal NA	Antal NA	Antal NA	Antal analyser i det enkelte indtag
gns SIO2	gns SIO2	gns SIO2	gns SIO2	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal SIO2	Antal SIO2	Antal SIO2	Antal SIO2	Antal analyser i det enkelte indtag
gns SO4	gns SO4	gns SO4	gns SO4	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal SO4	Antal SO4	Antal SO4	Antal SO4	Antal analyser i det enkelte indtag
gns CH4	gns CH4	gns CH4	gns CH4	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal CH4	Antal CH4	Antal CH4	Antal CH4	Antal analyser i det enkelte indtag
gns REDOXP	gns REDOXP	gns REDOXP	gns REDOXP	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal REDOXP	Antal REDOXP	Antal REDOXP	Antal REDOXP	Antal analyser i det enkelte indtag
Antal orgmikro analyser	Antal analyser org mikro	Antal orgmikro analyser	Antal orgmikro analyser	organiske mikroforurenede stoffer analyser med fund
Antal 0649	Antal 0649	Antal 0649	Antal 0649	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 0649	gns 0649	gns 0649	gns 0649	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 0662	Antal 0662	Antal 0662	Antal 0662	Antal analyser i det enkelte indtag
gns 0662	gns 0662	gns 0662	gns 0662	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 0665	Antal 0665	Antal 0665	Antal 0665	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 0665	gns 0665	gns 0665	gns 0665	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2612	Antal 2612	Antal 2612	Antal 2612	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2612	gns 2612	gns 2612	Gns 2612	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2616	Antal 2616	Antal 2616	Antal 2616	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2616	gns 2616	gns 2616	gns 2616	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2617	Antal 2617	Antal 2617	Antal 2617	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2617	gns 2617	gns 2617	gns 2617	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2618	Antal 2618	Antal 2618	Antal 2618	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2618	gns 2618	gns 2618	gns 2618	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2621	Antal 2621	Antal 2621	Antal 2621	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2621	gns 2621	gns 2621	gns 2621	Gennemsnits koncentration for indtag
Anta 2662	Antal 2662	Antal 2662	Antal 2662	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2662	gns 2662	gns 2662	gns 2662	Gennemsnits koncentration for indtag

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
Antal 2664	Antal 2664	Antal 2664	Antal 2664	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2664	gns 2664	gns 664	gns 2664	Gennemsnits koncentration for indtag
Anta 2686	Antal 2686	Antal 2686	Antal 2686	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2686	gns 2686	gns 2686	gns 2686	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2688	Antal 2688	Antal 2688	Antal 2688	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2688	gns 2688	gns 2688	gns 2688	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 2690	Antal 2690	Antal 2690	Antal 2690	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 2690	gns 2690	gns 2690	gns 2690	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 3007	Antal 3007	Antal 3007	Antal 3007	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 3007	gns 3007	gns 3007	gns 3007	Gennemsnits koncentration for indtag
Antal 9946	Antal 9946	Antal 9946	Antal 9946	Antal analyser i det enkelte indtag
Gns 9946	gns 9946	gns 9946	gns 9946	Gennemsnits koncentration for indtag
			ler/sand	loop opland sand eller ler
forsimplet reservoir bjergart	FORSIMPLET reservoirbjergart	forsimplet bjergart		reservoirbjergart dgu symbol
resBJArt1	resbjart1	resbjart1		den primære reservoir bjergart
BORINGSDYBDE	BORINGSDYBDE	BORINGSDYBDE		dybden til bund af boring fra terræn
TOP_KALK	TOP_KALK	TOP_KALK		dybde til top kalk i boring
DGUSYMBOL	DGUSYMBOL	DGUSYMBOL		kalk type
tykkelse af øverste lerlag	tykkelse af øverste lerlag	tykkelse af øverste lerlag		tykkelse af øverste lerlag
dybde til øverste lerlag	dybde til øverste lerlag	dybde til øverste lerlag		dybde til øverste lerlag fra terræn
tykkelse af to øverste lerlag	tykkelse af to øverste lerlag	tykkelse af to øverste lerlag		tykkelse af to øverste lerlag
dybde bund lerlag 2	dybde bund lerlag 2	dybde bund lerlag 2		dybde til bund af lerlag 2 fra terræn
samlet tykkelse af ler i boring	samlet tykkelse af ler i boring	samlet tykkelse af ler i boring		samlet tykkelse af lerlag i boring
antal lerlag	antal lerlag	antal lerlag		antal lerlag i boring
sandtykkelse i de øverste 5 meter	sandtykkelse i de øverste 5 meter	sandtykkelse i de øverste 5 meter		Sandlagenes tykkelse i de øverste 5 meter
Antal dateringer				antal dateringer i indtag
Min prøvetagningsår				første år der er gennemført en datering af en vandprøve
Maks prøvetagningsår				sidste år der gennemført en datering
Min CFC årstal				mindste CFC alder for vandprøve
Maks CFC årstal				største CFC alder
Min alder ved prøvetagning				Mindste alder ved prøvetagning
Maks alder ved prøvetagning				Maksimum alder ved prøvetagning

GRUMO	BK	AA	LOOP	Forklaring, bilag 1
Min alder i forhold til 2012				Mindste alder i forhold til 2012 - altså i dag
Maks alder i forhold til 2012				Maksimum alder i forhold til 2012

Bilag 2. Overblik over pesticider og metabolitter, stofkoder

Stofnavne og standat koder for pesticider med fund i de 4 databaser og for de udvalgte organiske mikroforurenedes stoffer der er udvalgt til databaserne.

Standat kode	stofnavn, pesticid med fund	Udvalgte 11 stoffer	Stofgruppe Bilag 2
410	4-CPP		pesticid eller metabolit
411	2-CPP		pesticid eller metabolit
412	2CPA,2-Chlorphenoxy		pesticid eller metabolit
413	2C6MPP, 2-(2-chlor-6		pesticid eller metabolit
421	DEIA		pesticid eller metabolit
422	Terbut.azin,desethyl		pesticid eller metabolit
429	dichlorvos		pesticid eller metabolit
440	N-Phenylacetamid		pesticid eller metabolit
451	Carbofuran, hydroxy		pesticid eller metabolit
452	Simazin, hydroxy		pesticid eller metabolit
462	metoxuron		pesticid eller metabolit
463	2,3,6-TBA		pesticid eller metabolit
469	2-6 MCPA		pesticid eller metabolit
2627	Dichlobenil	x	pesticid eller metabolit
2628	Diuron		pesticid eller metabolit
2712	2,6-Dichlorbenzamid		pesticid eller metabolit
3011	4-Nitrophenol		pesticid eller metabolit
3125	2-(2,6-dich.ph)props		pesticid eller metabolit
3126	2,4,5-T		pesticid eller metabolit
3132	Dalapon		pesticid eller metabolit
3133	Dibenzofuran		pesticid eller metabolit
3134	Dieldrin		pesticid eller metabolit
3140	Malathion		pesticid eller metabolit
3505	Atrazin, desethyl-		pesticid eller metabolit
3506	Atrazin, desisopropy		pesticid eller metabolit
3507	Atrazin, hydroxy-		pesticid eller metabolit
3515	Bromoxynil		pesticid eller metabolit
3528	Chloridazon		pesticid eller metabolit
3535	Chlorpyrifos-methyl		pesticid eller metabolit
3536	Chlorsulfuron		pesticid eller metabolit
3537	Clopyralid		pesticid eller metabolit
3539	Cyanazin		pesticid eller metabolit
3548	2,6-DCPP		pesticid eller metabolit
3559	Diazinon		pesticid eller metabolit
3560	Dicamba		pesticid eller metabolit
3563	Dimethoat		pesticid eller metabolit
3572	Ethofumesat		pesticid eller metabolit
3573	Ethylenthiourea		pesticid eller metabolit
3580	Fenpropimorph		pesticid eller metabolit
3592	Glyphosat	x	pesticid eller metabolit
3597	Hexazinon	x	pesticid eller metabolit
3600	Ioxynil		pesticid eller metabolit
3603	Lenacil		pesticid eller metabolit
3605	Linuron		pesticid eller metabolit
3607	Maleinhydrazid		pesticid eller metabolit

Standat kode	stofnavn, pesticid med fund	Udvalgte 11 stoffer	Stofgruppe Bilag 2
3612	Metamitron		pesticid eller metabolit
3614	Methabenzthiazuron		pesticid eller metabolit
3617	Metribuzin		pesticid eller metabolit
3618	Metsulfuron methyl		pesticid eller metabolit
3622	Parathion		pesticid eller metabolit
3623	Parathion-methyl		pesticid eller metabolit
3625	Pendimethalin		pesticid eller metabolit
3631	Pirimicarb		pesticid eller metabolit
3643	Propiconazol		pesticid eller metabolit
3646	Propyzamid		pesticid eller metabolit
3647	Prothiofos		pesticid eller metabolit
3651	Sulfotep		pesticid eller metabolit
3655	Terbuthylazin		pesticid eller metabolit
3668	Triadimenol		pesticid eller metabolit
3673	Trifluralin		pesticid eller metabolit
3683	Metribuz-desam-diket		pesticid eller metabolit
3684	Metribuzin-desamino		pesticid eller metabolit
3685	Metribuzin-diketo		pesticid eller metabolit
3700	Methylsulfotep		pesticid eller metabolit
3704	DEPAT		pesticid eller metabolit
3706	d-ethyl-parathion		pesticid eller metabolit
3707	d-met-MP3		pesticid eller metabolit
3709	MMHOOSPS, MP-1		pesticid eller metabolit
3710	EEHOOSPS, EP-1		pesticid eller metabolit
3711	EHOOOPS		pesticid eller metabolit
3712	MMHOOPS		pesticid eller metabolit
3713	EEHOOPS		pesticid eller metabolit
3714	Iso-MP-1		pesticid eller metabolit
3715	EOOSPS		pesticid eller metabolit
3716	EOOSPO		pesticid eller metabolit
3718	MOOOPS		pesticid eller metabolit
3719	EEMOOSPO		pesticid eller metabolit
3720	MMEOSPS		pesticid eller metabolit
3721	EEMOSPS		pesticid eller metabolit
3722	EEMOOPS		pesticid eller metabolit
3723	MMEOOPS		pesticid eller metabolit
3724	Ethylamino-parathion		pesticid eller metabolit
3725	EP-1-methylamid		pesticid eller metabolit
3754	Deethyl-hydroxy-atrazin		pesticid eller metabolit
3755	Deisopropyl-hydroxyatrazin		pesticid eller metabolit
3756	Didealkyl-hydroxy-atrazin		pesticid eller metabolit
4010	Terbutylazin,hydroxy		pesticid eller metabolit
4014	2,6-dichlorbenzosyre		pesticid eller metabolit
4020	2,3,6-TCBA		pesticid eller metabolit
4021	Dinoterb		pesticid eller metabolit
4510	Dichlorprop	x	pesticid eller metabolit
4511	MCPA	x	pesticid eller metabolit
4512	Mechlorprop	x	pesticid eller metabolit
4513	DNOC		pesticid eller metabolit

Standat kode	stofnavn, pesticid med fund	Udvalgte 11 stoffer	Stofgruppe Bilag 2
4514	Dinoseb		pesticid eller metabolit
4515	Atrazin	x	pesticid eller metabolit
4516	Simazin	x	pesticid eller metabolit
4517	Trichloreddikesyre		pesticid eller metabolit
4520	Aldicarb		pesticid eller metabolit
4521	Carbofuran		pesticid eller metabolit
4523	Alachlor		pesticid eller metabolit
4533	Trichlorphenoler		pesticid eller metabolit
4534	2,4,5-trichlorphenol		pesticid eller metabolit
4536	AMPA		pesticid eller metabolit
4558	Azoxystrobin		pesticid eller metabolit
9943	2,4-D	x	pesticid eller metabolit
9944	Bentazon	x	pesticid eller metabolit
9945	Isoproturon	x	pesticid eller metabolit
9947	Urea, CH ₄ N ₂ O		pesticid eller metabolit
9950	Bromophos-methyl		pesticid eller metabolit
649	Naphtalen		org mikro
662	Benzen		org mikro
665	Toluen		org mikro
2612	Chloroform		org mikro
2616	Tetrachlormethan		org mikro
2617	Tetrachlorethylen		org mikro
2618	Trichlorethylen		org mikro
2621	1,1,1-trichlorethan		org mikro
2662	O-xylen		org mikro
2664	M+P-xylen		org mikro
2686	4-clor,2-methylpheno		org mikro
2688	2,4-dichlorphenol		org mikro
2690	2,6-dichlorphenol		org mikro
3007	Ethylbenzen		org mikro
9946	Vinylchlorid		org mikro

Bilag 3 Forekomst af pesticider i forskellig koncentrationsniveauer

Forekomsten af pesticider og metabolitter med fund i de 5 datasæt fordelt efter: antal analyser med fund pr stof, antal analyser $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$, antal analyser $\geq 0,5 \mu\text{g/l}$ antal analyser $\geq 1 \mu\text{g/l}$.

p- phenoxysyrer, t- triazin, m – metabolit. De nævnte pesticidnumre er standatkode for pesticider med fund i de enkelt datasæt. Se bilag 2 for koder og stofnavne. De 11 fokusstoffer i dette projekt er markeret med 11 efter stofkoden.

GRUMO Stof kode	Analyser			
	Antal fund	antal fund $\geq 0,1$	antal fund $\geq 0,5$	antal fund $\geq 1 \mu\text{g/l}$
0410 pm	77	34	13	2
0411 pm	1	0	0	0
0421 tm	852	206	21	1
0422 tm	15	0	0	0
451	2	1	0	0
0452 tm	9	3	0	0
2627 11 dichlobenil	36	4	0	0
2628	16	0	0	0
2712 BAM	1755	602	167	69
3011 pm	152	8	0	0
3132	6	0	0	0
3505 tm	624	91	24	8
3506 tm	660	89	2	0
3507 tm	48	1	1	0
3515	5	0	0	0
3528	5	2	0	0
3536	1	0	0	0
3537	2	2	0	0
3539 t	6	0	0	0
3548 pm	51	25	12	2
3563	2	0	0	0
3572	2	0	0	0
3573	28	6	4	2
3580	2	0	0	0
3592 11 glyphosat	109	21	7	2
3597 11 hexazinon t	120	41	21	5
3603	7	0	0	0
3607	8	3	0	0
3612	5	0	0	0
3617	79	18	5	2
3618	2	0	0	0
3625	19	1	1	1
3643	4	0	0	0
3655 t	19	0	0	0
3668	1	0	0	0
3683	135	52	8	4
3684	5	2	1	1
3685	117	40	6	3

GRUMO Stof kode	Analyser			
	Antal fund	antal fund >= 0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
3754 tm	15	2	0	0
3755 tm	9	1	0	0
3756 tm	12	2	0	0
4010 tm	6	0	0	0
4014 2,6-dichlorbenzoyre dichlobenil	77	11	0	0
4510 11 dichlorprop p	348	148	110	101
4511 11 MCPA p	70	23	2	2
4512 11 mechlorprop p	246	83	20	7
4513	15	3	0	0
4514	30	5	1	0
4515 11 atrazin t	444	61	9	3
4516 11simazin t	164	22	1	0
4517	85	27	11	9
4521	1	0	0	0
4536 ampa	80	18	7	3
9943 11 2,4-d p	22	4	1	1
9944 11 bentazon	310	77	12	4
9945 11 isoproturon	7	1	1	0

BK Stof kode	Analyser			
	Antal fund	Antal fund >= 0,1	Antal fund ≥ 0,5	Antal fund ≥ 1µg/l
0410 pm	199	24	0	0
0421 tm	2	0	0	0
0422 tm	3	0	0	0
0429	1	0	0	0
0452 tm	26	8	0	0
2627 11 dichlobenil	43	3	1	1
2628	30	2	0	0
2712 bam	5816	1030	81	28
3011 pm	11	0	0	0
3140	3	2	0	0
3505 tm	276	15	1	0
3506 tm	202	4	0	0
3507 tm	68	3	0	0
3539	11	0	0	0
3548 pm	9	2	0	0
3559	1	0	0	0
3560	1	0	0	0
3563	5	0	0	0
3580	1	0	0	0
3592 11 glypohsat	8	0	0	0
3597 11 hexazinon t	274	9	1	1
3605	4	2	1	1
3612	9	1	0	0
3625	22	1	0	0
3646	1	0	0	0

BK Stof kode	Analyser			
	Antal fund	Antal fund ≥ 0,1	Antal fund ≥ 0,5	Antal fund ≥ 1µg/l
3655 t	17	0	0	0
3673	1	0	0	0
3683	1	0	0	0
4010 tm	9	1	0	0
4510 11 dichlorprop p	432	37	2	0
4511 11 MCPA p	88	15	3	1
4512 11 mechlorprop p	527	20	2	1
4513	18	2	1	1
4514	12	0	0	0
4515 11 atrazin t	301	14	3	3
4516 11simazin t	116	11	0	0
4520	2	0	0	0
4523	1	0	0	0
4536 ampa	4	0	0	0
4558	2	0	0	0
9943 11 2,4-d p	16	1	0	0
9944 11 bentazon	357	38	6	4
9945 11 isoproturon	17	0	0	0
9947	1	1	0	0
9950	4	1	0	0

LOOP Stofkode	Analyser			
	Antal fund	antal fund ≥ 0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
0410 pm	5	1	0	0
0421 tm	120	29	4	2
0422 tm	18	7	3	1
0451	1	0	0	0
0452	2	0	0	0
2627 11 dichlobenil	0	0	0	0
2628	2	0	0	0
2712 bam	37	2	0	0
3011 pm	46	3	0	0
3505 tm	110	18	0	0
3506 tm	132	30	0	0
3507 tm	15	0	0	0
3515	1	0	0	0
3539 t	2	0	0	0
3572	2	1	1	1
3580	1	0	0	0
3592 11 glyphosat	26	12	3	2
3597 11 hexazinon t	3	0	0	0
3603	1	0	0	0
3607	2	0	0	0
3612	19	0	0	0
3617	5	0	0	0
3618	1	0	0	0

LOOP Stofkode	Analyser			
	Antal fund	antal fund >=0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
3631	3	0	0	0
3646	1	1	0	0
3655 t	11	5	1	1
3683	3	1	0	0
4010 tm	2	0	0	0
4014	1	0	0	0
4510 11 dichlorprop p	11	0	0	0
4511 11 mcpa p	17	0	0	0
4512 11 mechlorprop p	33	0	0	0
4513	7	1	0	0
4514	5	1	0	0
4515 11 atrazin t	82	5	0	0
4516 11 simazin t	47	0	0	0
4517	11	1	0	0
4521	1	0	0	0
4536 ampa	30	14	1	0
9943 11 2,4-d p	5	1	0	0
9944 11 bentazon	65	2	0	0
9945 11 isoproturon	34	4	1	1

AA stof	Analyser			
	Antal fund	antal fund >=0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
V_0410 pm	439	263	137	92
V_0411 pm	158	25	4	2
V_0412 pm	17	7	1	0
V_0413 pm	62	8	0	0
V_0421 tm	100	16	4	2
V_0422 tm	85	16	2	1
V_0440	82	82	80	78
V_0451	2	2	0	0
V_0452 tm	9	2	1	0
V_0462	1	0	0	0
V_0463	8	0	0	0
V_0469 pm	26	20	17	14
V_2627 11 dichlobenil	174	22	7	4
V_2628	111	26	11	5
V_2712 bam	6552	2635	617	297
V_3011 pm	90	64	55	55
V_3125 pm	56	19	5	4
V_3126 tm	5	1	0	0
V_3132	1	0	0	0
V_3133	7	7	5	4
V_3134	1	1	1	1
V_3505 tm	878	175	23	12
V_3506 tm	845	142	35	11
V_3507 tm	140	23	3	0

AA stof	Analyser			
	Antal fund	antal fund >=0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
V_3528	5	3	1	0
V_3535	1	0	0	0
V_3536	1	0	0	0
V_3537	15	3	0	0
V_3539 t	21	6	2	2
V_3548 pm	137	25	6	5
V_3560	1	0	0	0
V_3563	14	4	2	2
V_3572	2	1	0	0
V_3573	29	7	4	2
V_3580	3	0	0	0
V_3592 11 glyphosat	98	22	11	7
V_3597 11 hexazinon t	336	135	23	12
V_3600	4	0	0	0
V_3603	8	4	0	0
V_3605	1	0	0	0
V_3607	1	0	0	0
V_3612	17	1	0	0
V_3614	1	0	0	0
V_3617	3	0	0	0
V_3618	4	2	0	0
V_3622	105	105	105	104
V_3623	73	73	73	73
V_3625	28	1	0	0
V_3631	2	0	0	0
V_3643	4	2	0	0
V_3646	4	0	0	0
V_3647	0	0	0	0
V_3651	70	65	56	54
V_3655 t	101	10	1	1
V_3673	1	0	0	0
V_3683	11	2	0	0
V_3685	4	0	0	0
V_3700	1	1	1	1
V_3704	6	6	6	6
V_3706	12	12	12	12
V_3707	17	17	17	17
V_3709	21	21	21	21
V_3710	28	28	28	28
V_3711	13	13	13	13
V_3712	19	19	19	19
V_3713	31	31	31	31
V_3714	15	15	15	15
V_3715	106	106	106	106
V_3716	100	100	100	100
V_3718	39	39	39	39
V_3719	90	90	90	90
V_3720	79	79	79	79

AA stof	Analyser			
	Antal fund	antal fund ≥0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
V_3721	94	94	94	93
V_3722	23	23	23	23
V_3723	8	8	8	8
V_3724	124	124	124	124
V_3725	9	9	8	8
V_4010 tm	13	2	1	0
V_4014 BAM 2,6 dichlorbenzoesyre	16	1	0	0
V_4020	1	0	0	0
V_4021	1	0	0	0
V_4510 11 dichlorprop p	1006	396	137	80
V_4511 11 mcpa p	200	78	56	52
V_4512 11 mechlorprop p	981	433	245	167
V_4513	47	7	1	1
V_4514	38	7	3	2
V_4515 11 atrazin t	1047	228	39	20
V_4516 11 simazin t	697	82	12	9
V_4517	18	4	1	1
V_4521	1	0	0	0
V_4533 pm?	2	2	2	2
V_4534 pm?	25	18	6	1
V_4536 ampa	133	42	15	10
V_9943 11 2,4-d p	93	18	4	3
V_9944 11 bentazon	474	158	45	23
V_9945 11 isoproturon	91	11	2	0
V_9947	2	0	0	0
V_9950	2	2	0	0

PUNKTKILDER stof	Vandanalyser			
	Antal fund	antal fund ≥0,1	antal fund ≥ 0,5	antal fund ≥ 1µg/l
2,4-D	37	26	11	9
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	216	146	100	77
Atrazin	114	94	67	52
Bentazon	151	123	87	60
Dichlobenil	20	5	3	1
Dichlorprop (2,4-DP)	192	133	90	72
Glyphosat	20	13	10	8
Hexazinon	115	102	70	62
Isoproturon	81	61	48	37
MCPA	102	56	31	22
Mechlorprop (MCP)	181	135	97	82
Simazin	102	49	22	8

Bilag 4. Fladekilder: data fra VAP og LOOP for 11 udvalgte pesticider

Koncentrationer for de pesticider, der ud af de 11 pesticider er analyseret i **Varslingssystemet** og **i LOOP**. Der er også inkluderet metabolitter.

VARSLINGSSYSTEMET

D – dræn, H – horisontal boring, M – monitorings boring, S – sugekop. Tal henviser til VAP område og prøveudtagningssted.

VAP Oversigt på drænvand/ grundvandsniveau									
AMPA			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	dræn	AMPA	530	120	0,109	0,043	5,400	0,010	0,315
ler	grund-vand	AMPA	26	0	0,023	0,015	0,080	0,010	0,019
Glyphosat			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	dræn	glyphosat	345	110	0,132	0,030	31,000	0,010	1,844
ler	grund-vand	glyphosat	47	3	0,051	0,017	0,670	0,010	0,126
Bentazon			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
sand site	sugecelle	bentazon	40	5	0,091	0,017	1,600	0,011	0,273
Bentazon			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	dræn	bentazon	233	25	0,401	0,022	43,000	0,009	3,139
ler	grund-vand	bentazon	64	8	0,068	0,022	0,600	0,009	0,129
MCPA			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	dræn	MCPA	13	3	0,349	0,024	3,894	0,010	1,068
ler	grund-vand	MCPA	1	0	0,019	0,019	0,019	0,019	

VAP Detaljeret gennemgang af fund på sample site niveau opdelt i sand og ler lokaliteter

AMPA			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	3.D1.	AMPA	64	9	0,060	0,050	0,220	0,010	0,047
ler	3.D2.	AMPA	58	6	0,046	0,029	0,350	0,010	0,054
ler	3.H1.2.1	AMPA	3	0	0,019	0,014	0,033	0,010	0,012
ler	3.H1.3.1	AMPA	2	0	0,016	0,016	0,021	0,011	0,007
ler	3.M12.1	AMPA	1	0	0,012	0,012	0,012	0,012	
ler	3.M5.1	AMPA	7	0	0,014	0,012	0,021	0,010	0,004
ler	3.M5.2	AMPA	2	0	0,045	0,045	0,080	0,010	0,049
ler	4.D1.	AMPA	114	20	0,068	0,038	0,630	0,010	0,097
ler	4.D2.	AMPA	249	77	0,127	0,052	1,600	0,010	0,197
ler	4.D2.7	AMPA	1	1	0,280	0,280	0,280	0,280	
ler	4.D2.8	AMPA	1	0	0,096	0,096	0,096	0,096	

ler	4.H1.2.2	AMPA	1	0	0,032	0,032	0,032	0,032	
ler	4.M1.4	AMPA	2	0	0,011	0,011	0,011	0,010	0,001
ler	4.M4.1	AMPA	1	0	0,013	0,013	0,013	0,013	
ler	4.M4.2	AMPA	1	0	0,046	0,046	0,046	0,046	
ler	4.M5.1	AMPA	1	0	0,070	0,070	0,070	0,070	
ler	4.M5.2	AMPA	1	0	0,019	0,019	0,019	0,019	
ler	4.M6.3	AMPA	1	0	0,057	0,057	0,057	0,057	
ler	5.D1.	AMPA	4	0	0,017	0,015	0,026	0,012	0,006
ler	5.D2.	AMPA	6	1	0,045	0,032	0,110	0,015	0,035
ler	5.M4.2	AMPA	1	0	0,029	0,029	0,029	0,029	
ler	5.M5.1	AMPA	1	0	0,016	0,016	0,016	0,016	
ler	5.S1.A	AMPA	5	0	0,024	0,019	0,041	0,012	0,012
ler	6.D1.	AMPA	24	5	0,441	0,016	5,400	0,010	1,285
ler	6.D2.	AMPA	4	1	0,050	0,035	0,120	0,010	0,049
ler	6.H1.2.1	AMPA	1	0	0,017	0,017	0,017	0,017	
AMPA									
Sand	AMPA - 3 fund, 2 i borer, 2 i sugekop								
Glyphosat			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	3.D1.	glyphosat	42	8	0,132	0,023	1,900	0,010	0,343
ler	3.D2.	glyphosat	25	7	0,308	0,045	4,700	0,011	0,947
ler	3.M13.2	glyphosat	1	0	0,014	0,014	0,014	0,014	
ler	3.M5.1	glyphosat	1	0	0,014	0,014	0,014	0,014	
ler	3.M5.2	glyphosat	2	0	0,022	0,022	0,031	0,012	0,013
ler	4.D1.	glyphosat	87	22	0,145	0,026	1,600	0,010	0,289
ler	4.D2.	glyphosat	163	66	0,649	0,039	31,000	0,010	2,594
ler	4.D2.7	glyphosat	1	1	0,470	0,470	0,470	0,470	
ler	4.D2.8	glyphosat	1	0	0,053	0,053	0,053	0,053	
ler	4.H1.1.1	glyphosat	1	0	0,012	0,012	0,012	0,012	
ler	4.H1.2.1	glyphosat	1	0	0,015	0,015	0,015	0,015	
ler	4.M1.3	glyphosat	1	0	0,024	0,024	0,024	0,024	
ler	4.M1.4	glyphosat	2	1	0,355	0,355	0,670	0,039	0,446
ler	4.M3.1	glyphosat	4	0	0,022	0,016	0,046	0,010	0,016
ler	4.M3.2	glyphosat	2	0	0,037	0,037	0,040	0,033	0,005
ler	4.M3.3	glyphosat	1	0	0,023	0,023	0,023	0,023	
ler	4.M4.1	glyphosat	6	1	0,047	0,022	0,170	0,012	0,061
ler	4.M4.2	glyphosat	3	0	0,016	0,017	0,018	0,014	0,002
ler	4.M4.3	glyphosat	3	0	0,019	0,018	0,023	0,016	0,004
ler	4.M4.4	glyphosat	1	0	0,038	0,038	0,038	0,038	
ler	4.M5.1	glyphosat	2	0	0,046	0,046	0,075	0,017	0,041
ler	4.M5.2	glyphosat	1	0	0,018	0,018	0,018	0,018	
ler	4.M5.3	glyphosat	6	0	0,024	0,014	0,059	0,011	0,019
ler	4.M5.4	glyphosat	2	0	0,025	0,025	0,036	0,013	0,016
ler	4.M6.1	glyphosat	1	0	0,011	0,011	0,011	0,011	
ler	4.M6.2	glyphosat	1	0	0,015	0,015	0,015	0,015	
ler	4.M6.3	glyphosat	2	1	0,304	0,304	0,590	0,017	0,405
ler	5.D1.	glyphosat	2	0	0,014	0,014	0,018	0,010	0,006
ler	5.D2.	glyphosat	2	0	0,064	0,064	0,093	0,034	0,042
ler	5.H2.3.1	glyphosat	1	0	0,010	0,010	0,010	0,010	
ler	5.M4.2	glyphosat	1	0	0,017	0,017	0,017	0,017	
ler	5.M6.2	glyphosat	1	0	0,011	0,011	0,011	0,011	

ler	5.S1.A	glyphosat	1	0	0,011	0,011	0,011	0,011	
ler	6.D1.	glyphosat	18	6	0,464	0,043	5,100	0,010	1,231
ler	6.D2.	glyphosat	3	0	0,030	0,026	0,046	0,018	0,014
glyphosat									
Sand	Ingen fund								
Bentazon			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	3.D1.	bentazon	22	3	0,289	0,025	4,000	0,013	0,887
ler	3.D2.	bentazon	23	2	0,380	0,022	6,400	0,012	1,364
ler	3.H1.1.1	bentazon	2	0	0,028	0,028	0,035	0,020	0,011
ler	3.H1.2.1	bentazon	6	1	0,101	0,030	0,440	0,012	0,168
ler	3.H1.3.1	bentazon	1	0	0,014	0,014	0,014	0,014	
ler	3.M5.1	bentazon	4	1	0,120	0,045	0,370	0,021	0,167
ler	3.M5.2	bentazon	6	1	0,063	0,033	0,230	0,010	0,083
ler	3.M5.3	bentazon	5	1	0,056	0,041	0,100	0,014	0,041
ler	3.M5.4	bentazon	2	0	0,028	0,028	0,036	0,020	0,011
ler	3.M6.3	bentazon	2	0	0,026	0,026	0,027	0,024	0,002
ler	3.M9.1	bentazon	1	0	0,039	0,039	0,039	0,039	
ler	4.D1.	bentazon	26	1	0,032	0,030	0,121	0,009	0,026
ler	4.D2.	bentazon	130	11	0,218	0,021	20,000	0,010	1,760
ler	4.H1.1.1	bentazon	2	0	0,012	0,012	0,014	0,010	0,003
ler	4.H1.2.1	bentazon	3	0	0,012	0,011	0,015	0,010	0,003
ler	4.H1.2.2	bentazon	6	0	0,011	0,011	0,014	0,010	0,002
ler	4.H1.3.1	bentazon	4	0	0,016	0,015	0,022	0,014	0,004
ler	4.M4.2	bentazon	1	0	0,014	0,014	0,014	0,014	
ler	4.S2.A	bentazon	4	2	0,361	0,336	0,730	0,041	0,356
ler	5.D2.	bentazon	20	6	2,379	0,021	43,000	0,010	9,574
ler	5.H2.1.1	bentazon	1	0	0,052	0,052	0,052	0,052	
ler	5.H2.3.1	bentazon	5	1	0,057	0,028	0,170	0,010	0,067
ler	5.M5.1	bentazon	1	1	0,390	0,390	0,390	0,390	
ler	5.M5.2	bentazon	2	1	0,338	0,338	0,590	0,085	0,357
ler	5.M5.3	bentazon	4	1	0,168	0,029	0,600	0,014	0,288
ler	6.D1.	bentazon	5	0	0,022	0,020	0,030	0,010	0,008
ler	6.D2.	bentazon	2	0	0,023	0,023	0,026	0,020	0,004
ler	6.H1.2.1	bentazon	3	0	0,022	0,022	0,024	0,019	0,003
ler	6.H2.2.1	bentazon	1	0	0,012	0,012	0,012	0,012	
ler	6.M6.1	bentazon	1	0	0,009	0,009	0,009	0,009	
ler	6.M6.2	bentazon	1	0	0,011	0,011	0,011	0,011	
ler	6.S2.A	bentazon	1	0	0,014	0,014	0,014	0,014	
Bentazon			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
Sand	1.S1.A	bentazon	1	0	0,012	0,012	0,012	0,012	
Sand	2.S1.A	bentazon	12	0	0,01941667	0,016	0,045	0,012	0,01
Sand	2.S2.A	bentazon	27	5	0,12507407	0,021	1,6	0,011	0,32867
MCPA			antal fund	antal ≥ 0,1µg/l	middel konc	median konc	maks konc	min kons	std afv
ler	4.D1.	MCPA	6	1	0,667	0,019	3,894	0,010	1,581
ler	4.D2.	MCPA	5	1	0,049	0,026	0,148	0,015	0,056
ler	4.M5.2	MCPA	1	0	0,019	0,019	0,019	0,019	

ler	5.D2.	MCPA	2	1	0,146	0,146	0,280	0,012	0,190
MCPA									
sand	ingen fund	MCPA							
4-chlor-2-methylphenol									
ler	2 fund i dræn heraf et ≥ 0,1								
4-chlor-2-methylphenol									
sand	ingen fund								

LOOP

p-phenoxysyre, m- metabolit, t - triazin (11 – stof er blandt de 11 udvalgte stoffer i projekt)

LOOP sand, stof koder se bilag 2									
stof			An- tal fund	antal ≥ 0,1µg /l	Mid- del konc	Medi- an konc	Maks konc	Min kons	Std afv
san d	grund- vand	2627 11 dichlobenil	0	0					
san d	grund- vand	2712 bam	23	2	0,043	0,030	0,13 0	0,01 0	0,03 4
san d	grund- vand	3592 11 glyphosat	5	0	0,018	0,020	0,02 0	0,01 2	0,00 4
san d	grund- vand	4536 ampa	5	1	0,090	0,039	0,34 0	0,01 0	0,141
san d	grund- vand	4510 11 dichlorprop p	1	0	0,020	0,020	0,02 0	0,02 0	
san d	grund- vand	4511 11 mcpa p	2	0	0,011	0,011	0,01 7	0,00 5	0,00 8
san d	grund- vand	4512 11 mechlor- prop p	1	0	0,024	0,024	0,02 4	0,02 4	
san d	grund- vand	9943 11 2,4-d p	2	0	0,011	0,011	0,01 6	0,00 6	0,00 7
san d	grund- vand	0410 pm	0	0					
san d	grund- vand	3011 pm	9	0	0,018	0,017	0,02 6	0,01 0	0,00 5
san d	grund- vand	9945 11 isoproturon	3	0	0,015	0,015	0,01 8	0,011	0,00 4
san d	grund- vand	9944 11 bentazon	49	1	0,023	0,011	0,37 0	0,00 5	0,05 2
san d	grund- vand	3597 11 hexazinon t	0	0					
san d	grund- vand	4515 11 atrazin t	42	0	0,022	0,020	0,05 2	0,00 7	0,011
san d	grund- vand	4516 11 simazin t	47	0	0,031	0,030	0,06 0	0,01 0	0,01 2
san d	grund- vand	0421 tm	52	5	0,049	0,031	0,39 0	0,01 0	0,05 6
san d	grund- vand	3505 tm	45	0	0,024	0,020	0,07 5	0,01 0	0,01 5
san	grund-	3506 tm	100	9	0,041	0,025	0,23	0,00	0,04

d	vand						9	9	4
san d	grund- vand	3507 tm	3	0	0,020	0,016	0,03 0	0,01 3	0,00 9
LOOP ler									
		stof	An- tal fund	antal ≥ 0,1µg /l	Mid- del konc	Medi- an konc	Maks konc	Min kons	Std afv
ler	grund- vand	2627 11 dichlobenil	0	0					
ler	grund- vand	2712 bam	14	0	0,023	0,012	0,09 4	0,01 0	0,02 6
ler	grund- vand	3592 11 glyphosat	21	12	0,371	0,110	2,60 0	0,01 0	0,67 5
ler	grund- vand	4536 ampa	25	13	0,116	0,100	0,70 0	0,01 3	0,136
ler	grund- vand	4510 11 dichlorprop p	10	0	0,018	0,018	0,03 8	0,00 5	0,011
ler	grund- vand	4511 11 mcpa p	15	0	0,024	0,021	0,07 0	0,00 5	0,01 8
ler	grund- vand	4512 11 mechlor- prop p	32	0	0,023	0,020	0,08 3	0,00 4	0,017
ler	grund- vand	9943 11 2,4-d p	3	1	0,066	0,068	0,12 4	0,00 5	0,06 0
ler	grund- vand	0410 pm	5	1	0,052	0,063	0,110	0,011	0,04 2
ler	grund- vand	3011 pm	37	3	0,051	0,028	0,31 0	0,011	0,05 8
ler	grund- vand	9945 11 isoproturon	31	4	0,081	0,025	1,07 0	0,00 5	0,19 4
ler	grund- vand	9944 11 bentazon	16	1	0,034	0,015	0,19 0	0,00 5	0,04 6
ler	grund- vand	3597 11 hexazinon t	3	0	0,038	0,040	0,06 7	0,00 7	0,03 0
ler	grund- vand	4515 11 atrazin t	40	5	0,052	0,044	0,121	0,01 0	0,03 7
ler	grund- vand	4516 11 simazin t	0	0					
ler	grund- vand	0421 tm	68	24	0,138	0,057	1,70 0	0,01 0	0,27 6
ler	grund- vand	3505 tm	65	18	0,071	0,070	0,21 9	0,00 8	0,04 2
ler	grund- vand	3506 tm	32	21	0,164	0,170	0,45 0	0,011	0,116
ler	grund- vand	3507 tm	12	0	0,019	0,020	0,03 0	0,01 0	0,00 6

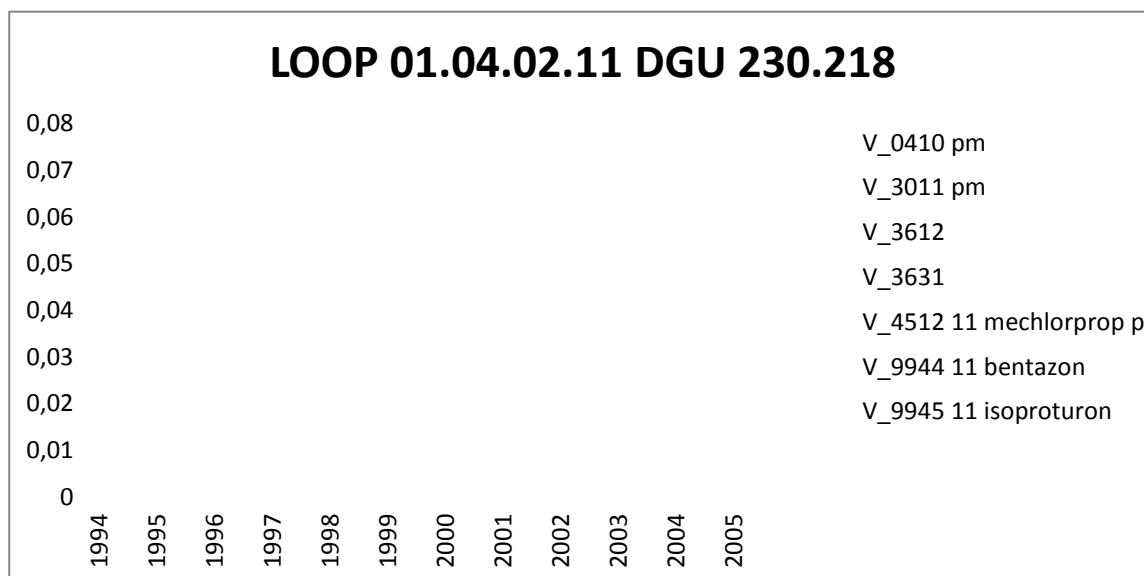
Bilag 5: Tidsserier for pesticider i LOOP og GRUMO

Alle LOOP indtag med mere end 10 pesticidanalyser og heraf mindst 6 med fund i perioden 1995-2005 er vist. Bemærk, analyser, hvor der ikke er fund, kan man kun se data for den øverste stof, da der dækkes over nulværdier for andre stoffer. Hvis der er streger mellem to data er det samme stof fundet to gange i træk.

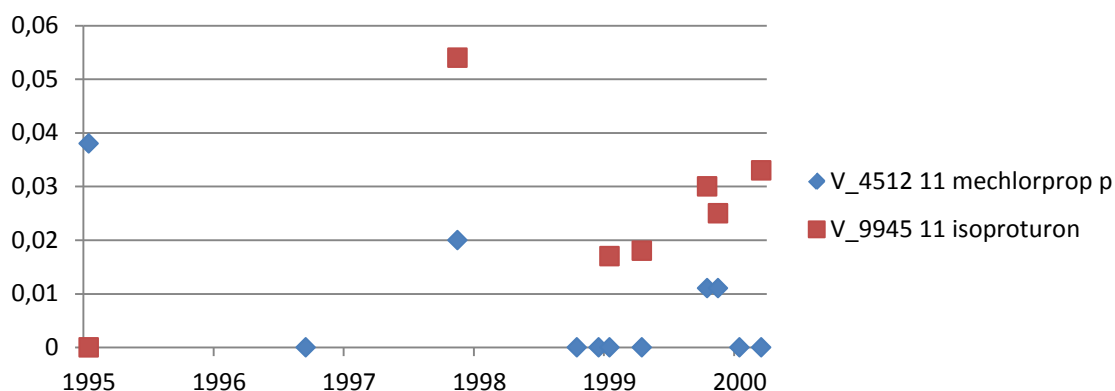
Der er ud over de viste tidsserier et stort datamateriale, hvor der kun er få fund, hvor data IKKE er vist her.

Som det fremgår af fx LOOP 01.04.02.11, kan 10 analyser med fund, dog godt indebære at en række forskellige stoffer er fundet på skift.

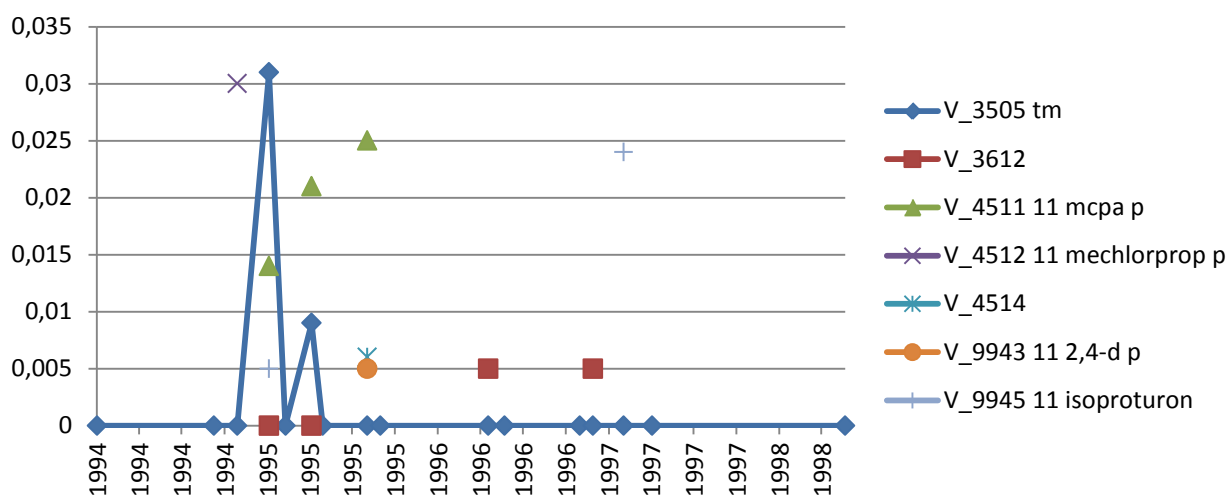
Der er ikke lavet nogen egentlig fortolkning af disse mange tidsserier.



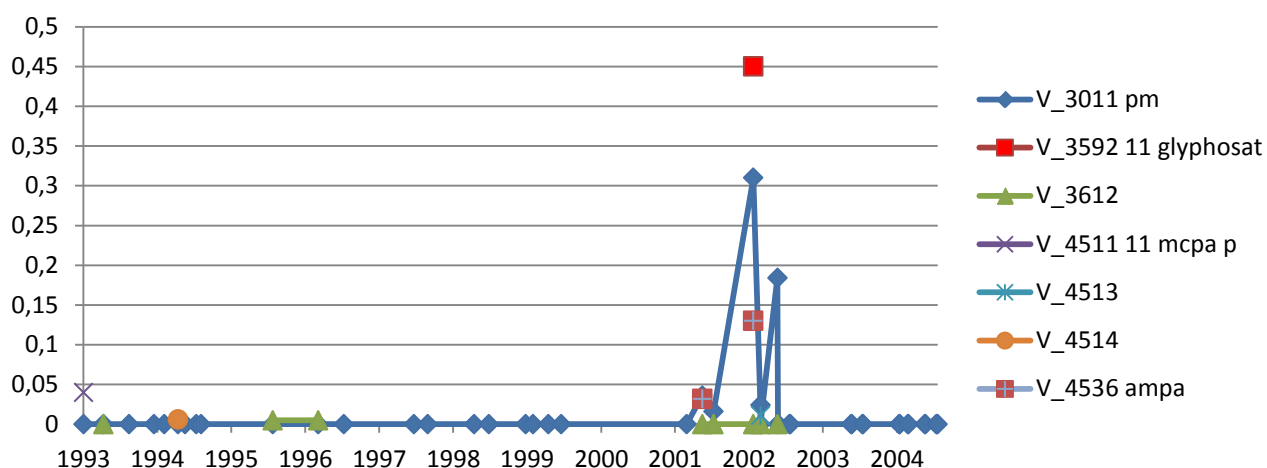
LOOP 01.06.02.21 DGU 230.230



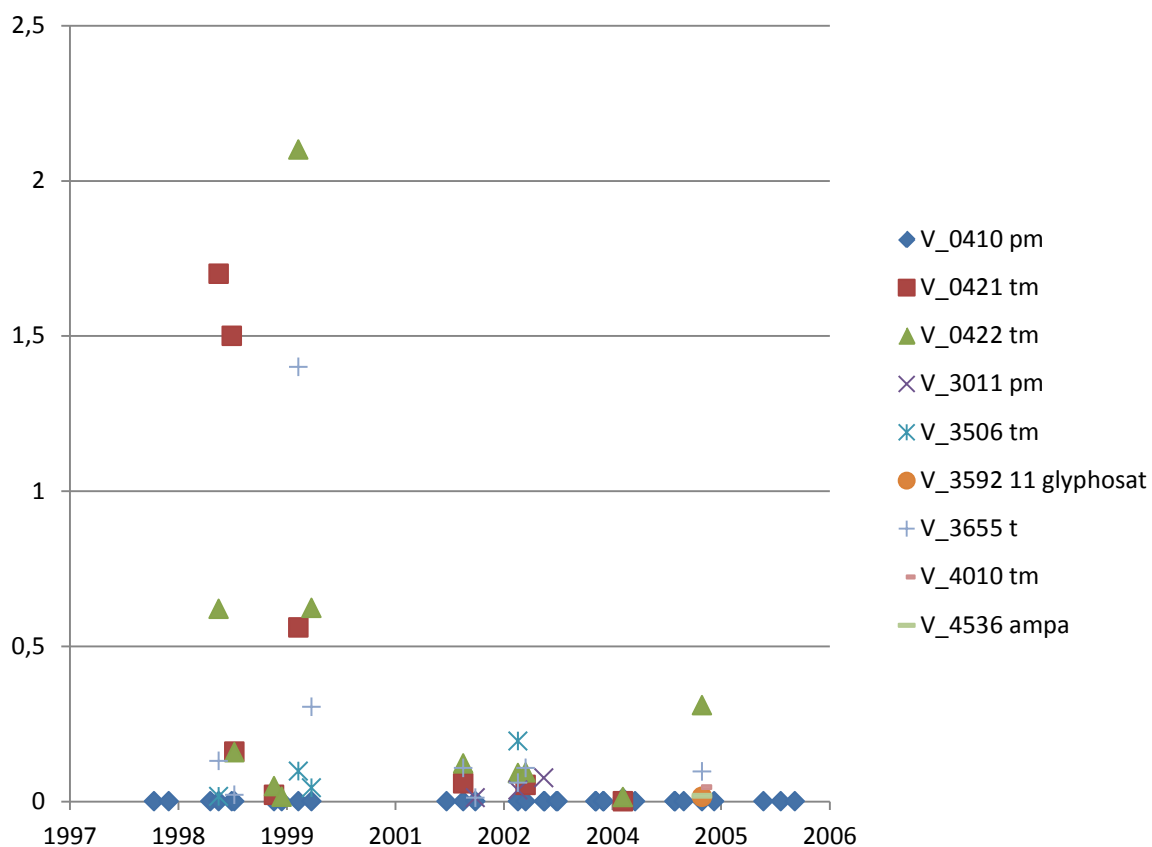
LOOP 01.06.02.22 DGU 230.229



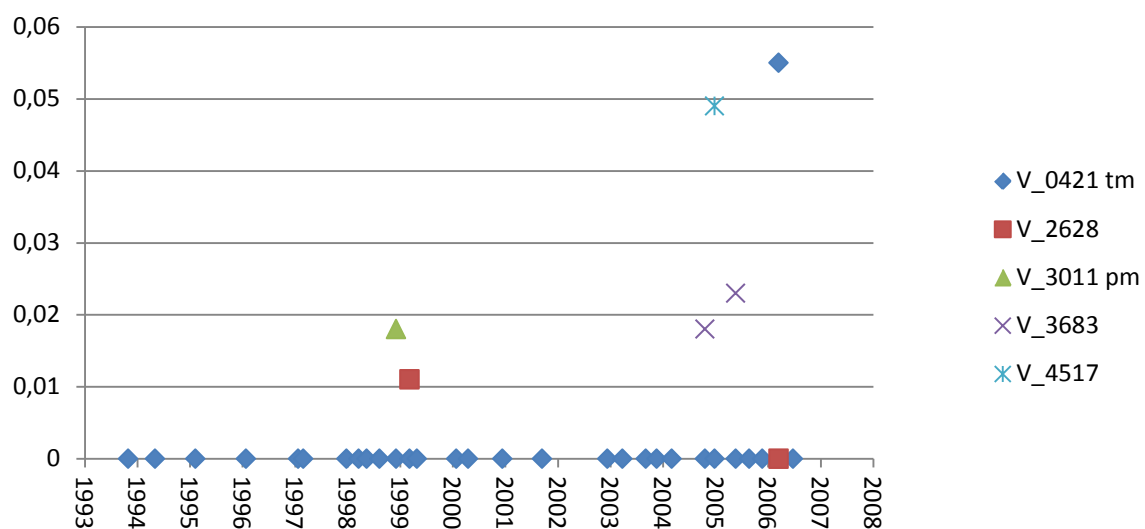
LOOP 01.07.02.23 DGU 230.259



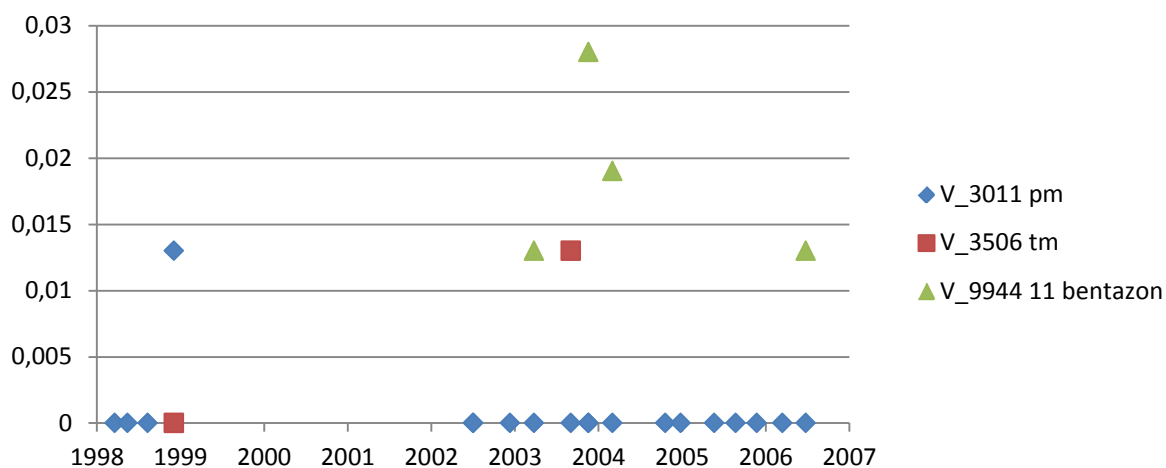
LOOP 01.24.03.01 DGU 230.179



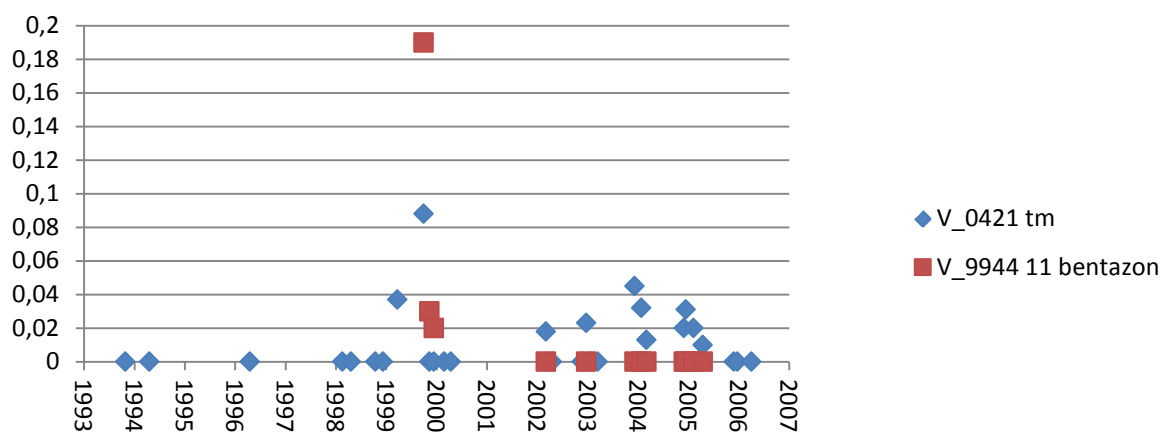
LOOP 02.04.02.11 DGU 48.957



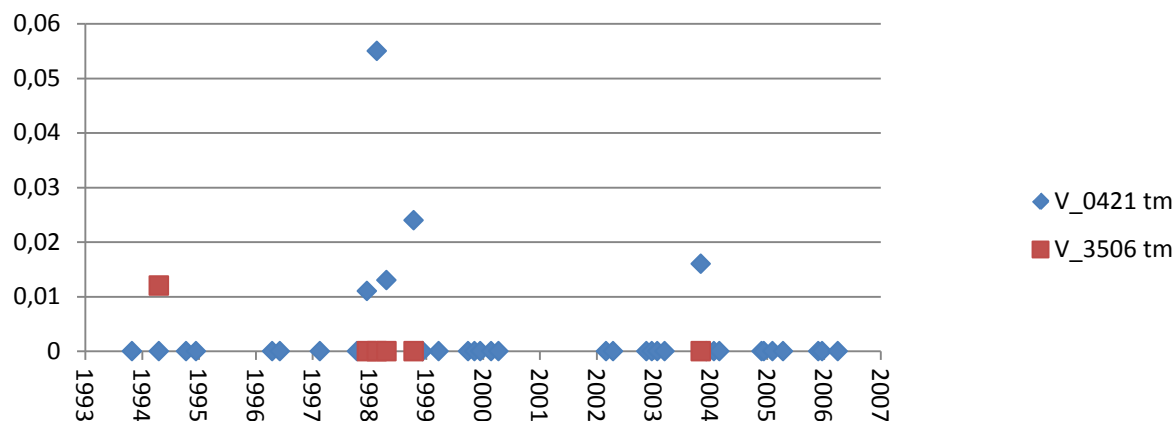
LOOP 02.23.03.01 DGU 40.868



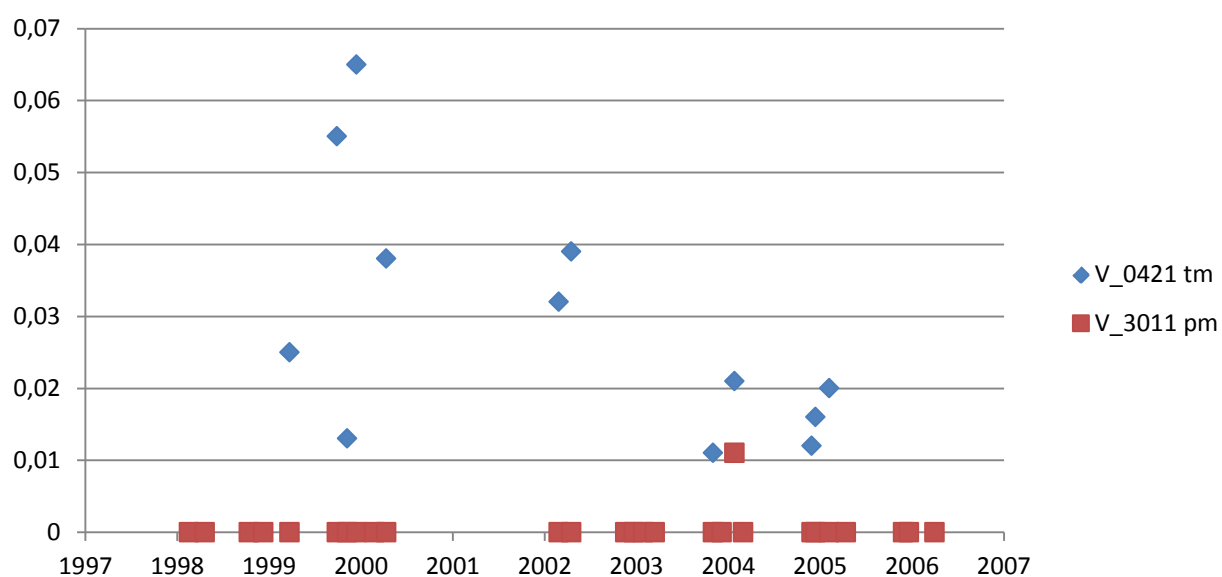
LOOP 03.03.02.12 DGU 98.891



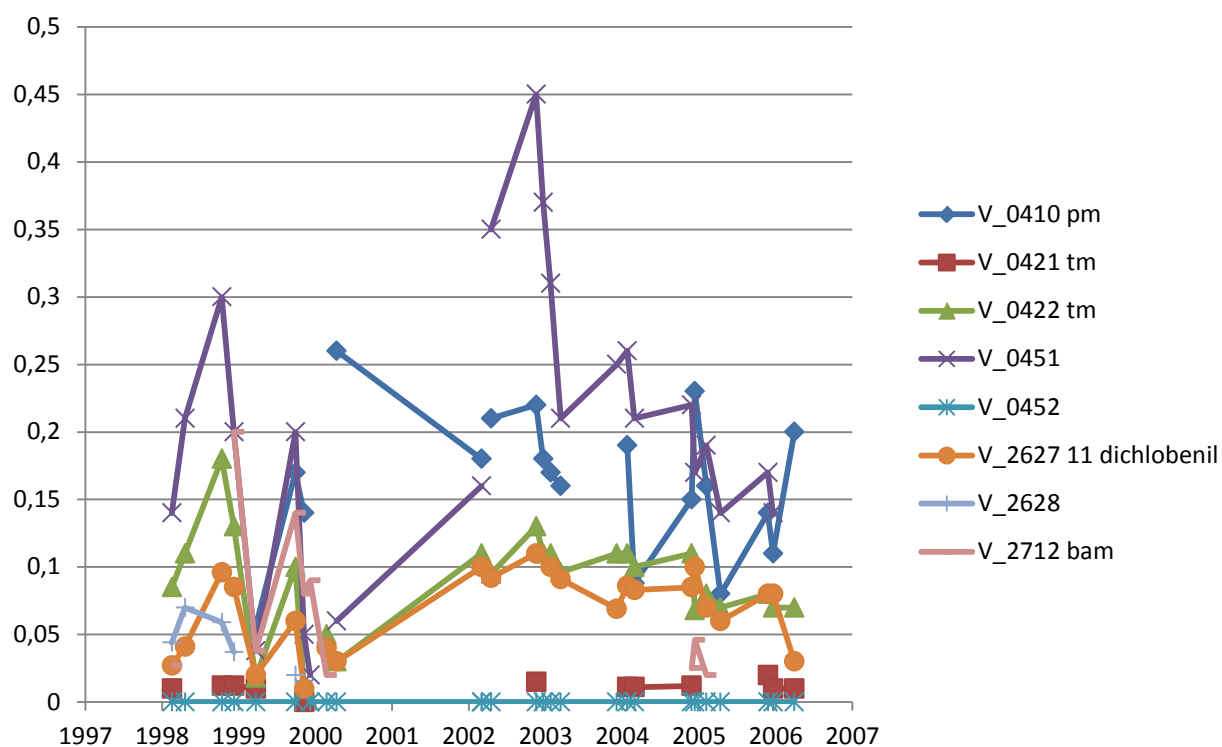
LOOP 03.04.02.22 DGU 98.897



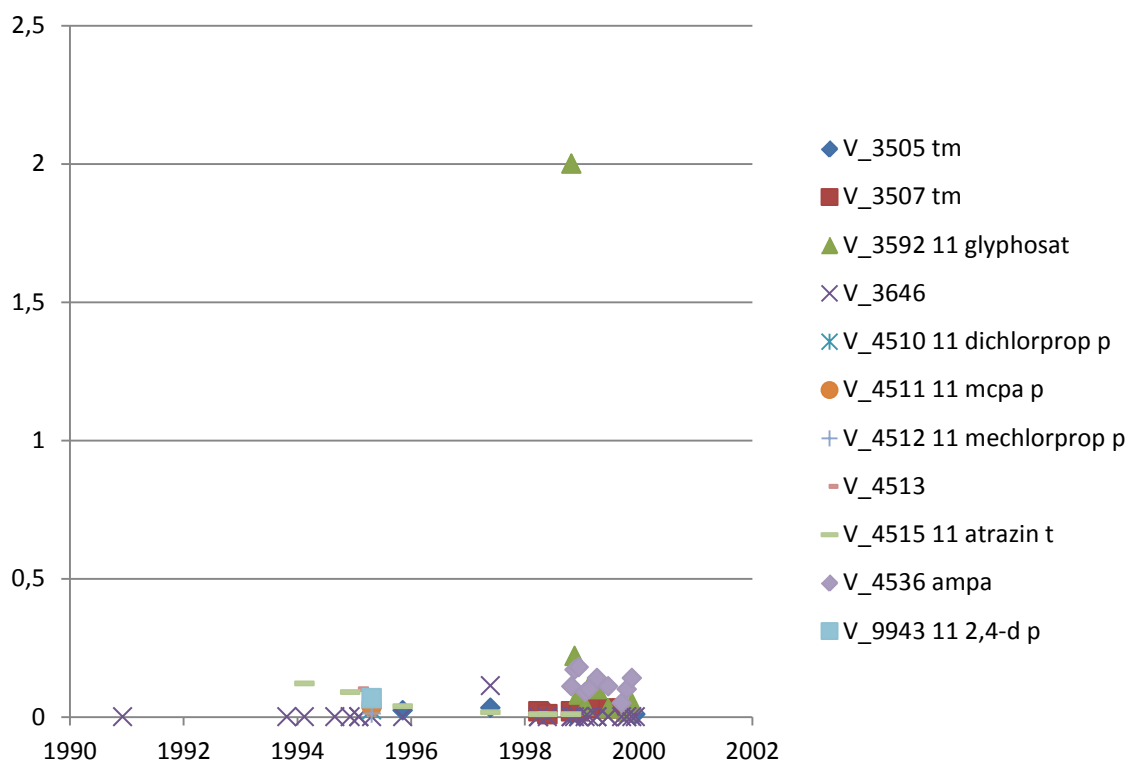
LOOP 03.21.03.01 DGU 98.853



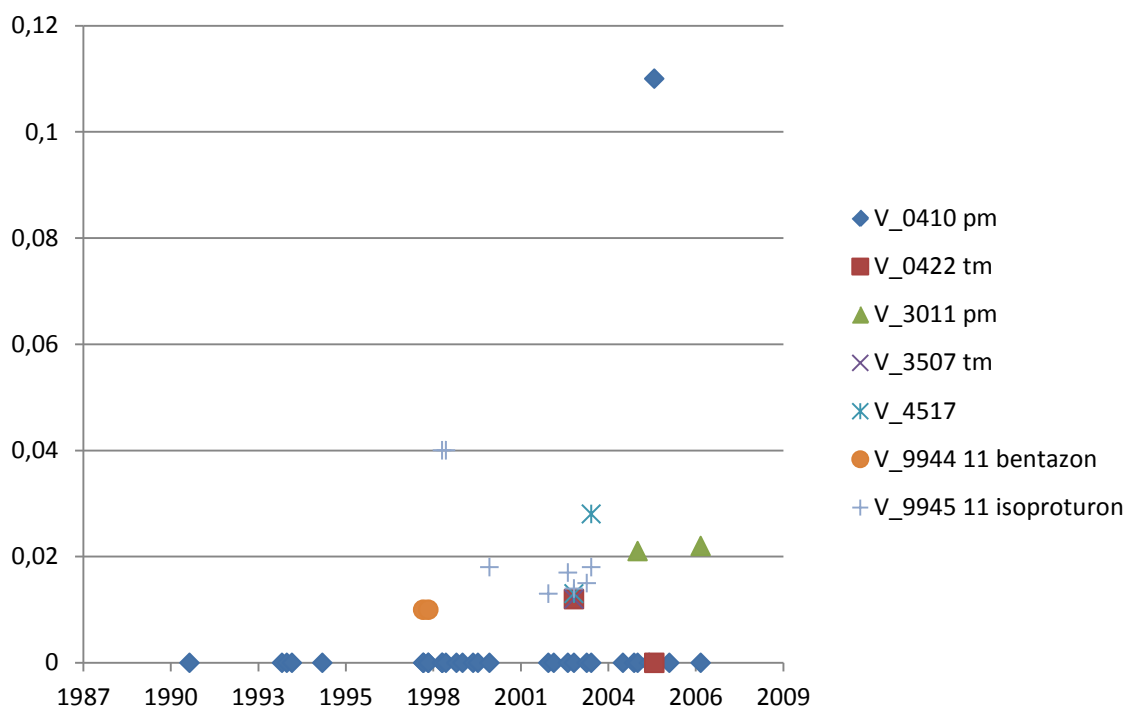
LOOP 03.28.03.02 DGU 98.873



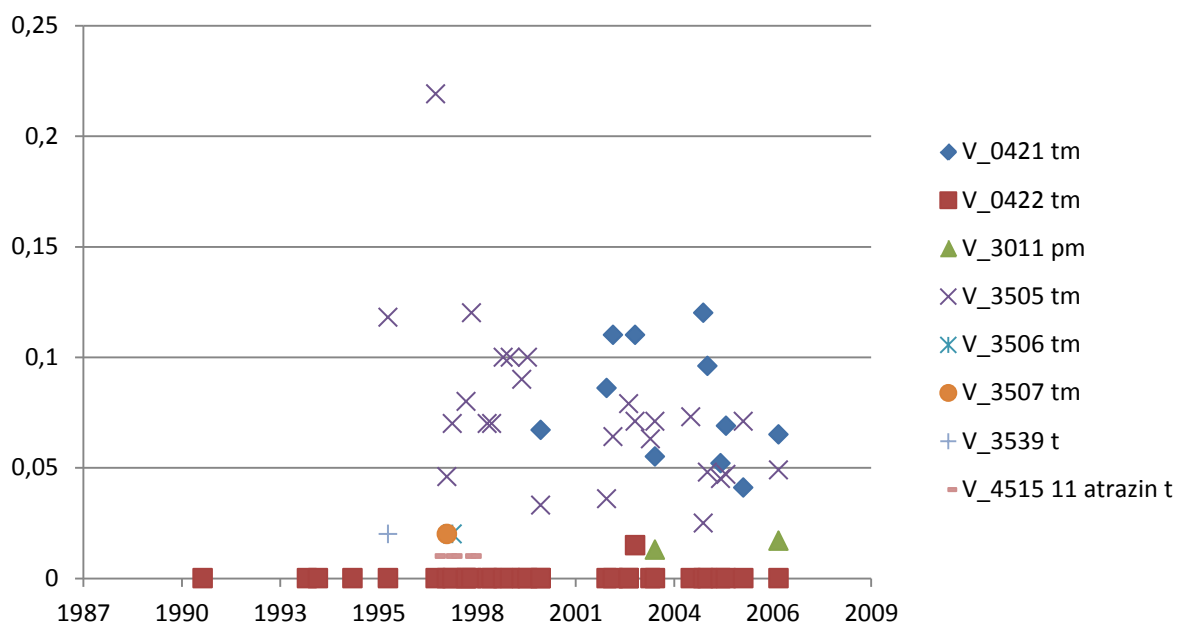
LOOP 04.01.02.11 DGU 165.297



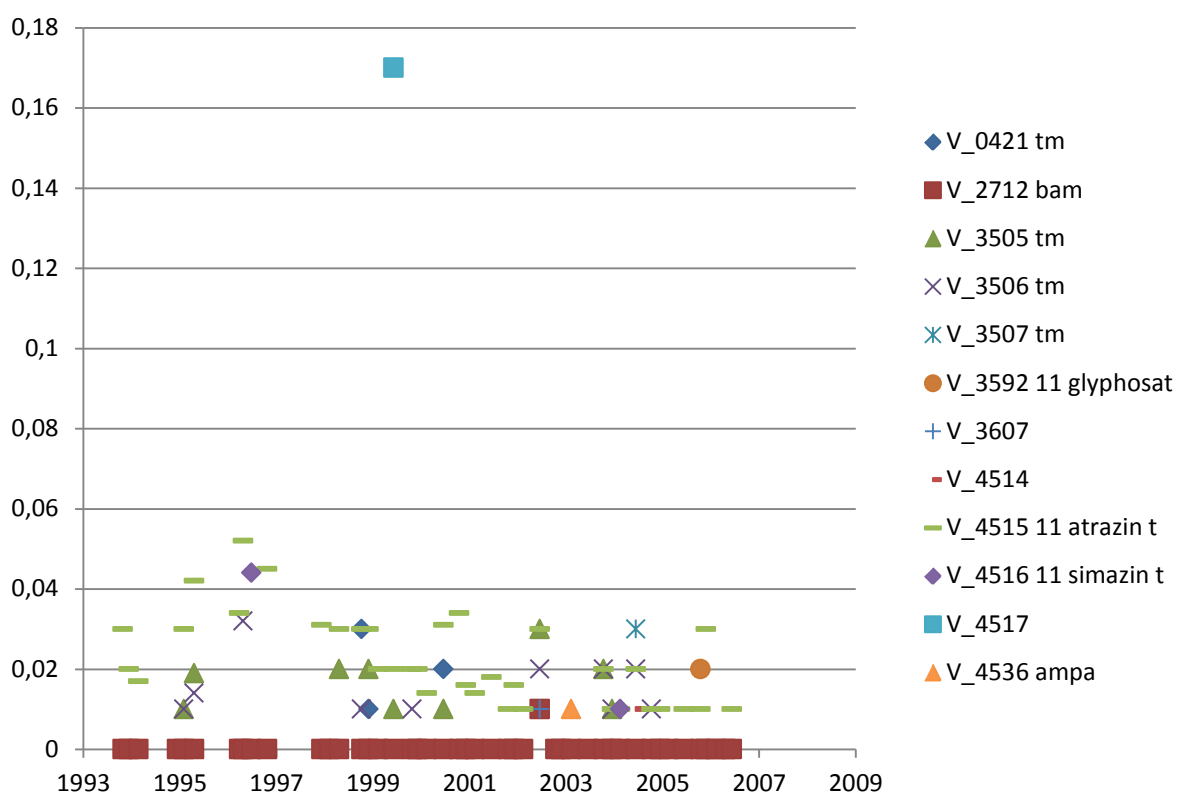
LOOP 04.02.02.11 DGU 165.303



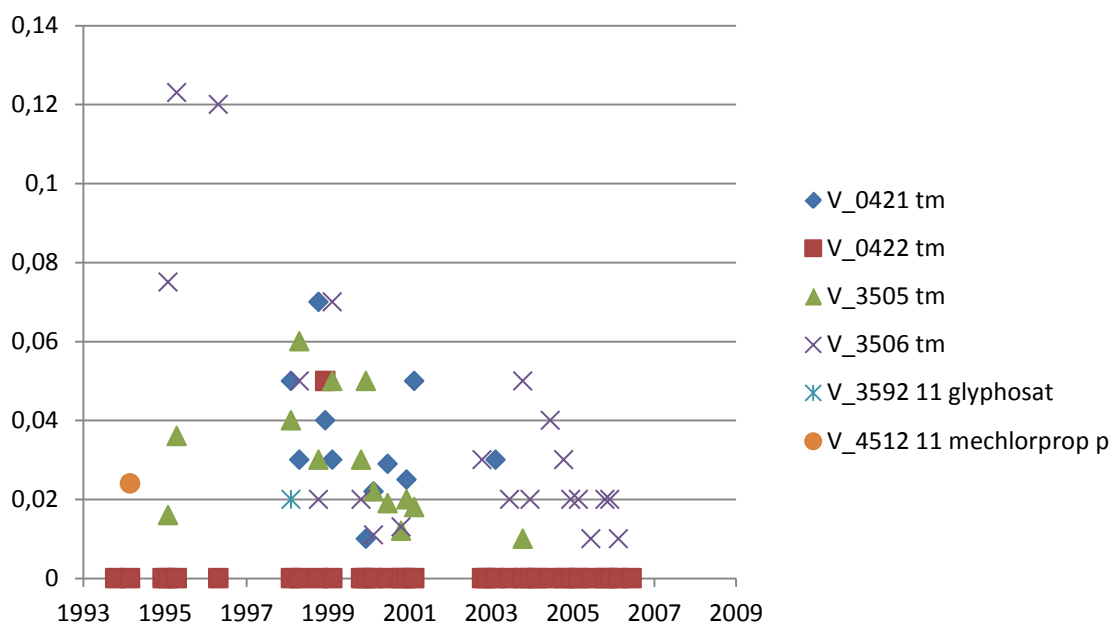
LOOP04.06.02.11 DGU 165.327



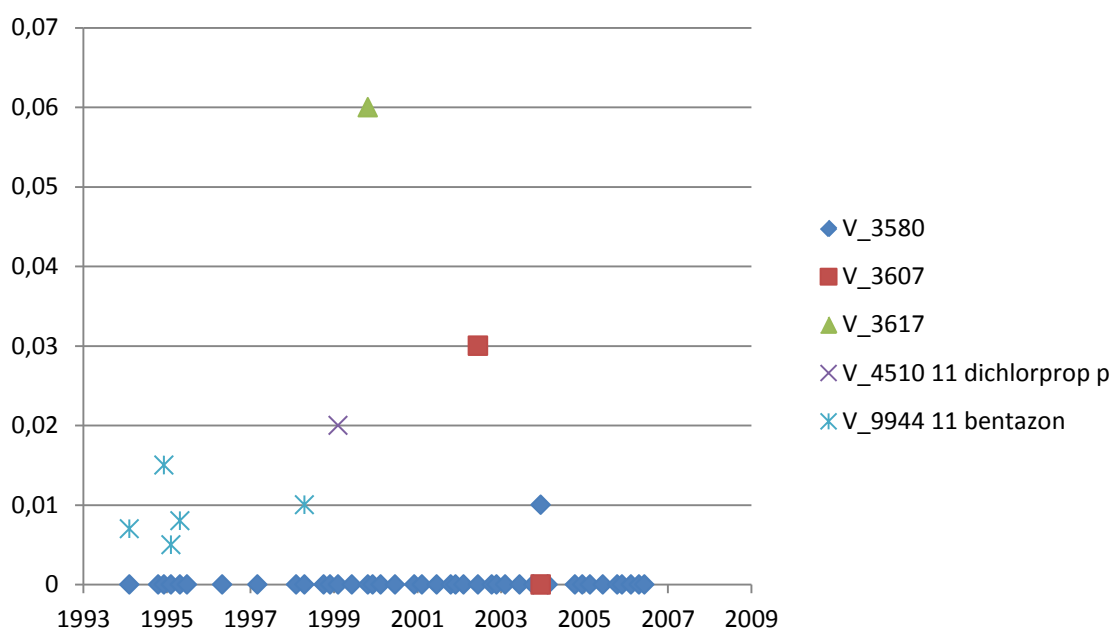
LOOP 06.03.02.11 DGU 159.936



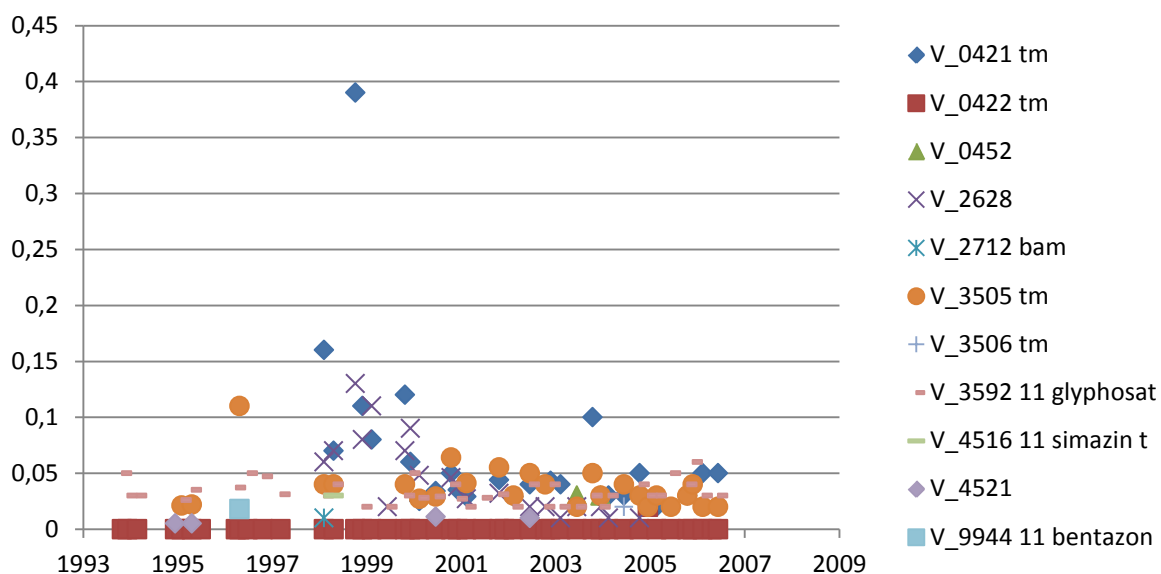
LOOP 06.04.02.11 DGU 159.941



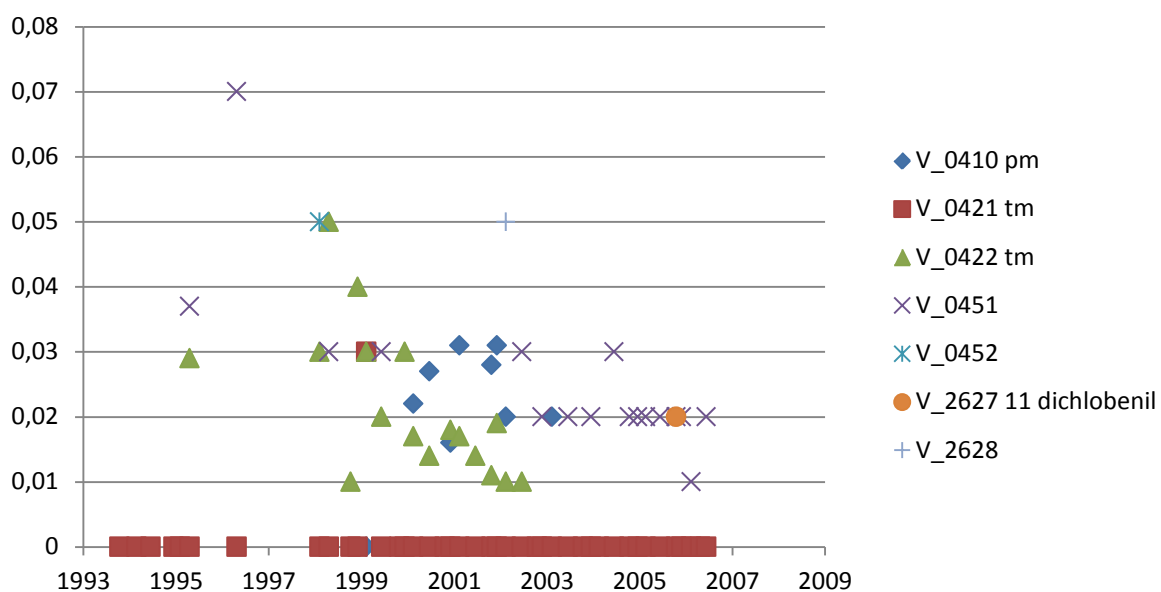
LOOP06.05.02.12 DGU 159.947



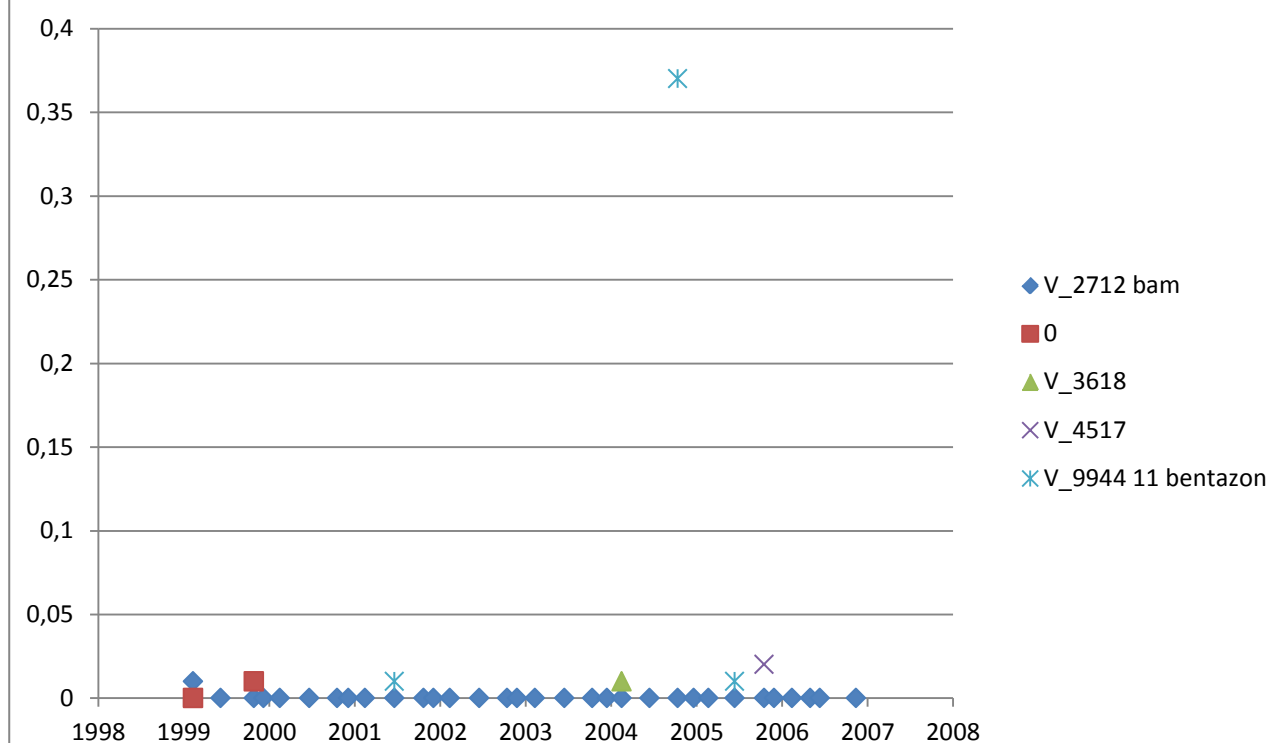
LOOP 06.07.02.11 DGU 159.956



LOOP 06.08.02.11 DGU 159.961



LOOP 06.27.03.01 DGU 159.916



For 5 udvalgte områder er der lavet tidsserier i GRUMO-indtag med flere end 6 pesticidanalyser. Områderne er alle beliggende i Århus Amt, og der er manuelt frasorteret boringer der også anvendes til vandforsyningsformål så der alene er vist boringer, der kun anvendes til overvågning.

Der er vist hvornår der er taget prøve med blå markering

Kun stoffer med fund er vist.

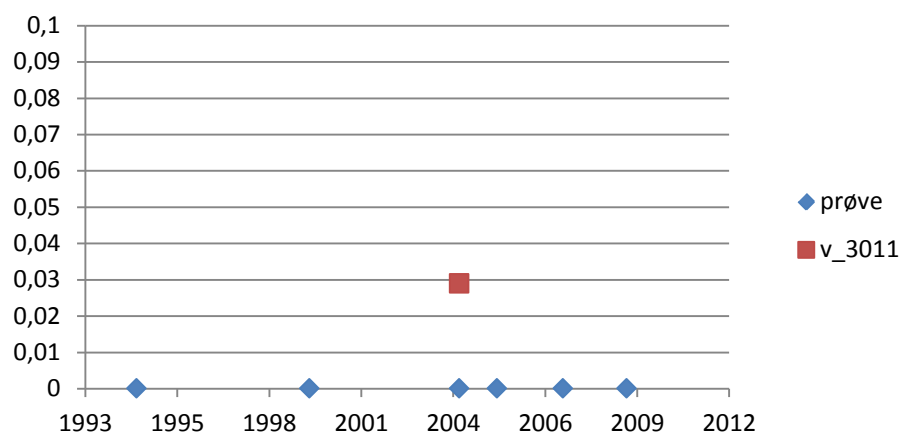
Kun et udvalg af indtag uden fund er vist for princippet skyld.

Stofferne er angivet med deres Standatkode – se bilag 2 for oversættelse.

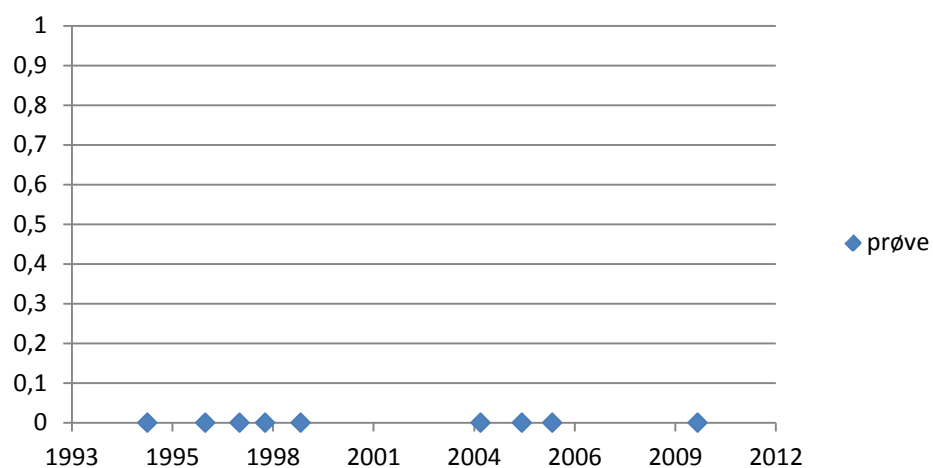
Hvis der kun er en blå markering for prøve og der samme dato ingen fund er, betyder det at de datoer ikke er målt for nogen af de stoffer der er fundet, i andre analyser.

Enheden er for alle stofferne µg/l.

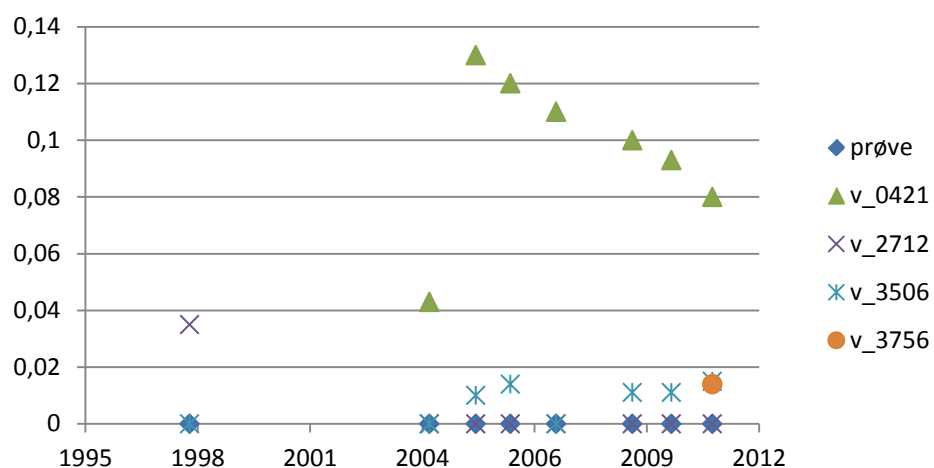
Havdal 3.1



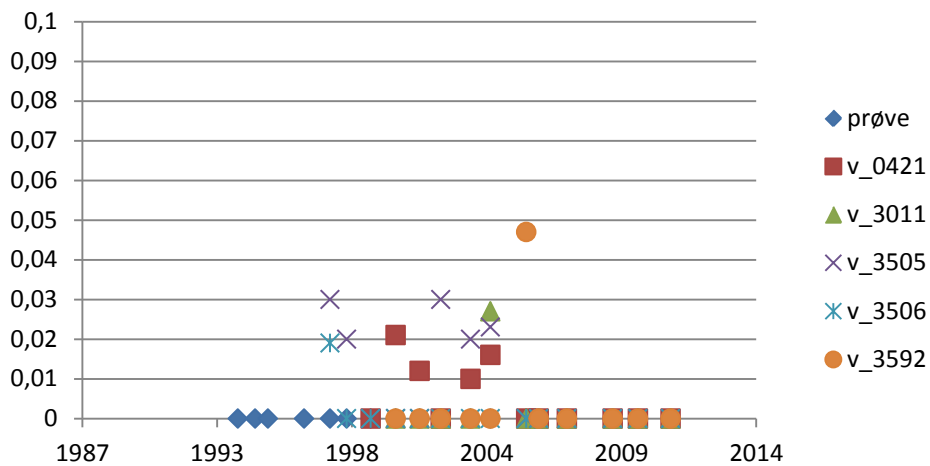
Havdal 3.3



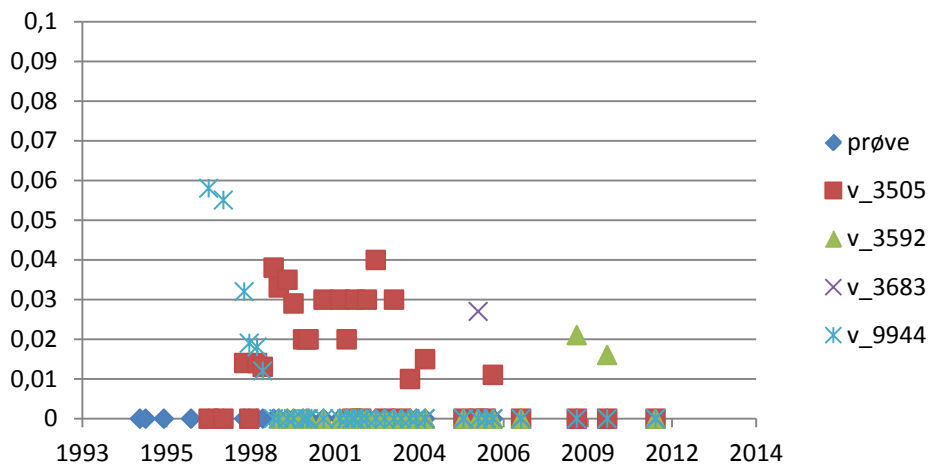
Havdal 3.4



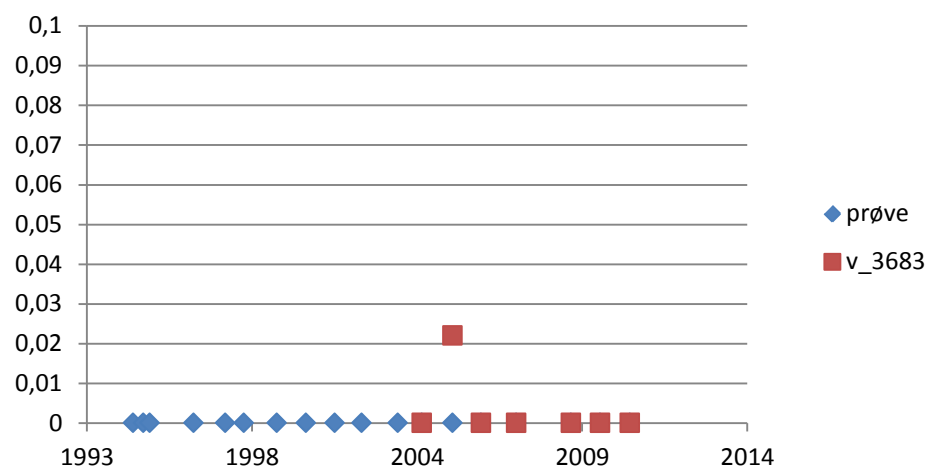
Havdal 19.1



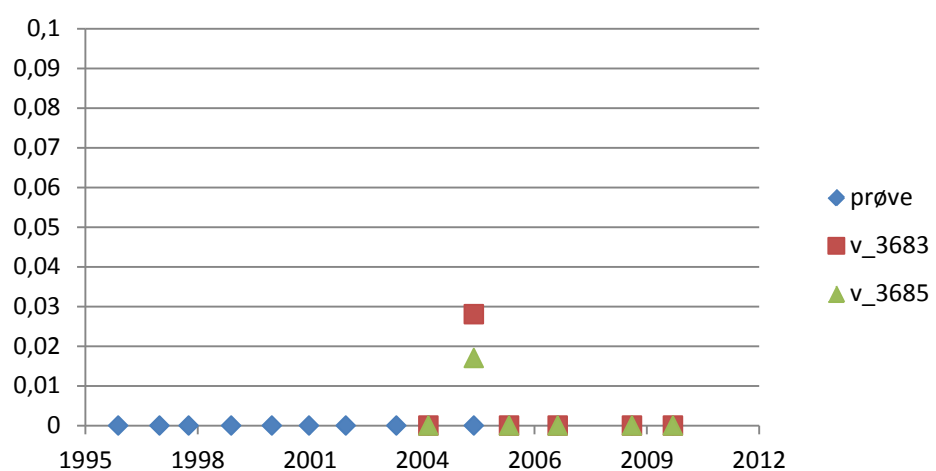
Havdal 21.1



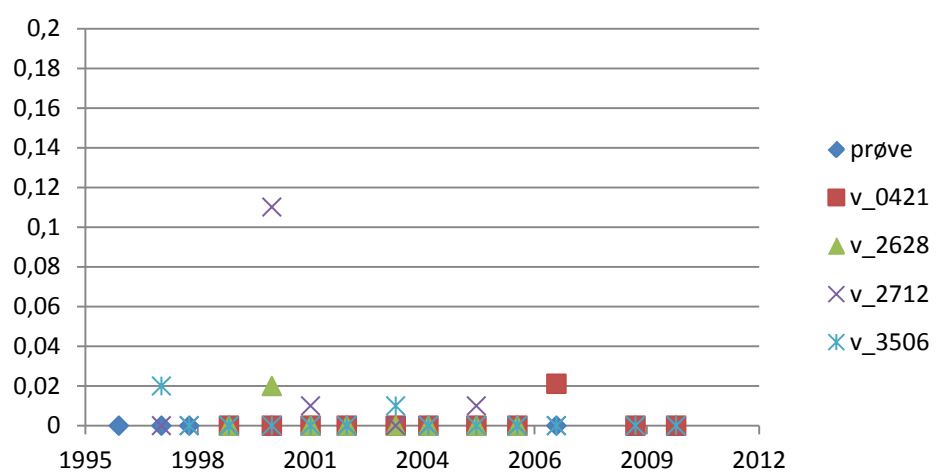
Havdal 20.2



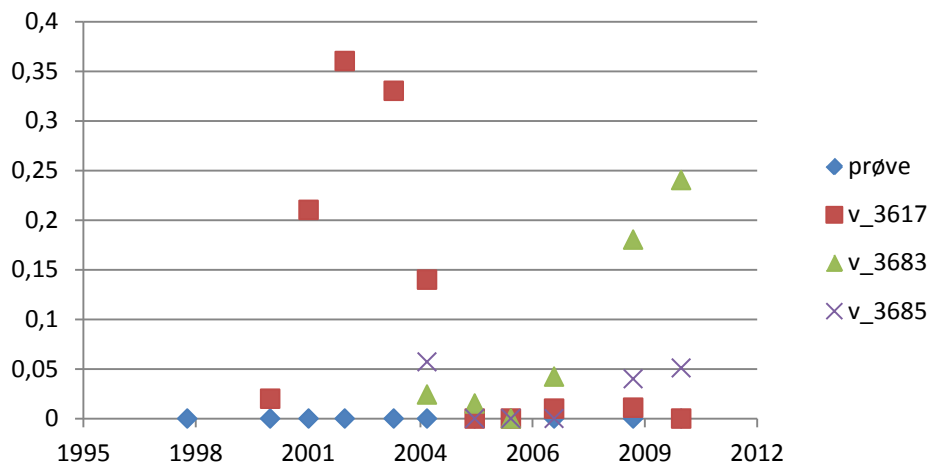
Havdal 25.1



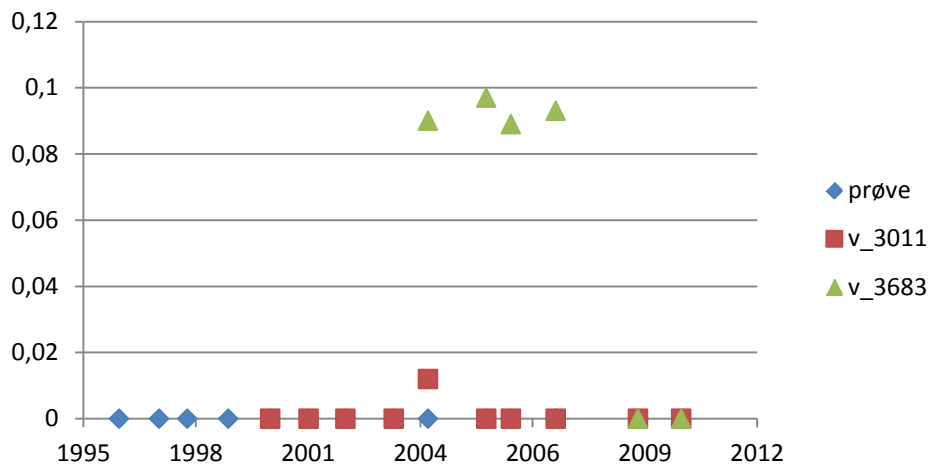
Havdal 26.1



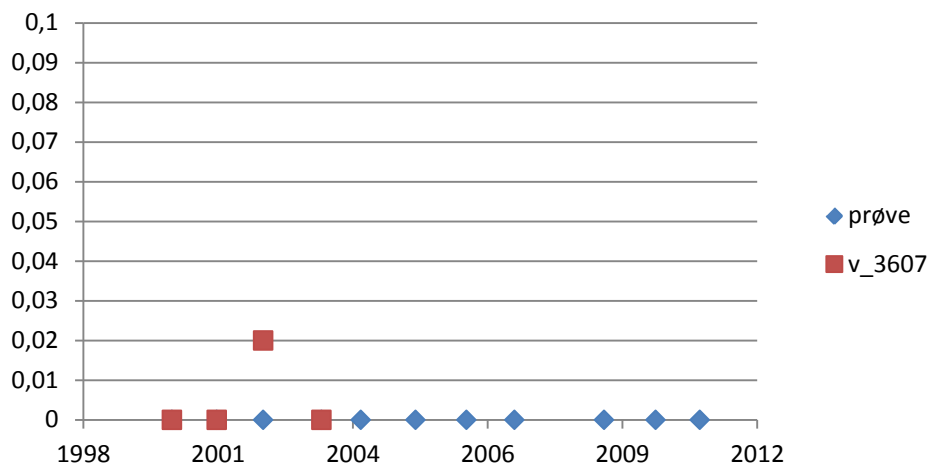
Havdal 27.1



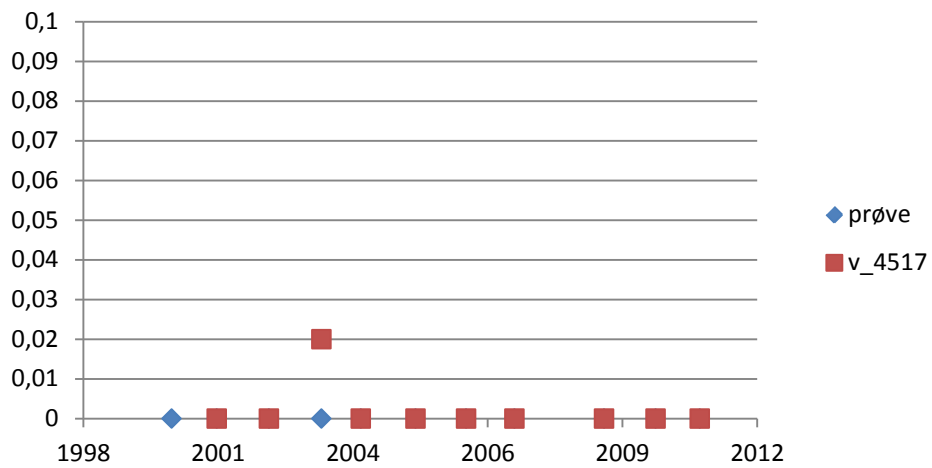
Havdal 27.2



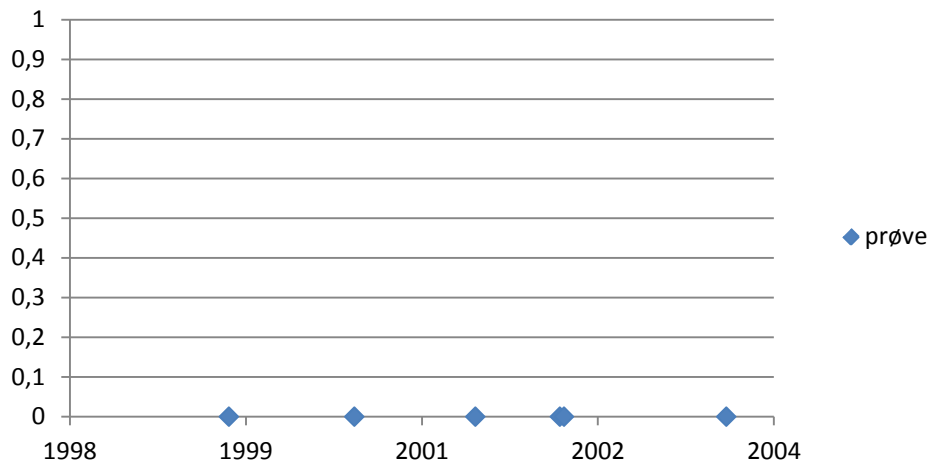
Havdal 28.1



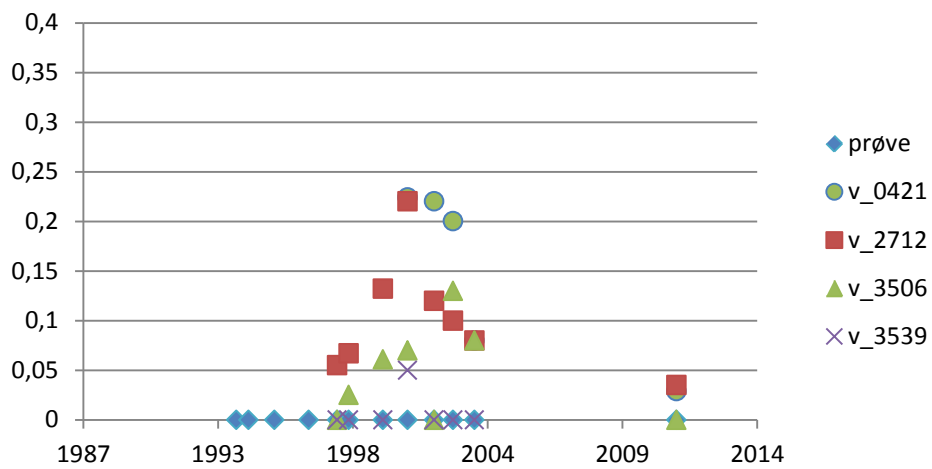
Havdal 28.2



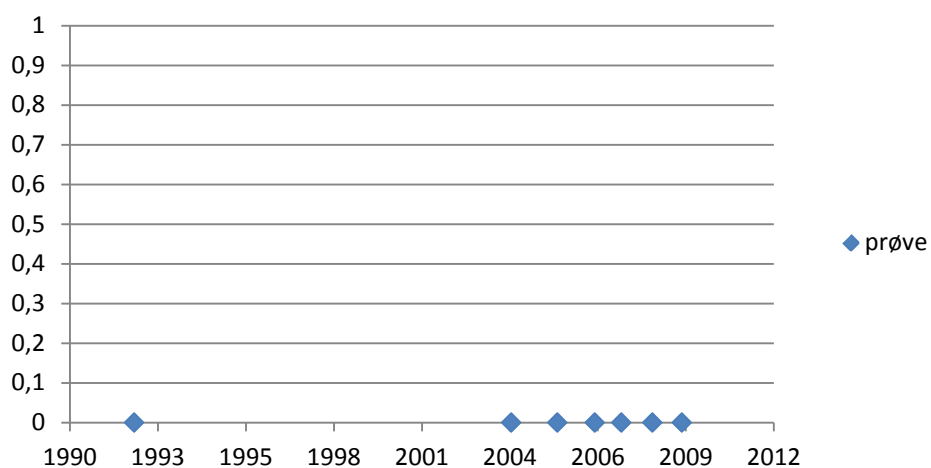
Kasted 8.1



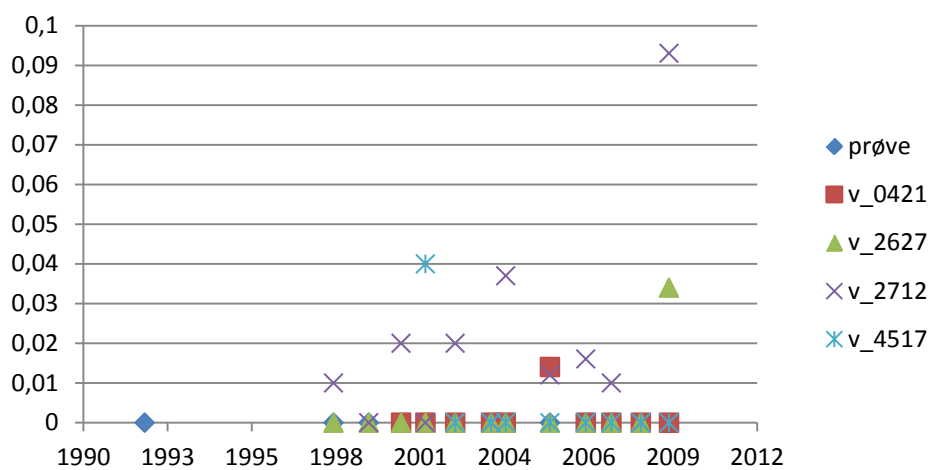
Kasted 9.1



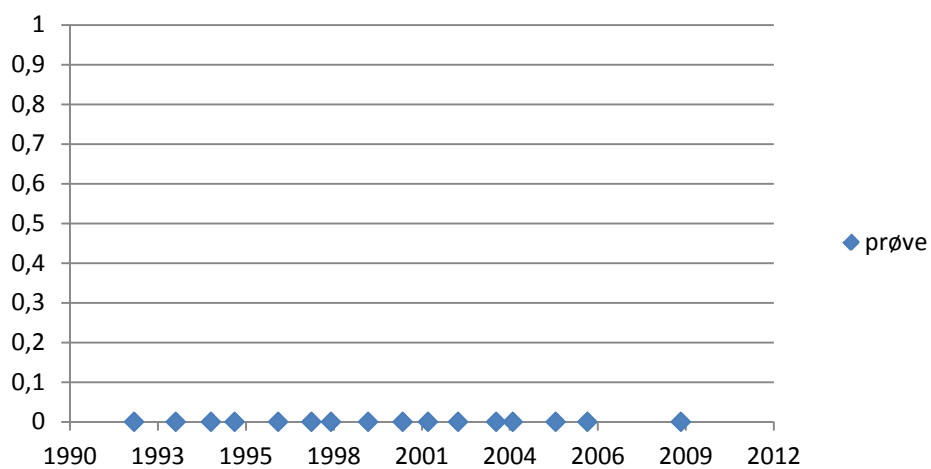
Samsø 9.1



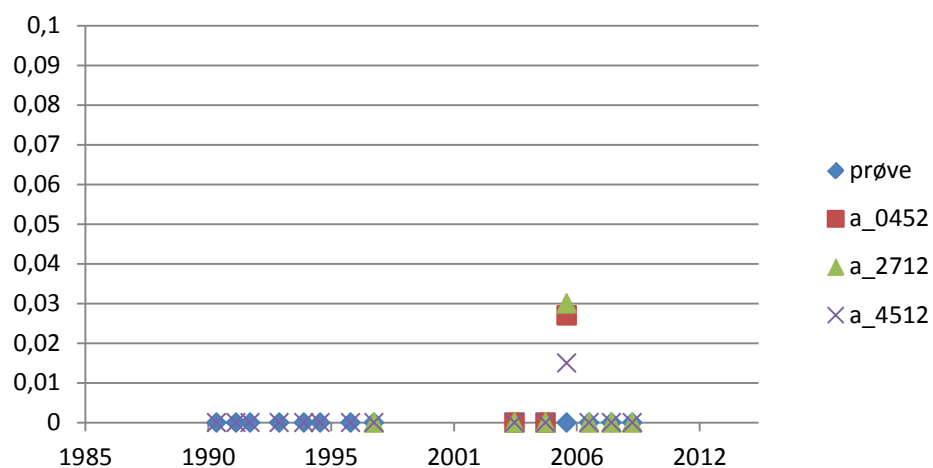
Samsø 11.1



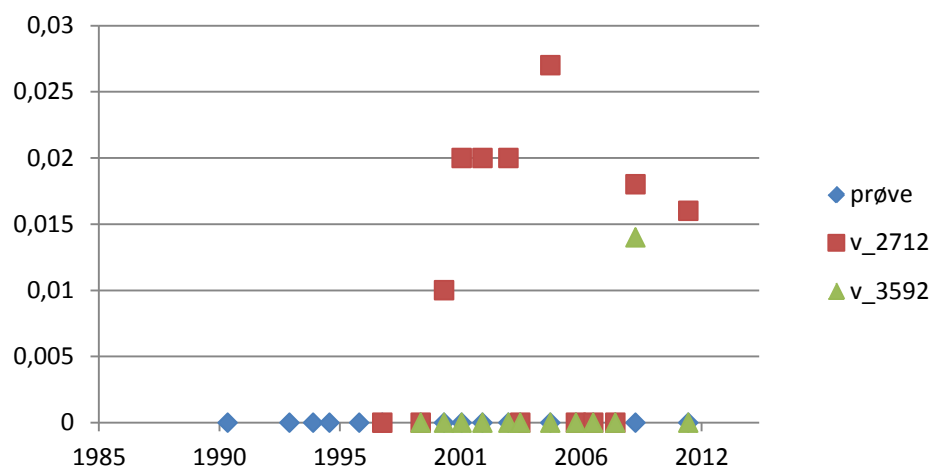
Samsø 12.1



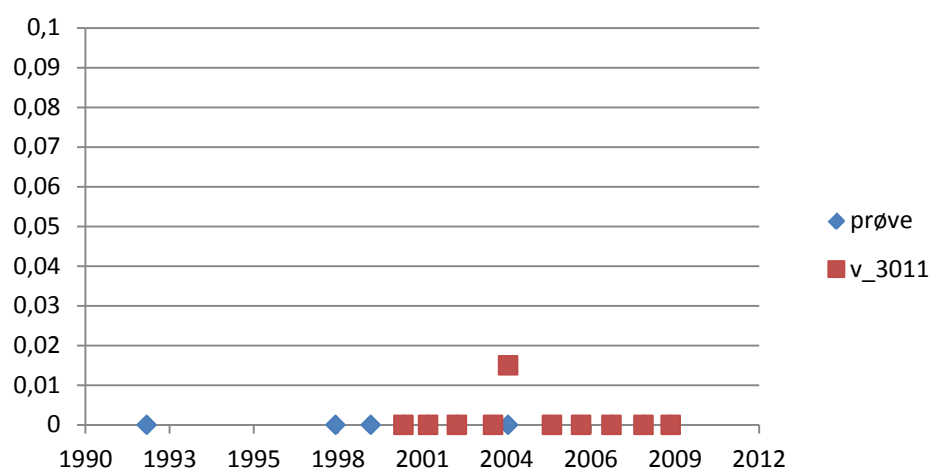
Samsø 13.1



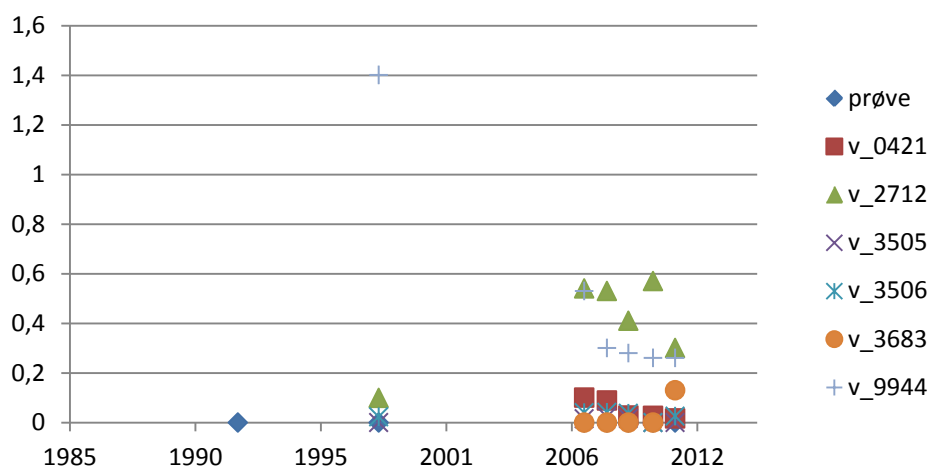
Samsø 14.1



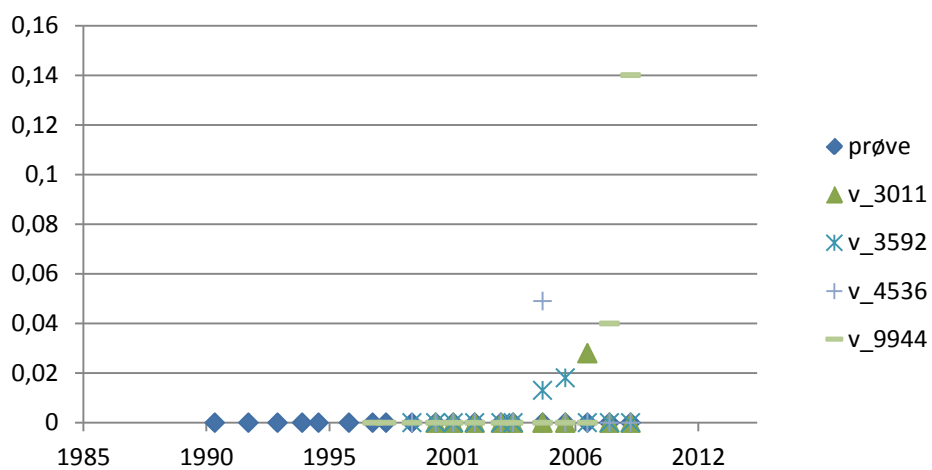
Samsø 21.1



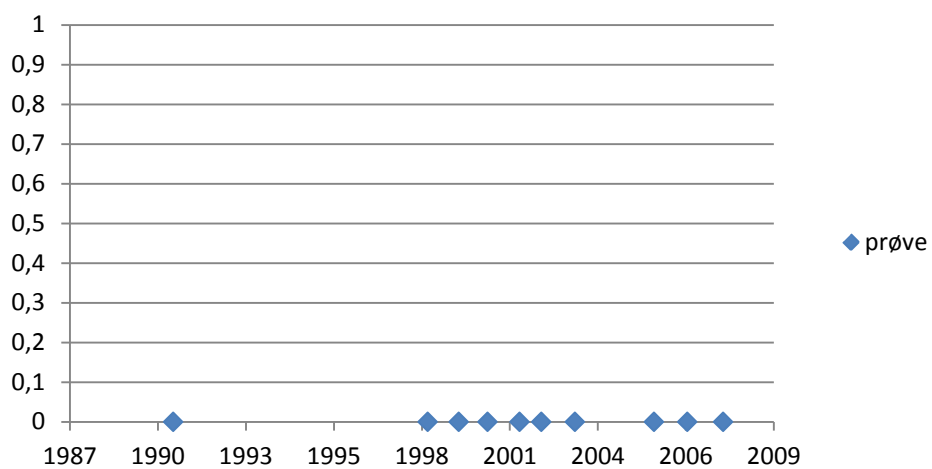
Samsø 23.1



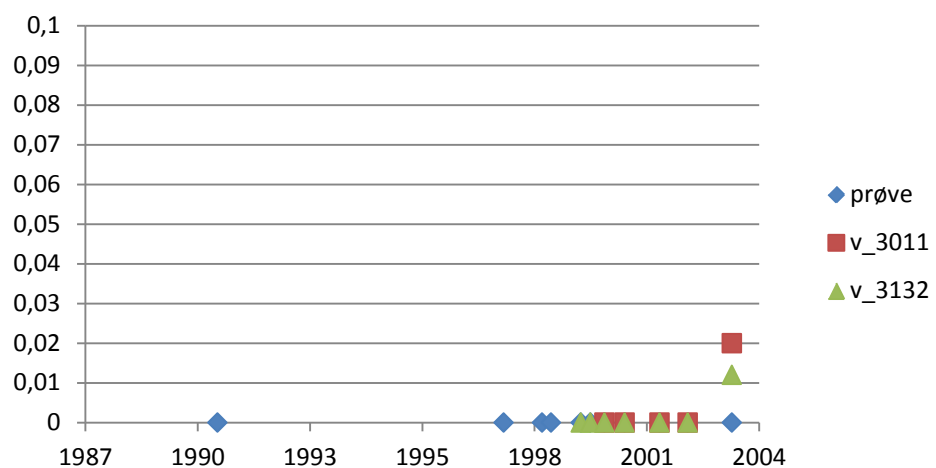
Samsø 24.1



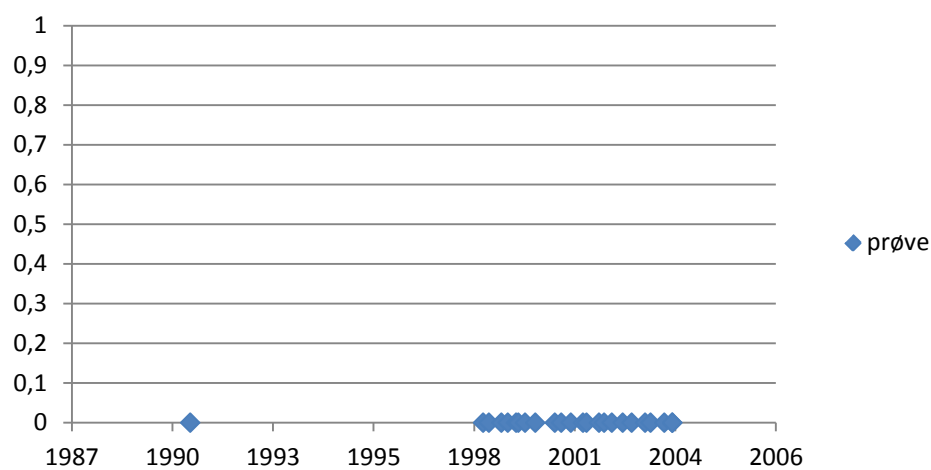
Fillerup 14.1



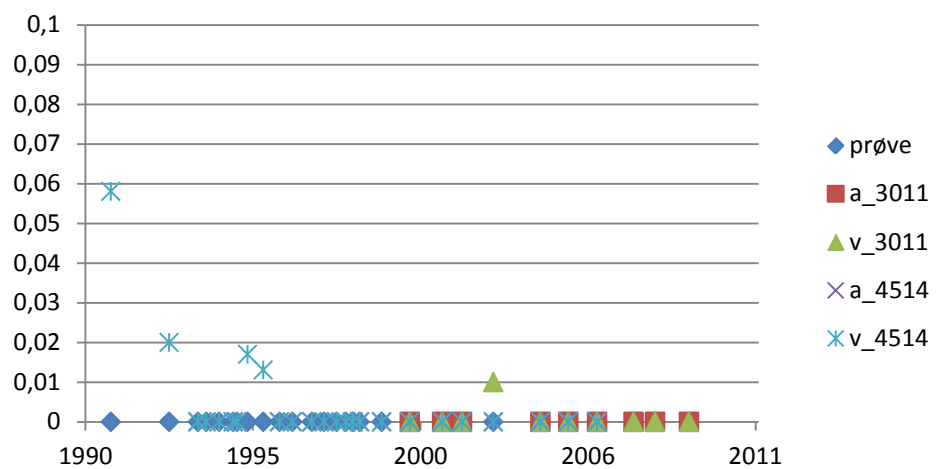
Fillerup 18.1



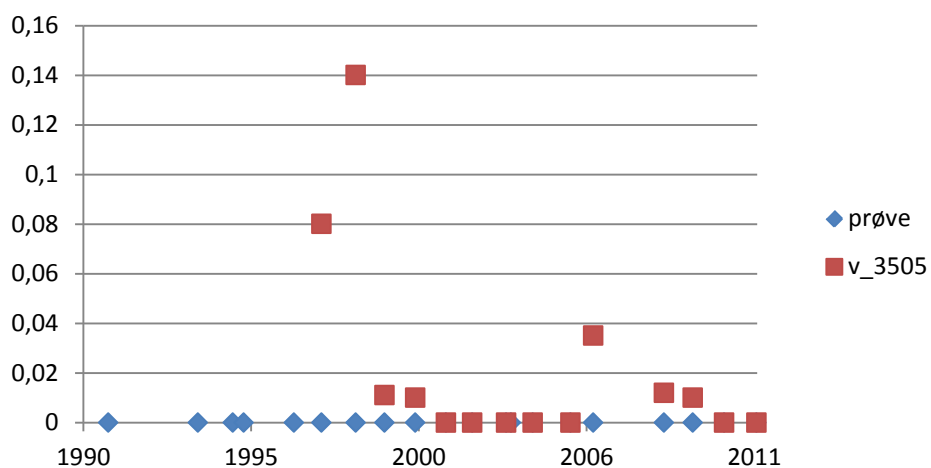
Fillerup 19.1



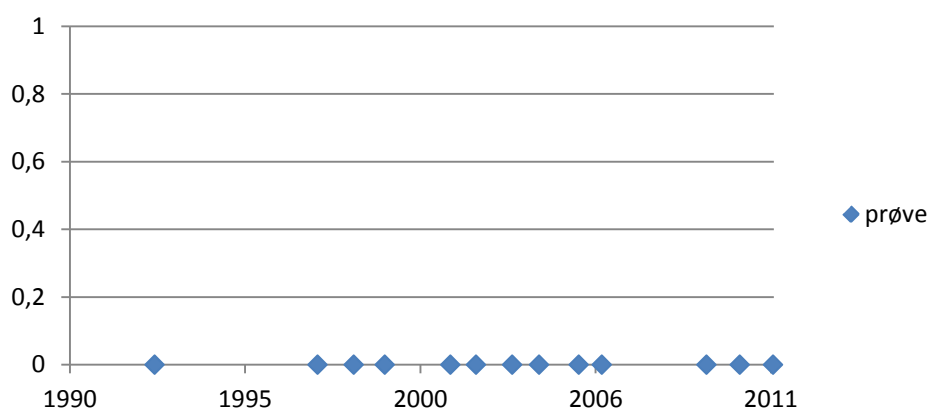
Fillerup 20.2



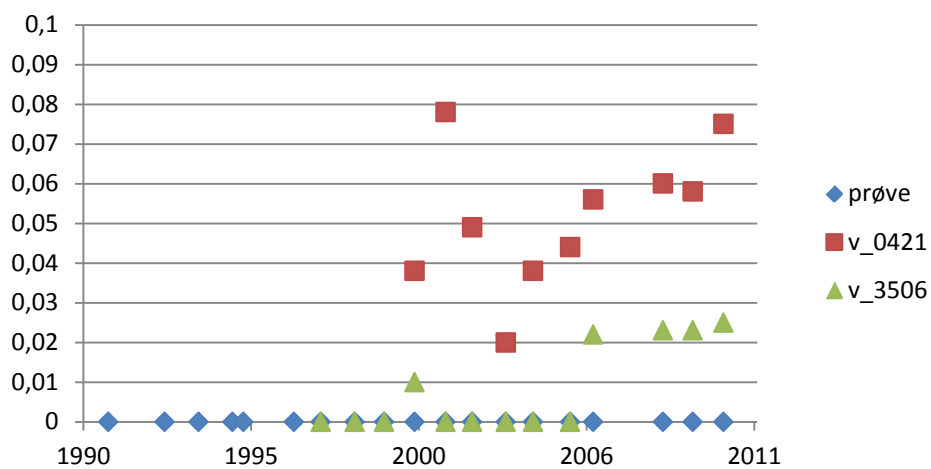
Hvinningdal 1.1



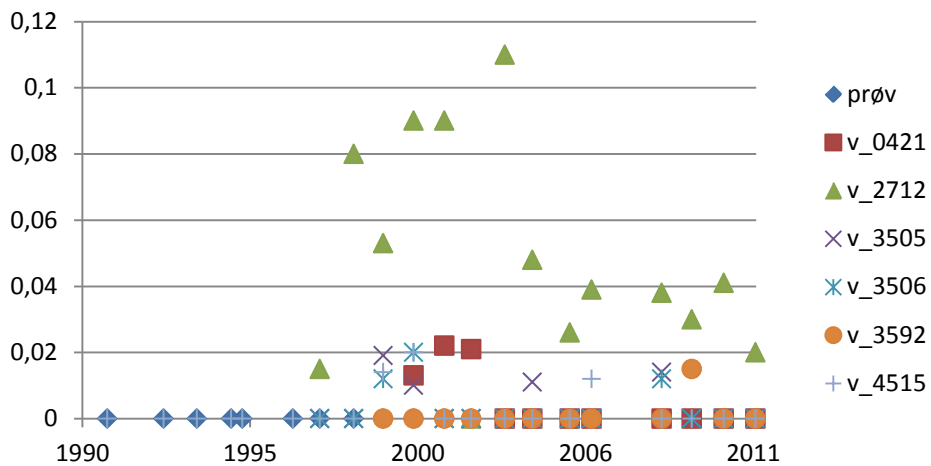
Hvinningdal 2.1



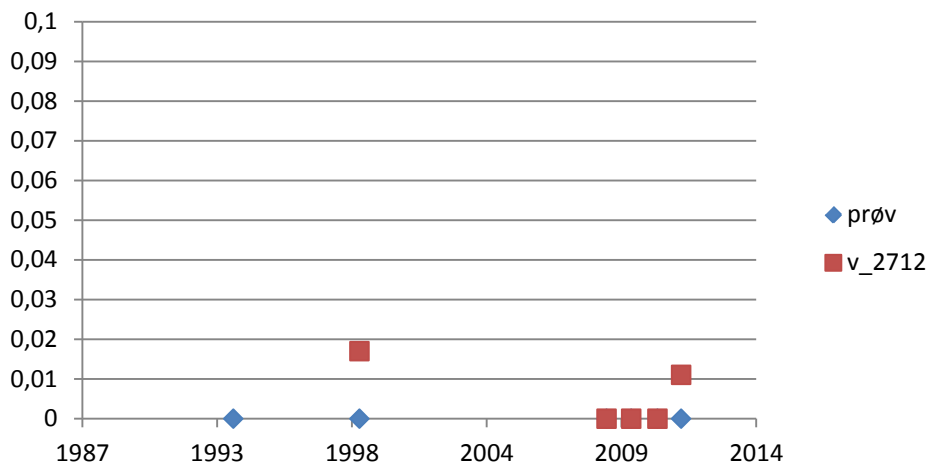
Hvinningdal 5.1



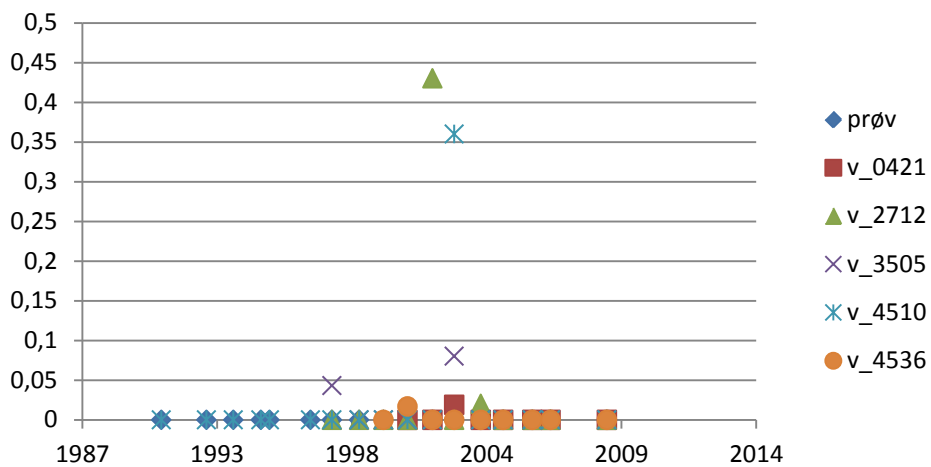
Hvinningdal 7.1



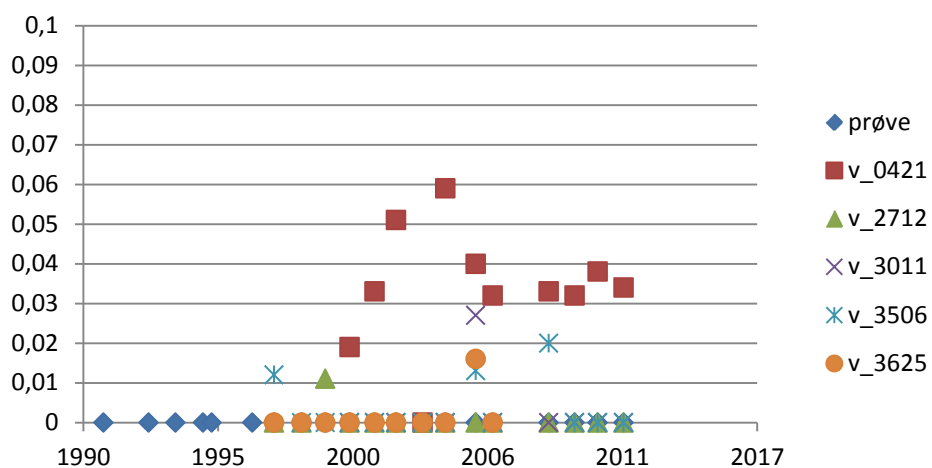
Hvinningdal 8.1



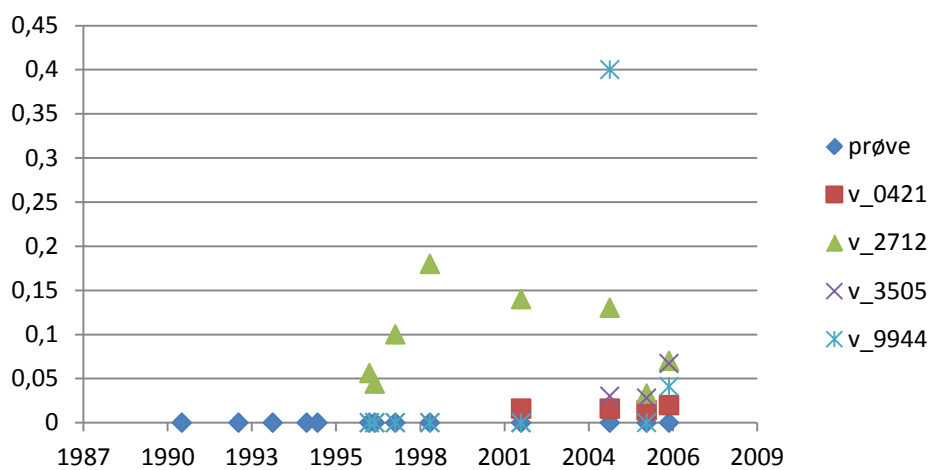
Hvinningdal 9.1



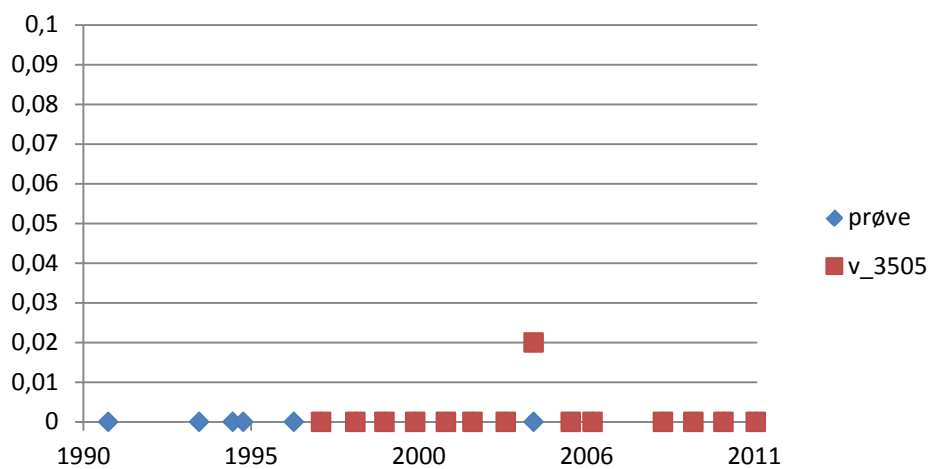
Hvinningdal 10.1



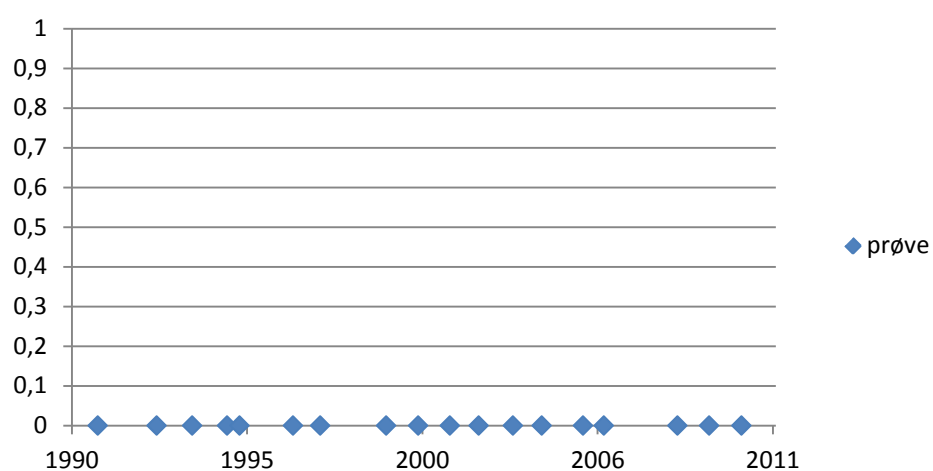
Hvinningdal 11.1



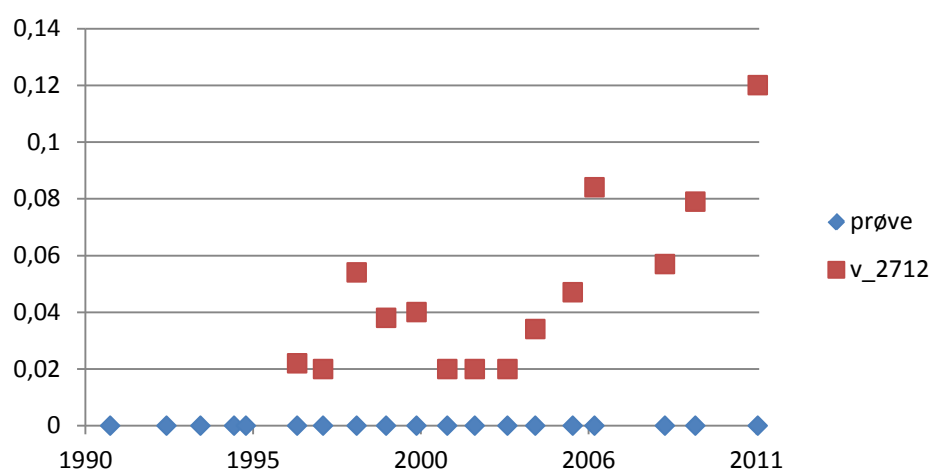
Hviningdal 13.1



Hvinningdal 14.1



Hvinningdal 14.2



Bilag 6: Dokumentation af analyse af fordeling af enkeltpopulationer fra JUPITER

Bilag 7: Oversigt over analyseprogram for pesticider i grundvandsovervågningen i perioden 1989 – 2010.

Stof	fra	til	bemærkning
1-2-dichlorpropan	1989	1992	
1-3-dichlorpropylen	1989	1992	
Alachlor	1989	1992	
Aldicarp	1989	1992	
Carbofuran	1989	2003	ikke med 1993 -1998
Dichlorprop	1989		
Dinoseb	1989	2006	
DNOC	1989	2006	
MCPA	1989	2006	
Mechlorprop	1989		
Methylisothiocyant	1989	1992	
Simazin	1989		
Trichloreddikesyre	1989		ikke med 1993 -1998
2,4-D	1993	2006	
Atrazin	1993		
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	1998		
3-hydroxycarbofuran	1998	2003	
4-nitrophenol	1998		
AMPA (Aminomethylphosphonsyre)	1998		
Bentazon	1998		
Bromoxynil	1998	2003	
Chloridazon	1998	2003	
Chlorsulfuron	1998	2003	
Cyanazin	1998	2003	
Dalapon	1998	2003	
Desethylatrazin	1998		
Desethyldeisopropylatrazin	1998		
Desethylterbutylazin	1998	2006	
Desisopropylatrazin	1998		
Dichlobenil	1998		
Dimethoat	1998	2003	
Diuron	1998	2006	
Ethofumesat	1998	2003	
Ethylenthiourea	1998	2003	
Fenpropimorph	1998	2003	
Glyphosat	1998		
Hexazinon	1998		
Hydroxyatrazin	1998	2006	
Hydroxysimazin	1998	2006	
Ioxynil	1998	2003	
Isoproturon	1998	2006	
Lenacil	1998	2003	
Maleinhydrazid	1998	2003	
Metamitron	1998	2006	

Stof	fra	til	bemærkning
Metribuzin	1998		
Metsulfuron methyl	1998	2003	
Pendimethalin	1998	2006	
Pirimicarb	1998	2003	
Propiconazol	1998	2003	
Terbutylazin	1998	2006	
Thiram	1998	2003	
2,6-dichlorbenzoesyre	2003		
2,6-DCPP	2004		
4-CPP	2004		
Desaminodiketometribuzin	2004		
Diketometribuzin	2004		
Hydroxyterbuthylazin	2004	2006	
Desethylhydroxyatrazin	2007		
Desisopropylhydroxyatrazin	2007		
Didealkylhydroxyatrazin	2007		
<i>2-hydroxyterbuthylazin</i>	<i>2011</i>		
<i>2-hydroxy-desethyl-terbuthylazin</i>	<i>2011</i>		
<i>CyPM</i>	<i>2011</i>		
<i>N-(O)pyridinyl-urea</i>	<i>2011</i>		
<i>N-(O)4,6dimethoxy-2pyrimidiamin</i>	<i>2011</i>		
<i>2-(O)picolinicsyre</i>	<i>2011</i>		
<i>Picolinafen</i>	<i>2011</i>		

Appendix 3

Pesticide breakthrough at monitoring and pumping wells generated from diffuse and point source application

Angelina Aisopou, Philip J. Binning, Julie Chambon, and Poul L. Bjerg

DTU Environment
2012

Contents

1. Introduction.....	195
2. Modelling approach.....	197
2.1 Conceptual modelling.....	197
2.2 Numerical modelling	200
3. Pesticides, hydraulics and geological setup	202
3.1 Pesticide characteristics (scenario group A).....	202
3.2 Pesticide input concentration and input function (scenario groups B, C, D and E).....	203
3.3 Depth of pumping and monitoring wells (scenario groups F and G)	204
3.4 Dispersivity values (scenario group H).....	205
3.5 Hydraulic parameters in the aquifer (scenario group I and J)	205
3.6 Geology and physical setup (scenario group K)	206
3.7 Role of fractures in Zealand geologies	208
3.8 Hydrogeologic parameters, recharge and degradation	209
3.9 Scenarios simulated	209
4. Results	211
4.1 Selection of base case (scenario group A)	211
4.1.1 Bentazone	211
4.1.2 MCP	211
4.1.3 Glyphosate	212
4.1.4 Selection of base Case	212
4.2 Effect of pesticide input concentration (scenario group B)	216
4.3 Diffuse source input function (scenario group C)	219
4.4 Source area for point source (scenario group D).....	223
4.5 Point source location in relation to well location (scenario group E).....	225
4.5.1 Pumping well.....	225
4.5.2 Monitoring well	225
4.6 Pumping well depth (scenario group F).....	227
4.6.1 Diffuse source.....	227
4.6.2 Point source.....	227
4.7 Monitoring well location (scenario group G).....	229
4.8 Dispersivity values (scenario group H).....	231
4.9 Pumping rate, Q (scenario group I)	233
4.9.1 Diffuse source	233
4.9.2 Point source	233
4.10 Recharge rate (scenario group J)	235
4.11 Geology: Jutland (scenario group K)	236
4.11.1 Pumping wells	238
4.11.2 Monitoring wells	239
4.12 Geology: Zealand (scenario group K).....	240
4.12.1 Pumping wells – bentazone.....	242
4.12.2 Monitoring wells	244
4.12.3 MCP	244

5. Comparison of 2-D numerical results with a 3-D analytical model.....	247
6. Temporal variation of concentrations.....	250
7. Distinction between point and diffuse sources	253
8. Conclusions.....	257
References	262

1. Introduction

Many countries depend on groundwater as their source of safe drinking water. In Europe, 70% of the drinking water is based on groundwater resources and in Austria and Denmark drinking water is almost entirely provided through groundwater (Navarrete et al. 2008). This requires high quality groundwater that meets the standards of the Water Framework Directive (EU 2006). Yet as a result of agricultural activity, deposition and previous handling, pesticides are frequently found in groundwater. In fact, pesticides are the most common cause of the closure of water supply wells in Denmark, with pesticides being detected in 37% of monitoring wells sampled, and with 12 % exceeding drinking water guidelines. This can be a substantial problem for ground water abstraction.

Observations show that pesticide concentrations vary greatly over time and space in monitoring wells and pumping wells (appendix M2). Also investigation wells (reported in appendix M4) show variation in time and space. Monitoring wells are wells placed upstream an abstraction field to monitor the water quality, while investigation wells are wells placed intentionally near a point source in order to delineate the contamination. The temporal variability of the pesticide concentration observed in these wells is often attributed to the application frequency of the pesticides (e.g., Beltman et al. 1996). The pesticide concentration reaching a water well depends on the cumulative effects of pesticide characteristics, application methods, and site conditions. It also depends on the spatial extension of the catchment area and recharge area (e.g., Kinzelbach et al. 1992; Steward 1999; Paradis et al. 2007) and the contact between groundwater and the surface water bodies (e.g., Hunt et al. 2005; Malaguerra et al. 2010). The heterogeneity of the subsurface, the local-scale heterogeneities (e.g., Jørgensen et al. 2004), and the location of well screens affect the fluid fluxes and the spreading of contaminants and are also important factors affecting well vulnerability (e.g., Weissmann et al. 2002). The transport of pesticides from the surface into the aquifers may also be affected by sorption and degradation processes (Højberg et al. 2005). Such processes are strongly dependent on the pathways between the surface and the wells, the aquifer redox conditions (Prommer et al. 2006) and the microbial activity (Tuxen et al. 2002; De Liphay et al. 2003). Moreover, pesticides can be leaching from point sources, e.g. farm landfills and yards where agricultural pesticides are prepared and machinery washed, or as diffuse sources, from agricultural use. The contaminated area and concentrations applied in each source type are different (see appendix M2 and M4), and may affect the resulting breakthrough curve at the well.

Limited literature is available on pesticide transport from the soil surface to drinking water wells. Among those that consider the whole pathway of the pesticides, from application to the drinking wells are a series of papers by Beltam et al. (1995; 1996; 2008), in which they developed an analytical model to study the pesticide transport from the soil surface to a drinking water well. The results show that the effect on water wells depends on the pesticide characteristic travel times and half-life. However the effect of all the different parameters affecting the pesticide concentration at the wells, such as pesticide source type (diffuse vs point source), pesticide characteristics, hydrogeological settings, has not been studied, and so a better understanding and characterization of the breakthrough curves is needed.

This work aims to use models to determine how different parameters affect pesticide concentrations in monitoring wells and pumping wells used for water supply. The results are analysed and related to the input source type, i.e. point source versus diffuse source. The parameters include: Pump rate; recharge rate; seven different geologies; 3 pesticides representing a range of pesticide properties

(MCP, Bentazone, Glyphosate); and different application histories (application period continuous vs. time varying input following crop rotation). Conclusions on the difference in breakthrough curves at the pumping wells generated from a point source versus a diffuse source are made. The results of this work can – in conjunction with appendix M1, M3 and M4 - be used to identify the type of contamination source by using a single observations of pesticides or time series of pesticides obtained at the wells.

2. Modelling approach

2.1 Conceptual modelling

The contaminant concentration reaching a pumping and a monitoring well is a function of different parameters, such as the characteristics of the compound in the aquifer, the physical setup of the wells and the hydrogeology of the aquifer. These parameters will affect the transport and fate of pesticides in an aquifer and are illustrated in Figure 2 for a point source contamination. The same applies for diffuse source application, where the input source is applied at the entire upper model boundary.

Numerical models were developed to provide insight on the effect of each of these parameters on the breakthrough at a monitoring well and a pumping well for a point and a diffuse source application of pesticides. The conceptual simplified systems describe a typical groundwater basin, where surface recharge results in a regional hydraulic gradient driving downstream flow (Figure 1a). It was assumed that the well field was composed of a series of wells that pumped equal amounts of water, located in a line perpendicular to the regional hydraulic gradient and therefore to the flow direction. We used the hydrologic symmetry in the domain and developed 2-D models of the catchment, as shown in Figure 1b. It was assumed that the well field pumped at a steady state rate since 1920, so steady state in the hydraulic conditions was achieved in the time period studied. Also, the results obtained for the point source by a 3-D analytical solution were investigated (see section 5) and the concentrations obtained in the 2-D analysis were higher than those seen in the 3-D setup, since the 2-D model neglected the dilution in the 3rd dimension.

The objective of this study was to generate typical patterns obtained from diffuse and point source application of pesticides and not to study the behavior of a specific pesticide. Therefore three compounds were considered in this study that represent different groups of pesticides with different properties and behaviour; these are: bentazone, MCPP and glyphosate. These compounds are commonly found in Danish drinking water wells (appendix M2) and have been observed at many point source contaminations (appendix M4). The application history, chemical structure and compound properties of these pesticides are different (appendix M1). Bentazone is a persistent and non-sorbing pesticide. MCPP was chosen as a representative of the group of phenoxy acids, such as MCPP, 2,4-D, dichlorprop and MCPA. Phenoxy acids are mobile, degradable under aerobic conditions and are thought to be persistent under anaerobic conditions. Glyphosate is a highly-sorbing pesticide and is degradable under aerobic conditions. Except for MCPA, the phenoxy acids were banned in 1997, while glyphosate and bentazone are newer pesticides that are still in use (see M1). Thus the application periods for agricultural use vary, and so the suspected period of point source contamination is different for the three compounds.

In order to study the effect of each parameter shown in Figure 2 on the breakthrough curve at the wells, a series of simulations were run and only one parameter was varied at a time in every simulation. The rest of the parameters describing the pesticides, the hydraulics and the geology, were kept constant at their baseline values. For each parameter a group of scenarios were run. The scenario in which all the parameters are at their baseline values is referred to as the baseline scenario. Table 1 summarises the group of scenarios that were studied and the baseline scenario (base_d and base_p for the diffuse and the point source respectively). The capital letters in Table 1 describe the group of scenarios and will be referenced to in the rest of the appendix. Section 3 describes in detail the sce-

narios studied. It presents the parameters that describe the pesticides, the hydraulics in the aquifer, and the geology and the physical setup.

Several assumptions were made in the model and can be summarized as follows:

- 1) The recharge and pumping rates are assumed to be constant and the flow in the aquifer is at steady state.
- 2) The size of the catchment zone is assumed to be steady and the boundary conditions (the water divide and the constant head boundary) are constant.
- 3) Although heterogeneity is taken under consideration, the hydrogeology is simplified (clay layers are homogeneous, stream head is assumed constant).

These assumptions result in smoother curves and less temporal and spatial variations than are observed in field data and must be taken under consideration when interpreting the results of the simulations. However these assumptions also assist in process understanding by enabling the separation of the effect of each of the parameters studied.

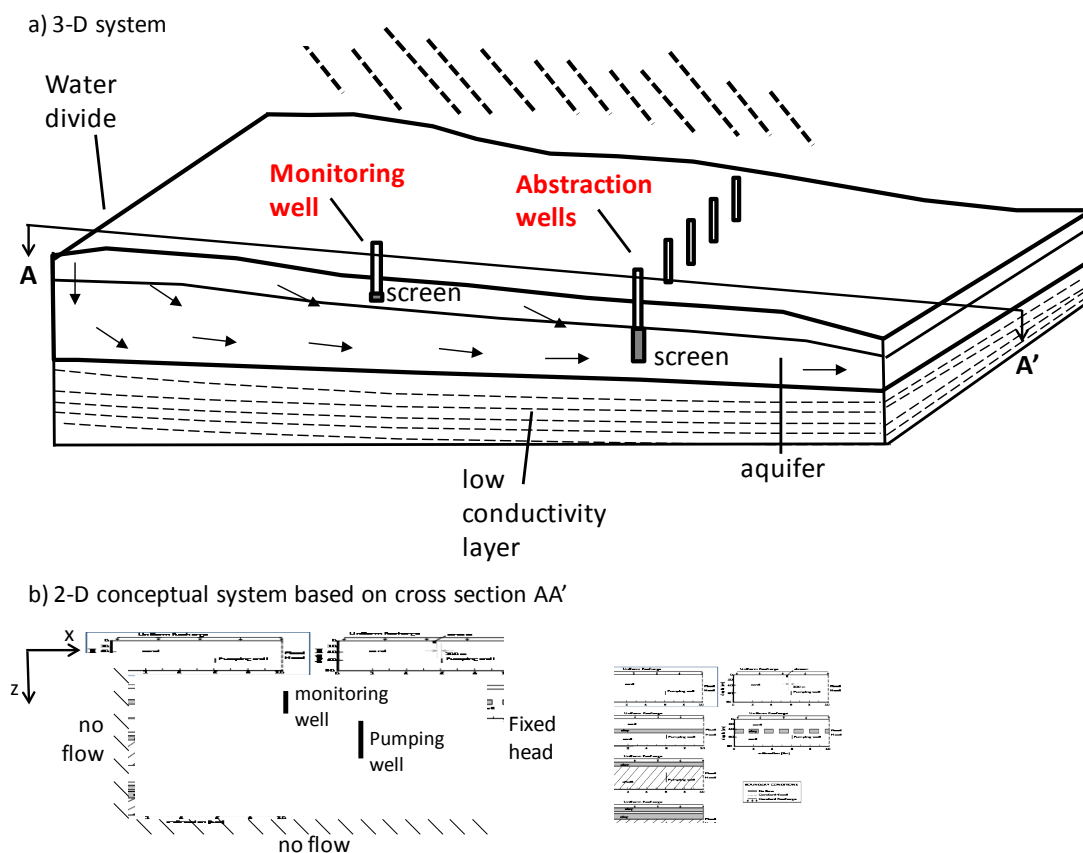


Figure 1 – Conceptual hydrogeologic model from 3-D (a) to 2-D (b).

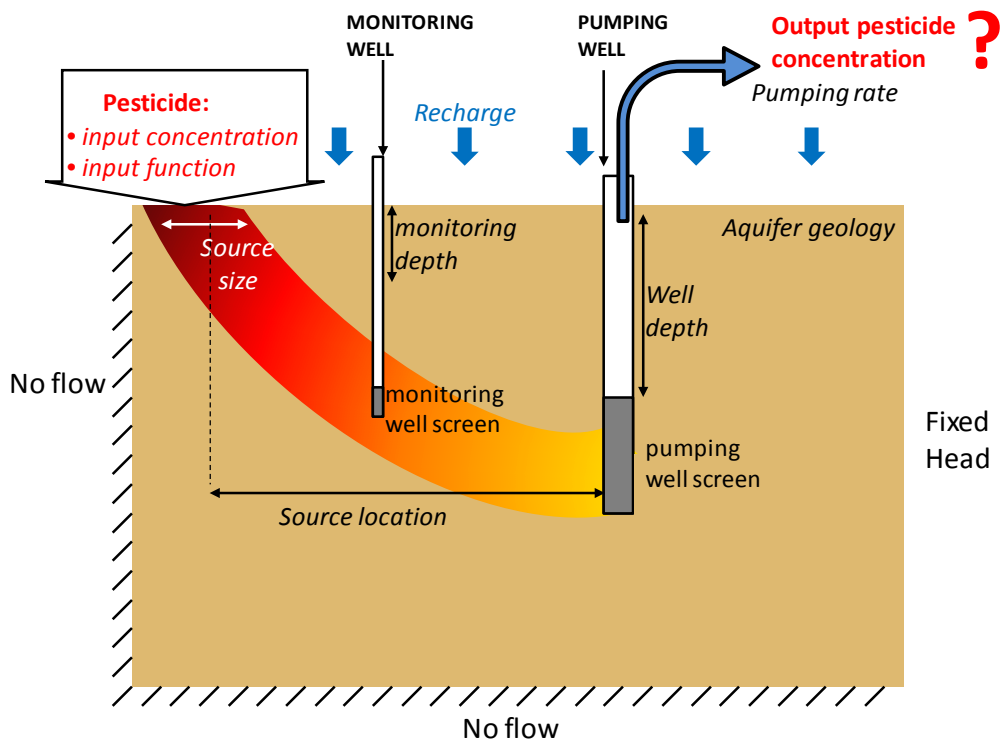


Figure 2 – Sketch of aquifer cross section. Monitoring and pumping wells are shown. Parameters studied (see Table 1), such as pesticide characteristics, hydraulic parameters (recharge and pumping rate) and setup (well depth and source location) are shown.

Table 1: Variables studied and scenarios analysed. The capital letters (A-K) describe the group of scenarios.

Scenario group		Base case	Parameter changed
A	Pesticide and pesticide characteristics	bentazone (no sorption, no degradation)	2 more Pesticides (see Table 2): • MCP (with 3 degradation rates) • Glyphosate (with 2 sorption coefficients)
B	Pesticide input concentration	Bentazone: 0.1 µg/L (diffuse) 50 µg/L (point)	2 more input concentrations for each point source and each pesticide: a smaller and a larger than the base case (Tables 3 and 4)
C	Source input function	Constant input after application started (diffuse) or 5 years after application started (point) (see Table 3 and Table 4).	4 source input functions for the diffuse source of bentazone (see Table 3)
D	Source area (for point source)	10m	2 more source areas: a smaller and a larger than the base case (see Table 4)
E	Source location (for point source)	2.5km from pumping well	2 more source locations: one closer and one further away from the well than the base case.
F	Pumping well depth	Deep well (40m-50m)	1 more well depth: one shallower well depth than the base case (see section 3.3).
G	Monitoring well location	In middle of plume, 500m downstream of point source	2 more well depths: one shallower and one deeper than the base case (see section 3.3).
H	Dispersivity values	(Longitudinal, transverse)=(5m, 0.01m)	2 more dispersivity values: a smaller one and a larger one (see section 3.4)
I	Pumping Q	Constant low (20% of recharge)	1 more pumping rate: a larger one than the base case (see section 3.5).
J	Recharge	DK average (0.34m/year)	1 more recharge rate: 1 smaller one than the base case (see section 3.5).
K	Geology	Geology 1 (Figure 1a)	6 more geologies (see Figure 6)

2.2 Numerical modelling

A 2-D model was developed to model the groundwater flow to the wells and transport and degradation of the pesticides. Two simulations were run, a steady state simulation to calculate the hydraulic heads in the aquifer during steady state pumping, and a transient simulation to simulate pesticide transport and degradation.

The groundwater flow equation was used to describe the steady state flow in the aquifer, where $\mathbf{K}$ is the hydraulic conductivity tensor, h is the hydraulic heads and R is a source or sink:

$$\nabla \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla h = R \quad (1)$$

A fluid sink, R was introduced at the location of the well and pumping occurred along the well screen. Transport and degradation of the pesticides was described by the advection-diffusion-reaction equation:

$$\left(1 + \frac{\rho_b}{n} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}C) - \nabla[\mathbf{D}\nabla C] = -kC \quad (2)$$

where $(1 + \rho_b K_d/n)$ is the retardation factor, ρ_b (kg/m³) is the sediments bulk density, n is the soil porosity, K_d (kg/m³) is the sorption coefficient, and k (1/s) is the degradation rate. It is assumed that degradation occurs in both the solid and water phases. $\mathbf{D}$ is the dispersion tensor (m²/day) and is dependent on the average linear flow velocity $\mathbf{v}$ (m/s), and the longitudinal and transverse dispersivities, α_L (m) and α_T (m):

$$D_{ij} = \alpha_T |\mathbf{v}| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|}$$

A first order degradation rate was assumed and the retardation factor was calculated using linear sorption isotherms.

Equations (1) and (2) were solved by setting up a 2-D model using COMSOL Multiphysics, a finite-element modelling package for solving partial differential equations. The finite element model employs a triangular mesh with elements having a maximum size of 5 m in the x- direction and 1 m in the z-direction. Local grid refinement was used around the well and discretization was varied as a function of the geology and the pesticide concentration in order to enable the use of sufficiently small values of dispersivities; these prevented excessive smoothing of concentration gradients due to numerical dispersion (see section 3.4). The longitudinal and transverse dispersivity values assigned to all layers were constant throughout the system. The setup is in 2-D, but we considered how to demonstrate the effect of dispersion in 3-D, by comparing the concentrations obtained with the 2-D numerical model with those obtained with a 3-D analytical solution.

3. Pesticides, hydraulics and geological setup

3.1 Pesticide characteristics (scenario group A)

The study aimed for characteristic patterns of point and diffuse source application of pesticides. It was important to represent pesticides from different groups of pesticides as identified in appendix M1. Three pesticides were selected: 1) Bentazone, 2) MCPP, and 3) Glyphosate. These pesticides are commonly found in Danish drinking water wells (appendix M2) and have been observed at many point source contaminated sites (appendix M4). The chemical structure and compound properties for bentazone, MCPP, and glyphosate are different (appendix M1) and this is reflected in different sorption and degradation characteristics (Table 2). Thus the three pesticides chosen represent a broad range of commonly found pesticides.

The baseline pesticide was bentazone (no sorption and no degradation); due to its conservative behavior this pesticide was used to assess the effect of changing different model parameters. Bentazone also resemble other mobile pesticides such as triazines. MCPP is representative for the group of phenoxy acids (MCPA, 2,4-D, and dichlorprop). Phenoxy acids are mobile and relatively easily degradable under aerobic conditions but relatively persistent under anaerobic conditions. Their degradation rate coefficients depend on many parameters such as the specific compound and the redox conditions in the aquifer and so, to study the effect of the degradation rate of the phenoxy acids on the breakthrough curve at the pumping well, three scenarios were run for MCPP with rates of different orders of magnitude (Table 2). Glyphosate is a representative for highly-sorbing pesticides. To study the effect of the sorption coefficient (and represent a less sorbing pesticides such as isoproturone) on the concentration at the wells, two scenarios were run with different sorption coefficients (Table 2). In all the scenarios linear sorption (sorption coefficient – K_d) and first order degradation under aerobic conditions (first order rate constant – k_1) in a 10 m thick layer below the ground surface was assumed. It was assumed that no degradation occurred under anaerobic conditions.

The transport of pesticides can be in dissolved form, or for highly sorbed pesticides such as glyphosate, also by transport of colloids. Colloidal transport may be an important pathway, but was outside the scope of this project. Also, in this report the fractures in the clay till are not directly considered. The consequences of these assumptions (ruling out colloidal transport and fractures) are further discussed in section 3.7.

Table 2: Sorption (K_d) and degradation parameters (k_1) for MCPP, bentazone and glyphosate. Degradation rates apply for aerobic conditions, described as a 10m thick layer below the ground surface.

Property	Bentazone	MCPP	Glyphosate
K_d (clay) (L/kg)	0	0,5 ^d	300 ^a or 100
k_1 (clay) day ⁻¹	0	0,02 or 0,002 or 0,0002 or 0	0,003 ^a
K_d (sand) (L/kg)	0	0,1 ^d	150 ^a or 5
k_1 (sand) day ⁻¹	0 ^c	0,02 or 0,002 or 0,0002 or 0	0,003 ^b
K_d (chalk) (L/kg)	0	0	0

^a (Vereecken 2005), ^b (de Lipthay et al. 2007), ^c (van der Pas et al. 1998), ^d (Madsen et al. 2000)

3.2 Pesticide input concentration and input function (scenario groups B, C, D and E)

The pesticides were introduced on the Danish market at different times (Table 3). The phenoxy acids, except MCPA, were banned in 1997, while bentazone and glyphosate are still being used (appendix M1). Thus the application periods for agricultural use vary, and the suspected period of point source contamination is different for the three compounds.

Table 3 and Table 4 present the model input concentrations of the pesticides for the point and diffuse sources, respectively. The diffuse source input represented input at the water table so we didn't include a root zone or an unsaturated zone. The concentration values are "rounded" numbers based on the pesticide concentrations reported in appendix M2. Different values were chosen as input for different compounds and sand/clay (Table 3). Three scenarios were run for each pesticide with different input concentrations.

The baseline input function was to apply a constant input concentration at the entire upper boundary in the application period. For bentazone, four extra scenarios were run for different input functions (Table 3, Figure 3). The effect of crop rotation on time series was considered by a 4 year pesticide application cycle (1 year of application every fourth year) and a yearly pesticide application cycle (3 months of application every year) (Figure 3). The effect of more variation in the input function for pesticide was investigated by generating a timeseries inspired from data from various pesticides reported in the PLAP programme (Kjær et al. 2011). Such a variation could be caused by variation in precipitation, application rates etc. The variable input function applied is shown in Figure 3. The average concentration applied over a 4-year period is the same as that applied in the two periodic functions. Finally, the effect of different pesticides applied in a series of pulse input functions was studied. This is a common scenario since some pesticides have only been used for shorter periods, because of changes in agricultural practice (e.g. changes to crops) or appearance of new pesticides. This was simulated for three pesticides applied for different pulse lengths: 1 year, 4 year and 10 years. It was assumed that the three pesticides in the series application had the characteristics of bentazone (i.e. no degradation and no sorption).

Table 3: Input concentrations for diffuse sources with MCPP/dichlorprop, bentazone and glyphosate. The concentrations represent concentrations from PLAP (Pesticides Leaching Assessment Program, (Kjær et al. 2011)) or in the upper groundwater (LOOP) assessed in appendix M2

Source function	Bentazone (µg/L)	MCPP (µg/L)	Glyphosate (µg/L)
Base line (clay)	0,3	0,3	0,3
Base line (sand)	0,1	0,03	0,03
Minimum	0,01	0,01	0,01
Maximum	1,0	1,0	1,0
Diffuse source application period	1975-present	1955-1997	1975-present
Variable application	1) 3 months per yr (Figure 3) 2) 1 yr every 4 th yr (Figure 3) 3) variable input concentration (Figure 3) 4) 3 pest: A:1975-1979, B:1980-1981, C:1982-1992	not studied	not studied

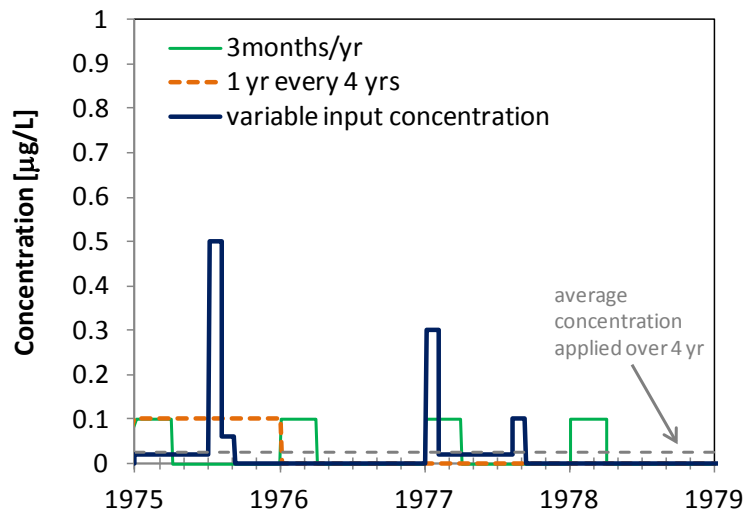


Figure 3 –Variable input functions for the diffuse source application applied at the upper boundary (Table 3). The average concentration applied over a 4-year period is the same for all the input functions.

For the point source contamination, the source zone area and concentrations were not well known because of the heterogeneous and limited data set (appendix M4). A large variability in concentrations is likely between sites and within the source area. Three scenarios were run for each pesticide with different input homogeneous concentrations (Table 4). The point source was simulated as a continuous source. We assumed that the leaching period started 5 years after the actual application period started, to account for the delay in transport through the unsaturated zone. The concentrations in the model were multiplied by the actual infiltration to calculate the actual mass discharge (g/year) for the different scenarios. The typical area for a pesticide point source area is 100 m² and was represented as a square; hence in a 2-D model set up the baseline point source length was 10 m (Table 4). Two scenarios were run for a smaller and a larger point source length (Table 4).

Table 4: Area and pesticide input concentration of point source contamination

Source function	Area m ² (Length m)	Bentazone (µg/L)	MCP/PP/dichlorprop (µg/L)	Glyphosate (µg/L)
Base line	100 (10 m)	50	100	100
Minimum	25 (5 m)	2	5	2
Maximum	400 (20 m)	200	500	500
Suspected period with contamination		1975-present	1955-1997	1975-present
Point source input function		1980-still leaching	1960-still leaching	1980-still leaching

3.3 Depth of pumping and monitoring wells (scenario groups F and G)

In the baseline scenario the pumping well is assumed to be located between 40-50 meters below surface (mbs) in a 90 meter deep homogeneous sand aquifer (see Figure 1). The effects of the location of the pumping well in the upper aquifer (20-30 mbs) were also assessed.

The concentration at a 2 m long monitoring well was studied (see Figure 1). The concentration for the monitoring well was assumed to correspond to the average concentrations in model cells representing a screen of length 2 m. It was assumed that the monitoring well pre-existed in a random location around a pumping well and was used for monitoring the water quality near the well. In contrast, an investigation well, would be placed purposely near a pesticide source in order to study the transport of the pesticide resulting from that source. In our work, the monitoring well was lo-

cated at 500 m downstream of the point source (2 km distance from the pumping well) and its top was at 10 mbs (meters below surface). The 2 km distance from the abstraction well is typical for wells used to monitor water abstraction fields (Jupiter 2012). The depth was chosen so that the monitoring well was placed in the middle of the contaminant plume generated in the baseline scenario of the point source (see Figure 4). The monitoring location was held constant during the analysis, i.e for different source locations, pumping well depths, pumping rates etc. Also, the effect of moving the monitoring well 5 m in the z-direction towards the top and bottom part of the plume was studied.

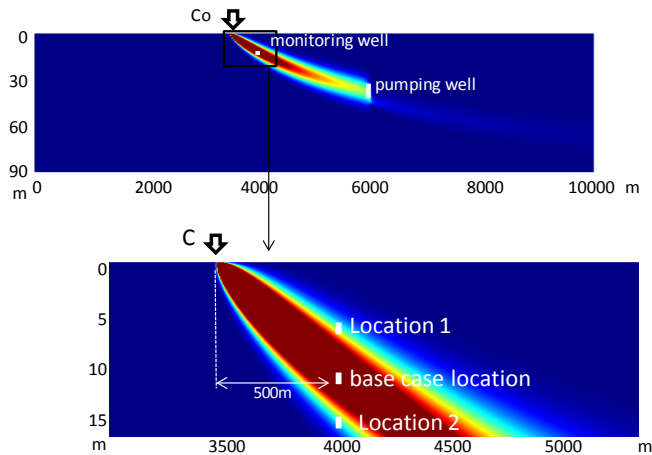


Figure 4. Different locations of monitoring wells studied. Figure shows only a small part of the aquifer around the plume, 500m from point source. Note the different scales on the x and z axes.

3.4 Dispersivity values (scenario group H)

Realistic values of dispersivities were used to prevent excessive smoothing of concentration gradients due to dispersion. The longitudinal and transverse dispersivity values assigned to all layers were constant throughout the system and are presented in Table 5. Sensitivity tests were conducted with different dispersivity values (Table 5).

Table 5: Dispersivities used for point source and diffuse source simulations.

	Longitudinal dispersivity, α_L (m)	Transversal, vertical dispersivity, α_{TV} (m)	Transversal, horizontal dispersivity (m)
Point source	5	0,01	0,01*only dimensionality simulations
Minimum	1	0,001	
Maximum	10	0,1	
Diffuse source	1	0,01	-

3.5 Hydraulic parameters in the aquifer (scenario group I and J)

The effect of the hydraulics in the aquifer on the pesticide concentration at the pumping and the monitoring well was also considered. The baseline recharge rate was 340 mm/yr, which is the average recharge rate in Denmark. A scenario with a smaller recharge rate, of 120 mm/yr was also considered.

It was assumed that the well field pumped at a steady state rate since 1920, so steady state in the hydraulic conditions were achieved in the time period studied. A representative rate for a productive Danish abstraction field corresponds to 6,500 m³/week. This rate is used for the base case. In order to convert this to 2-D, it is assumed that the well field is composed of multiple wells installed close to each other over a 500 m line, that each well draws an equal amount of water and that the flow to the wells is 2-dimensional (except at the first and the last well in the line) . Then taking a 2-

D cross-section across the wellfield, along the direction of the flow, the water drawn by a well in 2-D is $6,500 \text{ m}^3/\text{week} / 500 \text{ m} = 13 \text{ m}^2/\text{week}$. This corresponds to 20% of the total flow in the aquifer (total flow = Recharge * length of aquifer). In order to show how pumping rate affects the concentration of pesticides at the wells, a high pumping rate of $22,500 \text{ m}^3/\text{week}$, which is a representative high rate for a productive Danish abstraction field was also applied. Similarly to the base case value, this can be converted to 2-D by dividing by the length of the abstraction field and it corresponds to $45 \text{ m}^2/\text{week}$. This pumping rate was about 70% of the total flow through the aquifer and generated reasonable changes in head but without substantial changes at the model boundaries.

3.6 Geology and physical setup (scenario group K)

In order to represent the different geological conditions found in Denmark, four hypothetical geological models were used. All conceptual models were based on a 10km long 2D cross section, representing the groundwater basin, where water is flowing from the water divide (on the left hand side) to the outflow boundary on the right hand side (see Figure 5, top). The geologies were inspired by those of Jørgensen et al. (2002), who conducted a modeling study of BAM contamination in Danish groundwater.

Two conceptual models are representative for western parts of Jutland (Figure 5, Geologies 1 and 2), with a thick quaternary layer (90 meters, Jørgensen and Kistrup, 2002) overlying a confining layer, and a high recharge rate (340 mm/year, Jørgensen and Kistrup, 2002). Geology 1 represents a 90m thick sand aquifer, while in geology 2 a 10m thick clay layer is embedded between a 30m and a 50m thick sand aquifers. In this geology, the pumping wells are assumed to be located between 40-50 meter below surface (mbs).

Two conceptual models are assumed to represent Zealand and parts of East Jutland (Figure 5, Geologies 3 and 4), with a thin quaternary layer (30 meters) overlying a confining layer, and a low recharge rate (120 mm/year). Geology 3 represents a 6m thick clay layer, overlying a 30m thick chalk aquifer. In geology 4 two clay layers, with an embedded sand layer, overlying a 20m thick chalk aquifer. In geologies 3 and 4, the pumping well is assumed to be located between 20-30 mbs. Geologies 1 and 2 are termed Jutland in the rest of this appendix and geologies 3 and 4 are termed Zealand.

The detailed description of the four models, together with the boundary conditions, is shown in Figure 6. The baseline geological scenario is geology 1a (90m thick sand aquifer), this scenario was used to assess the effect of changing different model parameters. Additional scenarios were investigated for geologies 1, 2 and 3. The presence of a stream was modeled for geology 1 (geology 1b in Figure 6), and the effect of the discontinuity (geological windows) of the embedded clay layer was assessed for geology 2 (geology 2b in Figure 6). For geology 3, a scenario was simulated where the chalk aquifer was replaced by a sand aquifer (geology 3b in Figure 6).

In all models a no-flow condition was imposed on the left boundary (groundwater divide) and a constant-head boundary condition, $h=20 \text{ m}$ at the right boundary. The bottom boundary was a no-flow boundary since it was assumed that the aquifer was underlain by impermeable layer. Each model included a constant recharge applied at the model surface.

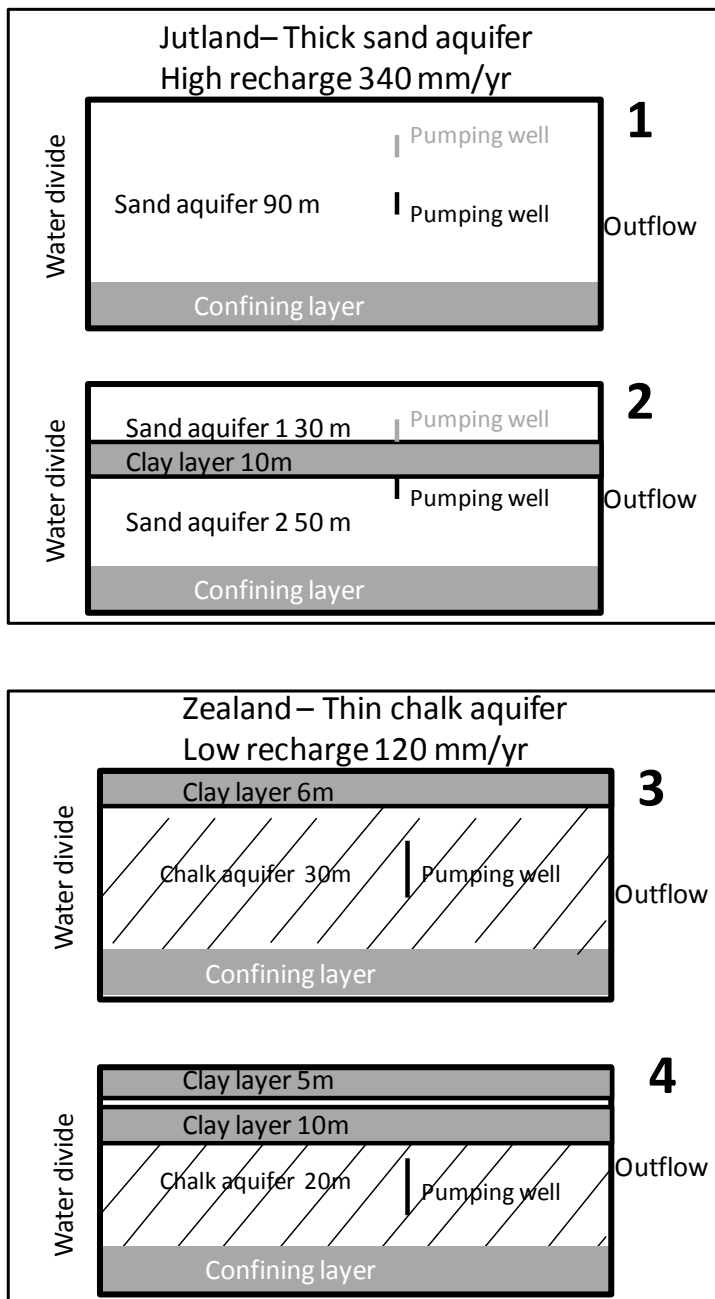


Figure 5 – Conceptual model of the groundwater basin (top) and the four geological settings representative of Jutland and Zealand geology. Geology 3 is complemented with scenarios, where chalk is replaced by sand (see Figure 2)

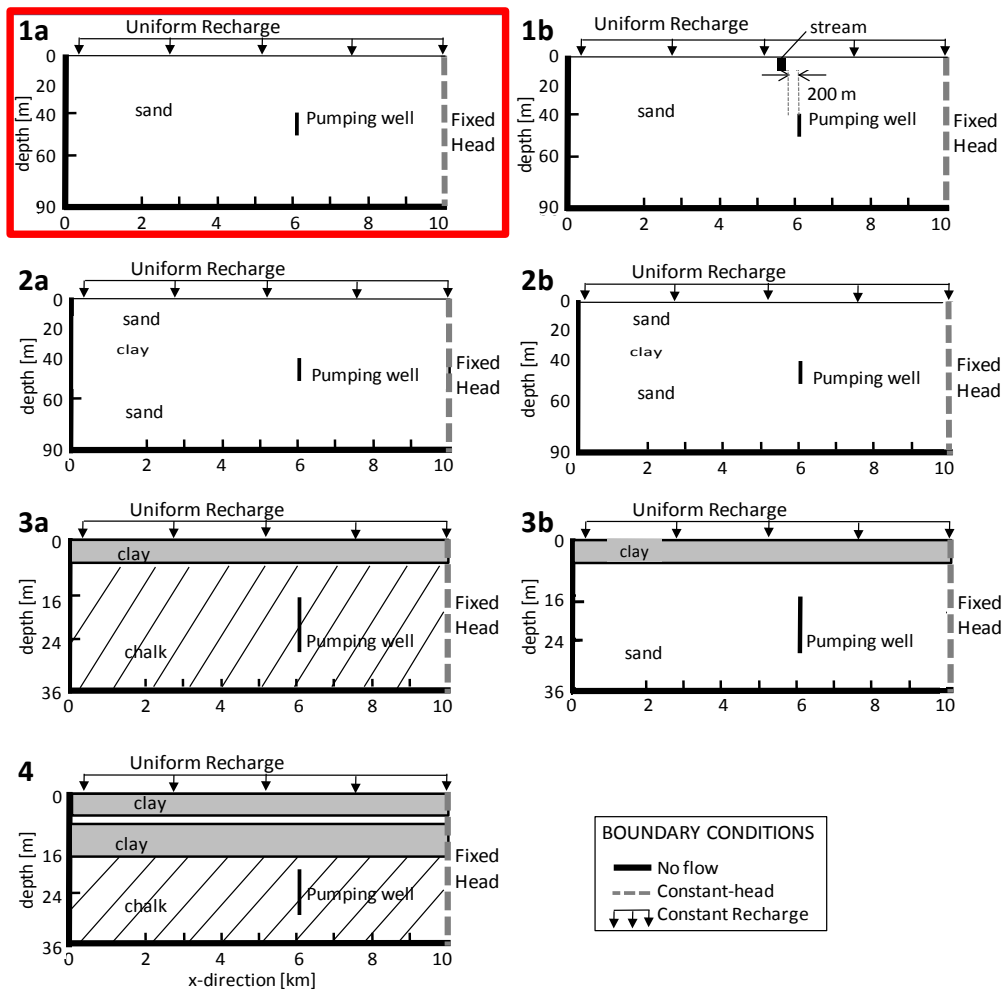


Figure 6 – Seven conceptual hydrogeological models. The name of each model and boundary conditions are shown. The baseline scenario is highlighted.

3.7 Role of fractures in Zealand geologies

Zealand geologies are typically characterized by a chalk or sand aquifer overlaid by a clay till (Figure 6, Geologies 3a, 3b and 4). The confining clay till could in theory reduce pesticides reaching water wells placed in the confined aquifer. However, clay till may be fractured allowing pesticides to penetrate into deeper layers through preferential flow pathways. In fact, pesticides are repeatedly detected in deep wells below clayey till, and the maximum detectable limit is often exceeded (Jupiter 2012). The transport of pesticides can be in dissolved form, or for highly sorbed pesticides such as glyphosate, by transport of colloids. Colloidal transport may be an important pathway, but was outside the scope of this project. In this report the fractures in the clay till are not directly considered. Instead an effective porous media model is applied (Chambon et al. 2012), which uses an effective (higher) hydraulic conductivity for the clay that considers indirectly the effect of the fractures (see Table 6). However, the fractures should be considered when interpreting the concentration obtained in the wells placed in the Zealand geologies. If the fractures were considered, faster breakthrough and higher concentrations would be observed at the pumping wells placed in Zealand. This has been demonstrated by Chambon et al. (2012) for a BAM case at Hvidovre waterworks.

3.8 Hydrogeologic parameters, recharge and degradation

Typical values for the hydraulic conductivity and porosity for the sand, chalk and clay layers are chosen and are summarized in Table 6. The porosity for the chalk was 0.1, which is the effective porosity and considers the fractures in the chalk. The recharge rates use for the geologies describing Jutland (Geologies 1 and 2) and Zealand (Geologies 3 and 4) are also presented in Table 6. The values were partly based on Jørgensen and Kistrup (2002) who aimed to describe catchments representative of Danish conditions. We don't aim to represent all types of geological variations, but focus on typical patterns.

First order degradation under aerobic conditions was assumed (first order rate constant – k_1). This was simulated by an upper 10m aerobic zone in geology 1 and 2. No degradation was included in geologies 3 and 4. The baseline pesticide, bentazone included no degradation and no sorption, and as a result the effect of the different degradation conditions cannot be assessed in the bentazone simulations. Therefore scenarios were also studied with the degradable pesticide, MCPP for all the geologies.

Table 6: Hydrogeological parameter values used in the models

Parameters		Value	References
Hydraulic conductivity (m/s) ($K_h - K_v$)	Sand	$10^{-4} - 10^{-5}$	(Aisopou et al. 2012)
	Chalk	$10^{-4} - 10^{-5}$	
	Clay	$10^{-8} - 10^{-8}$ or $10^{-7} - 10^{-7}$	
Porosity	Sand	0.3	
	Chalk	0.1	
	Clay	0.3	
Recharge rate (mm/y)		340 (geol. 1&2)	(Jørgensen and Kistrup 2002)
		120 (geol. 3&4)	

3.9 Scenarios simulated

Table 7 presents a detailed list with all the scenarios that were run and the parameters used in each scenario. Each scenario was given a name which is used in the rest of the report. The name of each scenario is composed of the capital letter describing the parameter analysed (from Table 1), the number of scenario and whether it is for a diffuse (_d) or point (_p) source. The baseline scenarios have been referred as base_d and base_p, for the diffuse and point source respectively.

Table 7: Scenarios and their parameters. The parameter varied is highlighted with purple. The name of each scenario is composed of the capital letter describing the parameter analysed (from Table 1), the number of scenario and whether it is a diffuse (_d) or point (_p) source. Simulations for diffuse source are highlighted with grey. The sum of the scenarios is larger than the actual number of model simulations, because the base line scenarios (*base_d* and *base_p*) are included under each parameter for comparison.

scenario	Pesticide & characteristics	Decay coeff. (1/day)	Sorption coeff., kd (sand, clay) (L/kg)	Input conc. (µg/L)	Source input function	Source size (m)	Point source location, x (m) from pumping	Depth of pumping well (top screen in)	Monitoring well location (x,y in m and mbs)	Longitudinal (α _L), transverse vertical (α _{TV}) dispersivity (m)	Pumping rate, Q (% of R)	Recharge (m/y)	Geology (Figure 1)								
base_d	bentazone	0	0,0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
A1_d	MCPP	0.02	0.1, 0.5	0.03	1955-1997																
A2_d		0.002																			
A3_d		0.0002																			
A4_d		0																			
A5_d	glyphosate	0.003	150, 300	0.03	1975-present																
A6_d			5, 100																		
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
A1_p	MCPP	0.02	0.1, 0.5	100	1960-present																
A2_p		0.002																			
A3_p		0.0002																			
A4_p		0																			
A5_p	glyphosate	0.003	150, 300	100	1980-present																
A6_p			5, 100																		
base_d	bentazone	0	0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
B1_d				0.01																	
B2_d				1																	
A1_d				0.03																	
B3_d	0.01	1955-1997																			
B4_d	1																				
A4_d	0.03		1975-present																		
B5_d	0.01																				
B6_p	1																				
base_p	bentazone	0		0, 0	50									1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34
B1_p	2																				
B2_p	200																				
A1_p	100																				
B3_p	5	1960-present																			
B4_p	500																				
A4_p	100		1980-present																		
B5_p	2																				
B6_p	500																				
base_d	bentazone	0		0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1							
C1_d			3months/yr																		
C2_d			1yr every 4yr																		
C3_d			variable input																		
C4_d			3 pest.: A:1975-1979, B:1980-81, C:1982-92																		
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
D1_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	5	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
D2_p						20															
base_p						2500															
E1_p						3500															
E2_p	1500																				
base_d	bentazone	0	0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
F1_d	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-20	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
F2_d								-20													
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
base_d	bentazone	0	0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
G1_d								500, 10-12													
G2_d								500, 5-7													
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
G1_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
G2_p								500, 15-17													
H1_d								500, 10-12													
H2_d								500, 5-7													
base_d	bentazone	0	0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
H1_d								5, 0.01													
H2_d								1, 0.001													
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
H1_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
H2_p								1, 0.001													
base_d								10, 0.1													
I1_d								5, 0.01													
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
I1_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
I2_p								20													
base_d								70													
I3_d								70													
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
J1_d	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1								
J2_d								0.12													
J3_d								0.12													
J4_d								0.12													
base_p	bentazone	0	0, 0	0.1	1975-present	-	-	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1a								
K1b_d								1b													
K2a_d								2a													
K2b_d								2b													
K3a_d								3a													
K3b_d					3b																
K4_d					4																
K3c_d					3a																
K3d_d					3b																
K4b_d					4																
base_p	bentazone	0	0, 0	50	1980-present	10	2500	-40	500, 10-12	5, 0.01	20	0.34	1a								
K1b_p								1b													
K2a_p								2a													
K2b_p								2b													
K3a_p	MCPP	0	0,0	100	1960-present	10	2500	-20	500, 8.5-10.5	5, 0.01	20	0.12	3a								
K3b_p								3b													
K4_p								4													
K3c_p								3a													
K3d_p	MCPP	0	0,0	100	1960-present	10	2500	-20	500, 8.5-10.5	5, 0.01	20	0.12	3b								
K4b_p								4													

4. Results

Results are presented in the form of breakthrough curves at the pumping and monitoring wells and 2-D contour plots of the concentration at the aquifer. The effect of each parameter studied is analysed separately. The name of each scenario and the parameters used in each scenario are shown in Table 7.

4.1 Selection of base case (scenario group A)

This section presents the effect of the pesticides and their characteristics (degradation rate and sorption coefficient) on the concentration reaching the well.

4.1.1 Bentazone

Figure 7a and b show the bentazone concentration at the pumping well and the monitoring well for a diffuse and point source, respectively. Bentazone is a non-degradable and non sorbing compound so a high concentration and fast breakthrough are observed. The diffuse source application resulted in earlier breakthrough of bentazone at the pumping well, but with a lower concentration than the one that resulted from the point source; 0.1 µg/L versus 0.25 µg/L for the diffuse and point source, respectively. The breakthrough time from the diffuse source was 13 years earlier than that from the point source application at the pumping wells and 6 years earlier at the monitoring wells. The reason for the different breakthrough times is that in the point source application the residence time in the unsaturated zone is 5 years and in the groundwater the contaminants travel a longer distance to reach the well. In contrast, for the diffuse source the pesticides reach the groundwater immediately and they are drawn to the well from the top of the borehole. This can be seen in Figure 8 that shows the bentazone concentration in the aquifer in 2012 resulting from a diffuse and a point source application. The difference between breakthrough times could be much larger since the assumption that the residence time in the unsaturated zone from point sources is only 5 years might be on the conservative side. Note that the color scales in Figure 8a and Figure 8b are different, and that the concentration in the aquifer resulting from a point source is much higher.

The difference in concentrations observed at the monitoring well from the diffuse and point source was very large; the diffuse source resulted in a concentration of one order of magnitude lower than the point source (Figure 7a and b). This is due to the high input concentration applied at the point source and due to the fact that the monitoring well was placed at a very shallow depth, at which the concentration had not time to dilute at the centre of the plume (see Figure 4). Finally, the point source resulted in a faster concentration increase rate after the breakthrough than the diffuse source. The concentration increase rate resulting from a point source application was of the order of 0.01 µg/L/year, while that from a diffuse source was 0.001 µg/L/year. The pumping results in an increase in velocity in the aquifer downgradient from the well. This increase in velocity results in a deeper impact from the diffuse source downgradient of the well than up gradient (Figure 8).

4.1.2 MCPP

Figure 9 shows the MCPP concentration at the pumping well and the monitoring well for a diffuse and point source, for four degradation rates, as explained in section 3.1 (see Table 2). For the base case geology (Geology 1a), which is a homogeneous sand aquifer the $K_d=0.1$ L/kg, is used (Table 2). For the high degradation rates (0.02 1/day and 0.002 1/day) the concentration obtained at the wells, for both the diffuse source (Figure 9a and b) and the point (Figure 9e and f), are negligible and smaller than 0.01 µg/L, which is the minimum detectable pesticide limit. The scenarios of

small degradation rate (0.0002 1/day, Figure 9c and g) and no degradation (Figure 9d and h), resulted in MCPP being captured at the wells for both the diffuse and point source cases. The diffuse source application resulted in earlier breakthrough at the pumping well, but with a lower concentration than the point source. The concentration at the wells was of the order of 0.01 µg/L versus 1 µg/L for the diffuse and point source, respectively. The degradation rate did not affect the breakthrough times. The breakthrough time from the point source at the pumping well was 30 years later than the one from the diffuse source application. The difference in breakthrough times is 5 times as big as that observed for bentazone. MCPP is a sorbing compound and the travel time of the pesticide to the well is much longer for the point source than for the diffuse source. Also the difference in MCPP concentration obtained from the point and diffuse source application is one order of magnitude higher than the one observed for bentazone (compare Figure 9d, h and Figure 7a,b). The MCPP concentration applied at the surface at the point source is 4 orders of magnitude higher than the concentration applied at the diffuse source (100 µg/L versus 0.03 µg/L), while the difference in bentazone concentration between point and diffuse sources is only two orders of magnitude. The low degradation rate of 0.0002 1/day resulted in the same breakthrough concentration as the no degradation scenario (see Figure 9g and h). It must be noted that although the MCPP from the diffuse source with the low degradation rate (0.0002 1/day) or zero degradation, will be captured by the shallow monitoring well, it will not be detectable in the pumping well (Figure 9c and d). Also, although the MCPP breaks through in the pumping well in 1995, it will not be detectable for several decades (Figure 9c and); it will be detected the same year as the MCPP resulting from the point source.

MCPP has a different application history; it was banned in 1997, so the application period for the diffuse source was 1955-1997 (Table 3). The simulations show that it will take 135 years for MCPP applied as a diffuse source to be washed out of the aquifer; MCPP >0.01 µg/L will be observed in the pumping well until 2090. However no MCPP will be observed in the monitoring well after 2012. It can be concluded that any detection above detection limit of MCPP in a shallow monitoring well is from a point source (see Figure 9c and g). The shallow monitoring well will experience a faster response to the input changes in the surface: it will experience a faster breakthrough and faster decline. On the other hand the deep pumping well will have a slower response: a lower concentration will be observed for a longer period of time. This is due to the sorbing properties of MCPP ($K_d=0.1$ L/kg for sand) and the fact that the travel time of the pesticide to the pumping well is much longer. If MCPP was applied for a longer time period, a higher concentration would be observed at the pumping well. The simulations show that both the application history and the pesticide's characteristics will affect the maximum concentration reaching a pumping well.

4.1.3 Glyphosate

Figure 10 shows the glyphosate concentration at the pumping and the monitoring well for a diffuse and point source, for two sorption coefficients for the sand (Geology 1a, see Table 2): i) 150 L/kg (Figure 10a and c) and ii) 5 L/kg (Figure 10b and d). No glyphosate is observed at the wells for either sorption coefficient, for both the diffuse and point source case. For the high sorption coefficient, no breakthrough is observed during the 100 year period studied. For the low sorption coefficient a breakthrough is observed (see detail in Figure 10b and d). The breakthrough time from the point source at the pumping well was 45 years later than the one from the diffuse source application. Therefore it can be concluded that detections of glyphosate in any well is due to another mechanism (i.e. colloid transport or transport through fractures) that is not modeled in our study.

4.1.4 Selection of base Case

The breakthrough curves obtained for bentazone, MCPP and glyphosate (Figure 9-Figure 10) show that bentazone is the pesticide that will be most likely observed at the well. Due to its straightforward behavior (behaves like a tracer), it was decided to use bentazone for the baseline scenario. The simulation of glyphosate will not provide any information, useful in meeting the aims of the report; nor would results for MCPP with high degradation rates.

Scenario group A: Pesticide characteristics - Bentazone

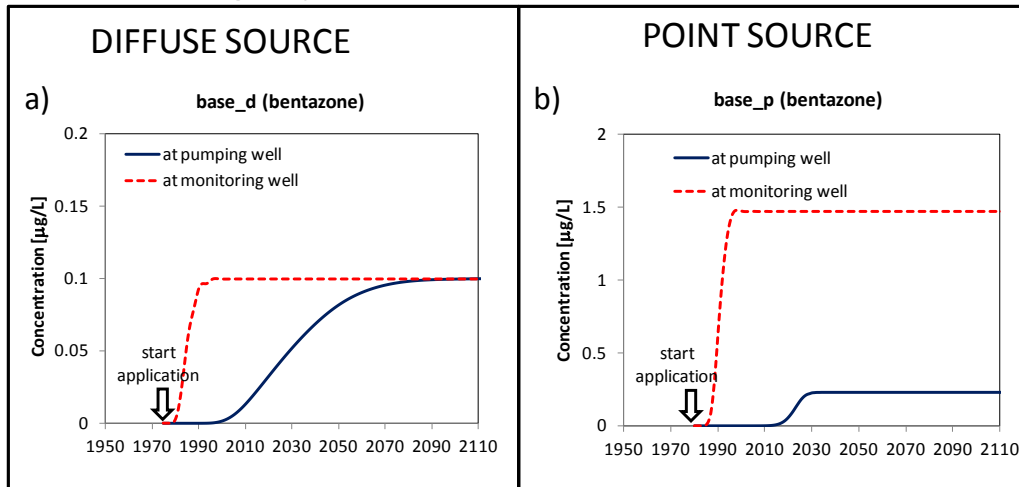


Figure 7 – Bentazone concentration at the pumping and monitoring well from a) a diffuse source and b) a point source. Monitoring well is at $x=4\text{km}$ and $y=10\text{mbs}$. The parameters used in each scenario can be found in Table 7. Note that the vertical axes scales are different in a) and b).

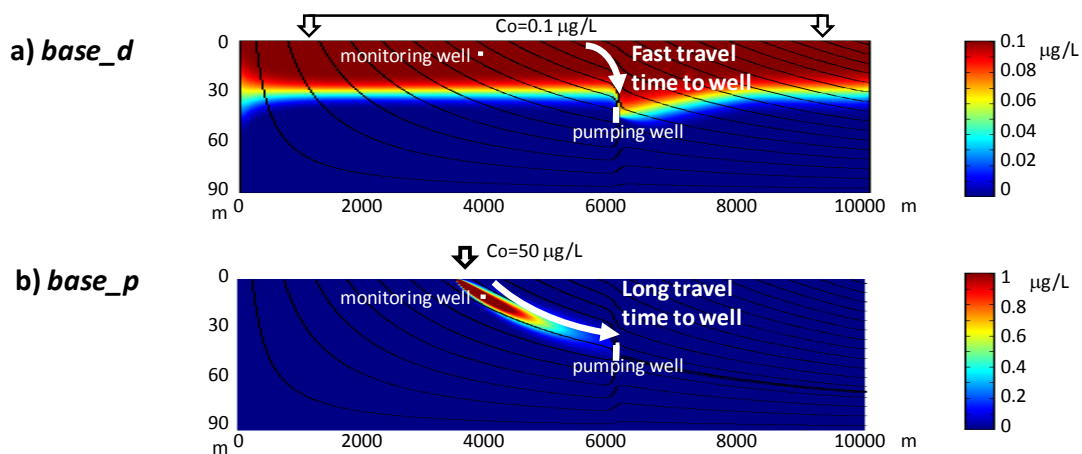


Figure 8 - Bentazone concentration in the aquifer in 2012 for a diffuse (a) and a point (b) source application. The diffuse source application results in earlier breakthrough.

Scenario group A: Pesticide characteristics - MCP

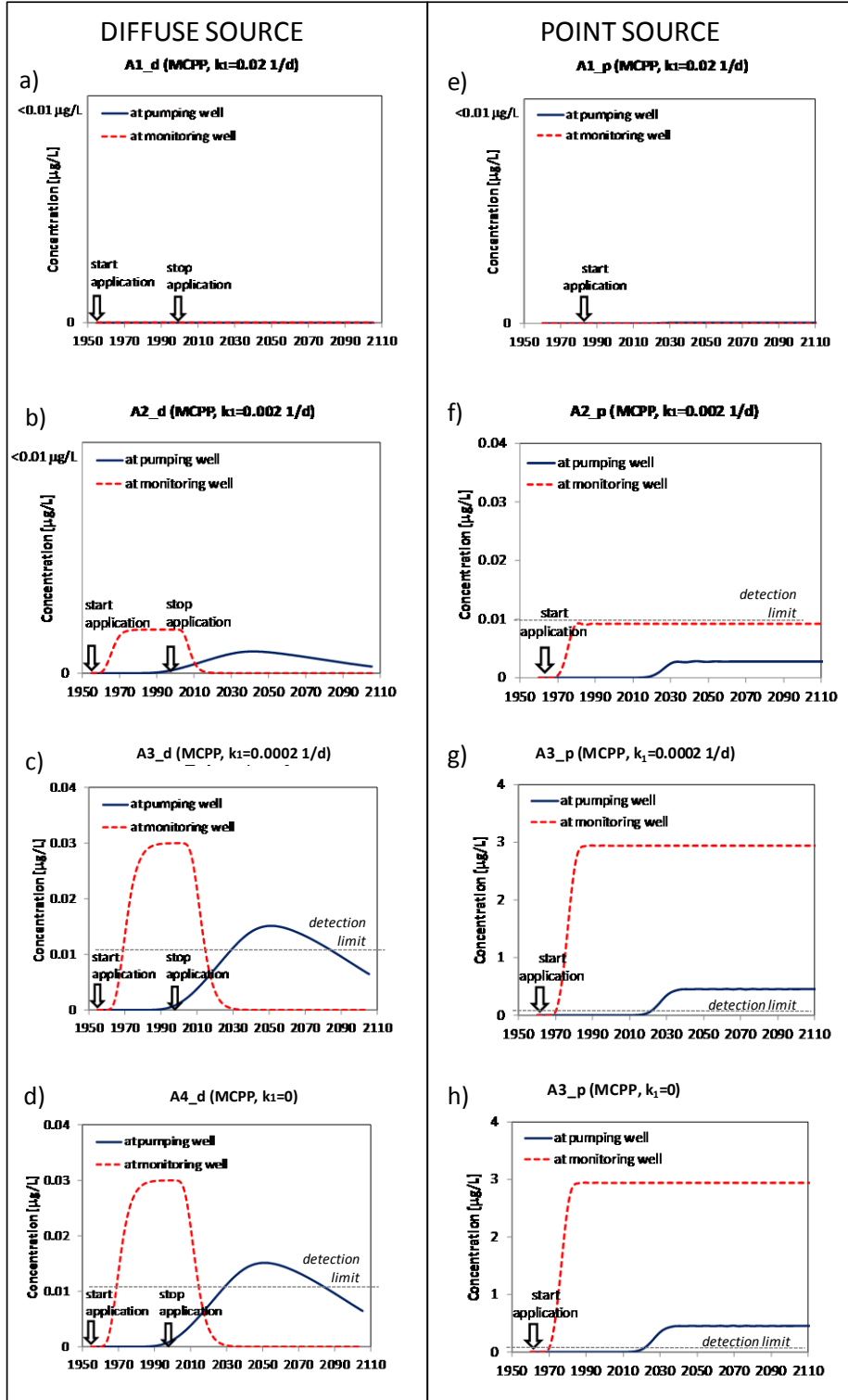


Figure 9 – MCP concentration at the pumping and monitoring well for three different degradation rates of MCP ($K_1=0.02$ 1/day, 0.002 1/day and 0). Column 1: results for a diffuse source. Column 2: results for a point source. Monitoring well is at $x=4\text{km}$ and $y=10\text{mbs}$. Grey dotted line shows maximum detection limit of pesticides. The parameters used in each scenario can be found in Table 7. Note the changing vertical axes scales in the graphs. The low degradation rate of 0.0002 1/day (c and g) resulted in the same breakthrough concentration as the no degradation scenario (d and h).

Scenario group A: Pesticide characteristics - glyphosate

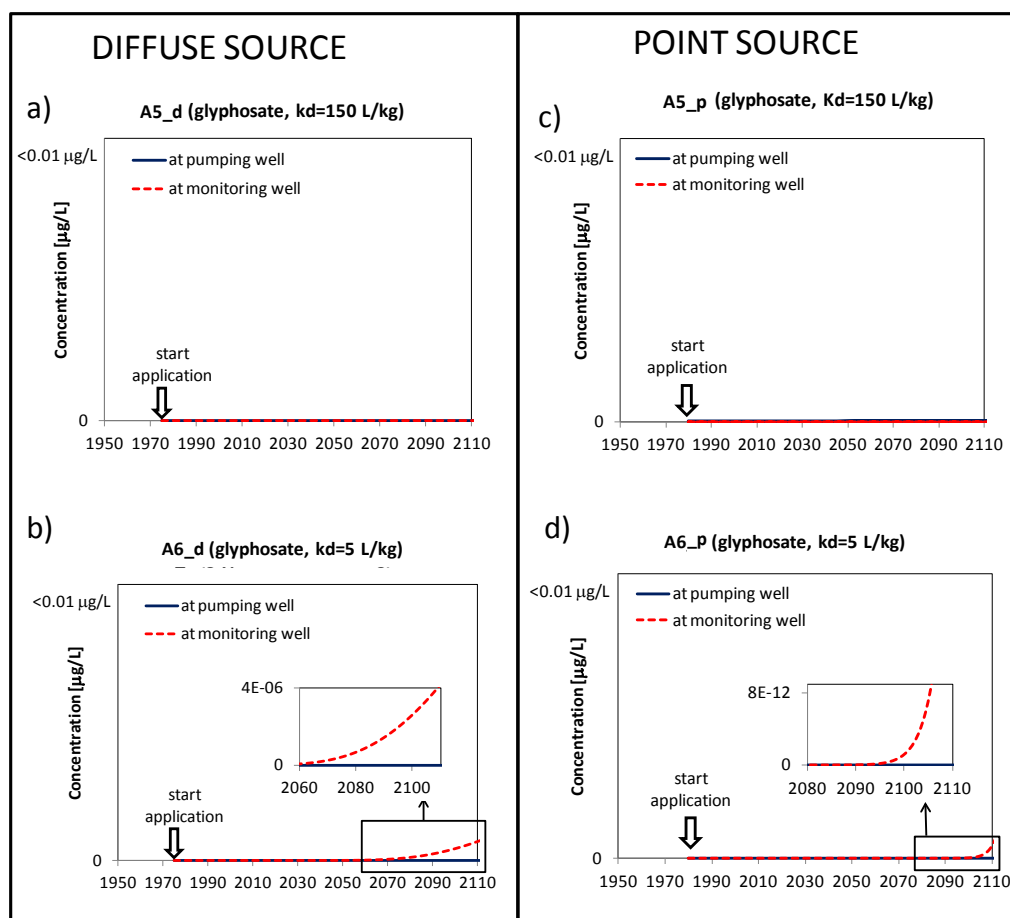


Figure 10 - Glyphosate concentration at the pumping and monitoring well for 2 different sorption coefficients of glyphosate ($k_d=150$ L/kg and 5 L/kg). Column 1: results for a diffuse source. Column 2: results for a point source. Monitoring well is at $x=4$ km and $y=10$ mb. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group	Findings
A Pesticide and pesticide characteristics	- The point source application typically results in delayed breakthrough at the pumping well, but with a faster concentration increase after the breakthrough and a higher concentration than the diffuse source. - These differences (in concentration and breakthrough between point and diffuse source) are larger at the monitoring well, assuming it is placed in the centre of the plume, at a shallow depth. - The difference in breakthrough times is larger for sorbing pesticides - Pesticides that do not sorb or degrade (e.g., bentazone) will be observed at the well. Mobile and degrading pesticides (e.g., MCP) may be observed at the wells depending on their degradation rate, which is a function of redox conditions, path to the well and pesticide properties. - A banned and sorbing pesticide (such as MCP) will not be seen after 2012 at any well (monitoring or pumping) from diffuse sources, only from point sources. - Highly sorbing pesticides ($k_d > 5$ L/kg, e.g., glyphosate) from any source type, will typically not reach wells. Hence detections of glyphosate in any well is due to another mechanism (i.e. colloid transport or transport through fractures) that is not modeled in our study - Application history and pesticide characteristics will affect the maximum concentration reaching a pumping well.

4.2 Effect of pesticide input concentration (scenario group B)

The pesticide input concentration at the source significantly affected the concentration at the pumping and monitoring wells. Figure 11 shows the bentazone concentration at the pumping and monitoring wells for a diffuse and a point source application, when different input concentrations were applied at the surface. Note that bentazone is a non-sorbing and non-degrading compound, so for a diffuse source any input concentration at the surface will eventually reach the well. Increasing the input concentration from 0.1 to 1 $\mu\text{g/L}$ resulted in the same increase at the pumping and monitoring wells (Figure 11a and b). The breakthrough time was as expected not affected by the input concentration. For the point source application, the relationship between bentazone input at the surface and bentazone reaching the wells is not as straightforward due to dilution. However any increase or decrease of concentration at the surface was reflected proportionally at the wells (Figure 11c and d).

The basecase and maximum concentrations applied in this study for the diffuse and point sources were the ones assessed in appendix M4, and were defined in Table 3 and Table 4. For the maximum input concentrations applied ($C_0=1 \mu\text{g/L}$ and $200 \mu\text{g/L}$ for the diffuse and point source, respectively) it can be observed that a higher concentration resulted at the pumping well from the diffuse source, than from the point source. It must be noted that the maximum concentration for the diffuse source is on the high end and this scenario (higher concentration resulting from the diffuse source than the point source) is a rare one. If the maximum concentrations used for MCPP were applied ($C_0=1 \mu\text{g/L}$ and $500 \mu\text{g/L}$ for the diffuse and point source, respectively), in an anaerobic aquifer (i.e. $k_1=0$), MCPP concentration at the well resulting from the point source would be 2.5 times higher than that resulting from the diffuse source. Hence the results are very sensitivity to the input concentrations chosen. For the minimum bentazone concentrations applied ($C_0=0.01 \mu\text{g/L}$ and $2 \mu\text{g/L}$ for the diffuse and point source, respectively) the concentration at the well resulting from the diffuse source will not be detected, while that resulting from the point source will be $0.02 \mu\text{g/L}$ at the pumping well. For the basecase input concentrations applied ($C_0=0.1 \mu\text{g/L}$ and $50 \mu\text{g/L}$ for the diffuse and point source, respectively), the concentration resulting from the point source was 2 times higher than that from the diffuse source. It can be argued that the basecase concentration chosen for the diffuse source ($C_0=0.1 \mu\text{g/L}$) is on the high end and a smaller concentration is more frequently found on the groundwater table. This indicates that the difference between concentrations resulting from a diffuse and a point source could be even higher than that observed in Figure 10. Therefore, the concentration resulting from the point source will be higher than that from the diffuse source, unless a very high concentration is applied at the diffuse source. At the monitoring well, the concentration resulting from the point source application was consistently higher than for the diffuse source; this is due to the fact that the monitoring well was placed at a shallow depth and in the centre of the plume (Figure 4).

Figure 12 and Figure 13 show the MCPP and glyphosate concentration at the pumping and monitoring wells for a diffuse and a point source application, when different input concentrations were applied at the surface. The degradation rate used for MCPP was 0.02 1/day .

This coefficient resulted in negligible concentration at the wells for all the input concentrations studied (Figure 12). Similar results were obtained for a degradation rate equal to 0.002 1/day . Although the concentration at the well was smaller than $0.01 \mu\text{g/L}$, the breakthrough curves from the diffuse and point sources for different input concentrations showed similar trends to the ones generated from bentazone (Figure 11). For a zero degradation rate the effect of different input concentrations to the breakthrough curves was almost similar to bentazone.

The sorption coefficient used for glyphosate in Figure 13 was 150 L/kg . No breakthrough was observed during the 100 year period studied at neither the pumping or the monitoring well for the high-sorbing glyphosate; hence the input concentration did not affect the results. Similar results were obtained for a coefficient equal to 5 L/kg .

Scenario group B: Input concentration - bentazone

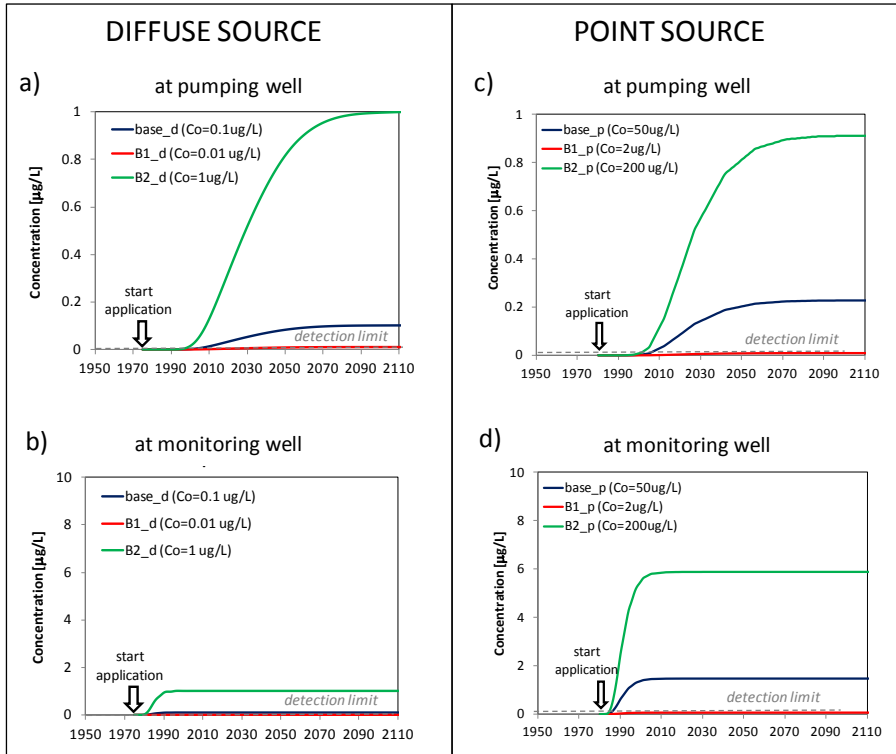


Figure 11- Bentazone concentration at the pumping and monitoring well when different input concentration are applied at the surface. Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. Monitoring well is at x=4km and y=10mbs. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group B: Input concentration - MCP

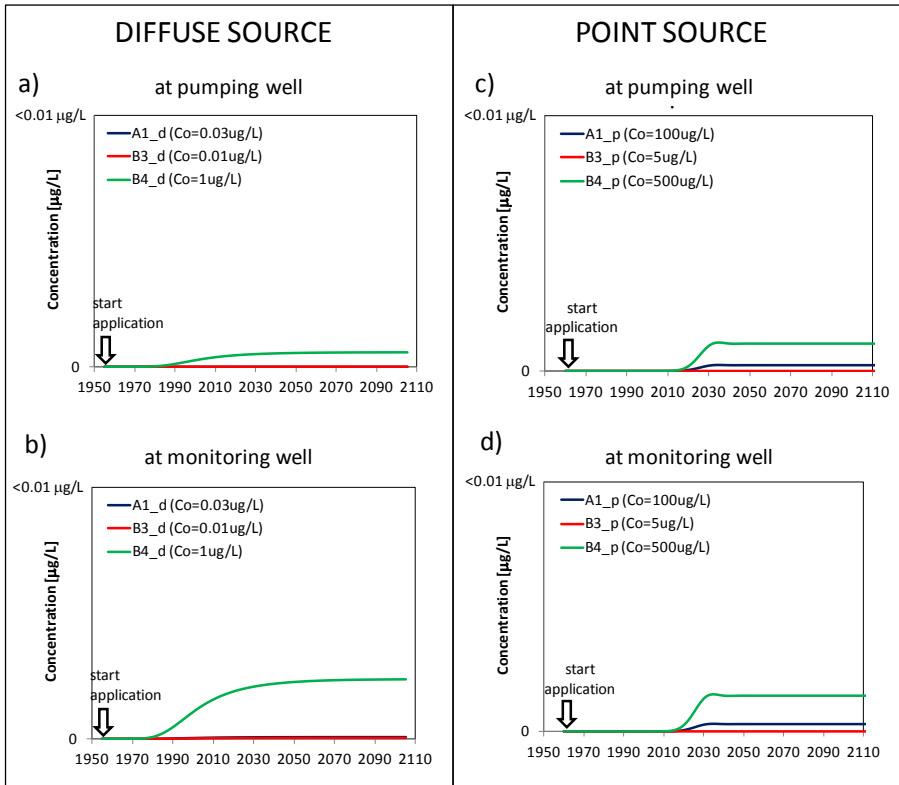


Figure 12 - MCP concentration at the pumping and monitoring well when different input concentration are applied at the surface. Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group B: Input concentration - glyphosate

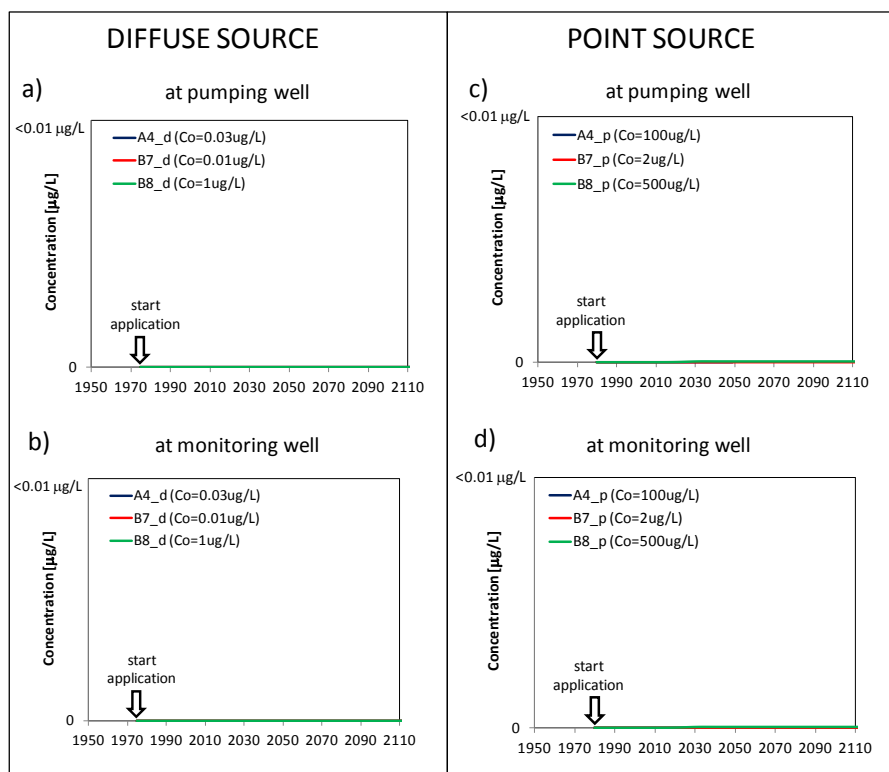


Figure 13 - Glyphosate concentration at the pumping and monitoring well when different input concentration are applied at the surface. $k_d=150$ L/kg is used, but same results are obtained for $k_d=5$ L/kg. Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Conclusion
B	Pesticide input concentration	• A change of concentration at the water table is reflected proportionally at the wells. • For a mobile and persistent pesticide, the input concentration may determine if the concentration at the well is >0.01 µg/L • Highly sorbing ($k_d > 5$ L/kg) and highly degrading pesticides from any source type, will typically not reach wells (deep or shallow) for 100 years after the application date, for any input concentration. • The concentration resulting from the point source will be higher than that from the diffuse source, unless a very high concentration is applied at the diffuse source. • Input concentration does not affect the breakthrough time but affects significantly the concentration at the well. • At a shallow monitoring well placed in the centre of the pesticide plume, the concentration resulting from the point source will be higher than for a diffuse source for all input concentrations.

4.3 Diffuse source input function (scenario group C)

Three source input functions were studied for the diffuse source and these are presented in Figure 3 and Table 3. Although the input concentration applied at the upper boundary in the three variable input functions varied significantly with time, the average concentration applied over a 4-year period was the same in all of them (see Figure 3). Figure 17 shows the breakthrough of bentazone at the pumping and monitoring wells for the two periodic input functions considered: 3 months/year (C1_d) and 1 year every 4 years (C2_d). Figure 14 shows the bentazone distribution in 1990 for the scenario (C2_d). The pulses of pesticide traveling in the aquifer can be clearly seen. Figure 15 shows the pesticide concentration applied at the surface versus time for each of the two periodic functions considered. It can be observed that the two periodic scenarios, C1_d and C2_d generated the same breakthrough at both the pumping and the 2m long monitoring well located at 10 mbs (Figure 17 a and b). This is because the average concentration applied per year during the application period was the same for the two periodic input functions. In both scenarios, the pesticides traveled and dispersed in the top 4 m, resulting in the same average concentration distribution anywhere deeper than 4 m ($z > 4$ m) (see Figure 14). This can be seen in Figure 16 which shows the pesticide distribution in the aquifer resulting from scenarios C1_d and C2_d, for 5 dates (also indicated with red arrows in Figure 15). The snapshots of the pesticide distribution are: after the 3 months that pesticide was applied in scenario C1_d and C2_d, after one year where pesticide was applied in C2_d, and after the 3 year period where no pesticide was applied in C2_d (Figure 15 d). It can be observed that below the top 4 m of the aquifer, the concentration distribution was the same for both scenarios. Note that 4 m is the distance traveled by the water during the 4 year period (Figure 16 c, scenario C2_d). A 1m long monitoring well located at 1 mbs, was able to capture the fluctuations in the pesticide applied at the surface (Figure 17 d), but the average concentration for both scenarios was the same.

The simulation was repeated with a smaller longitudinal dispersivity ($\alpha_L = 0.5$ m) to investigate the effect of longitudinal dispersion on the concentration mixing in the aquifer. The smaller dispersivity resulted in the same breakthrough at the pumping well and the 4 mbs monitoring well. For both dispersivities the pesticide pulses in the aquifer were mixed during transport and no fluctuations were observed at the pumping wells (see Figure 18).

C2_d (1 year every 4 years)

In 1990:

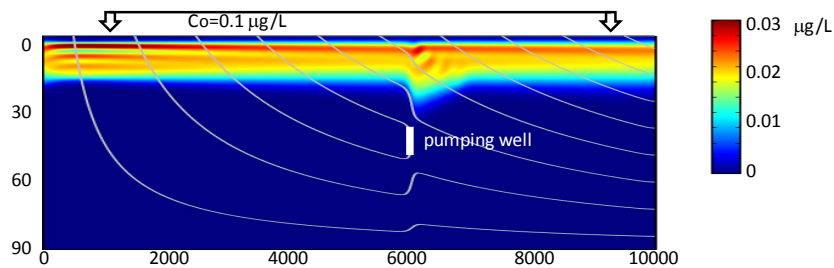


Figure 14- Bentazone distribution in 1990, when a periodic input function is applied (1 year pesticide application every 4 years). $\alpha_L = 5$ m and $\alpha_T = 0.01$. Note the colour scale is up to $0.03 \mu\text{g/L}$, although the concentration applied is $0.1 \mu\text{g/L}$

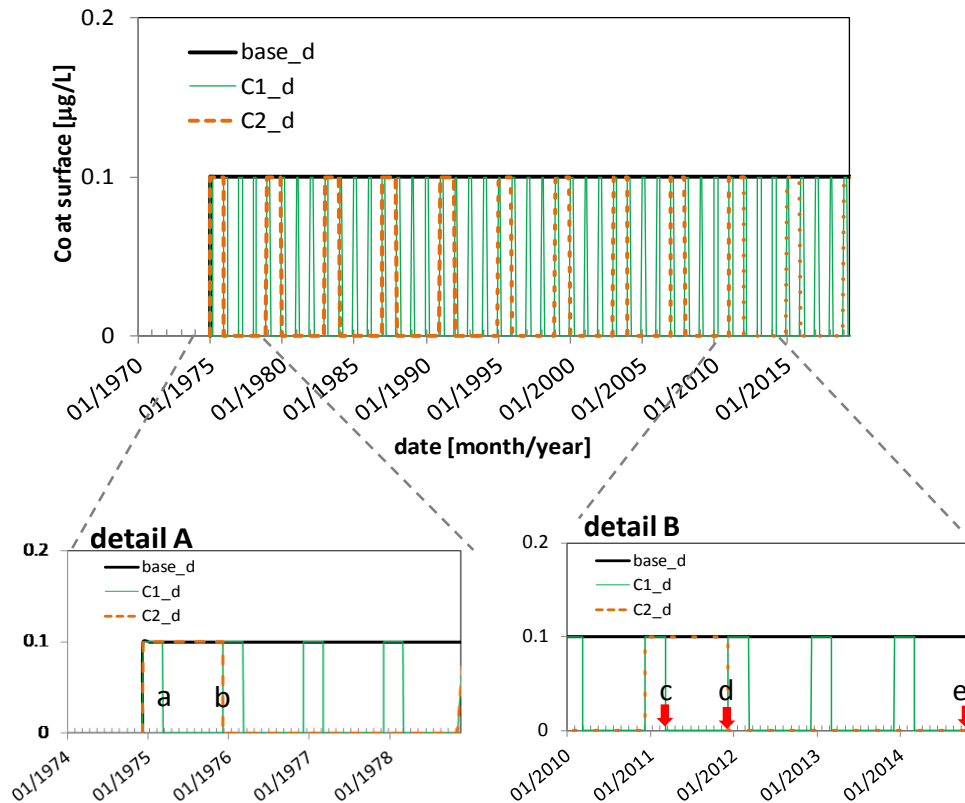


Figure 15 - Input functions applied at the bentazone diffuse source: i) *base_d*: constant application after 1975, ii) *C1_d*: periodic function, 3 months per year, iii) *C2_d*: periodic function, 1 year every 4 years. Details A and B show the input functions during the first four years after the start of bentazone application, and today. Red arrows (a,b,c,d,e) in detail A and B show the dates that snapshots of the concentration in the aquifer is shown in Figure 16.

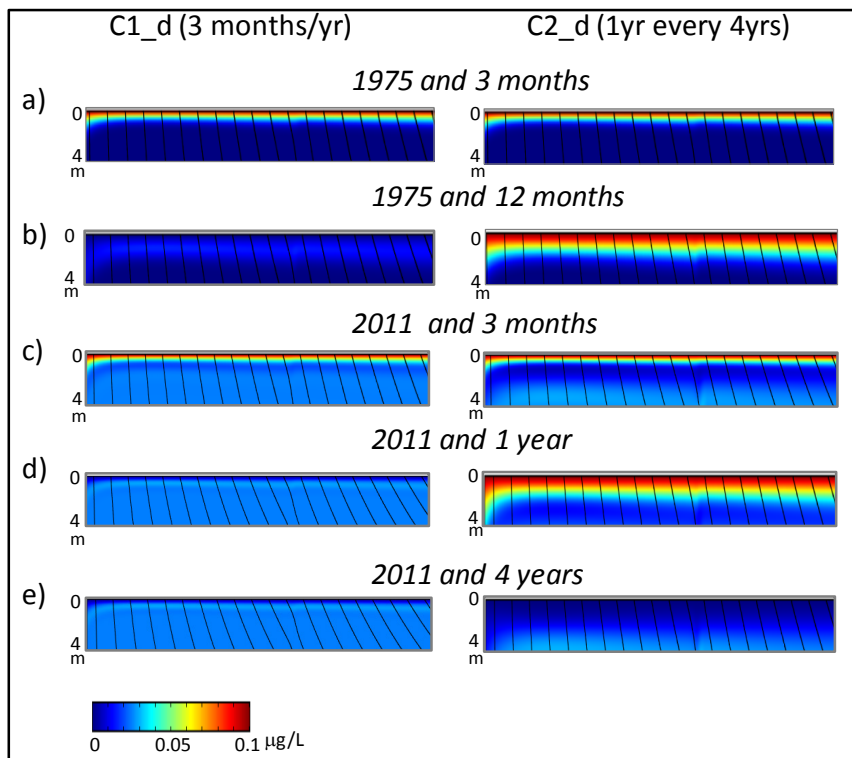


Figure 16 - Bentazone concentration in the top 4 m of the aquifer during 5 dates for different diffuse source input functions. The concentration applied during each dates (a, b, c, d and e) is shown in Figure 16. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group C: Source input function

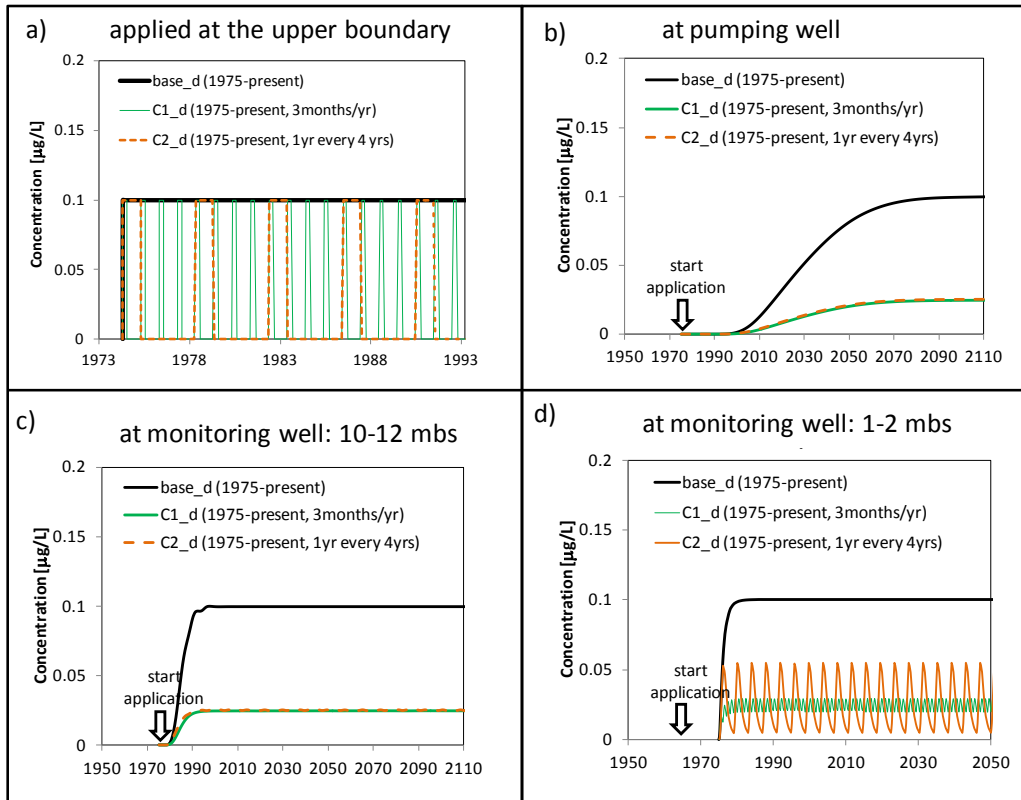


Figure 17 - Bentazone concentration applied as a diffuse source at the upper boundary for a constant input function and two periodic input functions for a 20 year period (a) and concentration resulting at the pumping well (b), at a 2-m long monitoring well located at 10mbs (meters below surface) (c) and at a 1-m long monitoring well located at 1 mbs (d). Note that the x-axis in figure (a) and (d) are different. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Effect of longitudinal dispersion

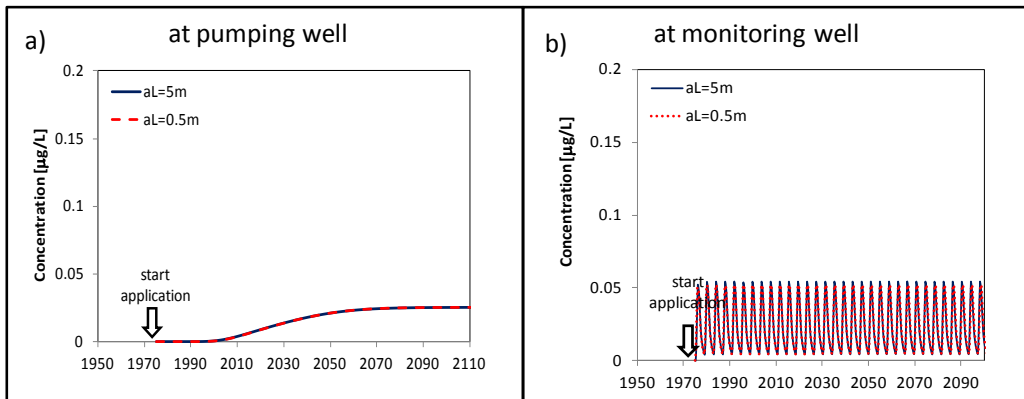


Figure 18 - Effect of longitudinal dispersion on concentration breakthrough at the pumping (a) and at a 1m-long monitoring well located at 1 mbs (b), for scenario C2_d (periodic application at 1 year every 4 years).

The two periodic input functions described above were very systematic functions. The effect of more variation in the input function for pesticide was also investigated. A variable input was generated inspired from variations observed for various pesticides in the PLAP programme (see Figure 3). Figure 19 shows the bentazone concentration at the pumping and monitoring wells when a variable input function is applied at the upper boundary (Figure 19a). The results show that the concentration breakthrough at the pumping well (Figure 19a) and at the monitoring well located at 10 mbs, is the same as that resulting from the periodic input functions. This is because the average concentration applied was the same for all functions and the pesticides mixed in the top layers of the aquifer.

A 1m-long monitoring well placed at 1 mbs showed high temporal variation proportional to the concentration applied at the upper boundary (Figure 19 d).

Therefore, time variations of the input concentration have no effect on the breakthrough at the pumping or at deep monitoring wells. Due to the long travel times of the groundwater to these wells, the concentration applied at the upper boundary mixes in the top few meters of the aquifer and the breakthrough at the wells is not time dependent; it is only dependent on the average concentration applied.

Scenario group C: Source input function

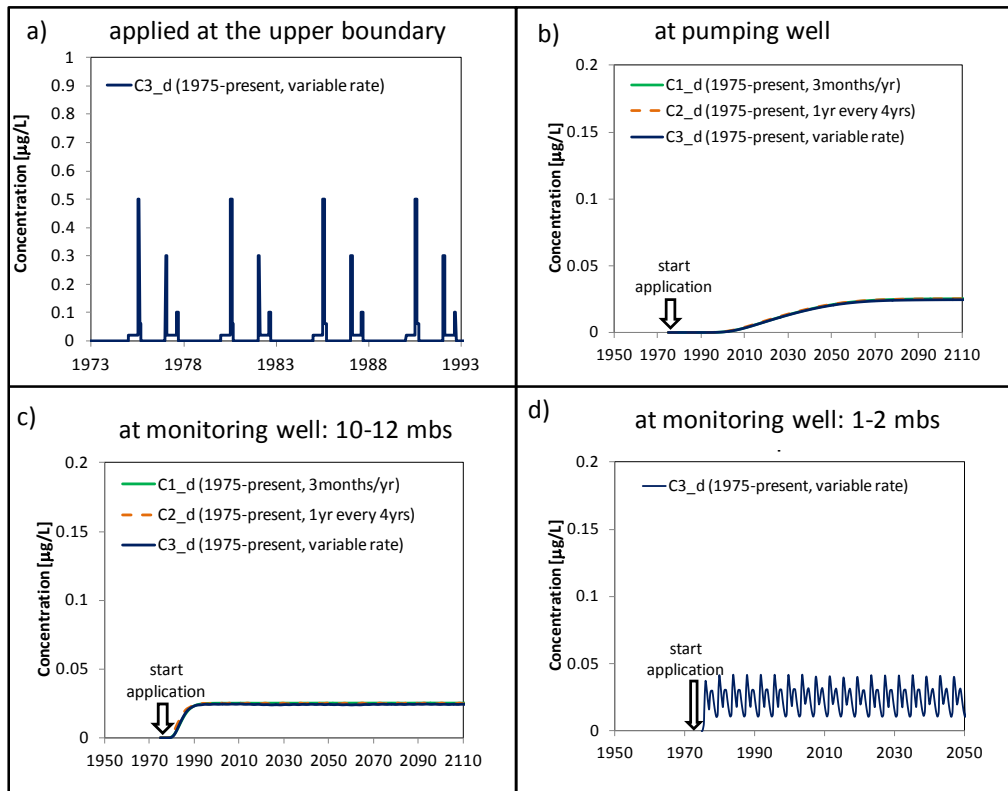


Figure 19 - Bentazone concentration applied as a diffuse source at the upper boundary at a variable rate for a 20 year period (a) and concentration resulting at the pumping well (b), at a 2-m long monitoring well located at 10mbs (meters below surface) (c) and at a 1-m long monitoring well located at 1mbs (d). Note that the x-axis in figures (a) and (d) are different. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

It has also been suggested that some pesticides have only been used for shorter periods, because of changes in agricultural practice (e.g. crop types) or the availability of new pesticides. This was simulated by three consecutive pulse input functions of pesticides having the same properties as bentazone (scenario C4_d, Table 7). The three pulse lengths were: 1 year, 4 years and 10 years. Figure 20 shows the breakthrough at the pumping and monitoring wells resulting from the three consecutive pulse input functions. It is observed that the pulse inputs cannot be seen at the pumping well and the concentrations of the three pesticides overlap instead appearing at the well one at a time (Figure 20 b). This supports our previous observation that the history of pesticide application at the upper boundary is not very important to the concentration at the pumping well. However at the deep and the shallow monitoring wells, the three different pesticides are observed as successive pulses (Figure 20 c and d). These results are similar to available data from shallow monitoring wells (appendix M2).

Scenario group C: Source input function

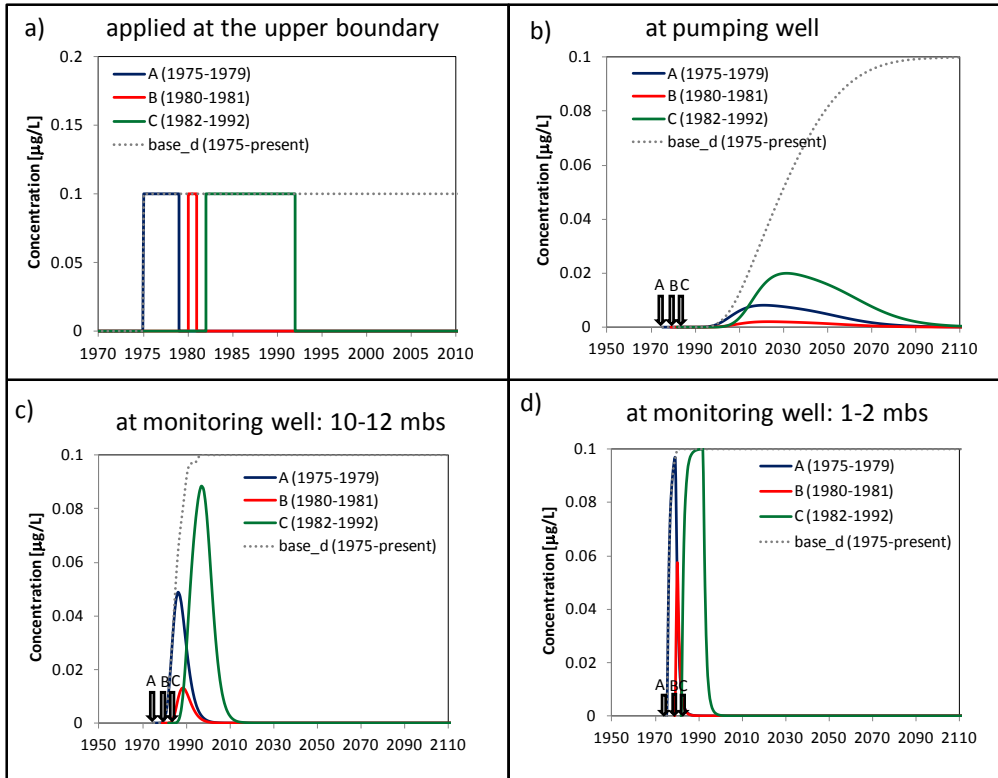


Figure 20 - Scenario C4_d. Pesticides A, B and C applied in subsequent pulse input functions, as diffuse sources at the upper boundary (a). A, B and C have the same characteristics as bentazone. Concentration resulting at the pumping well (b) and at two 2-m long monitoring wells: one located at 10mbs (meters below surface) (c) and one at 4 mbs (d) is also shown. Note that the y-axis in figure (a) is different than the rest

Scenario group		Findings
C	Source input function	- The time variability of pesticide application does not affect the breakthrough at the pumping well and does not generate time variations. The concentration at a drinking water well is equal to the average concentration applied. The time variation will only be captured by shallow monitoring wells (at the top 4 mbs) and will have no effect on the breakthrough at deeper wells. - The consecutive use of different pesticides for short time periods will result in large time variations at the shallow monitoring wells. However, once the pesticides arrive at deeper pumping wells they will be well mixed and a blend of all applied pesticides.

4.4 Source area for point source (scenario group D)

Figure 21c and d shows the bentazone concentration at the pumping and monitoring wells when different point source sizes were applied at the surface. The area is given in m because the model is in 2-D and the point source was represented as a square; hence in the 2-D model set up the source length was the square root of the area. The concentration at the wells is linearly proportional to the point source area; the bigger the area the higher the concentration. This is because dilution due to mixing is less for a larger source. The breakthrough time at the wells was not affected by the point source area. For all the point source areas studied, the concentration resulting at the pumping and monitoring wells from the point source was higher than for the baseline scenario of the diffuse source (Figure 21). This is a typical trend; however the concentration at the pumping well from a

point or diffuse source may be significantly affected by the input concentration at the sources (section 4.3).

Scenario group D: Point Source Area

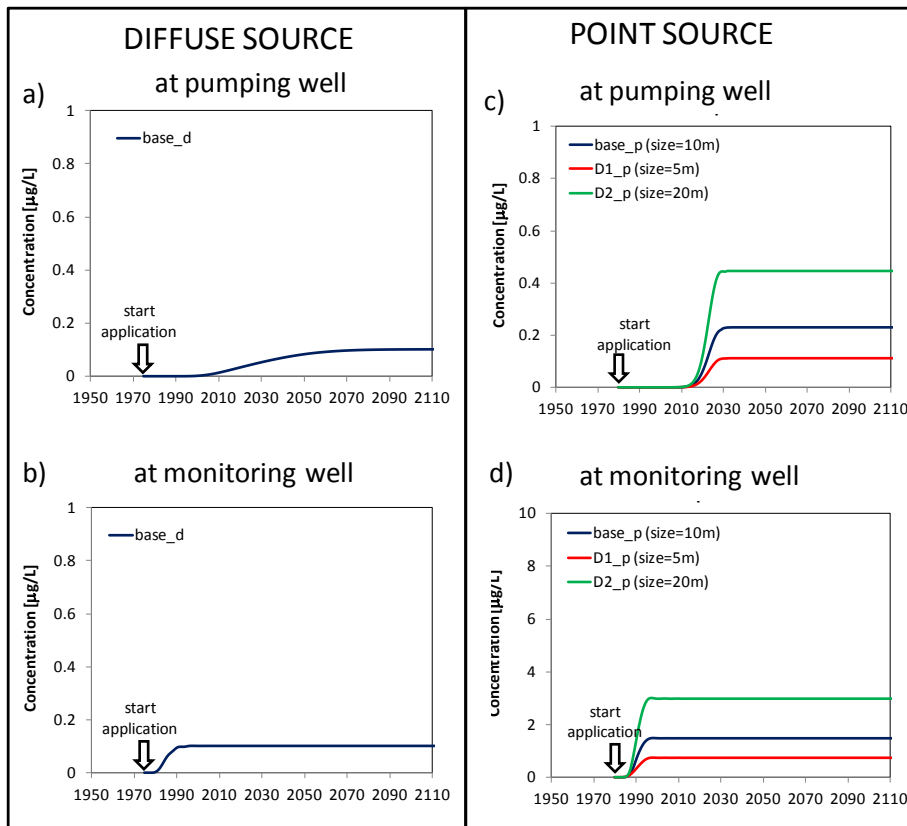


Figure 21 - Bentazone concentration at pumping well and monitoring well for a diffuse source application (Column 1) and a point source application (Column 2), for different source sizes. The scales in the y-axis are different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Conclusion
D	Source area (for point source)	- The source area will significantly affect the concentration at the pumping and monitoring wells. - The breakthrough times are not affected by the point source area. - The concentration resulting at the pumping and monitoring wells from the point source is typically higher than for the diffuse source independently of the area of the point source. This will also depend on the input concentration at the sources.

4.5 Point source location in relation to well location (scenario group E)

4.5.1 Pumping well

Figure 22 shows the concentration in the aquifer in 2012 for three different point source locations. It can be observed that moving the point source closer to the pumping well will not always increase the concentration at the well, since the contaminant may be outside the capture zone of the well and so may not be extracted by the well (Figure 22c). This is clearly shown in Figure 23c, which shows the breakthrough curves at the pumping well for the different point source locations; the highest concentration at the well is observed for a large distance of the point source from the well. These simulations indicate that the distance of the point source to the pumping well is less important for the protection of the well. Instead it is crucial to know whether the point source is in the capture zone of the pumping well.

Comparing the breakthrough curves at the pumping well resulting from the typical diffuse source application (Figure 23a) and the point source (Figure 23c) applications, it can be observed that the point source location will affect significantly the concentration at the well and will determine whether the diffuse or the point source application results in a higher concentration. It can be concluded that given that the point source is in the catchment of the pumping well, the concentration resulting from a point source will be typically higher than that from a diffuse source.

Also, the point source location will affect the breakthrough time at the well; the closer the point source to the pumping well, the faster the breakthrough. A point source placed close to the pumping well, could have a breakthrough as fast as the one from a low input concentration diffuse source. However, this is a rare scenario and in most cases, the breakthrough from a diffuse source will be faster than that from a point source (Figure 23)

4.5.2 Monitoring well

The location of the monitoring well was chosen so that for the baseline scenario of the point source (base_p) it is placed in the centre of the plume, 500m downstream of the point source. Therefore for the base_p case, the monitoring well had a very fast breakthrough of only 2 years and captured a bentazone concentration of one order of magnitude higher than the one captured by the pumping well (Figure 23b). Moving the point source location by 1km, left the monitoring well outside the contaminant plume and rendered it completely useless in capturing the contaminant in the aquifer (Figure 22b and c). It is important to study the hydraulics in the aquifer and know the location of point sources in order to place investigation wells at useful locations. This is not the case for a diffuse source, where the location of the monitoring well will not affect the results (Figure 23b).

Scenario group E: Point Source location

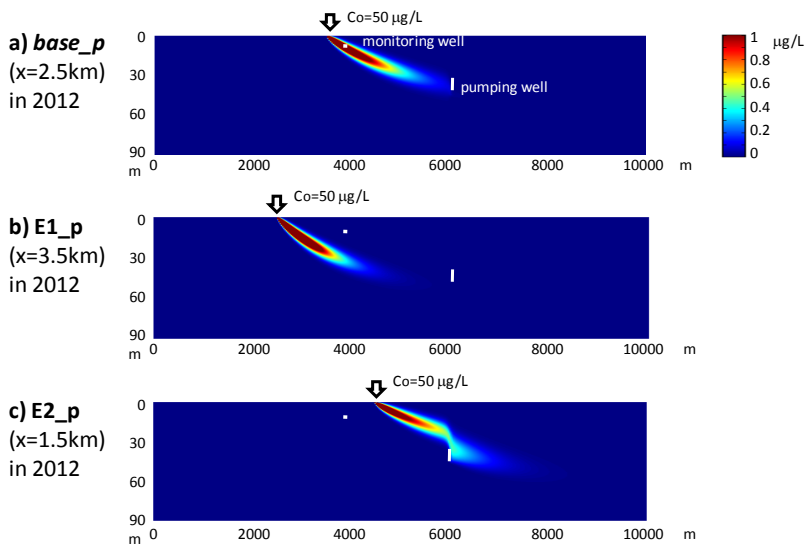


Figure 22 - Bentazone concentration in aquifer in 2012, for different locations of point source. x is the distance of point source from pumping well. Monitoring well is at $x=4\text{km}$, $y=10\text{mbs}$ and pumping well is at $x=6\text{km}$, $y=40\text{mbs}$. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group E: Point Source location

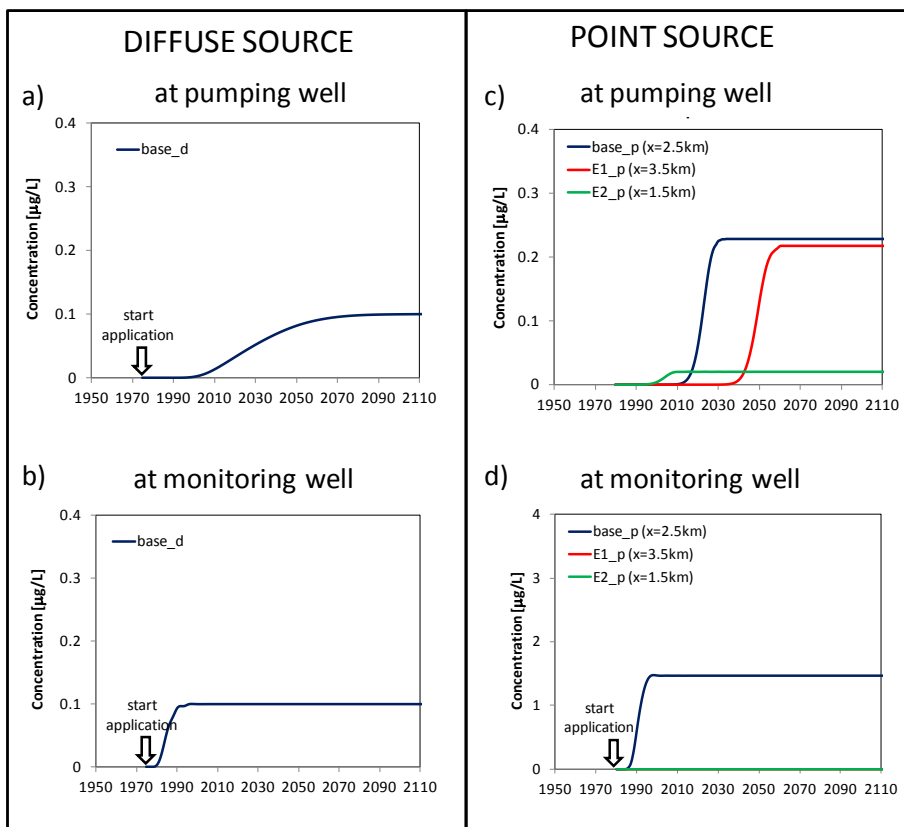


Figure 23 - Bentazone concentration at pumping well and monitoring well for a diffuse source application (Column 1) and a point source application (Column 2), for different locations of point source. x is the distance of the point source from pumping well. The scales in the y-axis are different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Findings
E	Source location (for point source)	• The source location is very important for the breakthrough at the well and will determine whether the point source is in the capture zone of the pumping well. • Determining the capture zone of the pumping well is crucial for controlling the pesticide concentration at the wells from point sources. • Given that the point source is in the catchment of the well, the concentration resulting from a point source will typically be higher than that from a diffuse source • Study of the hydraulics in the aquifer and knowledge of the point source is necessary for placement of investigation wells; the use of pre-existing ones will not work in most cases.

4.6 Pumping well depth (scenario group F)

Figure 24 shows the bentazone concentration in the aquifer in 2012 for a diffuse and point source for two pumping well depths. The depth of the pumping well affected the catchment of the well and the travel time of the pesticides to the well.

4.6.1 Diffuse source

For a diffuse source (Figure 24a and b) a more shallow pumping well will bring the zone contributing water to the pumping well closer to the well, which will result in a reduced travel time to the well and a faster breakthrough at the well (Figure 25a). The concentration observed was not affected because bentazone is a conservative compound. For a degrading compound (e.g. MCPP), the well depth affects the residence time of the compound to the well and hence its concentration; the longer the residence time the bigger the degradation. Hence for a degrading compound the concentration captured by a deep well will be lower than that captured by a more shallow well.

4.6.2 Point source

The effect of the pumping well depth on the concentration generated from a point source is similar to the effect of the point source location (scenario group E, section 4.5). Moving the pumping well closer to the surface will not always increase the concentration at the well, since the contaminant may be outside the capture zone of the well and so may not be extracted by the well (Figure 24c and d). This is shown in Figure 25c, that shows the breakthrough curves at the pumping well for different pumping well depths; for this hydrogeology and point source location, the highest concentration at the well is observed for the deep well.

The scenario groups E and F (point source location and pumping well depth) indicate that the distance of the point source to the pumping well is less important for the protection of the well. Instead it is crucial to know whether the point source is in the capture zone of the pumping well. The pumping well depth did not affect the travel time of the point source to the well and as a result the breakthrough time.

Comparing the breakthrough curves at the pumping well resulting from the diffuse (Figure 25a) and point source application (Figure 25c), it can be observed that the pumping well depth may affect the concentration observed from a diffuse source, due to changes in breakthrough time. For a point source it can significantly influence the concentration at the well by changing the capture zone. Given that the point source is in the catchment of the pumping well, the concentration resulting from a point source will be typically higher than that from a diffuse source.

The breakthrough at a monitoring well was not affected by the pumping rate for neither the point or diffuse source application (Figure 25b and d).

Scenario group F: Depth of pumping well

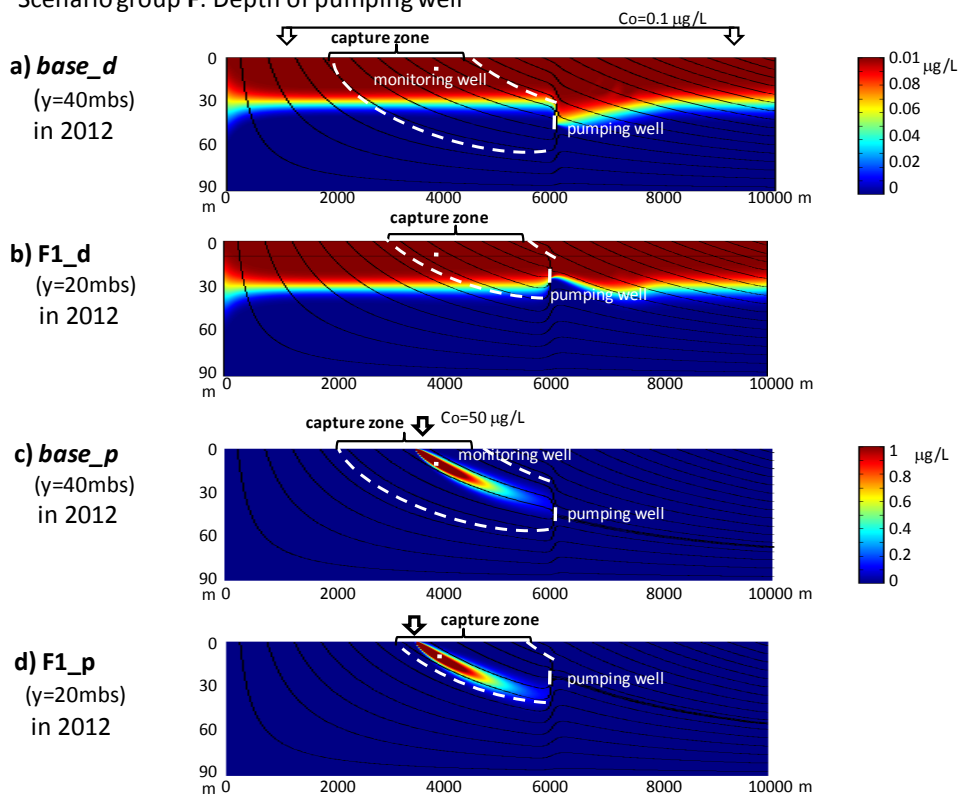


Figure 24 - Bentazone concentration in the aquifer in 2012, for two well depths ($y=50\text{mbs}$ and $y=20\text{mbs}$), where y is the depth of the top of the well screen in mbs), when a diffuse source (a and b) and a point source (c and d) is applied. The sone contributing water to the pumping well is shown. The color scale for concentrations for the diffuse and point source are different, the monitoring well is at $x=4\text{km}$, $y=10\text{mbs}$, and the pumping well is at $x=6\text{km}$, $y=-40\text{mbs}$.

Scenario group F: Depth of pumping well

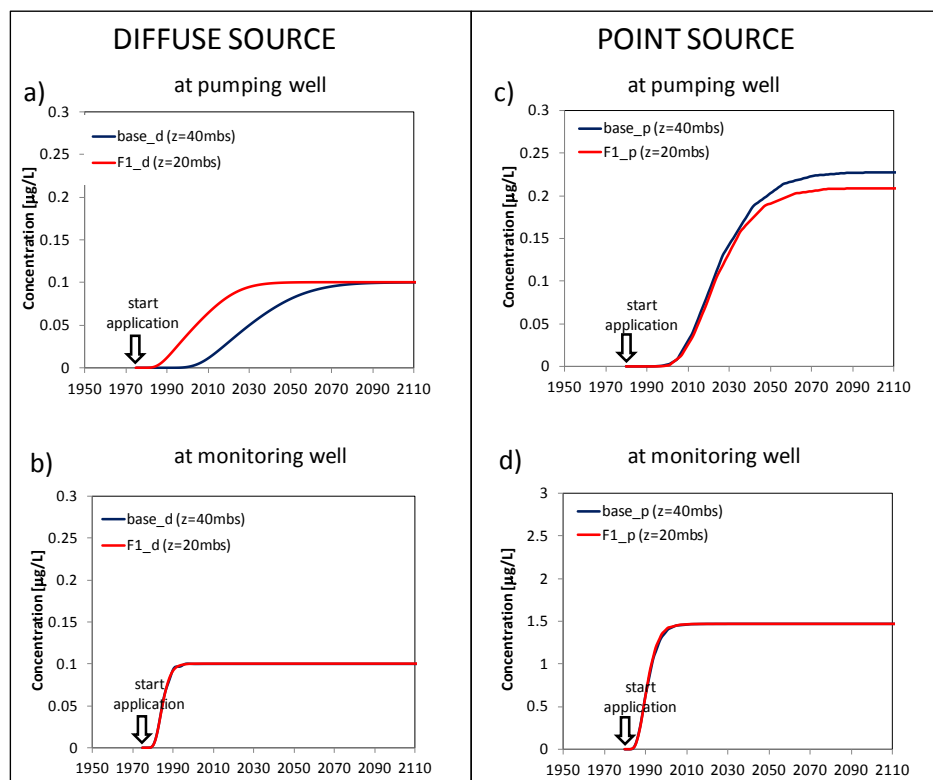


Figure 25 - Bentazone concentration at the pumping well and monitoring well for two depth of pumping well ($y=40\text{mbs}$ and $y=20\text{mbs}$), where y is the depth of the top of the well screen in mbs). Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Findings
F	Pumping well depth	• For a diffuse source a more shallow well will result in a reduced travel time to the well and a faster breakthrough. • For a diffuse source of a non-degradable compound, the concentration at the wells will not be affected by well depth. For a degradable pesticide (e.g., MCP) a deeper well will result in a lower concentration at the well. • For a point source, the effect of well depth on the concentration is similar to the effect of the point source location (see findings from scenario group E). • For a point source the well depth will not affect the breakthrough time. • The breakthrough at a monitoring well is not affected by the pumping well depth for both source types.

4.7 Monitoring well location (scenario group G)

The location of the monitoring well was chosen so that for the baseline scenario of the point source (base_p), it was placed in the centre of the plume at a depth 10 mbs (meters below surface), 500m downstream of the point source (see section 3.3 and Figure 4). The effect of the depth of the monitoring well on the concentration captured by the monitoring well was studied. The monitoring well was moved 5 m in the z-direction to the top and bottom part of the plume (Figure 4).

The concentration captured at a shallow, 2-m long monitoring well from a diffuse source was one order of magnitude lower than the one captured from a point source located in the middle or the edges of the contaminant plume (Figure 26).

For the diffuse source the depth of the monitoring well location affected the breakthrough curve at the monitoring well; a more shallow well resulted in a reduced travel time to the well and a faster breakthrough (Figure 26). For a conservative compound, such as bentazone, the concentration at the wells was not affected by well depth. For a degrading pesticide (e.g., MCP) a more shallow well will result in a lower concentration at the wells.

For a point source, the depth of the monitoring well location can significantly affect the concentration observed. A monitoring well located in the centre of the plume captured a concentration twice as large as the concentration captured by a monitoring well placed at the edges of the plume, due to dilution (Figure 26). However a monitoring well placed anywhere within a 10 m depth captured the pesticide contamination generated by the 100 m² pesticide source area, which was one order of magnitude greater than that captured by a diffuse source. The concentrations obtained in this 2-D analysis for the point source were higher than those generated in a 3-D setup, since the 2-D model neglected the dilution in the 3rd dimension. Also, for a degrading compound, enhanced degradation is expected at the edges of the plume due to enhanced redox conditions. Hence for a degrading compound a bigger difference is expected in the concentration observed at the centre and the edges of the plume. Also, the monitoring well depth did not affect the travel time of the point source to the well and as a result the breakthrough time.

This analysis and group scenario E (location of point source), demonstrate that it may be challenging to place correctly a monitoring well for predicting a point source contamination, and study of the hydraulics in the aquifer and knowledge of the point source are necessary. However, if the monitoring well is placed in the plume, the concentration obtained from a point source is expected to be an order of magnitude higher.

Also, analysis of pesticide concentrations obtained from monitoring wells at the same x-location but different depths and same depth but different x-locations, could indicate the pesticide source type. This is shown in Figure 27. Typically for a diffuse source (Figure 27a and b) homogenous results

are expected in the x-direction and a decrease in concentration with depth. Also the breakthrough time will increase with depth (Figure 27c). For a point source, the same breakthrough time is expected at monitoring wells in different depths (given these are placed in the plume, Figure 27f) and a decrease in concentration both towards the top and bottom of the plume (Figure 27d and e and Figure 26b). Hence, if a pesticide concentration is captured by a monitoring well, gathering data around it (both in the x- and y-direction) could indicate the source type.

Scenario group G: monitoring well location

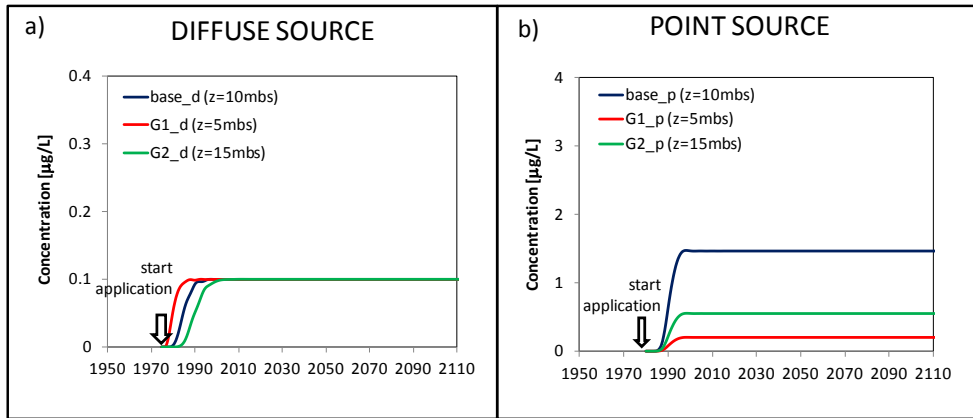


Figure 26 – Bentazone concentration at monitoring well located in three different depth. Contamination is from a diffuse source (a) and a point source (b). Note the different scales in a) and b). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

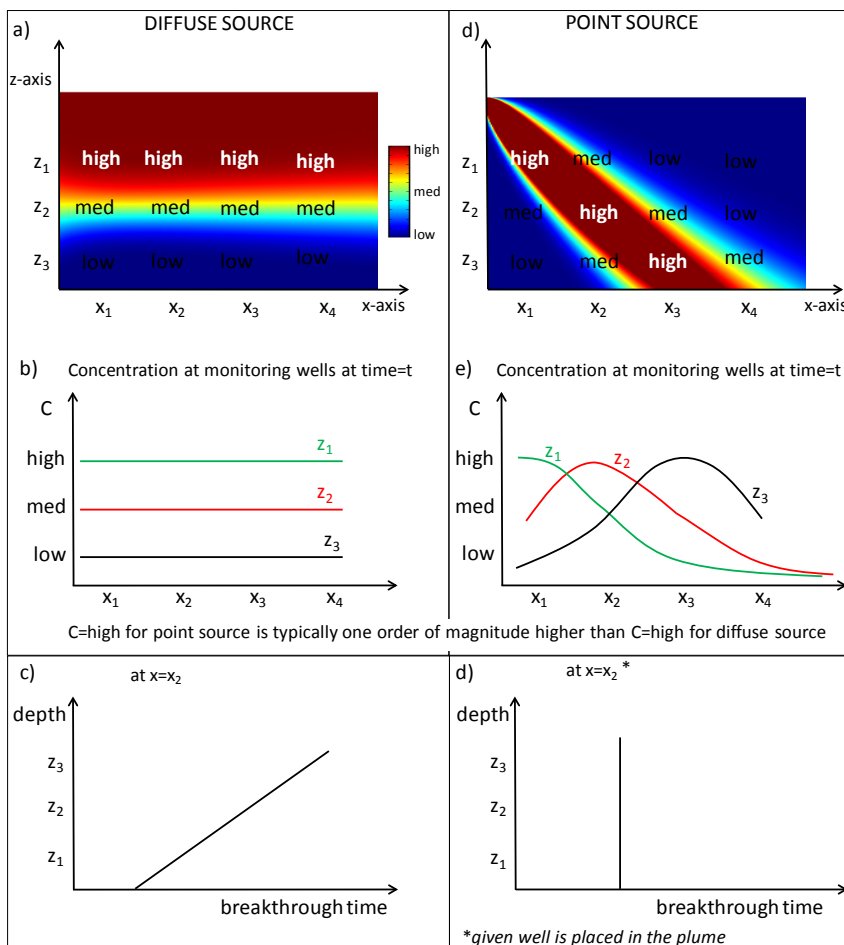


Figure 27 – Pattern of pesticide data obtained from monitoring wells located at the same x-location but different depths and same depth but different x-locations, for a diffuse (a, b) and a point source (d, e) contamination. Concentration

values in the plots (high, med and low) are different for the point and diffuse source and are used to indicate in which direction we expect an increase or decrease in concentration. The breakthrough time obtained at wells placed at different depths are also shown for a diffuse (c) and a point source (b), given that the well is placed in the plume.

Scenario group		Findings
G	Monitoring well location	• Study of the hydraulics in the aquifer and knowledge of the point source are necessary for placement of monitoring well (see also group scenario E). • If a well is placed anywhere in the plume, the concentration obtained from a point source may be an order of magnitude higher than that from a diffuse source. • For a diffuse source, the depth of the monitoring well location affected the breakthrough curve at the well (similar to scenario group F). • For a point source, the depth of the monitoring well location can affect the concentration observed for both a conservative (due to dilution) and a degrading compound (due to enhanced redox conditions); it will not affect the breakthrough time. • If pesticide concentration is captured by a monitoring well, comparing the concentration and gathering data around it (in x- and z-direction) could indicate the source type: for a diffuse source homogenous results are expected in the x-direction, a decrease in concentration with depth and an increase in the breakthrough time with depth. For a point source, the same breakthrough time is expected at different depths and a decrease in concentration both towards the top and bottom of the plume.

4.8 Dispersivity values (scenario group H)

Sensitivity tests were conducted with smaller and larger dispersivity values (Table 5). The longitudinal and transverse vertical dispersivity values assigned to all layers were constant throughout the system. It can be observed that for a continuous diffuse source, larger dispersivities resulted in an earlier breakthrough at the well and a slower concentration increase after the breakthrough (Figure 28a). For the continuous point source, larger dispersivities caused enhanced mixing with clean groundwater and resulted in a smaller concentration at the well (Figure 28b). This effect will be more pronounced for smaller source sizes, where the high mixing will significantly affect the maximum concentration in the middle of the plume.

The effect of the dispersivities on the breakthrough curves will also depend on the size of the point source. Figure 29a, b and c shows the concentration at the 2m long monitoring well located at 10mbs resulting from point source contaminations of different source sizes (5m, 10m and 20m) and when different transverse vertical dispersivities are used (the longitudinal dispersivity is held constant at $\alpha_L=5$ m). The larger source resulted in higher concentration at the well (note that the vertical axes scales in the figures are different). The high transverse vertical dispersivity increases the spreading of the plume, enhances mixing and results in a lower concentration at the well. Figure 29d shows the dilution factor versus source size for the different transverse vertical dispersivities. The dilution factor increases nonlinearly with source size. For a large source size, the dilution factor is not very sensitive to the dispersivity value. In contrast, for a small source size the dilution factor is very sensitive to the dispersivity and increases a lot for a large dispersivities. Finally the effect of the dispersivities will depend on the application function of the source (continuous versus periodic input at the source, see section 4.3).

Scenario group H: Dispersivities

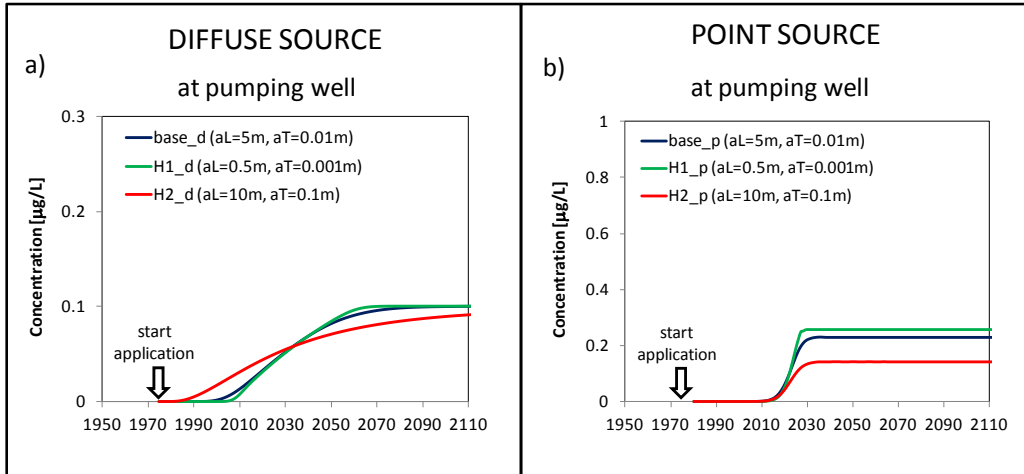


Figure 28 - Bentazone concentration at the pumping well when different dispersivity values are applied (Table 5). Column 1: results obtained for a diffuse source. Column 2: results obtained for a point source. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

POINT SOURCE – at monitoring well

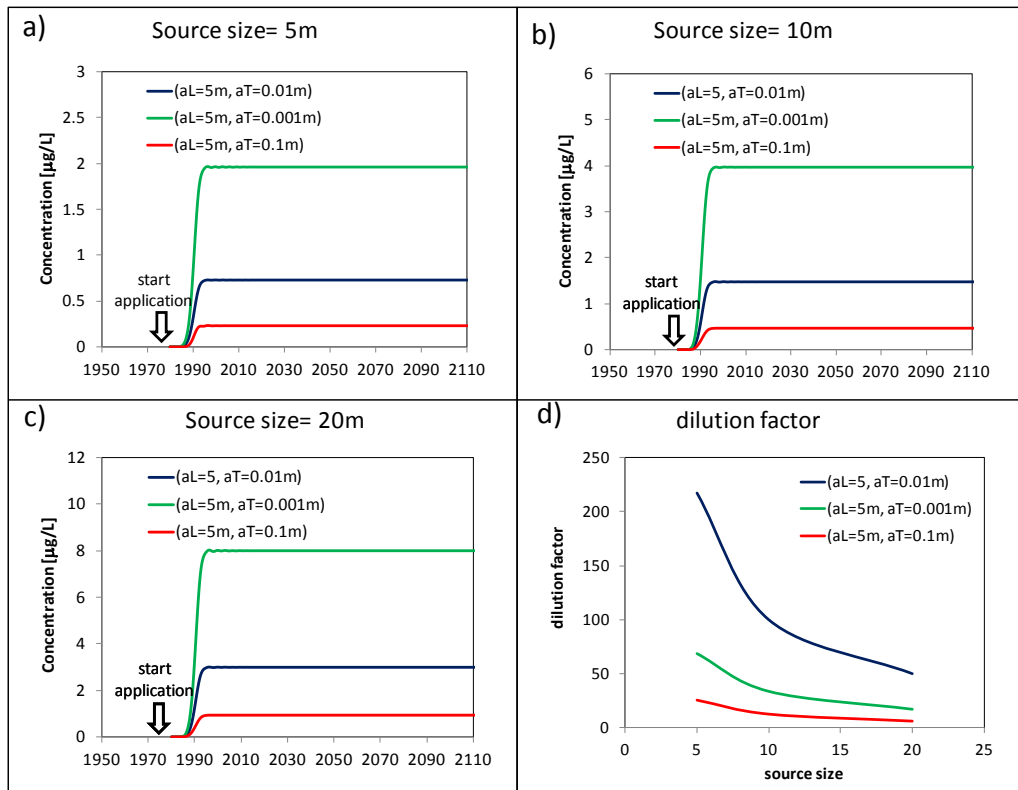


Figure 29 – Bentazone concentration at a 2m long monitoring well located at 10mbs for 3 different point source sizes (a): 5m, (b): 10m and (c): 20 and for different values of the transverse vertical dispersivity. Note that the vertical axes scales in the figures are different. (d) shows the dilution factor versus source size.

Scenario group		Findings
H	Dispersivity values	• For diffuse source, higher dispersivity values resulted in an earlier breakthrough at the well and a slower concentration increase after the breakthrough. • For the point source simulations higher dispersivity values generated enhanced mixing and low concentration at the well, with the effect being greater for smaller point source sizes.

4.9 Pumping rate, Q (scenario group I)

4.9.1 Diffuse source

The pumping rate has a large impact on the observed pesticide concentrations at the pumping well. The pumping rate affects the catchment of the well and the travel time of the pesticides to the well. Figure 30a and b show the effect of the pumping rate on the capture zone and the pesticide concentration for a diffuse source application; a higher pumping rate will increase the capture zone of the pumping well and will draw contaminated water from the top of the borehole, which will result in a faster breakthrough at the well (see Figure 30b and Figure 31a). A high pumping rate draws both younger contaminated water from shallow aquifers and cleaner deep groundwater into the well (Figure 30b). As a result, at a high pumping rate more clean water may be drawn from the bottom of the aquifer, diluting the contaminant at the well and resulting in a lower average concentration (Figure 31a). However a high pumping rate may also have the opposite effect on the concentration at the well from a diffuse source, (i.e. result in a higher concentration) if it draws more water from the top layers of the aquifer than the bottom layers. Hence the effect of the high pumping rate depends on the balance between contaminated water drawn from the top layers of the aquifer and clean water drawn from the bottom layers; this will depend on the hydrogeology of the aquifer, the depth of well screen and the application history of the pesticides.

4.9.2 Point source

For a point source application, a high pumping rate will reduce the pesticide concentration at the well, by increasing the catchment size, drawing clean water from the uncontaminated surface and the bottom layers of the aquifer and diluting the concentration at the well (Figure 30c and d and Figure 31c). Hence, if a point source is captured by the well with low pumping, as is the case in Figure 30c, increasing the pumping rate will definitely reduce the concentration at the well. However, if the point source was outside the capture zone of the well pumping at low rate (Figure 30c, see hypothetical point source location), increasing the pumping rate could increase the catchment zone and capture the point source. In this case, the high pumping rate will increase the pesticide concentration at the well. Therefore, a high pumping rate can both increase and decrease the concentration at the well depending on the location of the point source relative to the well and the shape of the capture zone.

The breakthrough at a monitoring well was not significantly affected by the pumping rate for either the point or diffuse source application. For high rates faster flow velocities will be expected.

Scenario group I: Pumping rate

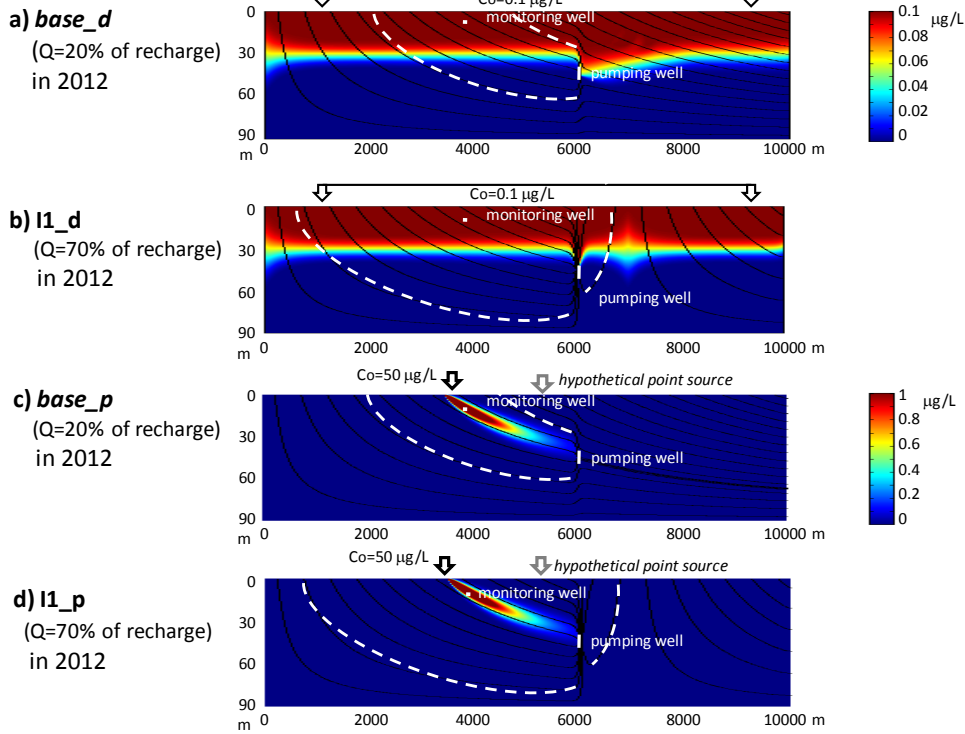


Figure 30 - Bentazone concentration in aquifer in 2012 (application started in 1975), for two pumping rates ($Q=20\%$ of recharge and $Q=70\%$ of recharge), when a diffuse source (a and b) and a point source (c and d) is applied. The white dotted lines show the capture zone of the pumping well. c) and d) show a hypothetical point source location that is not captured by the low rate (c) but is captured by the high rate (d). The color scale for concentrations for diffuse and point source are different, the monitoring well is at $x=4\text{km}$, $y=10\text{mbs}$, and the pumping well is at $x=6\text{km}$, $y=-40\text{mbs}$. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group I: Pumping rate

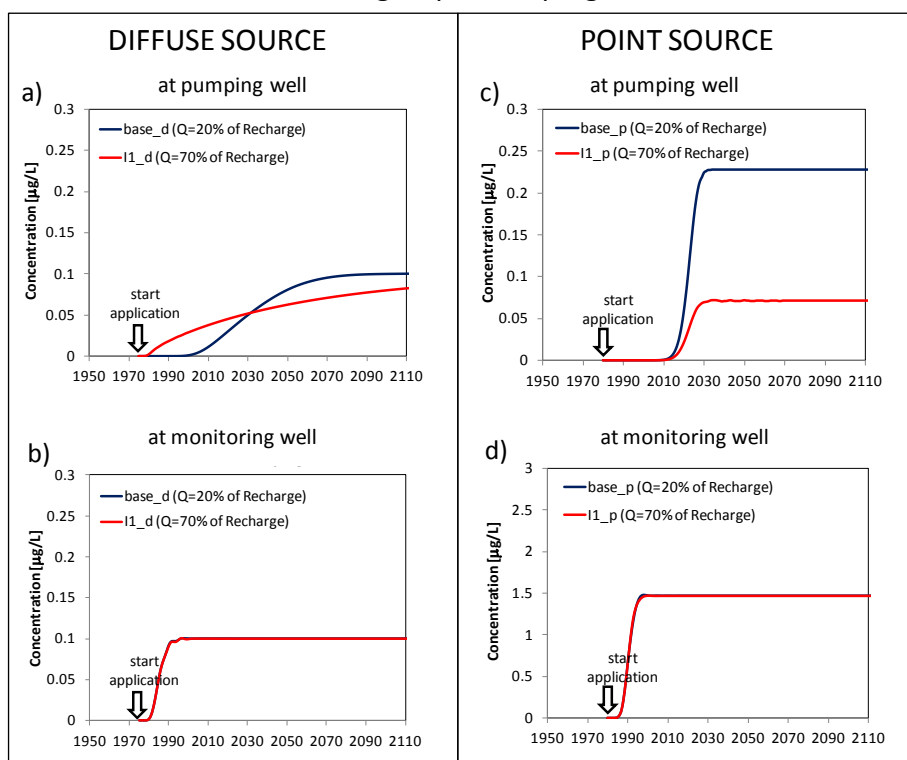


Figure 31 - Bentazone concentration at the pumping and monitoring well for two pumping rates ($Q=20\%$ of recharge and $Q=70\%$ of recharge). Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The scales in the y-axis are different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Findings
I	Pumping rate, Q	• For a diffuse source, a high pumping rate will result in a faster breakthrough at the well. • For both source types, a high pumping rate can both increase and decrease the concentration at the well. • The effect of the high pumping rate on the concentration from a diffuse source will depend on the balance between contaminated water drawn from the top layers of the aquifer and clean water drawn from the bottom layers. This depends on the hydrogeology and the application history. • For a point source, the effect of pumping rate depends on whether the point source is in the capture zone: if the source is captured by low pumping rate, a high pumping rate will dilute the contaminant and reduce the concentration at the well. If it is not captured by low pumping rate, high pumping could increase the capture zone and draw it to the well. • For both source types, the breakthrough at the monitoring well will not be affected by the pumping rate.

4.10 Recharge rate (scenario group J)

For a diffuse and point source application, the recharge rate affected significantly the bentazone breakthrough time at both the pumping and monitoring wells, but did not affect its concentration after the breakthrough (Figure 32). A lower recharge rate resulted in a slower breakthrough time. The delay was 50 years for the diffuse source and 70 years for the point source. The concentration observed was not affected because bentazone is a non-degradable compound. A mobile and degradable pesticide (e.g., MCPD) would degrade more if it experienced a longer residence time in the aquifer; hence a lower recharge rate would result in a lower concentration at the wells.

Scenario group J: Recharge rate

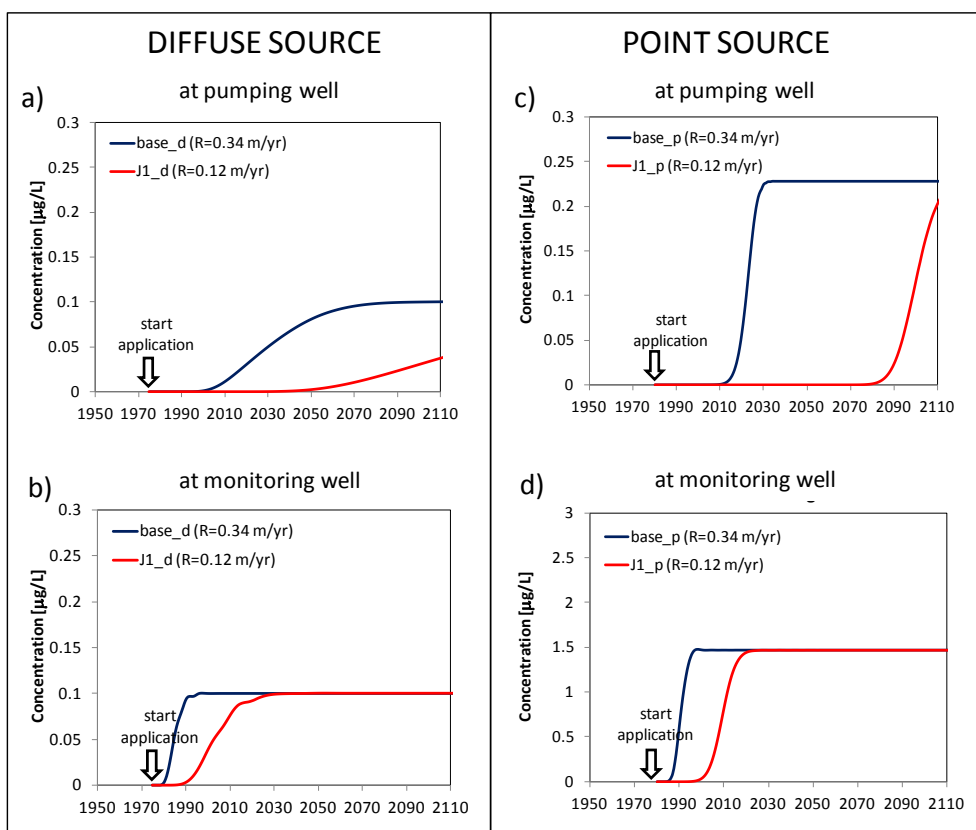


Figure 32 - Bentazone concentration at the pumping and monitoring well for two recharge rates ($R=0.34\text{ m/yr}$ and $R=0.12\text{ m/yr}$). Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The scales in the y-axis are different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Findings
J	Recharge	- For both source types, the recharge rate affected the breakthrough times at both the pumping and monitoring wells. - For a non-degradable compound (e.g., bentazone), the concentration at the wells was not affected by recharge rate. - For a mobile and degrading pesticide (e.g., MCPP) a lower recharge rate will result in a lower concentration at the wells.

4.11 Geology: Jutland (scenario group K)

Four conceptual models were selected for parts of Jutland (Figure 5 and Figure 6, Geologies 1a, 1b, 2a and 2b), with a 90 m thick aquifer and a high recharge rate (340 mm/year). Figure 33 and Figure 34 show the streamlines and bentazone concentration resulting from a diffuse and a point source, in the four geologies in 2012 and Figure 35 shows the breakthrough curves at the pumping and monitoring wells for all the scenarios.

Simulations were not run for MCPP and glyphosate for the Jutland geologies because it was shown that for the typical degradation rates of these pesticides, no pesticide was found at the pumping well (see sections 4.1.1 and 4.1.2).

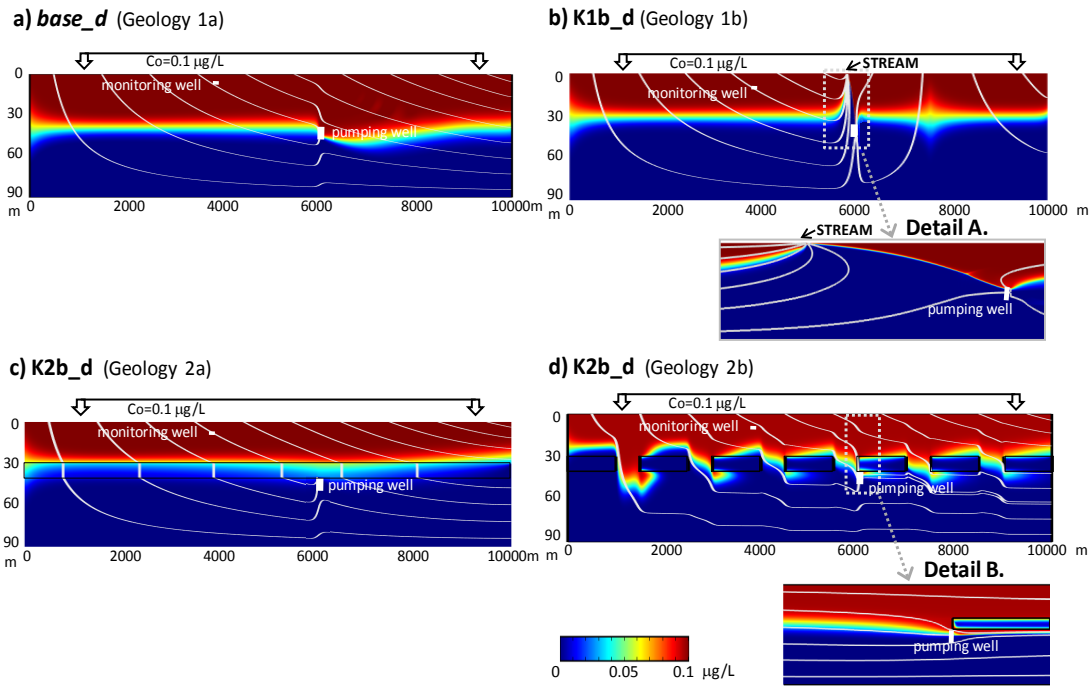


Figure 33 - Bentazone concentration in aquifer in 2012, in four geologies representative of Jutland (1a, 1b, 2a, 2b, see Figure 6) when a diffuse source is applied. Details A and B are shown with a 1:1 scale. The monitoring well is at $x=4\text{km}$, $y=10\text{mbs}$ and the pumping well is at $x=6\text{km}$, $y=-40\text{mbs}$.

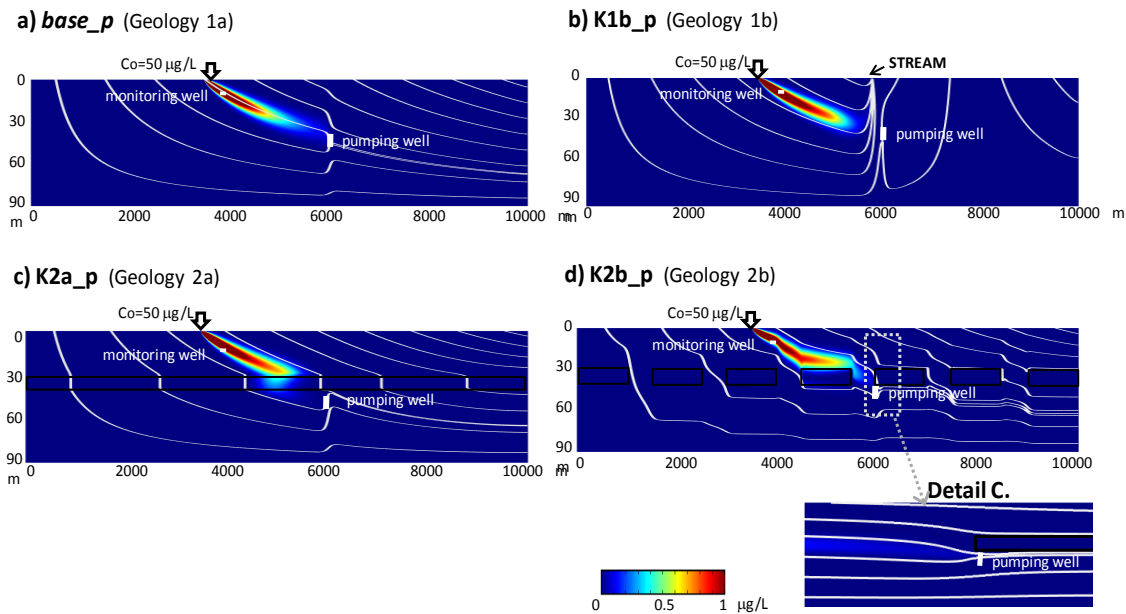


Figure 34 - Bentazone concentration in aquifer in 2012, in four geologies representative of Jutland (1a, 1b, 2a, 2b, see Figure 6) when a point source is applied. Note that the color scale for the concentrations for the point source is higher than that for the diffuse source (in Figure 33). Detail C is shown with a 1:1 scale. The monitoring well is at $x=4\text{km}$, $y=10\text{mbs}$ and the pumping well is at $x=6\text{km}$, $y=-40\text{mbs}$.

Scenario group K: Geology

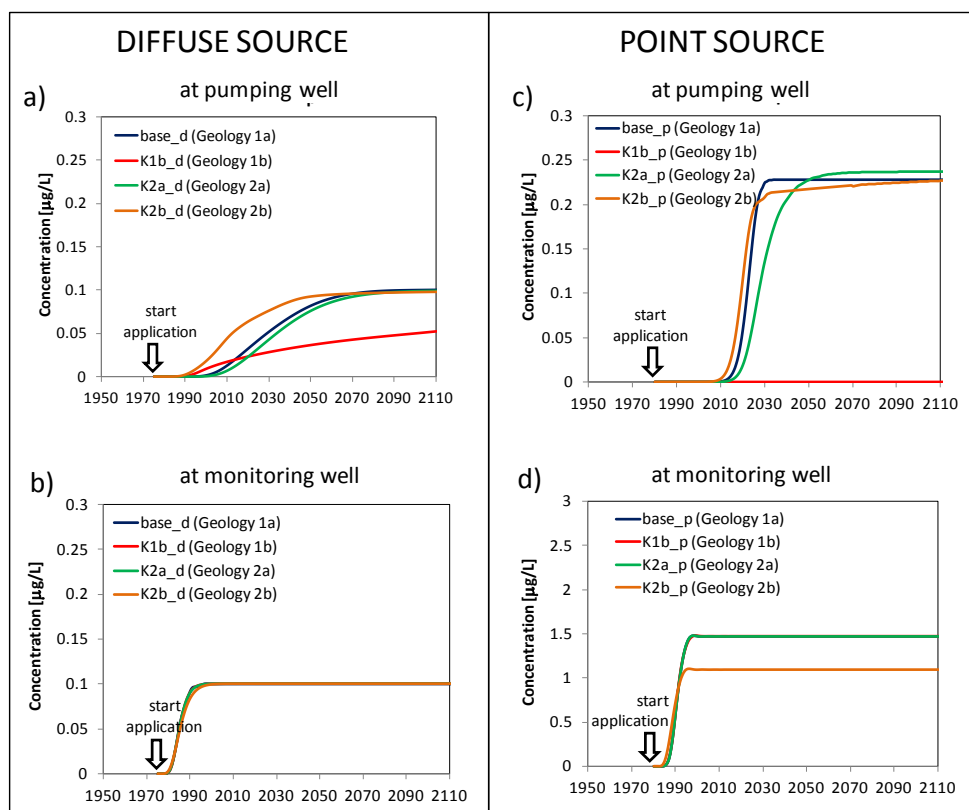


Figure 35 - Bentazone concentration at the pumping and monitoring well for four geologies representative of Jutland (1a, 1b, 2a, 2b, see Figure 6). Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The scale of the y-axis is different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

4.11.1 Pumping wells

4.11.1.1 Geology with stream

Geology 1a represented a homogeneous sand aquifer, while geology 1b described pumping near a stream. This is a common scenario because the water level is close to the surface and pumping costs are low. The effect of the stream was to decrease the concentration reaching the pumping well for the diffuse source (50% smaller concentration, Figure 35a) and make it zero for the point source (Figure 35c). As shown in Figure 33b, the stream affects the streamlines in the aquifer and the capture zone of the well. The stream pulls some very old and clean water from the bottom layers of the aquifer towards the top layers. When pumping is initiated this clean water is drawn to the well (see detail in Figure 33b), resulting in a lower concentration than the no-stream geology (Geology 1a, Figure 33a). The stream resulted in a faster breakthrough at the well for the diffuse source (10 years earlier than Geology 1a), because the capture zone was right above the pumping well and had a smaller travel time. For the point source, no pesticide was detected at the pumping well for the given point source location and pumping rate (Figure 34b). Instead all the pesticides discharged to the stream. If the point source was located on the same side of the stream as the pumping well, the stream would not have affected the concentration at the well. Also, if the pumping rate was higher, the contaminant could be drawn to the well.

4.11.1.2 Geology with clay layer

In Geology 2a, a 10m thick clay layer was embedded between two sand aquifers. The streamlines were affected and vertical flow was observed in the clay layer (Figure 33c and Figure 34c). The low conductivity layer increased the residence time and delayed the breakthrough time at the pumping well for both source types (Figure 35a and b); a 4 year delay was experienced for the diffuse and point sources, in comparison to Geology 1a. Similarly to Geology 1a, the point source resulted in a

steep concentration increase at the well after the breakthrough. Finally, the clay layer affected slightly (4%) the maximum concentration at the well resulting from the point source and a higher concentration was observed (see Figure 35c). This is due to the effect of the clay layer on the capture zone of the pumping well. For this point source location and well depth, the capture zone generated by this hydrogeology resulted in the maximum concentration at the well. It must be noted however, that the effect of the clay layer on the capture zone was small (see Figure 33c and Figure 34c), and not as significant as the effect of the stream (Geology 1b) or the pumping well location (scenario group F).

Therefore, for an aquifer overlain by a clay till, given that the point source is in the capture zone of the well, the concentration from a point source will be typically higher than that from a diffuse source (50% higher), will have a delayed breakthrough and a steeper increase after the breakthrough. These results are for bentazone. For sorbing and degrading pesticides, the increased residence time would have also affected the maximum concentration at the pumping well for both source types.

4.11.1.3 Geology with clay layer with geological window

The embedded clay layer with geological windows (Geology 2b) affected significantly the flow and the streamlines in the aquifer, generating mostly horizontal flow in the sand above and below the low conductivity layers and vertical flow through the clay (Figure 33d and Figure 34d). For the given size and location of the geological windows, the capture zone of the pumping well was not affected significantly. Consequently the concentration resulting from the point source was similar to Geologies 1a and 2a and was 50% higher than that resulting from the diffuse source. The low conductivity layers formed preferential pathways for the water to travel. The water was pushed through the small area windows at a high velocity, and this resulted in a faster breakthrough at the pumping well. The breakthrough resulting from the diffuse source was 11 years earlier than that in the no-clay geology 1a (Figure 35a) and the breakthrough resulting from the point source was 4 years earlier (Figure 35c). Hence the difference between breakthrough times from the two source types was increased in this geology. The breakthrough time from the point source was affected less because of the location of the point source relative to the well. For the point source case, the change of streamlines around the clay layers could also result in a longer travel time and a slower breakthrough at the well than that observed in Geology 1a. This result depends significantly on the location of the point source and the size and location of the geological windows in relation to the pumping well. The bentazone concentration at the well was not affected. However the reduced residence time would affect the concentration of sorbing and degrading pesticides.

4.11.2 Monitoring wells

In all the geologies, the monitoring well was placed in the centre of the plume, and the concentration resulting from the point source was an order of magnitude higher than that from a diffuse source. In our work the monitoring wells were located at a shallow depth (10 mbs), above the clay layer and far (2 km) from the stream. As a result it was expected that the different geological setups would not affect the streamlines to the monitoring well and thus the concentration at the well (Figure 33). This is the case for most of the geologies studied (Figure 35b and d). Only the embedded clay layer with the windows (Geology 2b) caused substantial changes in the streamlines in the whole aquifer and affected the direction of the contaminant plume, resulting in a lower concentration being captured at the monitoring well (Figure 35d). The effect of the embedded clay layer with the windows on the streamlines is clearly shown in Figure 34d.

Furthermore, in the scenario with the stream (Figure 33b, see detail A) a well placed near the stream could only capture the clean water coming from the bottom layers of the aquifer, neglecting the contaminant reaching from the top. In our work, in the stream scenario for the point source contamination, the pesticide was captured by the monitoring well, but it didn't end up reaching the pumping well; instead the contaminant plume was drawn to the stream (Figure 35c and d). Under-

standing of the hydrogeology and the streamlines in the aquifer is necessary in order to interpret correctly the data from monitoring wells and use it for management purposes.

Scenario group		Findings
K	Geology : Jutland	• In all the Jutland geologies (except the one with the stream), the concentration from a point source will be typically higher than that from a diffuse source, will have a delayed breakthrough and a faster concentration increase after the breakthrough. • The geology may affect the capture zone and determine if a point source is in it (similar effect to location of point source and depth of well, scenario groups E and F). For the geologies studied, the geology with the stream has the biggest effect on the capture zone. • The stream decreases the concentration reaching the pumping well for the diffuse source and makes it zero for the point source (if the source is located on the opposite side of the stream from the well). • A clay till delays the breakthrough time from both source types. • A clay layer with geological windows results in a faster breakthrough for the diffuse source. This tendency is less for the point source, for which the concentration may be faster or slower, depending on the location of the source and the windows relative to the well. The clay layer with geological windows will increase the difference between breakthrough times for the two sources. • In all the geologies studied, the concentration resulting from a point source has a steeper increase after the breakthrough than the one from a diffuse source. • A stream and a clay layer with discontinuities can affect the concentration distribution in the aquifer and must be considered in the placement of monitoring wells and the interpretation of the data, for both source types. • For all geologies, if a monitoring well is placed in the centre of the plume, the concentration obtained from a point source will be an order of magnitude higher than that from a diffuse source.

4.12 Geology: Zealand (scenario group K)

Three conceptual models were assumed to represent Zealand (Figure 6, Geologies 3a, 3b and 4), with a clay layer overlying a thin quaternary layer (30 meters), and a low recharge rate (120 mm/year). No degradation was assumed to occur in these aquifers (below the clay layer) so simulations were run for both the non-sorbing pesticide, bentazone and the sorbing pesticide, MCPP in order to study the effects of geology, sorption and application history. The sorption coefficients presented in Table 2 were used, that corresponded to each aquifer composition (e.g. the chalk and clay sorption coefficients were used for Geology 3a). Figure 36 shows the streamlines and bentazone concentration resulting from a diffuse and a point source, in the three geologies in 2012 and Figure 37 shows the breakthrough curves at the pumping and monitoring wells for all the scenarios.

The Zealand aquifers are more shallow than the Jutland aquifers and they have a lower recharge. As a result the streamlines and travel time to the well at the Zealand and Jutland aquifers are different. Pumping from a well located at 20 mbs in the Zealand geology will result in a different breakthrough time and maximum concentration than pumping from a well located at 20 mbs in the Jutland aquifer (compare Figure 25 and Figure 37). The breakthrough curves are a complex function of all the parameters analysed in this appendix, so a comparison of the curves obtained in the Jutland and Zealand geologies is very complex. Despite the low recharge and the low conductivity clay layer characterizing the Zealand aquifer, the breakthrough at the well can be as fast as that in the

Jutland aquifer (see section below). Considering the fractures in the clay would generate higher concentrations and faster breakthrough times at the well in the Zealand aquifers.

Group scenario K: Geology

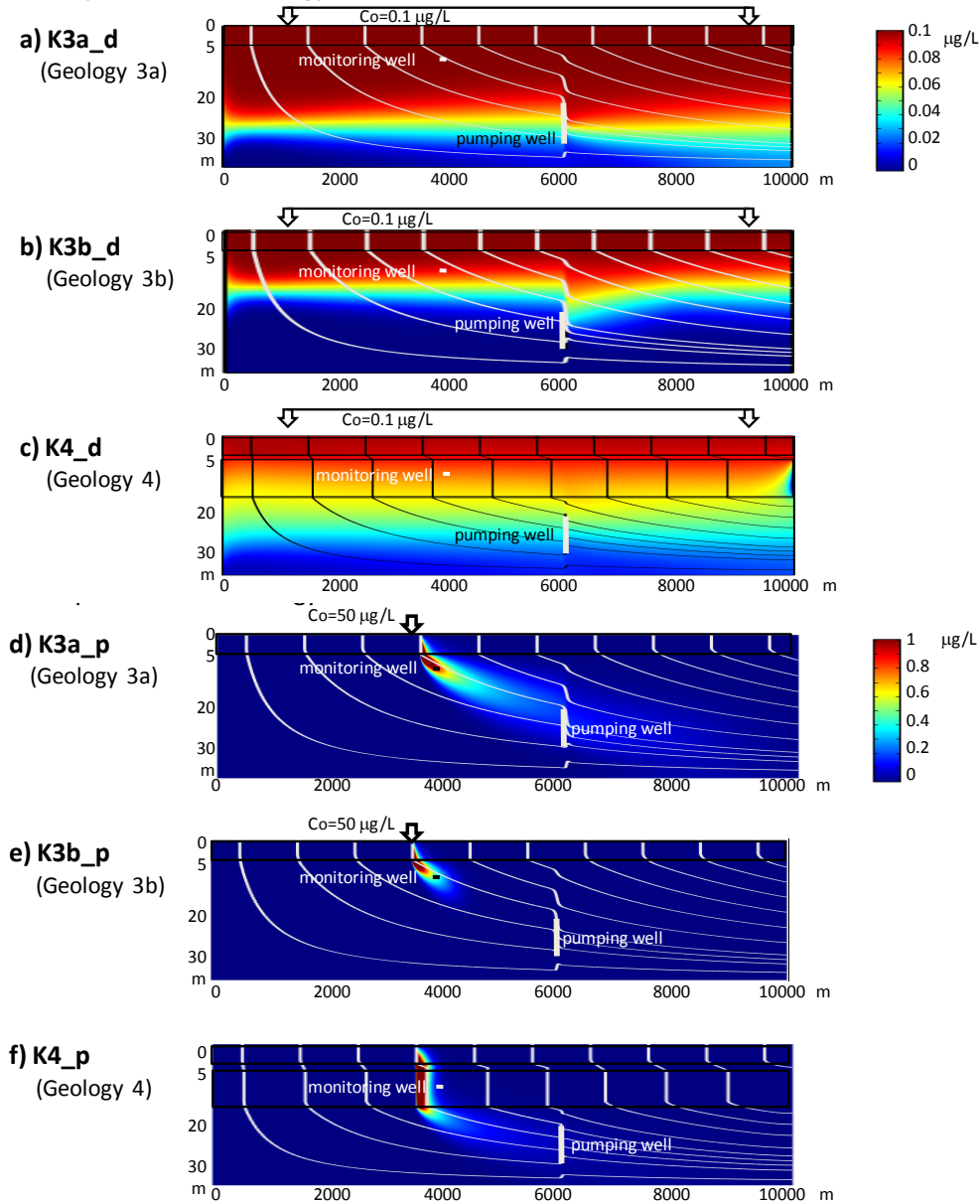


Figure 36 - Bentazone concentration in aquifer in 2012, in three geologies representative of Zealand (3a, 3b, 4, see Figure 6) when a diffuse source (a, b, c) and a point source (d, e, f) is applied. The color scale for concentrations for diffuse and point source are different, the monitoring well is at x=4km, y=8.5mbs and the pumping well is at x=6km, y=-20mbs.

Scenario group K: Geology

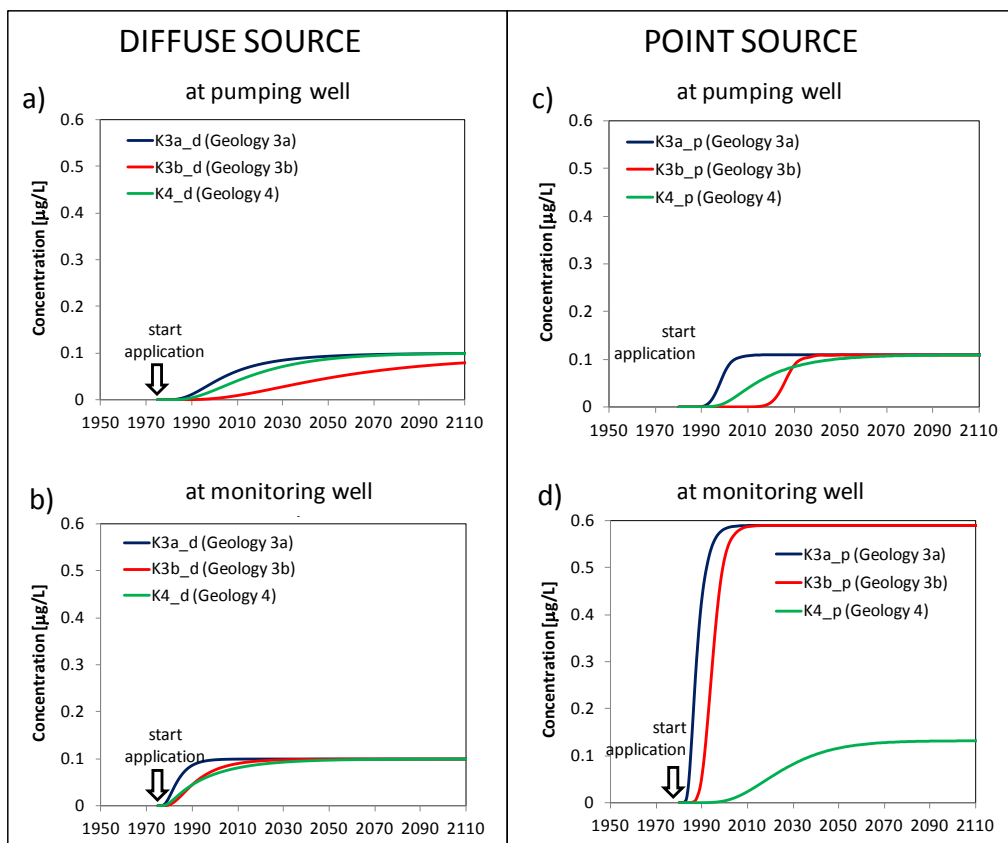


Figure 37 - Bentazone concentration at the pumping and monitoring well for three geologies representative of Zealand (3a, 3b, 4, see Figure 6). Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The scale of the y-axis is different in (d). The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

4.12.1 Pumping wells – bentazone

In contrast to the Jutland geologies, where the diffuse source resulted in a lower concentration than the point source (0.1 µg/L versus 0.2 µg/L, see Figure 35), in the Zealand geologies the maximum concentration at the well was the same for both source types (0.1 µg/L, Figure 37). This was due to the fact that in the Zealand aquifers not all the contaminant was captured by the pumping well because of the particular location of the point source and pumping well. Figure 38 a shows the steady state distribution of bentazone concentration in the aquifer for the Zealand Geology 3b; the point source was in the edge of the capture zone of the well. This points out the importance of the capture zone (defined by the hydrogeology and pumping well location relative to point source) on the concentration resulting from a point source. A simulation was run where the pumping well in Geology 3b was moved 5 m towards the top of the aquifer (Figure 38 b). This changed the capture zone of the well, the point source was placed in the centre of the capture zone and the concentration resulting at the well was 0.2 µg/L, 50% higher than that resulting from the diffuse source (Figure 38 c). Geology 3b was chosen as an example; the same observation can be made for the other two Zealand geologies.

It can be also observed that the capture zone of the pumping well was the same in all the Zealand geologies studied (Geology 3a, 3b and 4) and was not affected by the different clay layers (see Figure 36). This is why the concentration resulting at the well from the point source in all the geologies was the same (Figure 37).

Zealand: Geology 3b

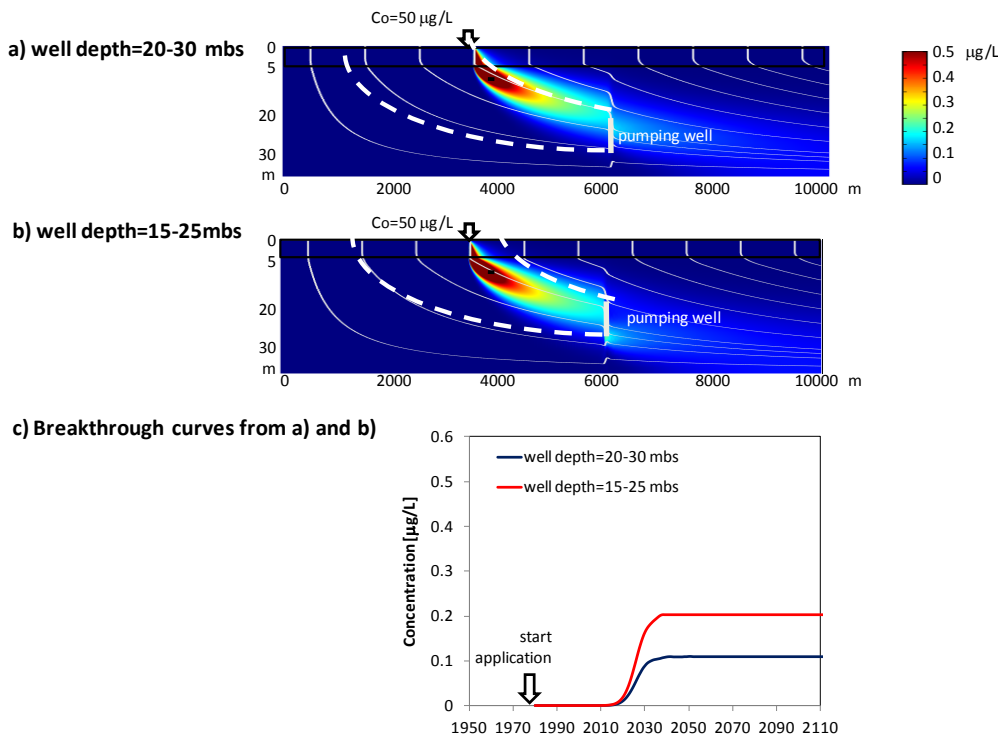


Figure 38. Steady state distribution of bentazone concentration and capture zone of pumping well for Geology 3b in Zealand when the well is placed at (a) 20 mbs and (b) at 15 mbs. The breakthrough curves at pumping well for the two locations of the pumping well are also shown (c).

4.12.1.1 Chalk / sand aquifer overlain by clay layer

Similar to the Jutland geologies, the point source application resulted in delayed breakthrough at the pumping well than the diffuse source, and at a faster concentration increase after the breakthrough (Figure 37a and c). The concentration increase rate after the breakthrough is of the order of $0.01 \mu\text{g/L/year}$ for the point source and $0.001 \mu\text{g/L/year}$ for the diffuse source. Geologies 3a and 3b represent a chalk and a sand aquifer underlying a clay layer. Sand and chalk are assumed to have the same hydraulic conductivities but different porosities; $n = 0.1$ and 0.3 for chalk and sand respectively (see Table 6). The small porosity of the chalk resulted in a higher velocity in the aquifer and a faster pesticide breakthrough at the well for both source types (Figure 37 a, c). This can be clearly seen in Figure 36 which shows the pesticide distribution in 2012 in the sand and chalk aquifer for a diffuse (Figure 36 a and b) and point source (Figure 36 c and d). The breakthrough time of the point source was affected more by the velocity changes, due to the point source being further away from the well. Hence for the chalk aquifer (Geology 2a), the difference between breakthrough times from the diffuse and the point source was only 4 years, while for the sand aquifer (Geology 2b) the difference was 12 years (comparable to the Jutland geologies).

4.12.1.2 Chalk aquifer overlain by clay layers interbedded by a sand layer

Geology 4 represented two clay layers (5 and 10 m), interbedded by a sand layer, overlying a chalk aquifer. The streamlines in the aquifer were significantly affected by the different conductivity layers: vertical flow can be observed in the top clay layer, horizontal flow in the sand layer and vertical flow in the bottom clay layer (Figure 36c and f). The increased residence time in the clay layers resulted in a gradual breakthrough at the well. The breakthrough times were similar to the ones in Geology 2a and were not significantly affected by the interbedded clay-sand layer. The breakthrough resulting from the diffuse source was 5 year earlier than that resulting from the point source. The interbedded clay-sand layers smeared out the concentration, resulting in a very slow concentration increase after the breakthrough for both source types (it took 50 years for the maxi-

imum concentration at the well to be achieved for both source types, at a rate of 0.001 µg/L/year, Figure 37).

4.12.2 Monitoring wells

In Zealand geologies the monitoring well was moved 1.5 m higher so that it was placed in the middle of the contaminant plume. The monitoring well was located 500 m downstream from the point source (at x=4000 m, similar to the base case scenario) and its top was at a depth of 8.5 mbs.

The concentration at the monitoring wells resulting from the point source was six times larger than that resulting from the diffuse source. This is due to the location of the monitoring well, placed in the middle of the contaminant plume, and due to the high input concentration applied at the point source.

The monitoring wells were located at a shallow depth and the concentration was not significantly affected by the different geological setups (Figure 37 b and d). In Geology 4, the thick clay layer with interbedded sand layer caused substantial changes in the streamlines and affected the direction of the contaminant plume (Figure 36f), resulting in a lower concentration being captured at the monitoring well (Figure 37d). This is another example showing that it is necessary to understand the hydrogeology and the streamlines in the aquifer to locate correctly monitoring wells and interpret the data captured from them.

Scenario group		Findings
K	Geology : Zealand - bentazone	• The area of pumping (Jutland vs Zealand) affects the capture zone and determines if a point source is in it. The capture zone is not affected by the different clay layers overlaying the aquifers in Zealand. • Given the point source is in the capture zone of the well, the bentazone concentration resulting from it will be higher than that resulting from a diffuse source and will have a delayed breakthrough. • The difference between breakthrough times from the two source types in the Jutland confined sand aquifer (Geology 2a), is comparable to that observed in the Zealand confined sand aquifer (Geology 3b) and much larger than that in the Zealand confined chalk aquifers (Geology 3a and 4). • An interbedded clay- sand layer will not affect the breakthrough time significantly, but will generate a very slow concentration increase, especially for the point source. • The concentration at the monitoring wells resulting from the point source are six times larger than that resulting from the diffuse source.

4.12.3 MCPP

The difference in MCPP concentration obtained from the two source types was one order of magnitude higher than the one observed for bentazone (compare Figure 39a, c and Figure 37a,c). This is because the MCPP concentration applied at the point source was 3000 times higher than that applied at the diffuse source; a difference 6 times bigger than the one used in the bentazone case. Also, the sorption properties of MCPP resulted in later breakthrough times at the pumping and monitoring wells than those observed for bentazone. The maximum concentration at the pumping well resulting from the diffuse source was defined by the pesticide properties in the aquifer (in this case sorption) and the application history of the pesticide.

The high velocity and no sorption in the chalk aquifer (Geology 3a) resulted in a fast breakthrough for both source types and a fast degradation for the diffuse source (Figure 39a, c). The breakthrough from the point source was 6 years later than that from the diffuse source. The maximum

MCPD concentration resulting from the diffuse source was 0.02 µg/L, one order of magnitude lower than the one resulting from the point source.

In the sand aquifer (Geology 3b) the low velocity and sorption ($K_d=0.1$ L/kg, Table 2) resulted in a delayed breakthrough at the wells. The breakthrough from the point source was 30 years later than the one from the diffuse source; a delay 5 times bigger than that observed in the chalk aquifer. This is because MCPD sorbs to the sand and the travel time of the pesticide to the well is much longer for the point source than for the diffuse source. The maximum concentration resulting from the diffuse source was half of that observed in the chalk aquifer; due to the sorption in the sand a lower concentration was observed for a longer period of time. For the point source application, the maximum concentration in the sand aquifer was not affected by sorption. Hence in the sand aquifer, the concentration resulting from the point source application had a very delayed breakthrough, a very steep concentration increase and a very high concentration compared to the one resulting from the diffuse source (which in this case was on the verge of not being detected). Although the concentration resulting from the point source will not be observed at the well for 20 years, once it is detected it will grow rapidly at a rate of 0.01 µg/L/year for the following 20 years, until it stabilizes.

In Geology 4, the interbedded clay-sand layer confining the chalk aquifer did not result in a large difference between breakthrough times from the two source types; the breakthrough resulting from the point source was 5 years later than the one resulting from the diffuse source (Figure 39a and c). The concentration from the point source was smeared and the increase at the well was very slow, equal to 0.001 µg/L/year, one order of magnitude slower than that observed in the other geologies. This was also observed for the bentazone case. For the diffuse source, the breakthrough in this geology was similar to the one observed in Geology 3b (low velocity and high sorption); due to the high sorption of the clay layers ($K_d=0.5$ L/kg, Table 2), a low concentration was observed for a long period of time.

It can be observed that for a diffuse source, MCPD, which ceased to be applied 15 years ago, may still be in the aquifer for the next 100 years. The maximum concentration resulting at the well and the time that this concentration is reached depends on the geology: in an aquifer with low sorption (Geology 3a), it may reach its max concentration in 2012 and be washed out in the following 50 years. In an aquifer with high sorption (Geology 3b and 4) it will be washed in 100 years but may not be detectable in the pumping well, since its concentration could be <0.01 µg/L (Figure 39a).

For a banned pesticide, comparison between a time series of data and the simulated breakthrough at a well (which requires knowledge of the hydraulics, the geology and the pesticide characteristics in order to model the pesticide transport), could enable the determination of whether the pesticide results from a point or a diffuse source. Of course this is challenging due to the lack of data, and the lack of knowledge of the subsurface and the pesticide properties. However, since the trends generated by a point and a diffuse source for banned pesticides are very different (Figure 39a, c), information from time series is important.

The shallow monitoring wells experienced a faster response to the input changes at the surface than deeper wells: they experienced a faster breakthrough and faster decline. This is due to the sorbing properties of MCPD and the fact that the travel time of the pesticide to the monitoring well is shorter. It must be noted that although the MCPD from the diffuse source in Geologies 3b and 4, will be captured by the shallow monitoring well, it will not be detectable in the pumping well (Figure 39a and b).

Scenario group K: Geology

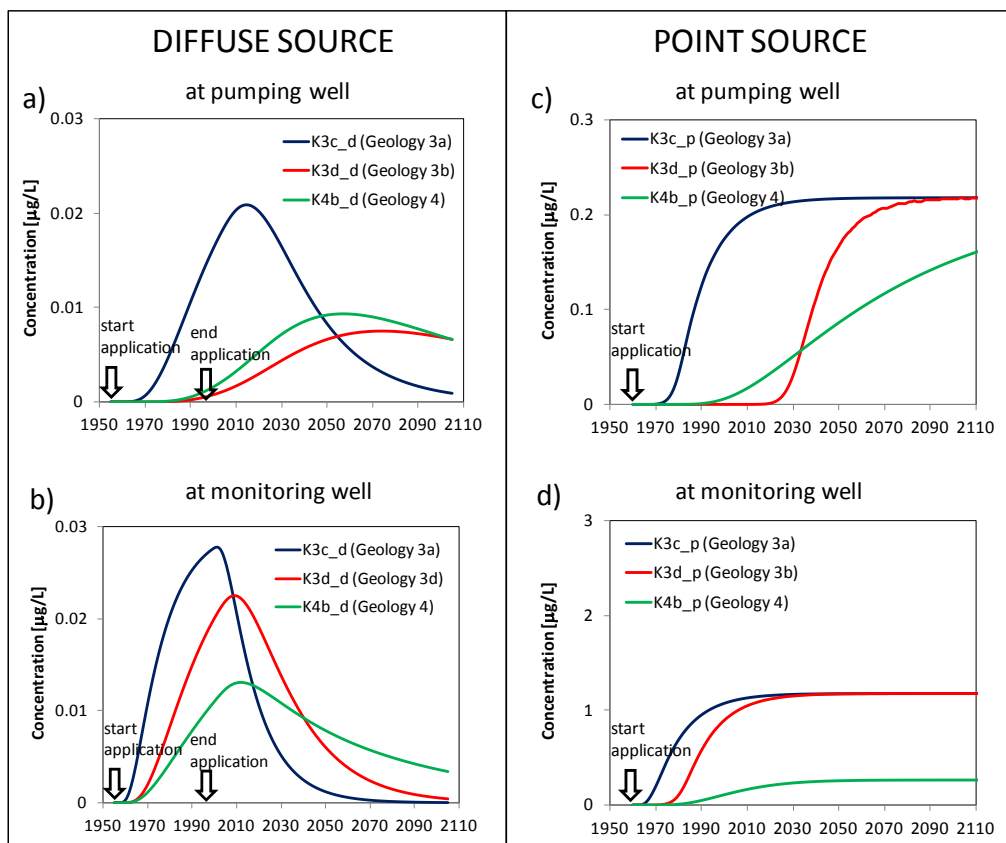


Figure 39 - MCPP concentration at the pumping and monitoring well for three geologies representative of Zealand (3a, 3b, 4, see Figure 6). No degradation is assumed. Column 1: for a diffuse source. Column 2: for a point source. The scales in the y-axis are different for the diffuse and point source graphs. The parameters used in each scenario can be found in Table 7.

Scenario group		Findings
K	Geology : Zealand- MCPP	- The MCPP resulting from a point source is one order of magnitude higher than that resulting from the diffuse source; a difference one order of magnitude higher than the one observed for bentazone. - From the geologies studied, the sand confined aquifer results in the biggest difference between breakthrough curves from the two source types. For the diffuse source the breakthrough was 20 years ago and the concentration was low (not detectable). For the point source, the breakthrough will be in 20 years and the concentration increase will be very steep. - An interbedded clay- sand layer confining the chalk aquifer affects mostly the breakthrough from the point source and results in a slow concentration increase. - The max concentration resulting from a diffuse source depends significantly on sorption properties and application history. This is not the case for a point source. Application history must be considered for managing contamination from a diffuse source. - For a banned pesticide, analysis of a time series of data and knowledge of the hydraulics, the geology, and the pesticide characteristics (in order to simulate the breakthrough at the well), could be used to determine if the pesticide is a point or a diffuse source.

5. Comparison of 2-D numerical results with a 3-D analytical model.

In order to extend the results obtained for the point source contamination to a 3-D scenario, concentrations resulting from our 2-D numerical model were compared with those obtained with a 3-D analytical solution proposed by Leij et al. (1991). The 3-D analytical model describes the transport of a contaminant plume resulting from a rectangular solute inflow region in semi-infinite porous media with unidirectional flow. It considers advection, dispersion, and degradation, and it has been validated against field data and other analytical solutions. A 2-D numerical model was constructed to describe contaminant plume transport in unidirectional flow in a semi-infinite porous media. Figure 40 shows the conceptual 2-D numerical model and the boundary conditions used. The parameters used for the properties of the aquifer and the dispersivities, are the ones used in the base case scenario for the point source contamination (see Table 7). The width of the aquifer, L (see Figure 40), was 200 m, and was chosen so that the boundaries do not affect the results and the aquifer can be considered as semi-infinite. This allowed comparison between the analytical and numerical model.

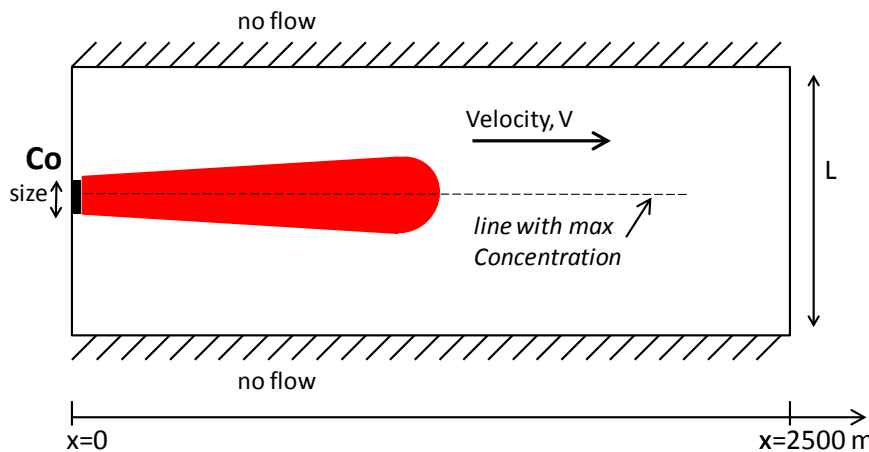


Figure 40. Conceptual 2-D model with unidirectional flow, developed to compare results with 3-D model. Boundary conditions used are also shown.

Figure 41 presents the performance of the 2-D model under steady state conditions. Figure 41 a shows the maximum concentration obtained at different distances x , traveled by the plume in the aquifer, for three source sizes, with the 2-D and the 3-D models. The maximum concentration occurs in the centre of the plume (see Figure 40). It can be observed that the difference between the 2-D and the 3-D models decreases with increasing source size; the bigger source size (20 m) resulted in the smallest discrepancy. The dilution factor is defined as the maximum concentration obtained with the 3-D model divided by the maximum concentration obtained with the 2-D model. Figure 41 b shows the dilution factor versus distance traveled by the plume, x for different source sizes. The dilution factor accounts for mixing in 3-D and is a function of the distance x , the source

size, and dispersion coefficient. This figure can be used to determine how much extra dilution should be added to the results presented in this report to account for dilution in the third dimension. Dilution in the third dimension is not modeled in the other sections of this report, but is important to consider for the point source simulations.

Figure 42 shows the effect of the longitudinal (α_L) and transverse, vertical (α_{TV}) dispersion coefficients on the dilution factor. For the continuous source application, the longitudinal dispersion coefficient does not affect the steady state concentration and the same results are obtained with $\alpha_L=5$ m and $\alpha_L=0.5$ m. For the small transient, vertical dispersivity ($\alpha_{TV}=0.001$ m) the dilution factor was 1, and the concentration obtained with the 2-D and 3-D model was the same (Figure 42).

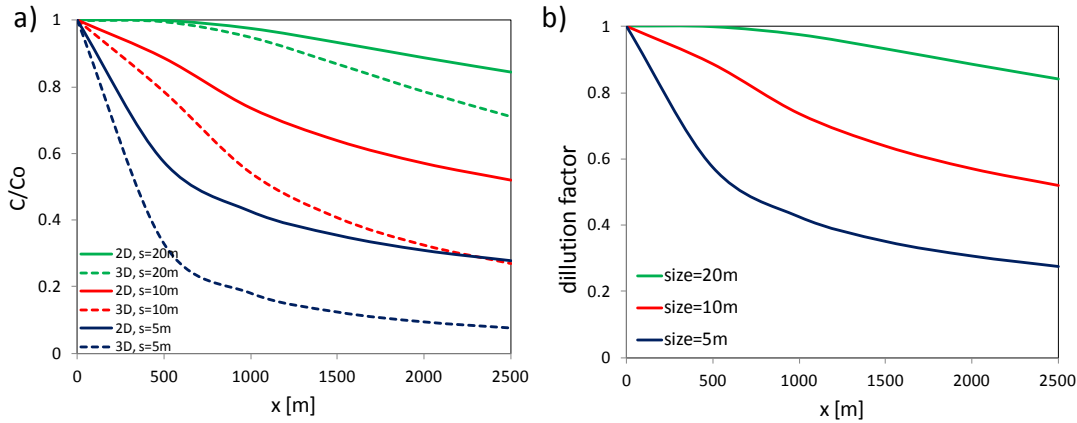


Figure 41 - a) Maximum concentration at different distances traveled by the point source (x) at steady state obtained with the 2D and 3D models. Results are shown for three different sizes of point source. b) Dilution factor applicable for different source sizes, at different distances (x).

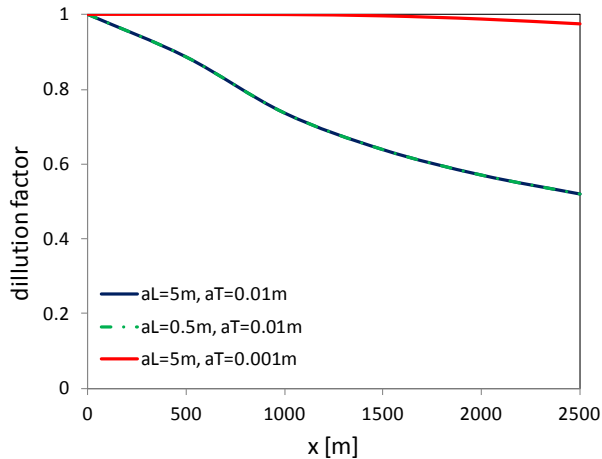


Figure 42 – Effect of dispersion coefficients on the maximum concentration obtained with the 2-D model versus maximum concentration obtained with the 3-D model, for different distances (x). Source size=10 m. Distance x is marked next to each data point in km.

Simulations were also performed to assess the effect of mixing in 3D in transient state. Figure 43 shows the breakthrough time versus the distance, x traveled by the plume in the aquifer, for a source size equal to 10, $\alpha_L=5$ m and $\alpha_T=0.01$ m. The breakthrough time was defined as 5% of the input concentration. Both 2D and 3D models resulted in the same breakthrough time.

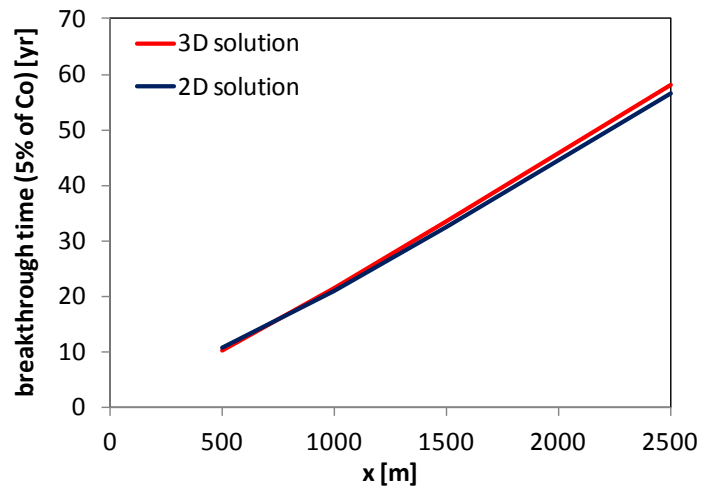


Figure 43- Breakthrough time versus distance traveled by the plum in the aquifer obtained with the 2-D and the 3-D models. Breakthrough time is defined as the time required to observe the 5% of the input concentration. The size of the point source is 10 m, $\alpha_L=5$ m and $\alpha_T=0.01$ m.

6. Temporal variation of concentrations

Pesticide time series collected from monitoring and pumping wells in operational abstraction fields show that the pesticide concentration may vary significantly with time (see timeseries from LOOP and Jupiter in appendix M2). Another example is shown in Figure 44 where concentrations of dichlorprop in Nybølle Øst (Zealand, Denmark) over the past 20 years show considerable variation. This may seem contradictory to the model simulations, which generally show modest temporal variation (except during breakthrough). The reasons for such variations will be discussed in this chapter.

The numerical model presented in this appendix includes a number of basic assumptions (see section 2.1), which generate less temporal and spatial variations than are observed in actual monitoring data. The spatial variation of the pesticide concentration in the aquifers has been extensively discussed in section 4, and is a function of different parameters, such as the hydrogeology, the source type and the pumping rate. The results of our numerical simulations indicated that most of the parameters studied do not generate temporal variations in concentration in the aquifer or at pumping or deep monitoring wells (deeper than 4 mbs). Only changes in pumping rate were shown to generate large temporal variations in observed concentrations in deeper wells. It was shown that a systematic periodic application of pesticide at the source, or a highly variable input concentration repeated every 4 years, resulted in the same breakthrough at the pumping well as that resulting from a constant pesticide application (see section 4.2). Thus, fluctuations in input concentration are not observed at monitoring (deeper than 4 mbs) or pumping wells. Time variations in the concentration applied at the upper boundary are captured only by monitoring wells located at the upper few meters of the aquifer (approximately top 3 m). Similarly, consecutive and short pulse inputs of different pesticides will be blended out at the pumping well and their breakthroughs will overlap instead of coming out one at a time. On the other hand, the pulse inputs are captured by the shallow monitoring wells, which exhibit large time variations. Therefore our simulations show that the time history of pesticide application at the surface does not affect the concentration of pesticides in a pumping well, and in particular, will not generate time variations.

Temporal variations in monitoring wells from a diffuse source are expected to be minimal. However this is not the case for point sources. Since concentration gradients are large around a point source plume, and the concentration in the monitoring well is highly dependent on how much of the plume is being captured, the concentration at a monitoring well from a point source will show high temporal variation when groundwater flow varies because of changes in recharge, pumping rate and in catchment size.

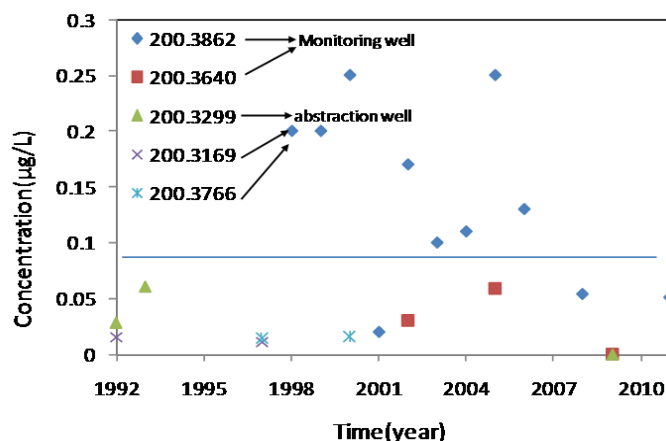


Figure 44 - Concentration of dichlorprop in Nybølle Øst, a drinking water well field in Denmark. Values in different abstraction and monitoring wells are shown. Great spatial and temporal variability is observed.

In the results presented and discussed in section 4, pumping rates were constant with time. In a study by Aisopou et al. (2012) the effect of variable pumping rate of the pesticide concentration on a pumping well was investigated for the abstraction field at Nybølle Øst (Zealand). They simulated pumping starting in 1920 and with known temporal variation in pumping rates: low pumping until 1950, high pumping in the 60s and 70s due to urbanization, and low pumping afterwards due to a greater emphasis on reducing water consumption. Detailed data of pumping rates was provided by Copenhagen Energy for the period 1960-2012. The geological setup of Nybølle Øst, was similar to Geology 1b, where abstraction occurs near a stream. Pesticides have been applied in the catchment as a diffuse source and have been detected in the pumping and monitoring wells (Figure 44).

Results from Aisopou et al. (2012) are shown in Figure 45 which shows the variable pumping rate simulated, and the bentazone (Figure 45 a) and MCP (Figure 45 b) concentration at the pumping well, when a constant diffuse source of pesticide is applied at the upper boundary during the entire application period. It can be seen that variable pumping rates can generate variability in the concentration at the well, similar to that observed in the data (Figure 37). This variability is not due to changes in pesticide application history. Similar or even larger variation in the observed concentration is expected for a point source application.

Furthermore, investigation of the effect of the pumping rate on the pesticide concentration at the well (scenario group I, section 4.9), showed that controlling the pumping rate could affect the concentration at the well, resulting in both a higher or lower concentration. The effect of pumping rate for both source types depends on a combination of factors: on the balance between water drawn from the top and the bottom layers, the hydrogeology, the application history and the location of the point source. The results of this study show that well head management of pumping strategies is an important factor for controlling pesticide concentrations in water supply wells.

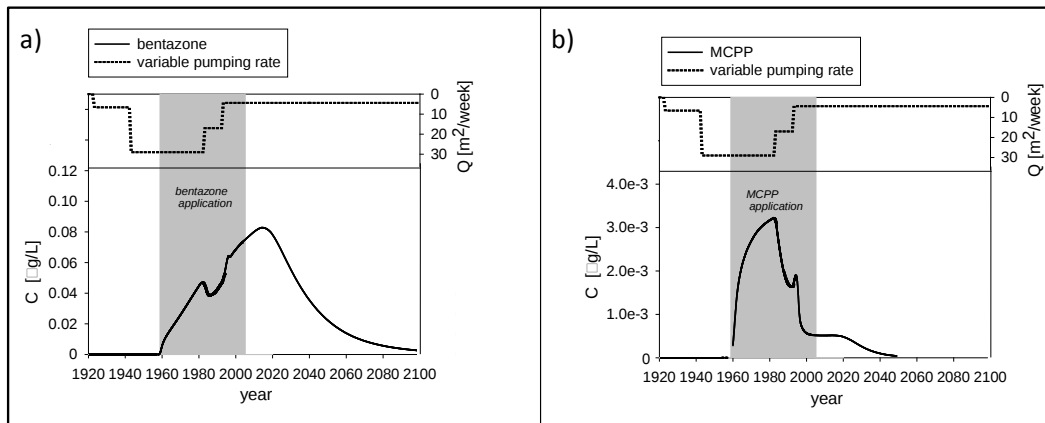


Figure 45 – Variable pumping rate (y – right axis) and bentazone (a) and MCPP (b) concentration (y – left axis) at pumping well during a 150 years.

7. Distinction between point and diffuse sources

The results of the series of numerical simulations can be used for interpreting observed data and distinguishing between point and diffuse source contamination. The main differences on the breakthrough curves generated from a point and a diffuse source can be separated in differences in the maximum concentration and difference in the breakthrough time:

Concentration at the pumping well from point or diffuse source: For average input concentrations applied at the point and diffuse sources, for a typical point source area (small, average or big size), and given that the point source is in the capture zone of the pumping well, the concentration at the well resulting from a point source will be higher than that resulting from a diffuse source (a factor 2-10). This can be seen in Figure 46a which shows the maximum concentration at the pumping well, for a diffuse and point source, for different geologies, pesticides, pumping rate, recharge rate and well depth. It can be seen that the concentration resulting from the point source will be higher for all the geologies both in Zealand and Jutland, except for the scenario of pumping near a stream, where the point source results in zero concentration at the well. This scenario is an outlier and is circled in Figure 46a. The difference in concentrations resulting from the pesticide sources is highly dependent on the input concentration at the sources, and can be even bigger than that observed in Figure 46a, if a smaller input concentration was applied at the diffuse source (since the concentration applied for the base case 0.1 µg/L is on the high end).

The difference in concentrations also depends on the pesticide characteristics and more specifically on the concentration applied, the sorption coefficient and the application history. For a pesticide that has been banned, the concentration resulting from a diffuse source application will decrease some years after the application stopped, while the concentration from a point source will remain constant with time. For example, the MCPP concentration resulting from a point source will be one order of magnitude higher than that resulting from the diffuse source (0.2 µg/L versus 0.02 µg/L, see Figure 46a); a difference one order of magnitude higher than that observed for bentazone (0.1 µg/L for the point source versus 0.2 µg/L for the diffuse source, Figure 46a). This is because MCPP is a sorbing pesticide and has been banned, while bentazone does not sorb and is still being applied

The sorption properties in the aquifer can affect the difference in concentration resulting from the point and the diffuse source. MCPP in an aquifer with sorption may not be detectable at the well if it is applied as a diffuse source, whereas its concentration will be very high if it is applied as a point source. In an aquifer with no sorption, the MCPP concentration resulting from both source types will be detectable and the difference between concentration from point and diffuse source will be smaller.

Our numerical simulations showed that when extreme input concentrations are applied (very high concentration applied at the diffuse source and low at the point source) and when a point source is located outside the capture zone, the concentration generated by the diffuse source will be higher than that generated from a point source.

Also, the pumping rate could affect the concentration at the well, resulting in both a higher or lower concentration. The effect of pumping rate for both source types depends on a combination of factors: on the balance between water drawn from the top and the bottom layers, the hydrogeology, the application history and the location of the point source. For the setup and hydrogeology used in the base case scenario, the high pumping rate resulted in a smaller concentration for the point source than for the diffuse source. This data point is also an outlier and was circled in Figure 46a.

For the point source contamination the concentration resulting at the pumping well will depend primarily on whether the point source is in the capture zone of the well. This depends on three factors: i) the point source location, ii) the pumping well depth and iii) the hydrogeology. For the geologies studied, the geology with the stream has the biggest effect on the capture zone; pumping near a stream can change the capture zone and leave a point source that would be otherwise drawn to the well, outside the capture zone. Also aquifers in Zealand generated different capture zones than aquifers in Jutland, so the area of pumping must be considered when assessing if a point source is far enough from a pumping well. Finally, different confining layers studied (clay layer, clay layer with an interbedded sand layer) had an insignificant effect on the capture zone.

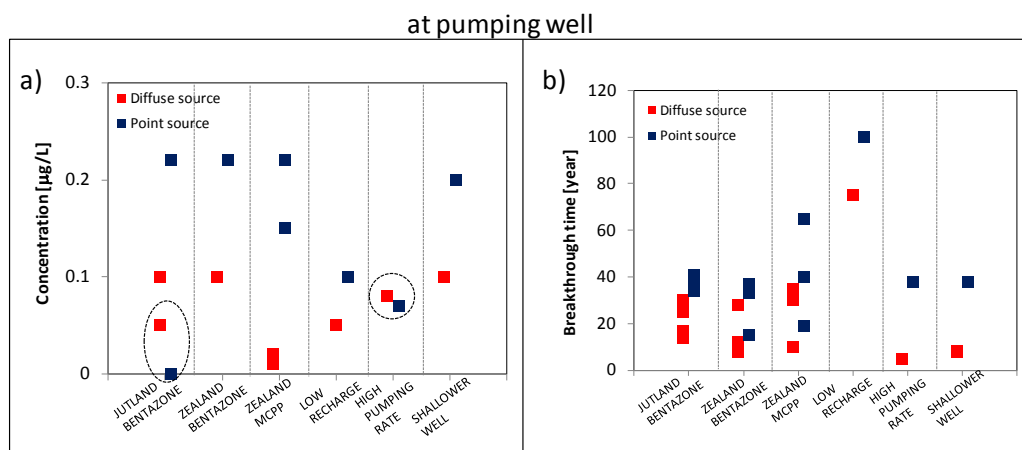


Figure 46 – Maximum concentration at pumping well (a) and breakthrough time (number of years for 3% of the input concentration to be observed at the pumping well) resulting from a diffuse and point source contamination. The effect of geology, recharge rate, pumping rate, and well depth are shown. It is assumed that average concentrations are applied at the point and diffuse source and that the point source is the capture zone of the pumping well. Outliers are circled.

Breakthrough time from point or diffuse source: A diffuse source application typically results in earlier breakthrough at the pumping well than a point source application. This can be seen in Figure 46 b which shows the breakthrough time at the pumping well, for a diffuse and point source, for different geologies, pesticides, pumping rate, recharge rate and well depth. The differences in breakthrough times range from 5 to 30 years and depend on the well depth, the pumping rate, the hydrogeology and pesticide characteristics. For example, the difference will be bigger for sorbing pesticides (in a confined sand aquifer in Zealand, the difference between breakthrough times for MCP applied as a diffuse and as a point source will be 30 years while the difference for bentazone will be 12 years, see Figure 46 b). Also, a high pumping rate or a shallower well will only affect the breakthrough time from the diffuse source (it will accelerate the breakthrough), and will result in a bigger difference between breakthrough times (30 years) from the two source types.

In some cases, the difference in breakthrough time cannot be predicted and will depend significantly on the specific setup. For example, when pumping below a clay layer with geological windows, the breakthrough from a point source may be slower or the same as that from a diffuse source. This will depend on the location of the source and the windows relative to the well.

Another important difference between breakthrough curves resulting from point and diffuse sources is the rate of increase of contaminant at the well after the breakthrough. Both in Jutland and in Zealand the concentration resulting from a point source has a steeper increase after the breakthrough than the one from a diffuse source. The concentration resulting from a point source increased at a rate of up to 0.01 $\mu\text{g/L/year}$, where the concentration from a diffuse source at a rate of 0.001 $\mu\text{g/L/year}$. The exception was the geology with the interbedded clay - sand layer, which generated a very slow concentration increase (0.001 $\mu\text{g/L}$) for the point source.

Figure 47 shows the breakthrough time versus the maximum concentration at the well for diffuse and point source applications at different geologies and for different pesticides, recharge rates, pumping rates and well depths. The outliers (explained above and circled in Figure 46) are circled with a black dotted line. As expected, a general trend can be observed in the data; the breakthrough resulting from a diffuse source is gathered in the bottom-left part of the graph, characterized by low concentrations and fast breakthrough times and the breakthrough from a point source in the top right, characterized by high concentrations and slow breakthrough times. This graph indicates that it can be possible to use monitoring data and distinguish between a point and a diffuse source contamination.

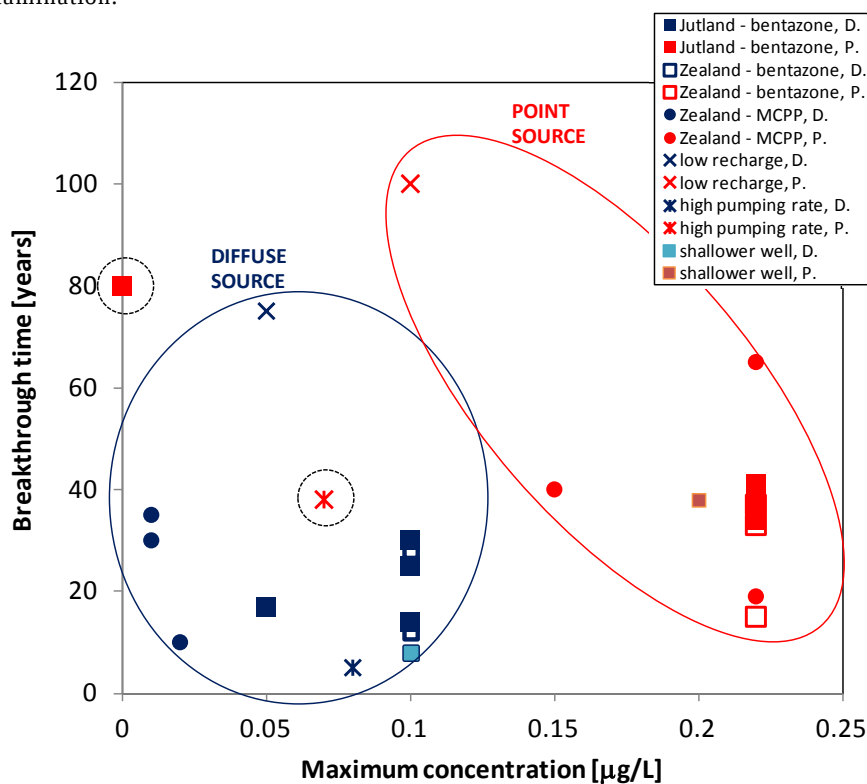


Figure 47 - Breakthrough time versus maximum concentration at pumping well for point source and diffuse source contamination, for different geologies, recharge rate, pumping rate and well depth. It is assumed that average concentrations are applied at the surface and that the point source is in the capture zone of the well. The outliers are circled with dotted line.

Concentration at the monitoring well from point or diffuse source: The simulations on the effect of the location and depth of the monitoring wells showed that knowledge of the hydraulics in the aquifer and the location of the point source are necessary for placement of monitoring wells; the use of pre-existing monitoring wells will not work in most cases. Model results also show why monitoring programs often report highly variable spatial pesticide concentrations. The biggest spatial variability in pesticide concentration resulting from a point and a diffuse source is expected near a stream and around a clay layer with discontinuities (both above and below the clay layer). In these cases the hydrogeology must be considered in the interpretation of the data acquired from monitoring wells.

If a monitoring well is placed in the centre of a plume resulting from a point source contamination, for all the geologies in Jutland and Zealand, the breakthrough obtained from the point source is expected to be slower and its concentration an order of magnitude higher than that obtained from the diffuse source (Figure 48). These trends are the same as the ones observed at the pumping well, but the differences in concentration and breakthrough times are bigger. Figure 48 presents the breakthrough time and concentration at the monitoring well, for a well placed 500 m downstream from the point source at 10 mbs in the Jutland geologies and at 8.5 mbs in the Zealand geologies (the depth was chosen so that the well is placed in the centre of the plume generated in Jutland Geology 1a and Zealand Geology 3a, see section 3.3). It can be observed that different geological characteristics (e.g., in Jutland a clay layer with or without discontinuities and a stream) did not significantly affect the results obtained at the shallow monitoring well from a point and a diffuse source. The data acquired at the monitoring wells is less sensitive to different geologies and hydraulic conditions than that acquired at the pumping well, and there are no outliers, so monitoring wells are more useful for the identification of point versus a diffuse sources.

Finally, if pesticide concentration is captured by a monitoring well, gathering data around it (both in the x- and z-direction) could indicate the source type (see figure Figure 27, section 4.5.2).

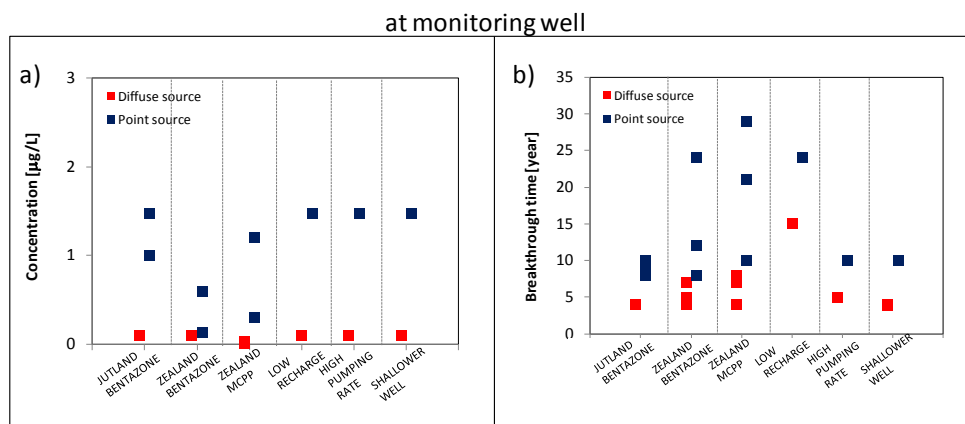


Figure 48– Maximum concentration at monitoring well (a) and breakthrough time (number of years for 3% of the input concentration to be observed at the monitoring well) resulting from a diffuse and point source contamination. The effect of geology, recharge rate, pumping rate, and well depth are shown. It is assumed that average concentrations are applied at the point and diffuse source and that the point source is the capture zone of the pumping well. Outliers are circled.

8. Conclusions

This study used models to determine how different parameters affect pesticide concentrations in pumping and monitoring wells and to identify the type of contamination source by using a single observations of pesticides or time series of pesticides obtained at the wells.

Table 8 summarizes the effects of each parameter on the breakthrough curve resulting from a diffuse and a point source contamination. The main conclusions are:

- Point source application of pesticides results in a delayed breakthrough of pesticides, but with faster concentration increase rate and higher concentration than typically result from diffuse sources, when average concentrations applied at the point and diffuse source and given that the point source is in the capture zone of the well. The point source location, pumping well depth and hydrogeology determines whether the point source is in the capture zone of the pumping well. The geology with the stream has the biggest effect on the capture zone of the well. The difference in concentration between the two source types is highly dependent on the input concentrations applied and can range from a factor of 2 to 10.
- Pumping rate has a significant and hard to predict effect on the pesticides observed at the well, from both source types. Larger pumping rates draw both younger contaminated water from shallow aquifers and cleaner deep groundwater into the well, and resulting pesticide concentrations depend on the balance between the different groundwater sources, the geology, pesticide application history etc.
- For a diffuse source, the time variability of pesticide application will not be observed at a pumping well and resultant concentrations will be constant. The concentration and breakthrough at deep wells is equal to the average concentration applied, and time variation will be captured only by shallow monitoring wells (at the top 4 mbs). The same breakthrough concentration is expected from a periodic input function, a highly variable input function or a constant application, if they have the same average concentration. In contrast, completely stopping the pesticide application at the surface (instead of varying the concentration every 5 or 10 years) will have significant effect on the breakthrough at the well resulting from a diffuse source; a drop in concentration will be observed some years after the pesticide has been banned. This observation can be used to identify whether contamination from a banned pesticide is generated from a diffuse source or a point source: the concentration from a diffuse source will decrease after it has been banned, while the concentration from a point source will not.
- Consecutive and short pulse inputs of different pesticides applied as diffuse sources will be blended out at the pumping well and their breakthroughs will overlap instead of appearing at the well one at a time. However, pulse inputs will be captured by the shallow monitoring wells, which exhibit large time variations
- Since concentration gradients are big around a point source plume and the concentration in the monitoring well is highly dependent on how much of the plume is being captured, the concentration at a monitoring well from a point source will show high temporal variation due to slight temporal variations in groundwater flow resulting from changes in recharge, in pumping rate and in catchment size. Temporal variation in the monitoring well from a diffuse source are expected to be minimal.
- Diffuse source contamination results in minimal spatial variability in the aquifer, contrary to point source contamination, where knowledge of the hydraulics and source location are necessary for the location of monitoring wells. However, a geology with a stream and a geology with a

clay layer with discontinuities can generate highly variable spatial pesticide concentration, for both diffuse source and point source applications. These must be considered in the interpretation of data obtained from monitoring wells. If pesticides are captured by a monitoring well, the collection of data at nearby locations and depths can indicate the source type, by allowing comparison of the observed trends with these described in this work.

Table 8: Scenario groups studied and main findings on the effect of each parameter on the breakthrough curve of a point and a diffuse source application.

Scenario group		Findings
A	Pesticide and pesticide characteristics	• The point source application typically results in delayed breakthrough at the pumping well, but with a faster concentration increase after the breakthrough and a higher concentration than the diffuse source. • These differences (in concentration and breakthrough between point and diffuse source) are larger at the monitoring well, assuming it is placed in the centre of the plume, at a shallow depth. • The difference in breakthrough times is larger for sorbing pesticides • Pesticides that do not sorb or degrade (e.g., bentazone) will be observed at the well. Mobile and degrading pesticides (e.g., MCP) may be observed at the wells depending on their degradation rate, which is a function of redox conditions, path to the well and pesticide properties. • A banned and sorbing pesticide (such as MCP) will not be seen after 2012 at any well (monitoring or pumping) from diffuse sources, only from point sources. • Highly sorbing pesticides ($K_d > 5 \text{ L/kg}$, e.g., glyphosate) from any source type, will typically not reach wells. Hence detections of glyphosate in any well is due to another mechanism (i.e. colloid transport or transport through fractures) that is not modeled in our study • Application history and pesticide characteristics will affect the maximum concentration reaching a pumping well.
B	Pesticide input concentration	• A change of concentration at the water table is reflected proportionally at the wells. • For a mobile and persistent pesticide, the input concentration may determine if the concentration at the well is $> 0.01 \mu\text{g/L}$ • Highly sorbing ($K_d > 5 \text{ L/kg}$) and highly degrading pesticides from any source type, will typically not reach wells (deep or shallow) for 100 years after the application date, for any input concentration. • The concentration resulting from the point source will be higher than that from the diffuse source, unless a very high concentration is applied at the diffuse source. • Input concentration does not affect the breakthrough time but affects significantly the concentration at the well. • At a shallow monitoring well placed in the centre of the pesticide plume, the concentration resulting from the point source will be higher than for a diffuse source for all input concentrations.
C	Source input function	• The time variability of pesticide application does not affect the breakthrough at the pumping well and does not generate time variations. The concentration at a drinking water well is equal to the average concentration applied. The time variation will only be captured by shallow monitoring wells (at the top 4 mbs) and will have no effect on the breakthrough at deeper wells. • The consecutive use of different pesticides for short time periods will re-

		sult in large time variations at the shallow monitoring wells. However, once the pesticides arrive at deeper pumping wells they will be well mixed and a blend of all applied pesticides. •
D	Source area (for point source)	• The source area will significantly affect the concentration at the pumping and monitoring wells. • The breakthrough times are not affected by the point source area. • The concentration resulting at the pumping and monitoring wells from the point source is typically higher than for the diffuse source independently of the area of the point source. This will also depend on the input concentration at the sources.
E	Source location (for point source)	• The source location is very important for the breakthrough at the well and will determine whether the point source is in the capture zone of the pumping well. • Determining the capture zone of the pumping well is crucial for controlling the pesticide concentration at the wells from point sources. • Given that the point source is in the catchment of the well, the concentration resulting from a point source will typically be higher than that from a diffuse source • Study of the hydraulics in the aquifer and knowledge of the point source is necessary for placement of investigation wells; the use of pre-existing ones will not work in most cases.
F	Pumping well depth	• For a diffuse source a more shallow well will result in a reduced travel time to the well and a faster breakthrough. • For a diffuse source of a non degradable compound, the concentration at the wells will not be affected by well depth. For a degradable pesticide (e.g., MCP) a deeper well will result in a lower concentration at the well. • For a point source, the effect of well depth on the concentration is similar to the effect of the point source location (see findings from scenario group E). • For a point source the well depth will not affect the breakthrough time. • The breakthrough at a monitoring well is not affected by the pumping well depth for both source types.
G	Monitoring well location	• Study of the hydraulics in the aquifer and knowledge of the point source are necessary for placement of monitoring well (see also group scenario E). • If a well is placed anywhere in the plume, the concentration obtained from a point source may be an order of magnitude higher than that from a diffuse source. • For a diffuse source, the depth of the monitoring well location affected the breakthrough curve at the well (similar to scenario group F). • For a point source, the depth of the monitoring well location can affect the concentration observed for both a conservative (due to dilution) and a degrading compound (due to enhanced redox conditions); it will not affect the breakthrough time. • If pesticide concentration is captured by a monitoring well, comparing the concentration and gathering data around it (in x- and z-direction) could indicate the source type: for a diffuse source homogenous results are expected in the x-direction, a decrease in concentration with depth and an increase in the breakthrough time with depth. For a point source, the same breakthrough time is expected at different depths and a decrease in concentration both towards the top and bottom of the plume.
H	Dispersivity values	• For diffuse source, higher dispersivity values resulted in an earlier breakthrough at the well and a slower concentration increase after the break-

		through. • For the point source simulations higher dispersivity values generated enhanced mixing and low concentration at the well, with the effect being greater for smaller point source sizes.
I	Pumping rate, Q	• For a diffuse source, a high pumping rate will result in a faster breakthrough at the well. • For both source types, a high pumping rate can both increase and decrease the concentration at the well. • The effect of the high pumping rate on the concentration from a diffuse source will depend on the balance between contaminated water drawn from the top layers of the aquifer and clean water drawn from the bottom layers. This depends on the hydrogeology and the application history. • For a point source, the effect of pumping rate depends on whether the point source is in the capture zone: if the source is captured by low pumping rate, a high pumping rate will dilute the contaminant and reduce the concentration at the well. If it is not captured by low pumping rate, high pumping could increase the capture zone and draw it to the well. • For both source types, the breakthrough at the monitoring well will not be affected by the pumping rate.
J	Recharge	• For both source types, the recharge rate affected the breakthrough times at both the pumping and monitoring wells. • For a non degradable compound (e.g., bentazone), the concentration at the wells was not affected by recharge rate. • For a mobile and degrading pesticide (e.g., MCPP) a lower recharge rate will result in a lower concentration at the wells.
K	Geology : Jutland	• In all the Jutland geologies (except the one with the stream), the concentration from a point source will be typically higher than that from a diffuse source, will have a delayed breakthrough and a faster concentration increase after the breakthrough. • The geology may affect the capture zone and determine if a point source is in it (similar effect to location of point source and depth of well, scenario groups E and F). For the geologies studied, the geology with the stream has the biggest effect on the capture zone. • The stream decreases the concentration reaching the pumping well for the diffuse source and makes it zero for the point source (if the source is located on the opposite side of the stream from the well). • A clay till delays the breakthrough time from both source types. • A clay layer with geological windows results in a faster breakthrough for the diffuse source. The concentration from the point source may be faster or slower, depending on the location of the source and the windows relative to the well. The clay layer with geological windows will increase the difference between breakthrough times for the two sources. • In all the geologies studied, the concentration resulting from a point source has a steeper increase after the breakthrough than the one from a diffuse source. • A stream and a clay layer with discontinuities can affect the concentration distribution in the aquifer and must be considered in the placement of monitoring wells and the interpretation of the data, for both source types. • For all geologies, if a monitoring well is placed in the centre of the plume, the concentration obtained from a point source will be an order of magnitude higher than that from a diffuse source.
K	Geology : Zealand -	• The area of pumping (Jutland vs Zealand) affects the capture zone and determines if a point source is in it. The capture zone is not affected by the

	bentazone	different clay layers overlaying the aquifers in Zealand. • Given the point source is in the capture zone of the well, the bentazone concentration resulting from it will be higher than that resulting from a diffuse source and will have a delayed breakthrough. • The difference between breakthrough times from the two source types in the Jutland confined sand aquifer (Geology 2a), is comparable to that observed in the Zealand confined sand aquifer (Geology 3b) and much larger than that in the Zealand confined chalk aquifers (Geology 3a and 4). • An interbedded clay- sand layer will not affect the breakthrough time significantly, but will generate a very slow concentration increase, especially for the point source. • The concentration at the monitoring wells resulting from the point source are six times larger than that resulting from the diffuse source.
K	Geology : Zealand- MCP	• The MCP resulting from a point source is one order of magnitude higher than that resulting from the diffuse source; a difference one order of magnitude higher than the one observed for bentazone. • From the geologies studied, the sand confined aquifer results in the biggest difference between breakthrough curves from the two source types. For the diffuse source the breakthrough was 20 years ago and the concentration was low (not detectable). For the point source, the breakthrough will be in 20 years and the concentration increase will be very steep. • An interbedded clay- sand layer confining the chalk aquifer affects mostly the breakthrough from the point source and results in a slow concentration increase. • The max concentration resulting from a diffuse source depends significantly on sorption properties and application history. This is not the case for a point source. Application history must be considered for managing contamination from a diffuse source. • For a banned pesticide, analysis of a time series of data and knowledge of the hydraulics, the geology, and the pesticide characteristics (in order to simulate the breakthrough at the well), could be used to determine if the pesticide is a point or a diffuse source.

References

- European Union (2006). Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration
- Aisopou, A., P. L. Bjerg, H.-J. Albrechtsen and P. J. Binning (2012). "Finite element simulations of the effects of pumping on the groundwater age distribution in four geological systems." submitted, in review.
- Beltman, W. H. J., J. Boesten and S. E.A.T.M van der Zee (1995). "Analytical modeling of pesticide transport from the soil surface to a drinking-water well." Journal of Hydrology **169**(1-4): 209-228.
- Beltman, W. H. J., J. J. T. I. Boesten and S. E. A. T. M. van der Zee (2008). "Spatial moment analysis of transport of nonlinearly adsorbing pesticides using analytical approximations." Water Resources Research **44**.
- Beltman, W. H. J., J. J. T. I. Boesten, S. E. A. T. M. van der Zee and J. J. Quist (1996). "Analytical modeling of effects of application frequency on pesticide concentration in wells." Ground Water **34**(3).
- Chambon, J. C., M. M. Broholm, P. J. Binning and P. L. Bjerg (2012). "Modeling multi-component transport and enhanced anaerobic dechlorination processes in a single fracture-clay matrix system." Journal of Contaminant Hydrology **112**: 77-90.
- de Liphay, J. R., S. R. Sorensen and J. Aamand (2007). "Effect of herbicide concentration and organic and inorganic nutrient amendment on the mineralization of mecoprop, 2,4-D and 2,4,5-T in soil and aquifer samples." Environmental Pollution **148**(1): 83-93.
- De Liphay, J. R., N. Tuxen, K. Johnsen, L. H. Hansen, H.-J.-. Albrechtsen, P. L. Bjerg and J. Aamand (2003). "In situ exposure to low herbicide concentrations affects microbial population composition and catabolic gene frequency in an aerobic shallow aquifer." Applied and environmental microbiology: 461-467.
- Hunt, R. J., T. B. Coplen, N. L. Haas, D. A. Saad and M. A. Borchardt (2005). "Investigating surface water-well interaction using stable isotope ratios of water." Journal of Hydrology **302**: 154-172.
- Højberg, A. L., P. Engesgaard and P. L. Bjerg (2005). "Pesticide transport in an aerobic aquifer with variable pH - Modeling of a field scale injection experiment." Journal of Contaminant Hydrology **78**: 231-255.
- Jupiter. (2012). National geological surveys for Denmark and Greenland. from <http://data.geus.dk/JupiterWWW/index.jsp>.
- Jørgensen, P. R. and J. P. Kistrup (2002). Vurdering af koncentration og varighed af BAM-forurening i Grundvand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 36 Delrapport 4, Københavns Universitet, Geologisk Institut.
- Jørgensen, P. R., L. D. McKay and J. P. Kistrup (2004). "Aquifer vulnerability to pesticide migration through till aquitards." Ground Water **42**(5): 1-15.
- Kinzelbach, W., M. Marburger and C. Wen-Hsing (1992). "Determination of groundwater catchment areas in two and three spatial dimensions." Journal of Hydrology **134**: 221-246.
- Kjær, J., A. E. Rosenbom, W. Brusch, R. K. Juhler, L. Gudmundsson, F. Plauborg, R. Grant and P. Olsen (2011). "The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999-June 2010." Geological Survey of Denmark and Greenland.
- Leij, F. J., T. H. Skaggs and M. T. Van Genuchten (1991). "Analytical Solutions for Solute Transport in Three-Dimensional Semi-infinite Porous Media." Water Resources research **27**(10): 2719-2733.
- Madsen, L., B. Lindhardt, P. Rosenberg, L. Clausen and I. Fabricius (2000). "Pesticide sorption by low organic carbon sediments: a screening for seven herbicides." Journal of Environmental Quality **29**(5): 1488-1500.

- Malaguerra, F., H.-J. Albrechtsen and P. J. Binning (2010). Contamination of drinking water supply wells by pesticides from surface water resources. XVIII International Conference on Water Resources, Barcelona.
- Navarrete, C. M., J. G. Olmedo, J. J. D. Valsero, J. D. G. Gomez, J. A. L. Espinar and J. A. D. L. O. Gomez (2008). "Groundwater protection in Mediterranean countries after the European water framework directive." Environ. Geol. **54**: 537-549.
- Paradis, D., R. Martel, G. Karanta, R. Lefebvre, Y. Michaud, R. Therrien and M. Nastev (2007). "Comparative study of methods for WHPA determination." Ground Water **45**(2): 158-167.
- Prommer, H., N. Tuxen and P. L. Bjerg (2006). "Fringe-controlled natural attenuation of phenoxy acids in a landfill plume: Integration of field-scale processes by reactive transport modeling." Environmental Science and Technology **40**(15): 4732-4738.
- Steward, D. R. (1999). "Three-dimensional analysis of the capture of contaminated leachate by fully penetrating, partially penetrating, and horizontal wells." Water Resources Research **35**(2): 361-478.
- Tuxen, N., J. R. De Liphay, H.-J.-. Albrechtsen, J. Aamand and P. L. Bjerg (2002). "Effect of exposure history on microbial herbicide degradation in an aerobic aquifer affected by a point source." Environmental Science and Technology **36**(10): 2205-2212.
- van der Pas, L. J. T., M. Leistra and J. Boesten (1998). "Rate of transformation of atrazine and bentazone in water-saturated sandy subsoils." Pesticide Science **53**(3): 223-232.
- Vereecken, H. (2005). "Mobility and leaching of glyphosate: a review." Pest Management Science **61**.
- Weissmann, G. S., Y. Zhang, E. M. LaBolle and G. E. Fogg (2002). "Dispersion of groundwater age in an alluvial aquifer system." Water resources research **38**(10).

Appendix 4

Kendte punktkilder med pesticidforurening
i Danmark

Sandra Roost, Julie Lund Laurberg Kofoed
og Nina Tuxen

Orbicon A/S
2012

Indhold

1. Indledning og formål.....	266
2. Datagrundlag	267
3. Opstilling af databasen	269
3.1 Registrering og rapport	270
3.2 Kilder	270
3.3 Undersøgelsespunkter og prøver	270
4. Opsamling og bearbejdning af data	272
4.1 Brancher, kilder og kildetyper	272
4.2 Fordeling af antal fund i analyser	274
4.3 Fordeling af antal fund af enkeltstoffer	276
4.4 Fordeling af typer pesticider på kilder	278
4.5 Forureningsniveauer	279
4.6 Input til appendix 3, scenariemodellering.....	282
5. Opsamling og konklusion	285
Referencer	287

Bilag 1: Oversigt over de 46 lokaliteter

Bilag 2: Oversigt over enkeltstoffer

Bilag 3: Forureningsniveauer for de 11 fokusstoffer og BAM

Bilag 4: Input til appendix 3 (elektronisk udgave)

Bilag 5: Lossepladser som pesticidpunktkilder

Bilag 6: Øvrige enkeltstoffer

1. Indledning og formål

Der eksisterer potentielt en lang række pesticidpunktkilder i Danmark. Ingen kender det nøjagtige antal, men hvis man alene påtænker antallet af vaskepladser på gårde rundt om i Danmark, bliver det potentielle antal stort. Hertil kommer maskinstationer, lossepladser, kemikalievirksomheder, gartnerier, planteskoler og andre mulige punktkilder. Det er formentlig kun på en brøkdel af de mange potentielle kilder, at en eventuel forurening har et omfang, så den udgør en regional trussel for grundvandet /1/.

De tidligere amter og de nuværende regioner har foretaget en del undersøgelser af pesticidpunktkilder over de sidste 10-15. Hertil kommer en række undersøgelser, hvor der er set efter pesticider, men hvor hovedformålet med undersøgelsen har været et andet. Endelig eksisterer der få ”forskningsprojekter”, hvor visse elementer har været undersøgt i stor detaljeringsgrad.

For at få et overblik over de undersøgelser, der er foretaget på pesticidforurenede lokaliteter af amter og regioner gennem årene, er der lavet en indsamling af alle relevante undersøgelsesrapporter ved henvendelse til regionerne. Der blev indsamlet undersøgelsesrapporter fra Bornholms Kommune, Region Hovedstaden, Region Sjælland, Region Syddanmark og Region Midtjylland dækkende over i alt 46 lokaliteter. Data fra de 46 lokaliteter blev registreret i en til formålet opstillet access-database (Punkt-dat), som er vedlagt dette projekt. Formålet med databasen var at samle oplysningerne, vedrørende de undersøgelser, der er udført på lokaliteter, hvor det primære fokus har været pesticidforurening.

Databasen giver dermed mulighed for efterfølgende at lave udtræk for typiske fund med hensyn til koncentration, medier og stofsammensætning, samt andre relevante oplysninger.

2. Datagrundlag

I alt er der indsamlet materiale på 46 forureningsundersøgelser af lokaliteter med pesticidpunktkilder. Fælles for alle lokaliteterne er, at det primære fokus ved undersøgelsen har været pesticidforurening. I bilag 1 er vedlagt en liste med de lokaliteter, der er medtaget i denne erfaringsopsamling.

Lossepladser kan også betegnes som en større punktkilde med pesticider. De er dog ikke en del af datagrundlaget i denne database. Det er vurderet, at de i sammensætning og forureningsniveau adskiller sig væsentligt fra andre pesticidpunktkilder og dermed ikke egner sig til denne erfaringsopsamling. En overordnet opsamling på danske lossepladser relateret til pesticider, vil blive beskrevet i bilag 5 til dette appendix.

En af udfordringerne ved en sådan erfaringsopsamlinger, at der ofte kan være tale om punktkilder, hvor der kan have været håndteret andre stoffer end kun pesticider. Typisk er der også foregået rengøring af landbrugets maskiner på vaskepladserne, hvor der kan være sket spild af olieprodukter og/eller bortledning af forurenede olieforurenede spildvand.

Der kan også være andre punktkilder i nærheden af pesticidpunktkilderne, hvor der kan have været håndteret andre miljøfremmede stoffer end pesticider. En forureningsspredning herfra kan dermed få indflydelse på sammensætningen af forureningskomponenterne og de fysisk/kemiske forhold omkring selve pesticidpunktkilden.

Undersøgelsesomfanget og dermed kvaliteten af undersøgelserne er svingede fra små undersøgelser med få borer og lave forureningsniveauer til store videregående undersøgelser med kraftig pesticidforurening af grundvandet.

Undersøgelsesåret svinger endvidere fra 1995 til 2011, hvilket også giver en stor spredning i undersøgernes kvalitet. Dog er lokaliteterne med de ældste undersøgelser typisk undersøgt igen på et senere tidspunkt, således at de tidligste 'enkeltstående' undersøgelser er fra 1999.

Pesticidpunktkilder kan være vanskelige at undersøge med henblik på om der er forårsaget en forurening, som kan udgøre en grundvandsrisiko. Ofte er det vanskeligt at få tilstrækkelig viden om, hvilke pesticider, der har været anvendt på lokaliteten og i hvilken periode. Det samme gælder for de områder, der kan udpeges som mulige punktkilder såsom fyld- og vaskepladser, oplag mv.

Der er meget ofte få oplysninger om driftsperioder for vaskepladser mv. samt selve håndteringen af pesticiderne på lokaliteterne (uheld, spild, opbevaring, nedgravning af emballage mv.) samt udpeging af de aktuelle områder på lokaliteterne.

Derfor er der ofte forbundet usikkerheder med disse pesticidundersøgelser. Nogle af udfordringerne består blandt andet i:

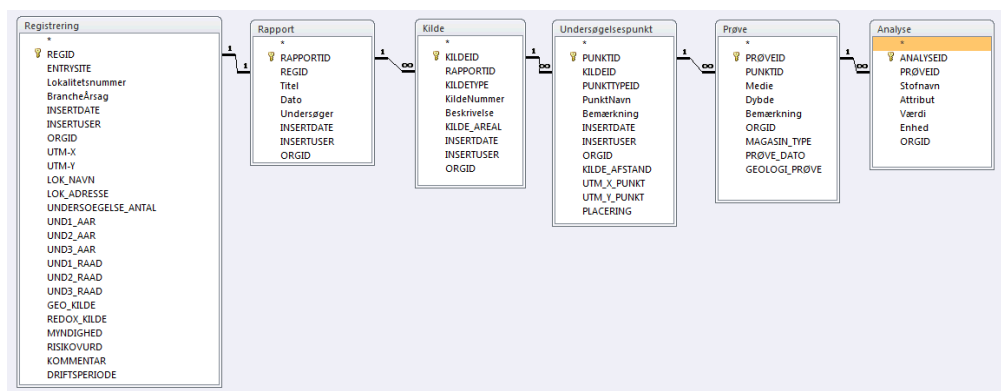
- Lokalisering og afgrænsning af områder med mulige punktkilder. Det er ofte vanskeligt at få viden om historisk placering og indretning af fx vaskeplads og håndtering af pesticider i det hele taget, ligesom spild af pesticider enten er glemt eller ikke videreformidles i forbindelse med besigtigelse.

- De fleste grundvandsrelevante pesticider er meget lidt flygtige og bindes ikke nævneværdigt til jord. Det betyder, at lokalisering af en punktkilde alene kan ske på baggrund af vandprøver, med mindre der er tale om meget kraftig forurening eller specielle stoffer.
- De geologiske og hydrogeologiske forhold er ofte meget komplekse på pesticidpunktkilder og er præget af høj grad af jordflytning (fyld m.m.), specielle afstrømningsforhold omkring store tagflader, lokal stor nedsivning omkring vaskepladser m.m.
- Fysiske forhold på lokaliteterne, som kan påvirke nedsivningen og afstrømningen (f.eks. tagflade, belægninger, bygninger).
- Valg af korrekte analysepakker for de mulige pesticider, der kan have været anvendt.
- Prøvetagning horisontalt, når der ofte er tale om flere mindre arealer, hvor håndteringen kan have foregået, hvor der har været afløb fra vaskepladsen mv., hvilket kan gøre det vanskeligt at placere undersøgelsespunkterne optimalt.

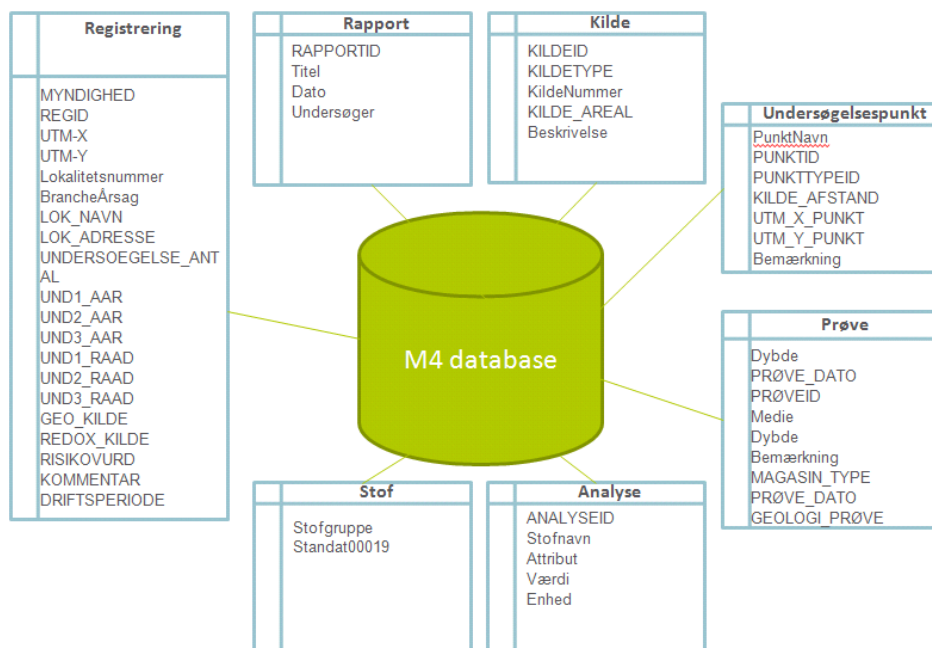
Disse udfordringer vil være aktuelle i større eller mindre omfang, når der er tale om undersøgelse af pesticidpunktkilder. Derfor er der i forbindelse med opsamling af data i forbindelse med denne erfaringsopsamling lavet nogle ensretninger og antagelser, der gør, at der kan peges på tendenser ved udtræk og sammenligning af data. Dette vil blive beskrevet undervejs i dette notat.

3. Opstilling af databasen

Databasen, "Punkt-dat", er vedlagt som elektronisk appendiks til dette notat. Ved opstilling af databasen var fokus at få inkorporeret så mange som mulige af de relevante oplysninger fra forureningsundersøgelserne. De samlede oplysninger, der er indtastet i databasen og relationerne mellem de primære tabeller er vist i Figur 3.1 og Figur 3.2.



Figur 3.1 Relationer mellem tabellerne i databasen, Punkt-dat



Figur 3.2 Input af data til databasen, Punkt-dat

I de følgende afsnit er de forudsætninger, der ligger bag indtastning i databasen, beskrevet.

3.1 Registrering og rapport

I registreringstabellen er samlet de data som vedrører lokaliteten som helhed. Det være sig fx stedfæstelse af lokaliteten med bl.a. lokalitetsID, adresse og hvis muligt koordinater. I enkelte tilfælde var det ikke muligt at stedfæste lokaliteten (pga. anonymiseret rapport). Endvidere fremgår aktiviteten, som formodes at ligge til grund for pesticidforureningen samt driftsperiode for denne.

Herudover er der, såfremt det fremgår af rapporten, medtaget oplysninger om den generelle geologi, redoxforhold samt risikovurdering for lokaliteten. Alle disse oplysninger er medtaget i ren prosaform.

Endelig er der medtaget oplysninger om antallet af undersøgelser, hvem der har udført undersøgelserne samt årstal for disse. Referencen til rapporten optræder i rapporttabellen.

3.2 Kilder

I kildetabellen er oplysninger om den konkrete kilde til forureningen medtaget. Kilden er identificeret vha. en kildetype (fx vaskeplads), samt et beskrivende prosafelt, som giver lidt flere oplysninger om kilden. Såfremt der er identificeret mere end én kilde i rapporten er disse medtaget. På én lokalitet kan der således godt være flere kilder, fx vaskeplads og mergelgrav med nedgravning af pesticidaffald.

På baggrund af oplysningerne i rapporten er der identificeret et areal for kilden, som er inddateret i databasen. Arealet er defineret som 'nedsivningsarealet' og er bestemt ved hjælp af målefunktionen i arealinfo eller, såfremt lokaliteten ikke kunne stedfæstes, ud fra situationsplanen.

I nogle tilfælde er flere identificerede kilder dog slået sammen til én. Dette er sket, hvis det er vurderet, at de er beliggende så tæt på hinanden, at det ikke vil være muligt at skelne mellem om den påtrufne forurening stammer fra den ene eller den anden kilde.

I andre tilfælde er der ved den indledende undersøgelse identificeret flere kilder, som er undersøgt ved hver deres borer. Ved en efterfølgende videregående undersøgelse er det så primært forureningen fra én kilde der er undersøgt, og de borer, som er placeret i forbindelse med den videregående undersøgelse, er derfor inddateret under denne kilde.

3.3 Undersøgelsespunkter og prøver

For hver kilde er de relevante undersøgelsespunkter inddateret. Hvert undersøgelses-punkt har fået et navn, og så vidt muligt er dette navn identisk med DGU-nr. for boringen, hvis dette er kendt. Hvis der ikke er tildelt et DGU-nr. er anvendt navngivningen fra rapporten. Endvidere er angivet koordinater for punktet såfremt disse er kendt.

Ud fra situationsplanen er der bestemt en afstand til kilden. Denne afstand er defineret som afstanden til kildens centrum. Endvidere er boringens placering i forhold til kilden defineret som enten 'kilde', 'fane' eller 'opstrøms (baggrund)'. Definitionen af punktets placering er foretaget skønsmæssigt i forbindelse med inddateringen.

For hver undersøgelsespunkt er de udtagne prøver inddateret, og der er angivet prøvens medie (fx vand) samt prøvedybde og prøvetagningsdato. Prøvedybden for de udtagne vandprøver er altid angivet som midten af filteret.

Såfremt oplysningerne fremgår af rapporten, er geologien for der hvor prøven er udtaget angivet i et prosafelt for den enkelte prøve. Endelig er der for vandprøver angivet om prøven er udtaget fra primært eller sekundært magasin (prosafelt) såfremt oplysningerne fremgår af rapporten.

Endelig er de undersøgte stoffer for hver prøve inddateret med oplysninger om stof, koncentration, enhed og evt. attribut (fx <). De analyserede stoffer er medtaget uanset om de er påvist eller ej. I enkelte af undersøgelserne er der udtaget vandprøver som blandeprøver af flere borer. I nogle af disse tilfælde er de enkeltstående vandprøver analyseret efterfølgende, hvis der var fund i blandprøven. I disse tilfælde er kun de enkeltstående vandprøver medtaget i databasen. I andre tilfælde er der kun analyseret blandprøver, og i disse tilfælde er blandeprøverne medtaget i databasen.

4. Opsamling og bearbejdning af data

Gennemgangen af de 46 undersøgte pesticidlokaliteter har givet et godt datagrundlag til det videre arbejde med at udpege tendenser ved undersøgelser af pesticidpunktkilder. Det samlede datagrundlag udgøres af:

- 46 lokaliteter
- 8 forskellige brancher:
 - Gartnerier og planteskoler
 - Kemikaliefabrik
 - Kemikalieoplag
 - Landbrug
 - Maskinstation
 - Mergelgrav
 - Modtagestation
 - Skovbrug
- 82 kilder
- 5 forskellige kildetyper:
 - Vaskeplads
 - Indendørs oplag af olie, kemikalier og andet affald
 - Udendørs oplag af olie, kemikalier og andet affald
 - Utætte kloakker og gulv afløb
 - Diffus forurening af overfladejord
- 305 undersøgelsespunkter (boringer o. lign.)
- 511 analyser (102 jordprøver og 409 vandanalyser)
- 80 forskellige pesticider er der analyseret for
- 9.616 analyseresultater (8.809 vandanalyseresultater og 807 jordanalyseresultater)

Disse data vil blive yderligere beskrevet og indgå i nedenstående databehandling.

4.1 Brancher, kilder og kildetyper

De 46 undersøgte lokaliteter er udvalgt på grund af mulige pesticidpunktkilder, som følge af 8 forskellige brancher. Lokaliteter fordelt på brancherne er vist i Tabel 4.1.

Som det fremgår af Tabel 4.1 har der været maskinstation på lidt under halvdelen af de undersøgte lokaliteter. De to andre større grupperinger udgøres af landbrug og gartnerier og planteskoler, som har været den undersøgte branche på hhv. 10 og 11 lokaliteter.

Tabel 4.1 Lokaltiteter fordelt på de 8 brancher

Branche	Antal lokaliteter
Gartnerier og planteskoler	11
Kemikaliefabrik	1
Kemikalieoplag	1
Landbrug	10
Maskinstation	20
Mergelgrav	1
Modtagestation	1
Skovbrug	1

Der er ved gennemgangen af rapporteringerne på de 46 lokaliteter anvendt 5 forskellige kildetyper. I Tabel 4.2 er vist eksempler på, hvad disse kildetyper indeholder.

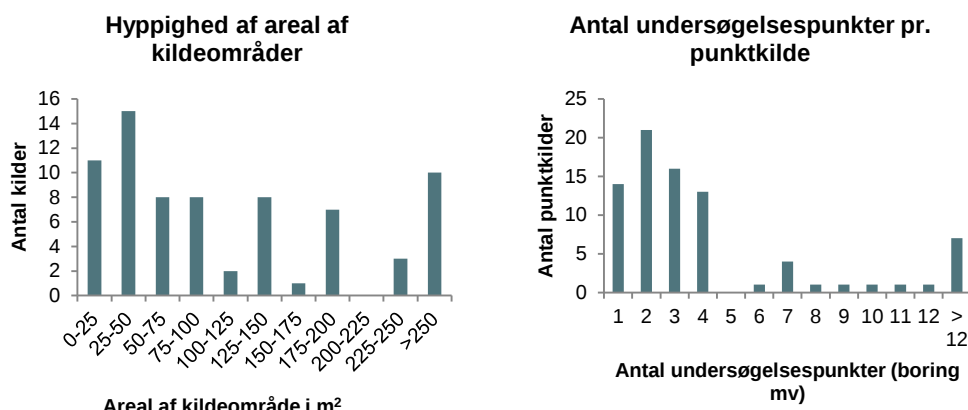
Tabel 4.2 Eksempler på kildetyper

Kildetype	Eksempel på kilder
Vaskeplads	Vaske-/skylle-/påfyldningsplads, ajlebeholder, brønd til påfyldning
Indendørs oplag af olie, kemikalier og andet affald	Oplag på befæstet og ubefæstet underlag (jord-gulv), reparation af sprøjter mm,
Udendørs oplag af olie, kemikalier og andet affald	Nedgravet emballage, oplag, opfyldt mergel-grav, afbrændingsplads
Utætte kloakker og gulv afløb	Ikke identificerede kilder, men spredningsvejen vurderes at være utætte kloaker
Diffus forurening af overfladejord	Indkørsel, gårdplads

I den efterfølgende databehandling, er der medtaget de 5 kildetyper og ikke de mere specifikke kilder. Årsagen er at gøre sammenligningsgrundlaget af data så ensartet som muligt. På over halvdelen af lokaliteterne har der kun været en punktkilde, som en del af undersøgelsesgrundlaget, svarende til 26 af lokaliteterne. På 9 af de 46 lokaliteter har der været to undersøgte punktkilder, mens der på de sidste 10 lokaliteter har været mellem 3 og 5 undersøgte punktkilder.

I databasen er der indtastet oplysninger om arealet af den undersøgte punktkilde. Som nævnt i afsnit 3.2 er arealet defineret som det formodede nedsivningsareal ved punktkilden. Figur 4.1 til venstre viser hyppigheden af størrelsen af kildeområderne. Figuren viser en meget spredt tendens, hvor halvdelen har et areal på op til 100 m². Herefter fordeler den resterende del sig i intervallet fra 100-250 m² på 21 kildeområder og 10 kildeområder, som er større end 250 m².

Figur 4.1 til højre viser antallet af undersøgelsespunkter pr. kilde. Her ses, at ved næsten 80 % af kilderne, er der udført mellem 1 og 4 undersøgelsespunkt(er). De resterende 20 % fordeler sig fra 6 undersøgelsespunkter og op til mere end 12 undersøgelsespunkter ved 7 punktkilder. Figuren afspejler sandsynligvis undersøgelsesniveauet for indledende undersøgelser (op til 4 undersøgelsespunkter) og undersøgelsesniveauet for de mere videregående undersøgelser (mere end 6-7 undersøgelsespunkter).

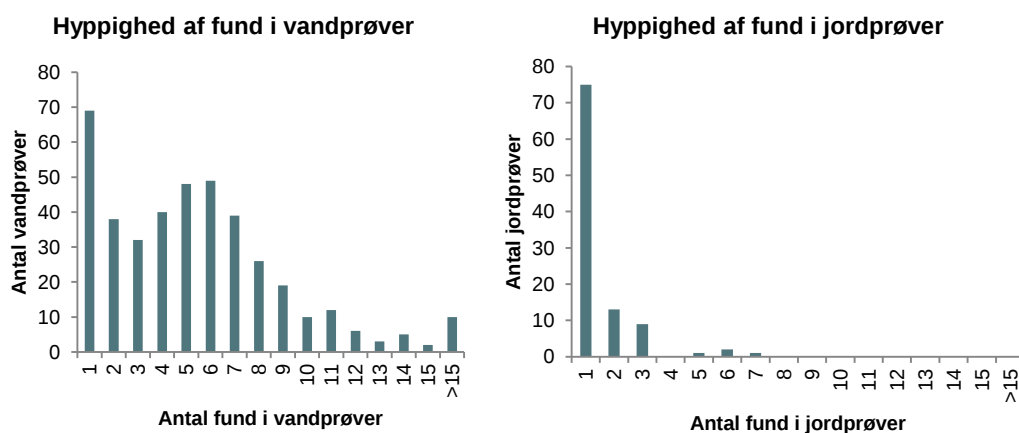


Figur 4.1 Hyppighed af arealer af kildeområderne og antal undersøgelsespunkter, der er udført pr. kilde

4.2 Fordeling af antal fund i analyser

Data vedrørende fund omhandler analyserede vandprøver, hvor der er konstateret indhold over *detektionsgrænsen*. Derudover er der lavet en opgørelse af fund i vand-prøver over *grundvandskvalitetskriteriet* og *drikkevandskvalitetskravet* på 0,1 µg/l for individuelle pesticider /2,3/. Disse data indgår i nedenstående databehandling.

Hyppigheden for fund (antallet af fundne stoffer pr. prøve) er forskellig i forhold til om der ses på fund i vandanalyser eller fund i jordanalyser. Figur 4.2 viser, at i 16 % af de 409 analyserede vandprøver, konstateres der ét fund af et enkeltstof over detektionsgrænsen. Derudover ligger de oftest observerede fund mellem 5 og 6 fund af enkeltstoffer i en enkelt vandanalyse.



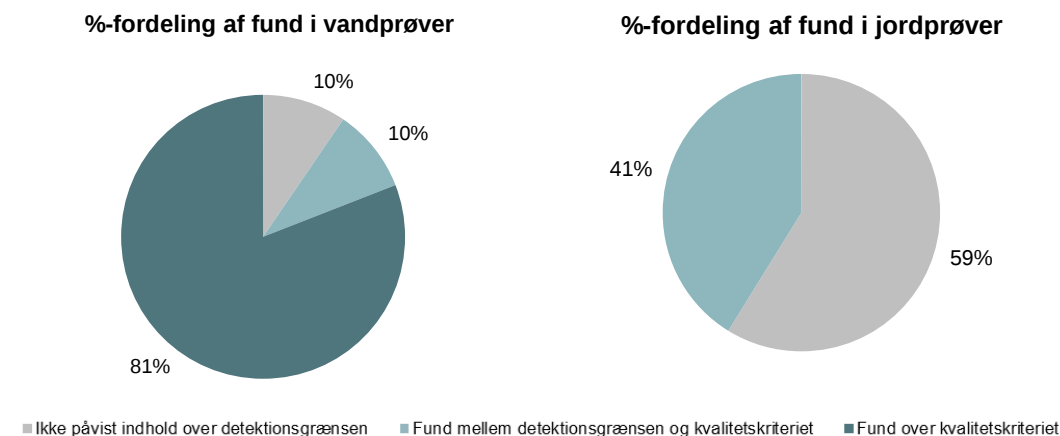
Figur 4.2 Hyppigheden af antal fund i vand- og jordanalyser. Fund er defineret som > detektionsgrænsen

For jordprøverne er hyppigheden størst ved ét fund pr. jordprøve. Det vil sige, at næsten 2 ud af 3 jordprøver, hvor der konstateres fund over detektionsgrænsen, er der tale om fund af ét enkeltstof (se Figur 4.2). Den videre databehandling af hyppigheden af fund i vandprøver er yderligere beskrevet i appendix 2.

For de 511 analyserede prøver, er der i Figur 4.3 vist fordelingen af indhold under og over detektionsgrænsen og for vandanalyserne den del, der ligger over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l for enkeltstoffer /2/.

Som det fremgår af Figur 4.3 konstateres der i 90 % af de analyserede vandprøver indhold over grundvandskvalitetskriteriet for et eller flere stoffer i den enkelte vandprøve svarende til 370 af 409 analyserede vandprøver. Det er kun 10 % af de analyserede vandprøver udtaget ved punktkilder,

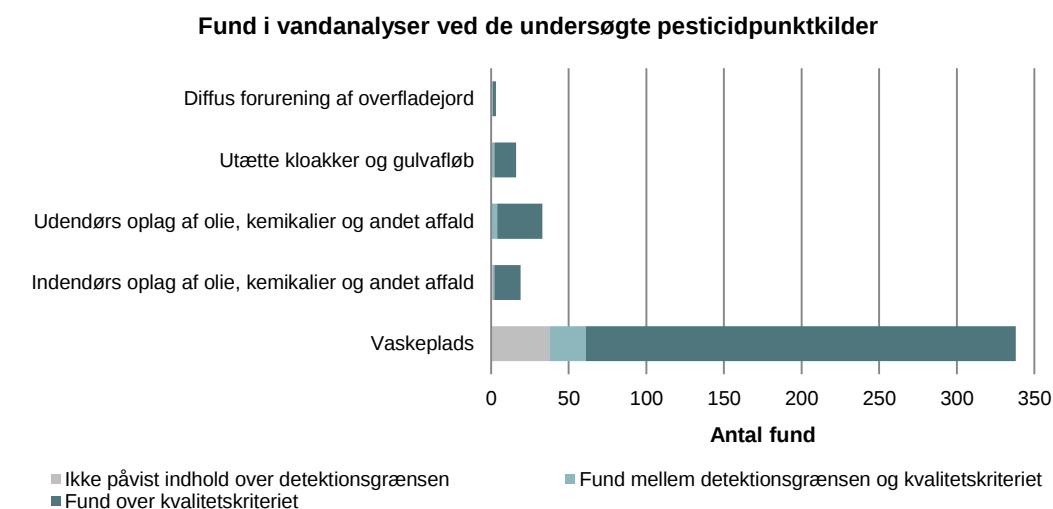
som ikke viser indhold over detektionsgrænsen. Det drejer sig om 39 af de i alt 409 analyserede vandprøver. Af disse 39 vandprøver, er 14 af dem udtaget i selve kildeområdet, mens de resterende er udtaget enten i fanen eller opstrøms kildeområdet.



Figur 4.3 Fund i 409 vandanalyser og 102 jordanalyser i forhold til detektionsgrænsen samt kvalitetskriteriet for vandprøverne

Figur 4.4 viser andelen af fund af pesticider ved de enkelte kilder. Som det fremgår af Figur 4.4 er størstedelen af vandprøverne udtaget ved vaskepladser. Det drejer sig om i alt 338 af de 409 udtagne vandprøver til kemisk analyse (74 %). Det er stort set også kun ved vaskepladserne, at der udtages vandprøver til kemisk analyse, som ikke viser indhold over detektionsgrænsen. Der er kun udtaget en enkelt vandprøve ved et indendørs oplag, som ikke viste indhold over detektionsgrænsen.

I datasættet er koncentrationer under detektionsgrænsen markeret med en attribut (<) eller i.p. (ikke påvist). På den måde, er der taget højde for at detektionsgrænsen kan have varieret i de enkelte undersøgelsesperioder samt at detektionsgrænsen kan være forskellig for de enkelte pesticider.



Figur 4.4 Fund af pesticider i vandprøver ved de undersøgte punktkildetyper

For jordprøverne konstateres der indhold over detektionsgrænsen i ca. 40 % af de analyserede jordprøver. Det drejer sig om 42 jordprøver, hvor der er konstateret indhold over detektionsgrænsen. 29 af disse prøver er udtaget på samme lokalitet ved et udendørs oplag tilhørende en kemikaliefabrik. De resterende er stort set alle udtaget i kildeområdet i umiddelbart nærhed af en vaskeplads.

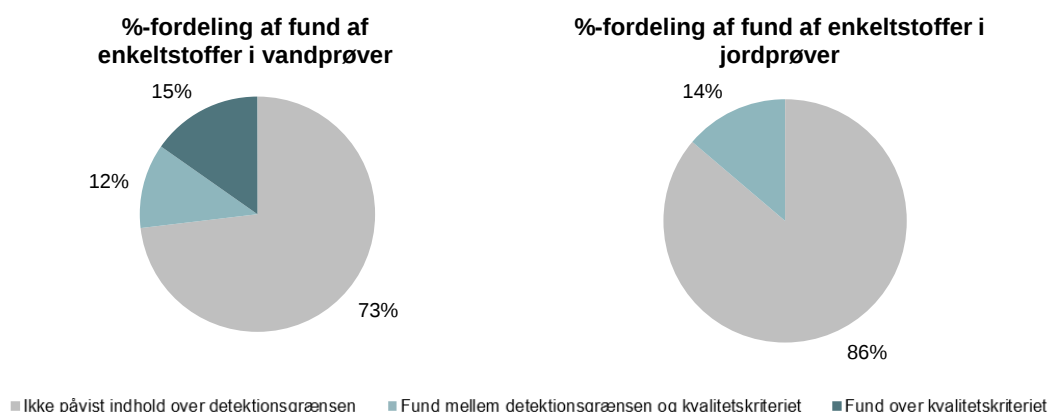
Konklusionen på analysen af fund viser, at vandprøver er mest egnede til at påvise indhold af pesticider i nærheden af pesticidpunktkilder. Sandsynligheden for, at der konstateres indhold i vandprøverne er stor og samtidig er der en stor sandsynlighed for at måle indhold over grundvandskvalitetskriteriet ved de lokaliserede pesticid-punktkilder. Forureningsniveauet er videre behandlet i afsnit 4.5.

4.3 Fordeling af antal fund af enkeltstoffer

Der ligger 9.616 analyseresultater i databasen, hvor Figur 4.5 viser fordelingen mellem målte indhold under detektionsgrænsen, indhold over detektionsgrænsen (fund), heraf indhold over grundvandskvalitetskriteriet for vandanalyserne.

Som det fremgår af Figur 4.5 konstateres der indhold af enkeltstoffer over detektionsgrænsen i 27 % af analyserne for enkeltstoffer, hvor lidt over halvdelen ligger over grundvandskvalitetskriteriet. For jord, er det kun 14 % af de analyserede enkeltstoffer, der ligger over detektionsgrænsen. Andelen af enkeltstoffer over kvalitetskriterierne for henholdsvis grundvand og jord er naturligvis afhængig af, hvilke enkeltstoffer og hvor mange der er indgået i de enkelte analyser.

Der er i alt indtastet 80 forskellige pesticider, som har indgået i en eller flere af de udtagne vand- og jordprøver til analyse. Det drejer sig om 70 forskellige pesticider i vandanalyserne og 47 pesticider jordanalyserne. Ikke alle pesticider, der er analyseret for, er fundet. Der er fundet 63 af de 70 analyserede pesticider i vandprøverne over detektionsgrænsen. For jordprøverne er der fundet 27 af 47 analyserede pesticider over detektionsgrænsen.



Figur 4.5 Fordeling af alle analyseresultater i forhold til fund i forhold til detektionsgrænse og kvalitetskriteriet for vandprøverne

I appendix 1 blev der udvalgt 11 pesticider, som skulle indgå i den videre databehandling.

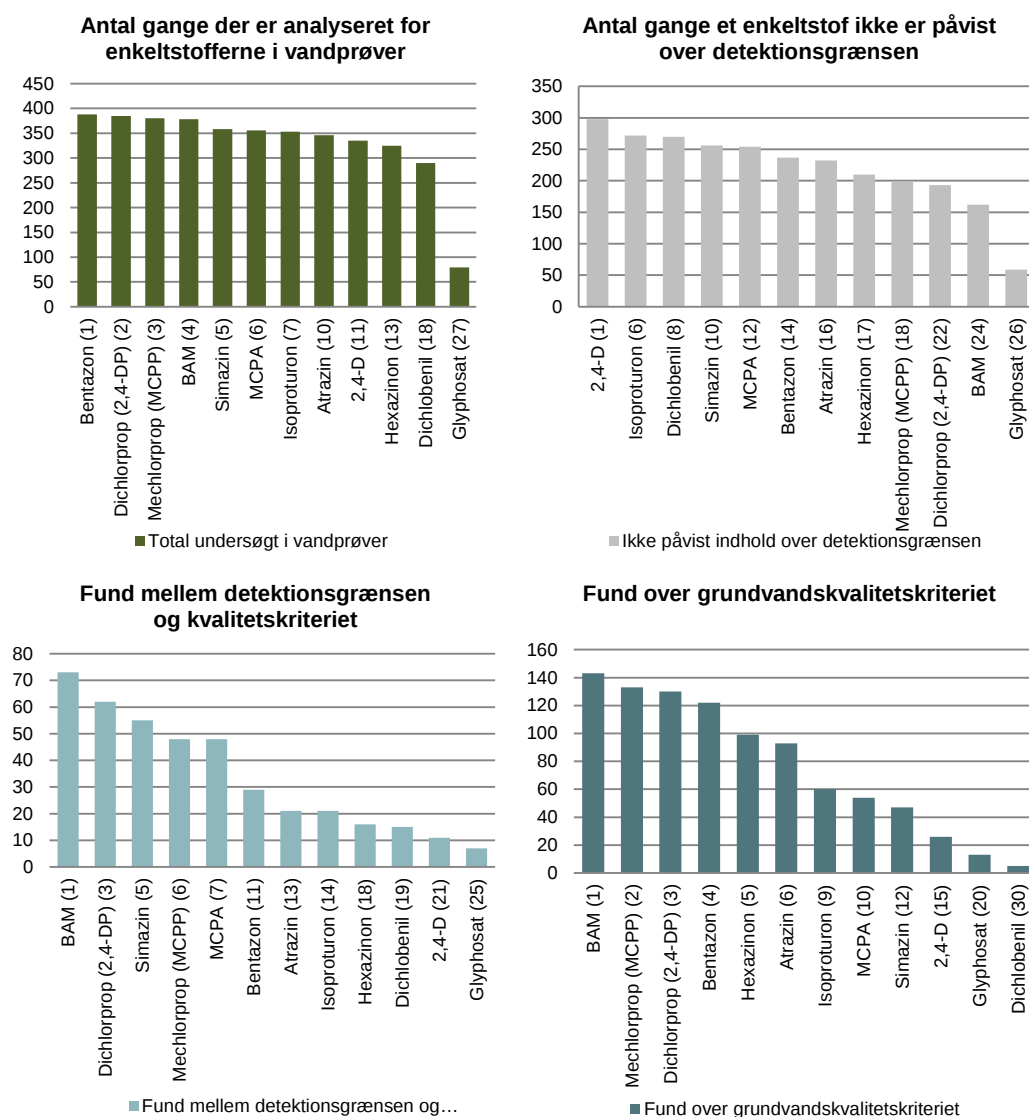
- 2,4-D
- Atrazin
- Bentazon
- Dichlobenil
- Dichlorprop
- Glyphosat
- Hexazinon
- Isoproturon
- MCPA
- MCPP
- Simazin

Bortset fra glyphosat, ligger de øvrige 10 pesticider i blandt de 15 mest undersøgte pesticider. De fem andre pesticider i top 15 er desethylatrazin og desisopropylatrazin, som er metabolitter til triazinerne, 2,4-dichlorphenol som er nedbrydningsprodukt til phenoxysyrerne samt ukrudtsmidlerne terbutylazin og metamitron. Glyphosat ligger som nr. 27 blandt de mest analyserede enkeltstoffer i

vandprøver. Dette betyder at der kan etableres gode og repræsentative datasæt for de valgte parametre iht. de valgte kildetyper.

I bilag 2 er vedlagt en totalliste, som viser samtlige 70 pesticider, der er indgået i den samlede databehandling i forhold til, hvordan de er placeret på listen over undersøgte enkeltstoffer, ikke påviste enkeltstoffer, enkeltstoffer mellem detektionsgrænsen og grundvandskvalitetskriteriet og endelig enkeltstoffer over grundvandskvalitetskriteriet.

I den efterfølgende databehandling, vil der udelukkende blive fokuseret på de 11 udvalgte pesticider fra appendix 1 samt BAM, for at vise andelen i forbindelse med fund mv. Undervejs, vil der i parentes blive angivet, hvilket nr. de enkelte pesticider ligger på totallisten for alle pesticider (se bilag 2). Der er kun medtaget data vedrørende fund i vandprøver, da det er risikoen overfor grundvandsressourcen, der ses som den største trussel, når der er tale om pesticidforureninger. Det er endvidere den viden, der skal indgå i den samlede vurdering af sammenhængen mellem pesticidfund fra hhv. flade- og punktkilder i den samlede afrapportering af projektet.



Figur 4.6 Antal analyser, der er foretaget på de 11 udvalgte enkeltstoffer i vandprøver samt fordelingen mellem indhold under og over detektionsgrænsen samt over kvalitetskriteriet. I parentes er angivet placeringen i forhold til de øvrige 80 pesticider.

Fordelingen ses på Figur 4.6. Derudover er det i afsnit 4.1 vist, at vandprøvetagning er den mest egnede undersøgelsesmetode til påvisning af forurening med pesticider. Størstedelen af de 11 fokusstoffer samt BAM indgår i mere end 300 vandanalyser i forbindelse med de 46 undersøgelser, der er gennemgået i dette projekt. Det stof, som oftest konstateres med indhold over grundvandskvalitetskriteriet er BAM. Der konstateres overskridelser af kvalitetskriteriet med BAM i 143 af de i alt 1.384 fund over kvalitetskriteriet, hvilket svarer til ca. 10 %. I modsætning til BAM ligger moderstoffet, dichlobenil, længere nede på listen over antal fund, og der er i de 46 undersøgelser kun konstateret 5 fund af dichlobenil over grundvandskvalitetskriteriet.

For MCPP gælder det også, at ca. hver tiende overskridelse af kvalitetskriteriet i de analyserede vandprøver er med MCPP. For dichlorprop og bentazon er andelen af fundene over kvalitetskriteriet en smule lavere og ligger på 9 % af de samlede fund over kvalitetskriteriet for enkeltstoffer.

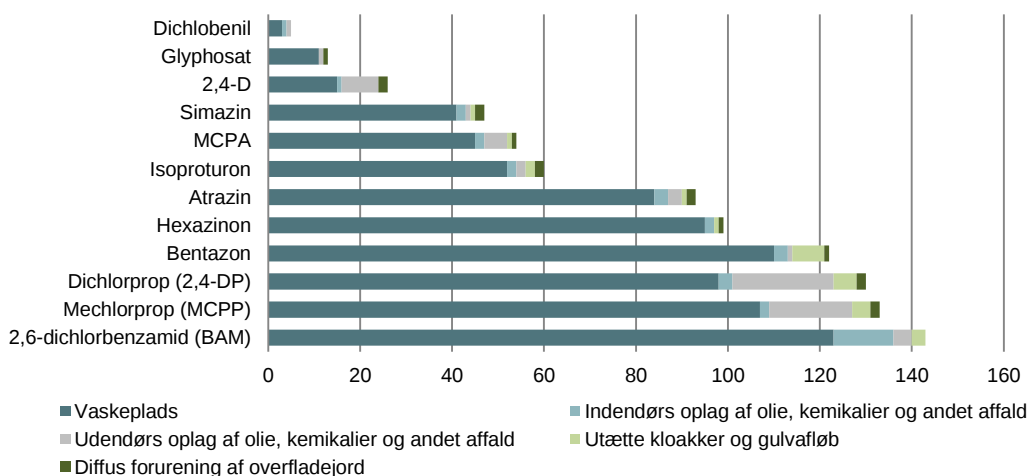
2,4-D ligger i blandt de 11 mest undersøgte pesticider, men udgør samtidig en stor del af enkeltstoffer, hvor der ikke påvises indhold over detektionsgrænsen i vandprøverne. Det viser sig, at de 335 gange, hvor en vandprøve er analyseret for 2,4-D påvises der ikke indhold over detektionsgrænsen i 298 af analyserne svarende til 89 %. For stofferne isoproturon, simazin, MCPA og glyphosat er det i mellem 70-80 % af de analyserede vandprøver, hvor der ikke konstateres indhold over detektionsgrænsen for de pågældende enkeltstoffer. De øvrige af de 11 pesticider ligger på mellem 50 og 60 %, hvor der ikke påvises indhold over detektionsgrænsen.

Ovenstående viser, at de 11 fokusstoffer fra appendix 1 er vurderet til at være nogle af de mest interessante stoffer i forbindelse med undersøgelser af pesticidpunktkilder. Databehandlingen viser også, at de fleste af disse stoffer også er de pesticider, der oftest konstateres indhold af over grundvandskvalitetskriteriet og dermed også mest interessante i forhold til en evt. vurdering af risikoen over for grundvandsressourcen. En del af de øvrige top 10 enkeltstoffer er hovedsageligt metabolitter eller urenheder fra de 11 fokusstoffer. Det drejer sig bl.a. om 2,4-dichlorphenol, hydroxyatrazin og 4-CPP.

4.4 Fordeling af typer pesticider på kilder

I afsnit 4.1 blev der foretaget en opgørelse over antallet af fund ved de undersøgte pesticidpunktkilder, og i afsnit 4.3 blev der lavet en estimering af fund af de 11 fokusstoffer fra appendix 1. I dette afsnit kombineres disse oplysninger for at vurdere om der er forskel på, hvilke pesticider, der konstateres ved de undersøgte pesticidpunktkilder.

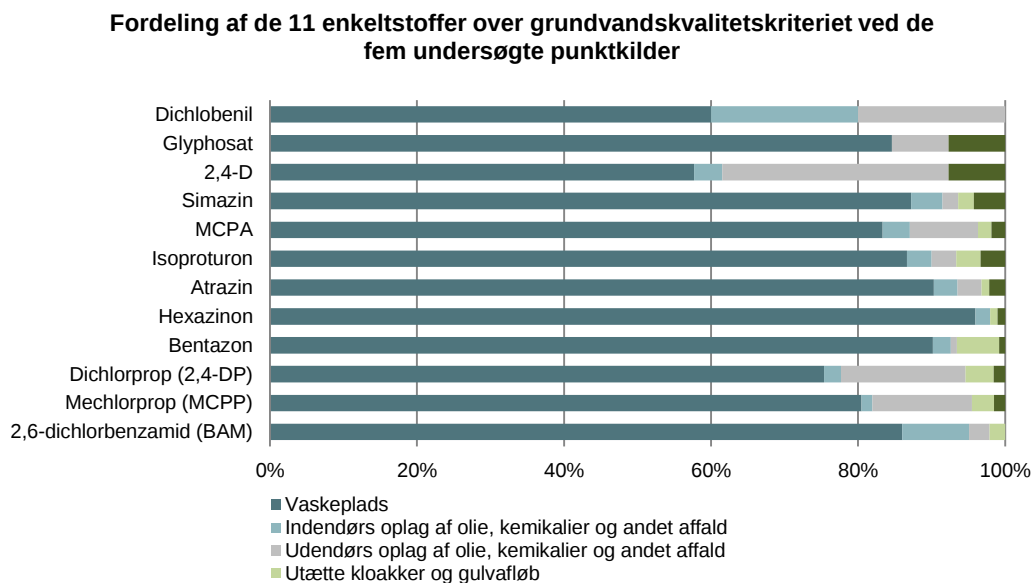
Fordeling af de 11 enkeltstoffer over grundvandskvalitetskriteriet ved de fem undersøgte punktkilder



Figur 4.7 Fordeling af fund over grundvandskvalitetskriteriet for de 11 enkeltstoffer konstateret ved de undersøgte pesticidpunktkilder

Som det fremgår af Figur 4.7, er der ikke stor forskel på, hvilke stoffer der konstateres ved de enkelte punktkilder. Der er muligvis en tendens til, at BAM konstateres oftest i forbindelse med indendørs oplag. Ved utætte kloakker konstateres der oftest bentazon, dichlorprop, MCPP og BAM. Ellers viser figuren, at de 11 udvalgte stoffer oftest konstateres ved vaskepladser, hvilket også er den mest undersøgte punktkilde.

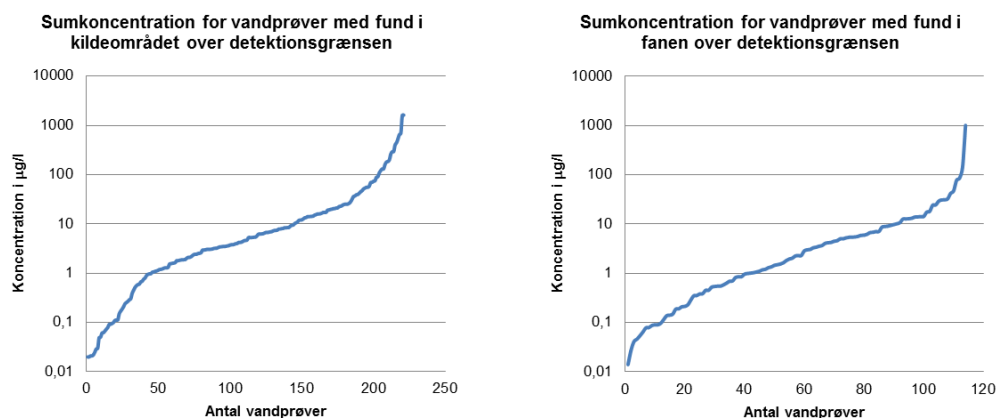
I Figur 4.8 er vist dataene i en %-fordeling, hvor fund af pesticider er fordelt procentmæssigt på de fem kildetyper.



Figur 4.8 Fordeling af fund over grundvandskvalitetskriteriet for de 11 enkeltstoffer konstateret ved de undersøgte pesticidpunktkilder - %-fordeling

4.5 Forureningsniveauer

I forbindelse med undersøgelserne på lokaliteter med pesticidpunktkilder, konstateres der varierende koncentrationsniveauer af de enkelte stoffer. Figur 4.9 viser fordelingen af koncentrationen af summen af pesticider med fund over detektionsgrænsen i kildeområdet omkring den undersøgte punktkilde og i den tilhørende forureningsfane.

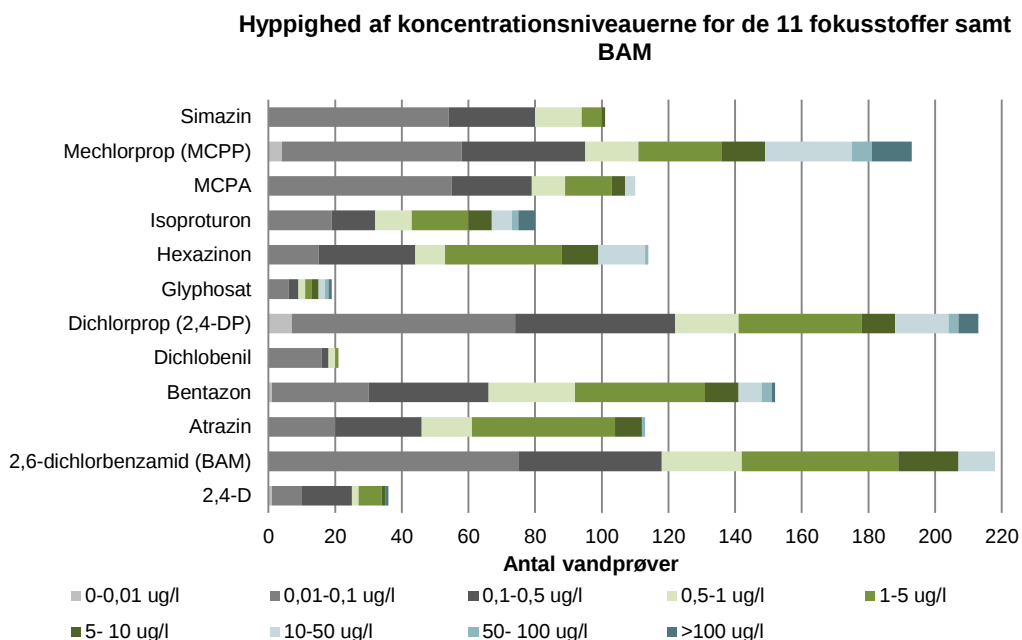


Figur 4.9 Fordeling af summen af koncentrationer på vandprøver med fund over detektionsgrænsen hhv. i kildeområdet (til venstre) og i fanen (til højre).

Figur 4.9 til venstre viser, at for sumkoncentrationen af de fund, der ligger i kildeområdet, hovedsageligt befinder sig i koncentrationsintervallet 1-10 µg/l svarende til 45 % af vandprøverne med fund i kildeområdet. Den resterende del af vandprøverne med koncentration af sum af pesticider over 10 µg/l spænder inden for et meget større koncentrationsinterval, som går op over 1.000 µg/l.

Den stejle kurve i koncentrationsintervallet under kvalitetskriteriet for summen af pesticider på 0,5 µg/l viser, at det kun er en mindre del af summen af pesticider i kilde-området, der ligger i dette område (se også appendix 2). Tendensen er den samme for de beregnede sumkoncentrationer af fund i fanen. Kurven i koncentrationerne over 10 µg/l i fanen er stejlere end for kurven i kildeområdet, hvilket viser, at der er en mindre andel der ligger i dette interval i fanen. Det er ca. 20 % med fund over detektionsgrænsen i fanen, som giver en sumkoncentration, der er større end 10 µg/l, hvor det i kildeområdet drejer sig om 35 % af summen af fundene, der ligger over 10 µg/l.

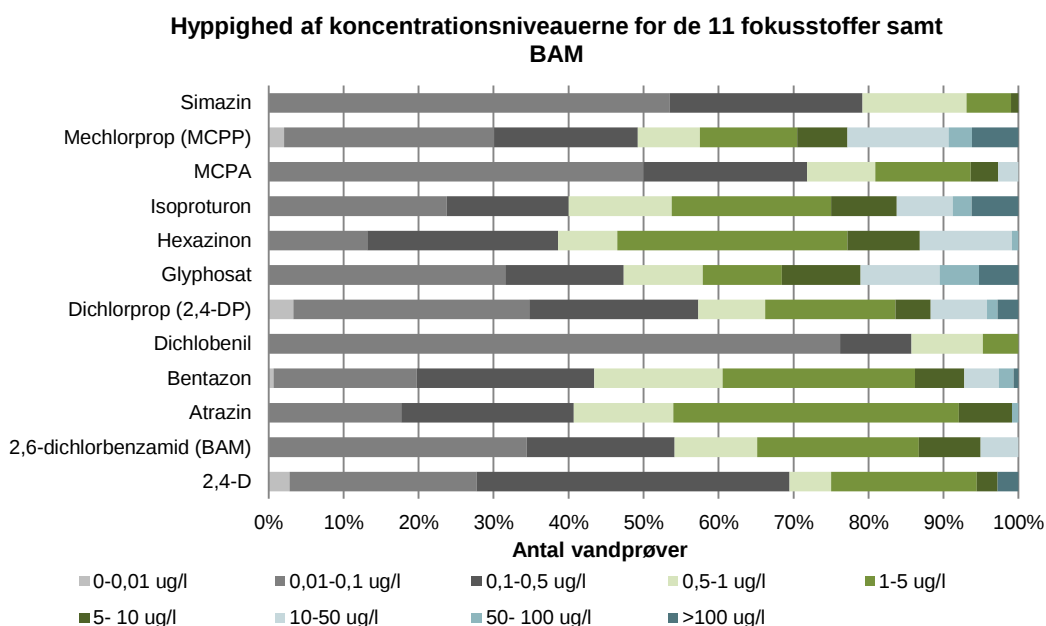
For de 11 fokusstoffer samt BAM er der lavet en opgørelse over hyppigheden af indholdet i de konstaterede fund over detektionsgrænsen. Formålet er at vurdere, hvorvidt der er nogle af stofferne, som oftere end andre forekommer i høje hhv. lave koncentrationer. Der er derfor opgjort hyppigheden af de 12 stoffer inden for 9 koncentrationsniveauer. Resultatet er vist i Figur 4.10.



Figur 4.10 Hyppighed af koncentrationsniveauerne i µg/l for de 11 fokusstoffer samt BAM.

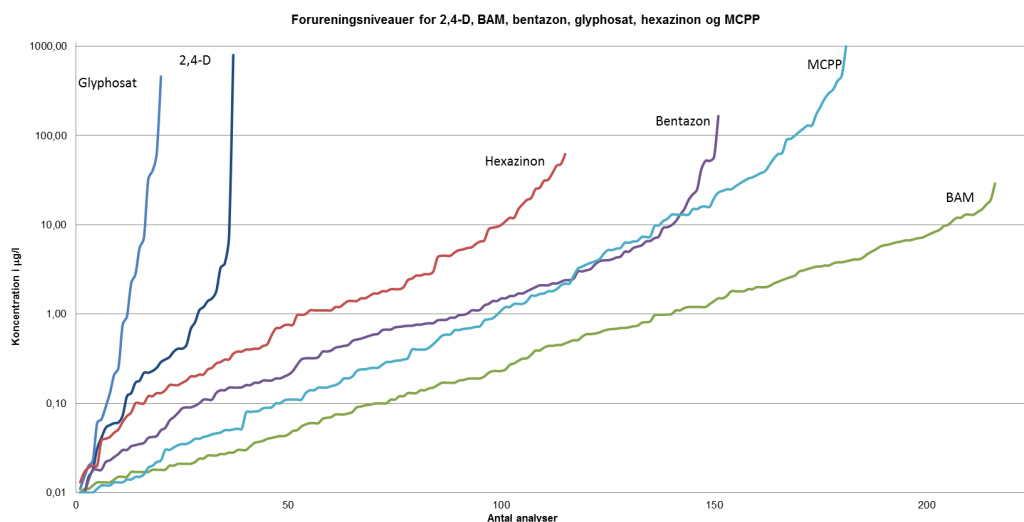
Som det fremgår af Figur 4.10 ligger en stor del af de observerede fund i intervallet op til 0,1 µg/l, som også var den tendens, der blev observeret i afsnit 4.3.

MCP er det enkeltstof, som oftest konstateres i indhold over 100 µg/l. Derudover er der konstateret indhold af isoproturon, glyphosat, dichlorprop og bentazon i forureningsniveauer større end 50-100 µg/l. For simazin, MCPA, dichlobenil, 2,4-D og atrazin ligger de indhold, der konstateres over grundvandskvalitetskriteriet, typisk i koncentrationsniveauer op til 5 µg/l. I Figur 4.11 er data vist i en %-fordeling, med de 11 fokusstoffer og BAM er fordelt procentmæssigt på hyppigheden af koncentrationensniveauerne.



Figur 4.11 Hyppighed af koncentrationsniveauerne i µg/l for de 11 fokusstoffer samt BAM - %-fordeling

Figur 4.12 viser de målte forureningsniveauer for fem af de 11 fokusstoffer samt for BAM. De fem stoffer er udvalgt så de repræsenterer tendensen for de 11 fokusstoffer. I bilag 3 er vedlagt et diagram, som viser alle 11 fokusstoffer og BAM. Beliggenheden af kurven afbilleder datagrundlaget, hvor en kurve til venstre viser, at der ligger få datapunkter bag og en kurve, som strækker sig mod højre viser, at der ligger flere datapunkter bag. De efterfølgende vurderinger og %-andele bygger på de bagvedliggende data.



Figur 4.12 Forureningsniveauer for udvalgte fokusstoffer og BAM i prøver med fund. I bilag 3 findes forureningsniveauerne for alle fokusstofferne

Den forholdsvis flade kurve for BAM på Figur 4.12 indikerer, at der konstateres mange fund, men at de hovedsageligt alle ligger i koncentrationer op til 10 µg/l. 65 % af de fund, der konstateres med BAM ligger under 1 µg/l. I modsat ende ligger glyphosat, hvor der ikke er så mange fund, men 20 % af de fund, der er med glyphosat, ligger over 10 µg/l, hvor det kun drejer sig om 5 % for BAM.

Størstedelen af de gange, hvor der analyseres for 2,4-D, konstateres der ikke fund over detektionsgrænsen (se Figur 4.6). Tre ud af fire fund ligger under 1 µg/l og der er kun meget få fund med høje koncentrationer, som den stejle kurve for 2,4-D viser (Figur 4.12).

Hexazinon har derimod en større andel af fund over kvalitetskriteriet, hvor næsten 90 % af fundene har en koncentration, der er større end 0,1 µg/l. Størstedelen af fundene af hexazinon fordeler sig bredt i koncentrationsintervallet mellem 0,1-10 µg/l samt enkelt fund intervallet 10-100 µg/l (Figur 4.12).

Som tidligere nævnt observeres der mange fund af MCPP og det er et af de enkelt-stoffer, der oftest konstateres i høje koncentrationer. Kurven for MCPP i Figur 4.12 viser en jævn stigning i hele koncentrationsintervallet. Dog med en stigning til sidst, som indikerer, at der er tale om en mindre del af fundene, der har et indhold over 100 µg/l (ca. 7 %).

Bentazon er også et af de enkeltstoffer, hvor der ofte observeres fund over detektionsgrænsen (80 %). Størstedelen ligger spredt i intervallet fra 0,1-10 µg/l (ca. 75 %) og kun en mindre del af fundene ligger på koncentrationer over 10 µg/l svarende til 8 % af fundene (Figur 4.12).

Ovenstående viser, at BAM oftest observeres som fund i forbindelse med undersøgelse af pesticid-punktkilder sammen med blandt andet MCPP, bentazon, dichlorprop (Figur 4.10). BAM adskiller sig dog i forhold til de observerede forureningsniveauer, som er lavere og sjældent overstiger 10 µg/l, hvilket drejer sig om kun 11 fund ud af 216 fund med BAM (Figur 4.12). Til sammenligning ligger koncentrationsniveauerne for f.eks. MCPP og glyphosat noget højere, hvor over 20 % af fundene ligger over 10 µg/l.

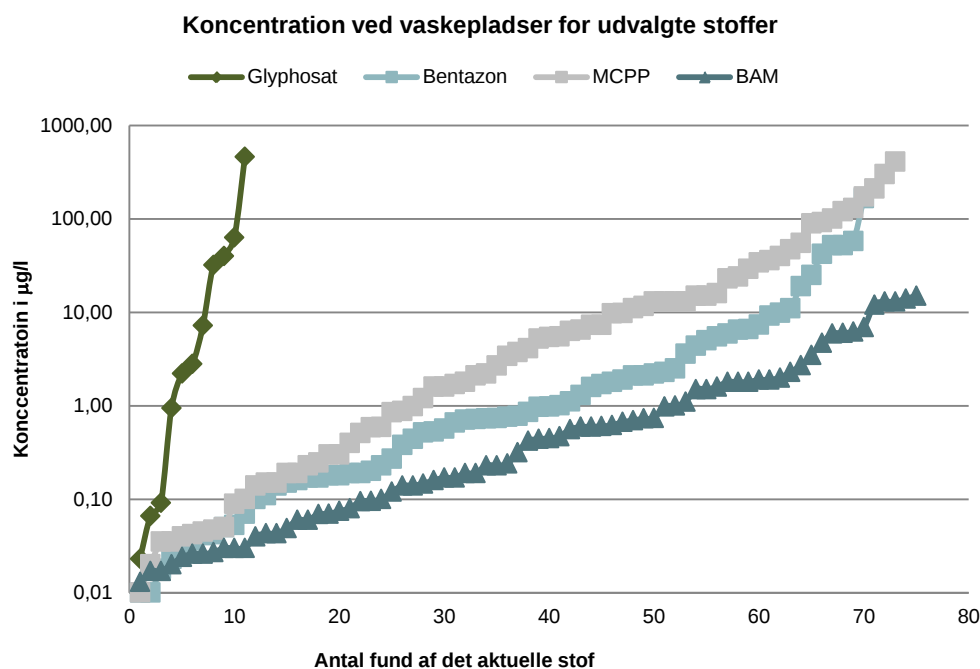
4.6 Input til appendix 3, scenariemodellering

I appendix 3 skal der udføres scenariemodelleringer til at teste om der kan identificeres karakteristiske mønstre (fx koncentrationsniveauer og stofsammensætninger) afhængig af kildetypen (fladekilde/punktkilde). Modelleringerne skal bruge realistiske inputparametre, og i nærværende delprojekt er evalueret på koncentrationsniveauer for 3 udvalgte pesticider, som skal indgå i modelleringerne. Det drejer sig om MCPP, bentazon og glyphosat. Hertil kommer bud på størrelse af kildeområder.

Ud fra datamaterialet i dette delprojekt skal mulige input koncentrationer til modellen fra punktkilder vurderes for de tre pesticider. For at kunne opnå det bedste sammenligningsgrundlag, er der udvalgt et datamateriale, som vil kunne repræsentere en typisk pesticidpunktkilde. Data vedrørende koncentrationer for de udvalgte pesticider baserer sig derfor på følgende parametre:

- Kildetype = vaskeplads
- Prøvemedia = vand
- Placering af undersøgelsespunkt = i kilden
- Dybde = 0-10 m u.t.
- Fund over detektionsgrænsen

Data vedrørende sumkoncentrationer, maksimale koncentrationer og medianen af koncentrationerne mv. for de 11 fokusstoffer samt BAM er samlet i bilag 4. For de 3 udvalgte pesticider i appendix 3 er der optegnet en figur, som viser hvilke koncentrationer pesticiderne konstateres i ved vaskepladser i de øverste 10 m u.t. (Figur 4.13).

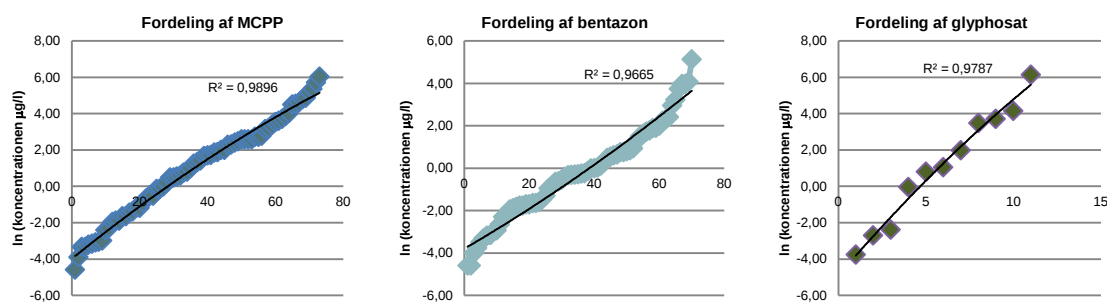


Figur 4.13 Koncentrationer for MCPP, bentazon, glyphosat samt BAM ved vaskepladser

Figur 4.13 viser, at for MCPP ligger størstedelen af fundene omkring vaskepladser under 100 µg/l. Ca. hver tiende vandprøve, der er udtaget ved en vaskeplads ligger over 100 µg/l. For glyphosat ligger ca. halvdelen af fundene ved vaskepladser over 10 µg/l. Til sammenligning er medtaget koncentrationer af BAM, der er konstateret ved vaskepladser, hvilket viser, at der oftest konstateres indhold af BAM under 10 µg/l.

Ovenstående tendenser er sammen med en mindre statistisk analyse indgået i vurderingerne af koncentrationer, som skal indgå i appendix 3 som input ved punktkilder.

For de tre datasæt vedrørende MCPP, bentazon og glyphosat, er der først foretaget en vurdering af, hvorvidt dataene er log-normalfordelte og dermed kan indgå i en statistisk analyse. Alle data viser sig at være log-normalfordelte og dermed stamme fra samme population. Figur 4.14 viser log-normalfordelingen for de tre stoffer.



Figur 4.14 Vurdering af data for MCPP, bentazon og glyphosat mhp. videre statistisk bearbejdning (se også bilag 4)

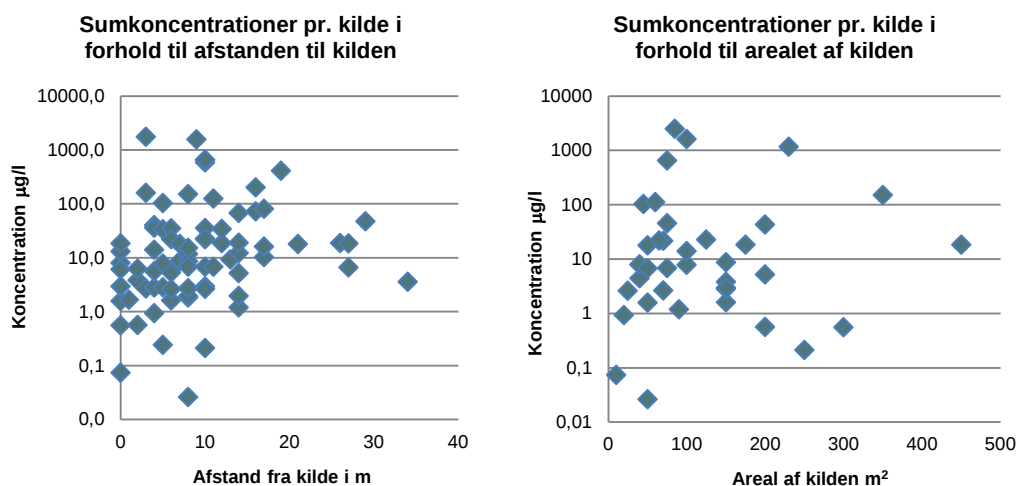
For populationerne MCPP, bentazon og glyphosat er der udregnet en gennemsnit-, maksimum-, minimumkoncentration, spredningen på datasættet samt koefficiensintervallet (95 %) med en øvre og nedre grænse (se bilag 4).

Ud fra disse beregninger, er der foretaget en vurdering af input til appendix 3, som skal udgøres af en baseline-, maksimum-, og minimumkoncentration. Baseline er primært vurderet ud fra den gennemsnitlige koncentration i datasættene sammenholdt med den absolutte usikkerhed og dermed den øvre grænse for koeficiensintervallet (95 %), se bilag 4. Input til minimumkoncentration er vurderet ud fra median koncentrationen, frekvensen for forureningsniveauerne i fundene, minimum koncentration og den nedre grænse i koeficiensintervallet (95 %), se bilag 4. Mens den maksimale koncentration er antaget at svare til at være på niveau med den maksimale konstaterede koncentration for de tre pesticider. I alle betragtningerne er datagrundlaget for det enkelte stof ligeledes inddraget. Vurderingen af input koncentrationer til appendix 3 er samlet i Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Inputparametre til scenariemodellering i appendix 3 for punktkilder

Pesticid	MCPP µg/l	Bentazon µg/l	Glyphosat µg/l
Baseline	50	15	75
Minimum	5	1	1
Maksimum	500	200	500

Ud over input til koncentrationer fra punktkilder, skal arealet af punktkilden også indgå i scenariemodelleringen. Der er derfor foretaget en vurdering af sumkoncentrationerne af fund ved vaskepladser i dybden 0-10 m u.t. i forhold til afstanden til kilden samt i forhold til størrelsen af kilden, som i dette datasæt er vaskepladser. Dette er afbilledet i Figur 4.15.



Figur 4.15 Sumkoncentrationer af fund i forhold til afstanden til kilden (til venstre) og i forhold til arealet af kilden (til højre)

Af Figur 4.15 fremgår det, at størstedelen af fundene konstateres i borer, der er placeret 0-15 m fra kilden, hvilket svarer til ca. 85 % af prøverne. Det er også inden for dette interval, at der observeres flest fund over 100 µg/l. Den samme tendens ses ved sumkoncentrationen i forhold til arealet af kilden, hvor størstedelen ligger inden for et areal på 0-150 m². Herved viser datasættet, at input for arealet af kilden til scenariemodelleringerne i appendix 3, kan være en baseline på 100 m². Minimumsarealet bør ligge inden for intervallet ca. 0-25 m². Mens et maksimum areal på 400 m² stort set indeholder alle datapunkter med de forudsætninger, der er angivet i dette afsnit.

5. Opsamling og konklusion

Der er i dette appendix 4 indsamlet amtslige og regionale undersøgelsesrapporter på i alt 46 lokaliteter, hvor der har været oplysninger om en branche med håndtering af pesticider og dermed mulige pesticidpunktkilder. Lossepladser som pesticidpunktkilder har ikke været en del af dataindsamlingen i appendix 4, men er behandlet overordnet bilag 5 til dette appendix.

Undersøgelse af pesticidpunktkilder kan være forbundet med en del udfordringer, herunder lokalisering og afgrænsning af områder med mulige punktkilder, valg af de korrekte analysepakker for de mulige pesticider, der kan have været anvendt, prøvetagning samt geologiske og hydrologiske komplekse forhold.

Alle data er samlet i en database, der gør det muligt at gennemføre den efterfølgende databehandling.

De 46 undersøgte lokaliteter er udvalgt på grund af mulige pesticidpunktkilder, som følge af 8 forskellige brancher og der er indtastet oplysninger om 5 forskellige kildetyper. Derudover udgør datagrundlaget 196 undersøgelsespunkter, 511 analyser (102 jordprøver og 409 stk. vandanalyser) og 9.616 analyseresultater (8.809 vandanalyseresultater og 807 jordanalyseresultater).

Den mest undersøgte branche har været maskinstation 20 lokaliteter. De to andre større grupperinger udgøres af landbrug (10 lokaliteter) og gartnerier og planteskoler (11 lokaliteter). På over halvdelen af lokaliteterne har der kun været en punktilde, som har udgjort undersøgelsesgrundlaget. Der har været to undersøgte punktkilder på hver femte lokalitet og mellem 3 og 5 punktkilder på den sidste fjerdedel af lokaliteterne.

Størrelsen på kildeområderne viser, at halvdelen har et areal på op til 100 m². Herefter fordeler den resterende del sig i intervallet fra 100-250 m² på 21 kildeområder og 10 kildeområder, som er større end 250 m². Undersøgelsesgrundlaget på 80 % af kilderne har været mellem 1 og 4 undersøgelsespunkter, mens der på de resterende 20 % har været mere end 6 undersøgelsespunkter.

Analysen af fund viser, at vandprøver er mest egnede til at påvise indhold af pesticider i nærheden af pesticidpunktkilder. Sandsynligheden for at der konstateres indhold i vandprøverne er stor, og samtidig er der en stor sandsynlighed for at måle indhold over grundvandskvalitetskriteriet ved de lokaliserede pesticidpunktkilder. Sumkoncentrationer i kildeområderne og de tilhørende forureningsfaner viser, at lidt under halvdelen ligger mellem 1-10 µg/l, mens 35 % af fundene i kildeområdet og 21 % af fundene i fanen ligger over 10 µg/l.

De 11 fokusstoffer fra appendix 1 er vurderet til at være nogen af de mest interessante stoffer i forbindelse med undersøgelser af pesticidpunktkilder. Databehandlingen viser også, at de fleste af disse stoffer også er de pesticider, der oftest konstateres indhold af over grundvandskvalitetskriteriet og dermed også mest interessante i forhold til en evt. vurdering af risikoen over for grundvandsressourcen.

De fleste fund konstateres omkring vaskepladser. For MCP, isoproturon, dichlorprop og bentazon konstateres der relativt ofte forureningsniveauer større end 50-100 µg/l. For simazin, MCPA,

dichlobenil, 2,4-D og atrazin ligger de indhold, der konstateres over grundvandskvalitetskriteriet, typisk i koncentrationsniveauer op til 5 µg/l.

De målte forureningsniveauer for BAM har en tendens til at adskille sig i forhold til de øvrige observerede forureningsniveauer. Forureningsniveauerne for BAM er lavere og overstiger sjældent 10 µg/l. Til sammenligning ligger koncentrationsniveauerne for f.eks. MCPP og glyphosat noget højere, hvor over 20 % af fundene ligger over 10 µg/l.

Til scenariemodelleringerne i appendix 3, er der vurderet inputparametre for de tre udvalgte pesticider i appendix 3, MCPP, bentazon og glyphosat (se Tabel 5.1).

Tabel 5.1 Inputparametre til appendix 3

Pesticid	MCPP µg/l	Bentazon µg/l	Glyphosat µg/l
Baseline	50	15	75
Minimum	5	1	1
Maksimum	500	200	500

Referencer

- /1/ Pesticider i punktkilder, Punktkildernes oprindelse og spredning i jord og grundvand, Arne Helweg, DJF, Flakkebjerg, Walter Brüsck, GEUS, Ole Stig Jacobsen, GEUS, Niels Henrik Spliid, DJF, Flakkebjerg, Steve Ulf Hansen, Carl Bro A/S, Troels Laier, GEUS, Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen nr. 51, 1999
- /2/ Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenet jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Miljøstyrelsen, Opdateret juni og juli 2010
- /3/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, nr. 1024 af 31/10/2011

Bilag 1: Oversigt over de 46 lokaliteter

Lokalitets-nummer	Lokalitetsnavn	Branche	Driftsperiode	Myndighed
B01	Bjarnes Maskinstation	Maskinstation	1993-2000	Bornholms Kommune
409-00020	Lille Hallegårds Maskinstation	Maskinstation	1973-dd	Bornholms Kommune
B02	Kratgårdens Maskinstation	Maskinstation	1982-dd	Bornholms Kommune
409-00019	Engegårds Maskinstation	Maskinstation	ca. 1970-1999	Bornholms Kommune
409-00018	Sellesborg Maskinstation	Maskinstation	1950'erne-1992	Bornholms Kommune
409-00017	Vestermarie Plantage	Skovbrug	1900-dd	Bornholms Kommune
B07	Nyker Maskinstation	Maskinstation	1950-1980	Bornholms Kommune
B06	Jespers Maskinstation	Maskinstation	f. 1985-1999	Bornholms Kommune
B12	Bornholms Planteskole	Gartnerier og planteskoler	ukendt-ca. 1985	Bornholms Kommune
B03	Maskinstation v/Bjørno Rasmussen	Maskinstation	ca.1970-1999	Bornholms Kommune
B09	Uglegadehus Maskinstation	Maskinstation	1950-1971	Bornholms Kommune
Hv1	Hv1 – Hvilebjerggård	Landbrug	ukendt-2000	Region Hovedstaden
Fu6	Fu6 – Birkegård	Maskinstation	ukendt-1999	Region Hovedstaden
201-00503	Flintholmvej	Landbrug	ukendt-dd	Region Hovedstaden
Br58	Br58 – Kalholmgård	Landbrug	ukendt-dd	Region Hovedstaden
Ly16	Ly16	Landbrug	1956-2000	Region Hovedstaden
175-00001	Rødovrevej 239-241	Kemikaliefabrik	1950-1980	Region Hovedstaden
661-30905	Struer Landevej 7	Gartnerier og planteskoler	1961-dd	Region Midt
771-00596	Iller Maskinstation	Maskinstation	1960-1995	Region Midt
681-40923	Bøgelyvej 1, 6920 Videbæk	Maskinstation	1958-78	Region Midt
711-00074	Højvangsvej 12, 8471 Sabro	Gartnerier og planteskoler	1964-dd	Region Midt
751-03272	Ravnholtvej 162, 8320 Mårslet	Gartnerier og planteskoler	1958-1997	Region Midt
661-40500	Nørre Boulevard 49, 7500 Holstebro	Maskinstation	1962-dd	Region Midt
683-40180	Djeld Mølle	Kemikalieoplag	1900-1993	Region Midt
675-40907	Jestrup Maskinstation	Maskinstation	1952-1970	Region Midt
665-40917	Nørre-Nisum Maskinstation	Maskinstation	1961-e. 2002	Region Midt
780-00547	Frilandsgartneri v/Balsby	Gartnerier og planteskoler		Region Midt
769-00143	Jydsk Ukrudtssprøjtning	Maskinstation	1975-1998	Region Midt
713-00097	Rønbækvej 38, 8382 Hinnerup	Maskinstation	1976-dd	Region Midt
671-40139	Avsumlund	Maskinstation	1948-1998	Region Midt
360-20088	Skelstoftegård	Landbrug	1875-dd	Region Sjælland
329-00583	Skjoldenæsholm	Landbrug	1967-dd	Region Sjælland

376-21075	Lokalitet 3	Landbrug	ukendt-dd	Region Sjælland
376-21117	Marielyst Strandvej 22, 4873 Væggerløse	Gartnerier og planteskoler	1945-dd	Region Sjælland
253-00177	Mejerivej 27, 2690 Karlslunde	Gartnerier og planteskoler	1959-1989	Region Sjælland
253-00170	Kildebakkevej 7, 2690 Karlslunde	Gartnerier og planteskoler	1958-85	Region Sjælland
253-00169	Kildebakkevej 4, 2690 Karlslunde	Gartnerier og planteskoler	1958-98	Region Sjælland
320-20477	Lystrup Gods	Landbrug	ukendt-dd	Region Sjælland
365-00006	Råbylille I	Mergelgrav	ukendt-1968	Region Sjælland
385-00013	Jomfruens Egede Gods	Landbrug	ukendt-dd	Region Sjælland
376-00026	Maribovej 90, 4990 Sakskøbing	Gartnerier og planteskoler	1920-dd	Region Sjælland
SMOK	SMOK/Lokalitet T	Modtagestation	1981-ca 2002	Region Syddanmark
575-33113	Lokalitet K	Gartnerier og planteskoler	1948-dd	Region Syddanmark
569-32101	Lokalitet R	Maskinstation	1950-2001	Region Syddanmark
479-00113	Lokalitet 4	Maskinstation	ca. 1950-1967	Region Syddanmark
L5	Lokalitet 5, Søndersø	Landbrug	ukendt-dd	Region Syddanmark

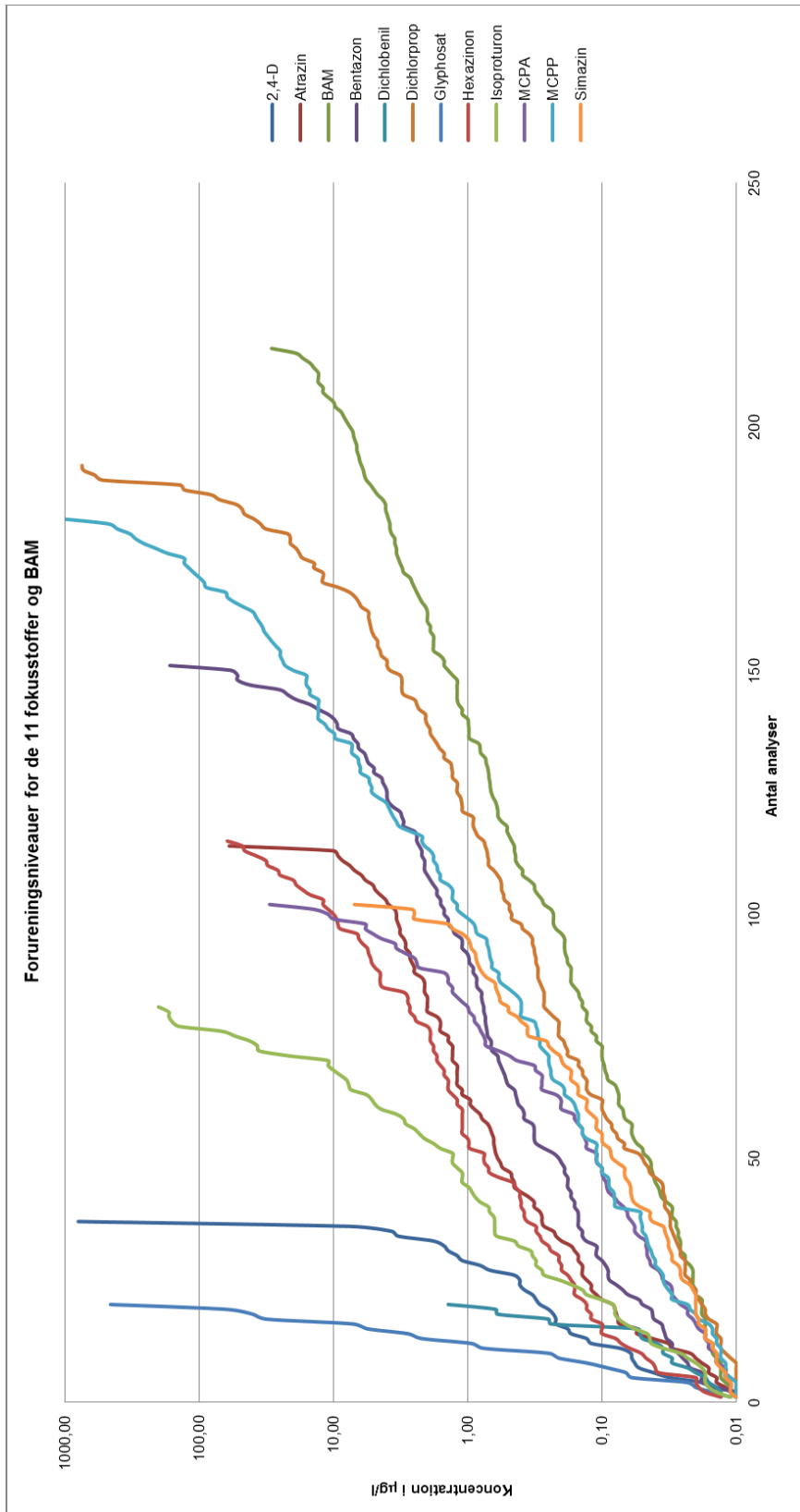
Bilag 2: Oversigt over enkeltstoffer

Analyseret i alt			Ikke påvist over detekti- onsgrænsen		Påvist over detektions- grænsen men under kvalitetskriteriet (> 0,1 µg/l)		Påvist over kvalitetskri- teriet (> 0,1 µg/l)	
1	Bentazon	388	2,4-D	298	2,6- dichlorbenzamid (BAM)	73	2,6- dichlorbenzamid (BAM)	143
2	Dichlorprop (2,4- DP)	385	Terbutylazin	289	2,4-dichlorphenol	71	Mechlorprop (MCP)	133
3	Mechlorprop (MCP)	380	Metamitron	289	Dichlorprop (2,4- DP)	62	Dichlorprop (2,4- DP)	130
4	2,6- dichlorbenzamid (BAM)	378	Cyanazin	276	Simazin	55	Bentazon	122
5	Simazin	358	DNOC	275	Hydroxyatrazin	49	Hexazinon	99
6	MCPA	356	Isoproturon	272	MCPA	48	Atrazin	93
7	Isoproturon	353	Dichlobenil	270	Mechlorprop (MCP)	48	Desethylatrazin	77
8	Desisopropylatrazin	349	Pendimethalin	269	Desisopropylatrazin	40	Desisopropylatrazin	76
9	Desethylatrazin	349	Dimethoat	263	4-clor,2- methylpheno	34	Isoproturon	60
10	Atrazin	346	Simazin	256	Desethylatrazin	30	MCPA	54
11	2,4-D	335	Dinoseb	256	Bentazon	29	4-clor,2- methylpheno	48
12	Terbutylazin	328	MCPA	254	2,6-dichlorphenol	29	Simazin	47
13	Hexazinon	325	Desethylatrazin	242	Terbutylazin	21	2,4-dichlorphenol	34
14	Metamitron	305	Bentazon	237	Isoproturon	21	4-CPP	28
15	2,4-dichlorphenol	299	Desisopropylatrazin	233	Atrazin	21	2,4-D	26
16	Cyanazin	297	Atrazin	232	Dinoseb	17	Dinoseb	19
17	Dinoseb	292	Hexazinon	210	4-CPP	17	Terbutylazin	18
18	Dichlobenil	290	Mechlorprop (MCP)	199	Hexazinon	16	AMPA	16
19	Dimethoat	282	2,6-dichlorphenol	199	Dichlobenil	15	Cyanazin	13
20	DNOC	282	4-clor,2- methylpheno	197	Dimethoat	13	Glyphosat	13
21	4-clor,2- methylpheno	279	2,4-dichlorphenol	194	2,4-D	11	Ethofumesat	13
22	Pendimethalin	274	Dichlorprop (2,4- DP)	193	Cyanazin	8	Hydroxyatrazin	12
23	Hydroxyatrazin	252	Hydroxyatrazin	191	Metamitron	7	Metamitron	9

Analyseret i alt			Ikke påvist over detekti- onsgrænsen		Påvist over detektions- grænsen men under kvalitetskriteriet (> 0,1 µg/l)		Påvist over kvalitetskri- teriet (> 0,1 µg/l)	
24	2,6-dichlorphenol	235	2,6- dichlorbenzamid (BAM)	162	DNOC	7	2,6-DCPP	8
25	4-CPP	101	AMPA	71	Glyphosat	7	Chlorphenoler	8
26	AMPA	92	Glyphosat	59	2,6-DCPP	7	2,6-dichlorphenol	7
27	Glyphosat	79	4-CPP	56	Chlorphenoler	6	Dimethoat	6
28	2,4,5-T	54	2,4,5-T	53	AMPA	5	2-CPP	6
29	Trifluralin	46	Trifluralin	43	Desethylterbutylazin	3	Desethyl- desisopropylatrazin	6
30	2,6-DCPP	43	Dicamba	39	2-CPP	3	Dichlobenil	5
31	Dicamba	41	Linuron	32	Diuron	3	Propiconazol	5
32	2-CPP	38	Desethylterbutylazin	31	Propazin	3	Lenacil	5
33	Desethylterbutylazin	36	2-CPP	29	4-nitrophenol	3	Propyzamid	4
34	Linuron	34	2,6-DCPP	28	Pendimethalin	2	Triadimenol	4
35	Diuron	32	Diuron	28	Linuron	2	Pendimethalin	3
36	Propiconazol	32	Methabenzthiazuron	27	Desethyl- desisopropylatrazin	2	Metsulfuronmethyl	3
37	Methabenzthiazuron	29	Propiconazol	26	Methabenzthiazuron	1	Trifluralin	3
38	Propyzamid	27	Propyzamid	23	Propiconazol	1	Alachlor	3
39	Ethofumesat	25	Triadimenol	20	Bromoxynil	1	Desethylterbutylazin	2
40	Triadimenol	24	Ioxynil	20	Lenacil	1	Bromoxynil	2
41	Lenacil	22	Fenpropiomorph	19	Metsulfuronmethyl	1	Clopyralid	2
42	Bromoxynil	21	Bromoxynil	18	Chloridazon	1	Dicamba	2
43	Fenpropiomorph	21	Thifensulfuron	17	Clopyralid	1	Fenpropiomorph	2
44	Ioxynil	21	Lenacil	16	2,4-dichlor-6- methylphenol	1	Hydroxyterbutylazin	2
45	Metsulfuronmethyl	19	Hydroxyterbutylazin	16	2,4,5-T	0	Diuron	1
46	Chlorphenoler	18	Malathion	16	Trifluralin	0	Methabenzthiazuron	1
47	Hydroxyterbutylazin	18	Pentachlorphenol	16	Dicamba	0	2,4,5-T	1
48	Thifensulfuron	18	Metsulfuronmethyl	15	Propyzamid	0	Ioxynil	1
49	Malathion	17	Pirimicarb	15	Triadimenol	0	Thifensulfuron	1
50	Pirimicarb	16	Chlorsulfuron	14	Ioxynil	0	Malathion	1
51	Pentachlorphenol	16	Metribuzin	14	Fenpropiomorph	0	Pirimicarb	1
52	Chlorsulfuron	15	Chloridazon	13	Thifensulfuron	0	Chlorsulfuron	1
53	Chloridazon	14	Ethofumesat	12	Hydroxyterbutylazin	0	Parathion	1

Analyseret i alt			Ikke påvist over detekti- onsgrænsen		Påvist over detektions- grænsen men under kvalitetskriteriet (> 0,1 µg/l)		Påvist over kvalitetskri- teriet (> 0,1 µg/l)	
54	Metribuzin	14	Parathion	12	Malathion	0	Carbofuran	1
55	Parathion	13	Carbofuran	11	Pentachlorphenol	0	Prochloraz	1
56	Alachlor	13	Alachlor	10	Pirimicarb	0	Chlorothalonil	1
57	Propazin	12	Propazin	9	Chlorsulfuron	0	2,6- dichlorbenzoyre	1
58	Carbofuran	12	Clopyralid	8	Metribuzin	0	DNOC	0
59	Clopyralid	11	Prochloraz	7	Ethofumesat	0	Propazin	0
60	Desethyl- desisopropylatrazin	9	4-nitrophenol	5	Parathion	0	4-nitrophenol	0
61	4-nitrophenol	8	Chlorphenoler	4	Carbofuran	0	Linuron	0
62	Prochloraz	8	Chlorothalonil	3	Alachlor	0	Chloridazon	0
63	Chlorothalonil	4	Gamma Lindan (HCH)	3	Prochloraz	0	2,4-dichlor-6- methylphenol	0
64	2,4-dichlor-6- methylphenol	3	Phenmedipham	3	Chlorothalonil	0	Pentachlorphenol	0
65	Gamma Lindan (HCH)	3	Hydroxycarbofuran	3	Gamma Lindan (HCH)	0	Metribuzin	0
66	Phenmedipham	3	Hydroxysimazin	3	Phenmedipham	0	Gamma Lindan (HCH)	0
67	Hydroxycarbofuran	3	2,4-dichlor-6- methylphenol	2	Hydroxycarbofuran	0	Phenmedipham	0
68	Hydroxysimazin	3	Permethrin	2	Hydroxysimazin	0	Hydroxycarbofuran	0
69	Permethrin	2	Desethyl- desisopropylatrazin	1	Permethrin	0	Hydroxysimazin	0
70	2,6- dichlorbenzoyre	2	2,6- dichlorbenzoyre	1	2,6- dichlorbenzoyre	0	Permethrin	0

Bilag 3: Forureningsniveauer for de 11 fokusstoffer og BAM



Bilag 4: Input til appendix 3 (elektronisk udgave)

Bilag 5: Lossepladser som pesticidpunktkilder

Dette bilag til appendix 4 omhandler erfaringsopsamling på kendte pesticidpunktkilder. Lossepladser blev taget ud af dataindsamlingen og den efterfølgende databehandling i appendix 4, da det blev vurderet, at lossepladser adskiller sig væsentligt fra øvrige pesticidpunktkilder såsom vaskepladser, oplag mv.

Der vil derfor i det følgende blive lavet en kortfattet opsamling på undersøgte lossepladser i Danmark, hvor der er konstateret forurening med pesticider. Der er ikke tale om en komplet gennemgang af data på alle undersøgte lossepladser i Danmark. Der er derimod taget udgangspunkt i udvalgte lossepladser efter henvendelse til de danske regioner for dermed at kunne udarbejde en overordnet erfaringsopsamling, hvori der indgår eksempler.

Baggrund

En losseplads kan enten være et kontrolleret deponi, som er opbygget med drænsystem, membran osv. Eller en losseplads kan være ukontrolleret, hvor der kan være tale om opfyldning af råstofgrave, mergelgrave mv. uden videre tilsyn eller kontrol /1/. Lossepladserne, som indgår i dette notat er både kontrollerede og ukontrollerede deponier.

Lossepladser kan have meget varierende affaldstyper med indhold af en del forskellige miljøfremmede stoffer, herunder bl.a. oliekomponenter, BTEX, naphthalener, chlorerede opløsningsmidler phenoler og pesticider. Flere af disse stoffer kan udgøre en grundvandsrisiko, når der sker udsivning til den omkringliggende undergrund.

Pesticider konstateres ofte som en del af de miljøfremmede stoffer i perkolatet i lossepladserne /4/. I selve fyldet i lossepladserne foregår der en naturlig nedbrydning. Men på grund af de anaerobe forhold, der oftest vil være, forventes nedbrydningen af mange af pesticiderne, herunder især phenoxysyrerne, at være begrænset /1,4/.

Siden 1976 har deponering af pesticider været reguleret som farligt affald, hvilket har krævet, at de kun kan deponeres på lossepladser med specielt indrettet drænsystem, behandling af perkolat mv. i overensstemmelse med Miljøstyrelsens "Vejledning for kontrollerede lossepladser, nr. 1, 1974" således, at udsivning af pesticider fra nyere lossepladser ikke bør forekomme /1, 8, 9 /.

Datagrundlag

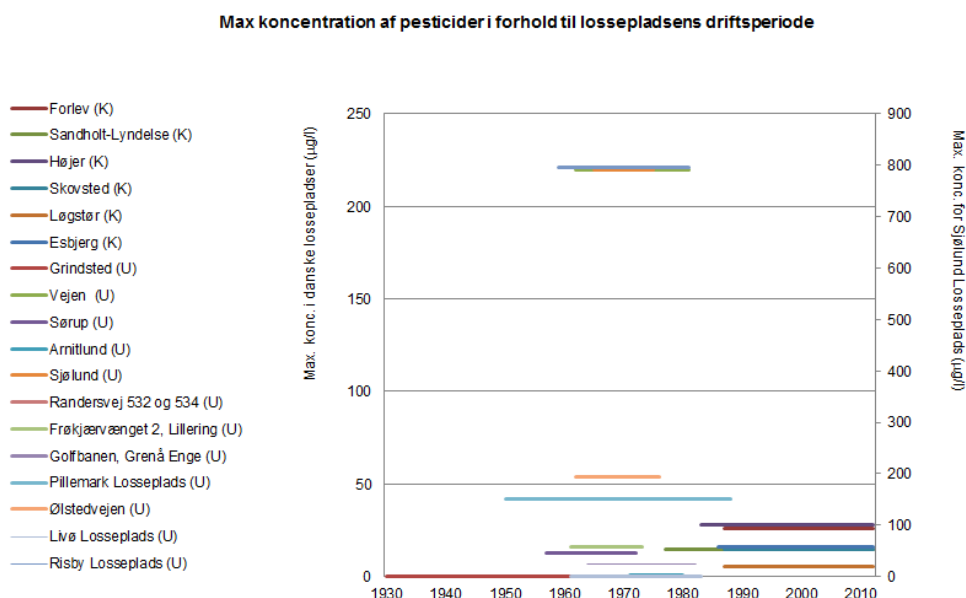
I /1/ er der foretaget en opsamling på 10 lossepladser, hvoraf 6 af dem er kontrollerede lossepladser og de sidste fire er ukontrollerede lossepladser. Derudover har regionerne i forbindelse med dette projekt indsendt materiale på 11 undersøgte ukontrollerede lossepladser, hvor der er konstateret pesticider /2/ suppleret med data fra /5, 6/. Endelig indgår den undersøgte ukontrollerede Sjølund Losseplads også i den efterfølgende erfaringsopsamling i dette notat /3, 4, 7/. Dette giver et datagrundlag fra i alt 22 undersøgte lossepladser i Danmark. Der er stor forskel på hvor omfattende undersøgelserne har været – fx har både Vejen og Sjølund lossepladser indgået i forskellige forskningsprojekter, og derfor er datagrundlaget på disse langt højere end på traditionelle amts/regionsundersøgelser.

I Tabel 2 bagerst i dette bilag er vedlagt en oversigt over de 22 lossepladser, herunder areal, volumen, driftsperiode og affaldstyper i det omfang data var tilgængelige i det indsamlede materiale. Derudover er der angivet forureningsniveauer for fund af pesticider samt angivet hvilke øvrige grupper af forureningskomponenter, der er konstateret ved undersøgelserne (chlorerede opløsningsmidler, oliekomponenter mv.).

I det omfang det er fremgået af afrapporteringerne, at vandprøverne er perkolprøver, er det disse data, der er indgået i efterfølgende databehandling. Såfremt det ikke er angivet, er der medtaget analyseresultater fra sekundært grundvand (øvre grundvand), da de vurderes enten at være sammenfaldende med perkolatet eller i umiddelbart nærhed heraf. Derudover er der medtaget analyseresultater fra det primære grundvandsmagasin såfremt det har været en del af undersøgelserne (se Tabel 2 bagerst i dette bilag).

Opsamling på undersøgte lossepladser i Danmark

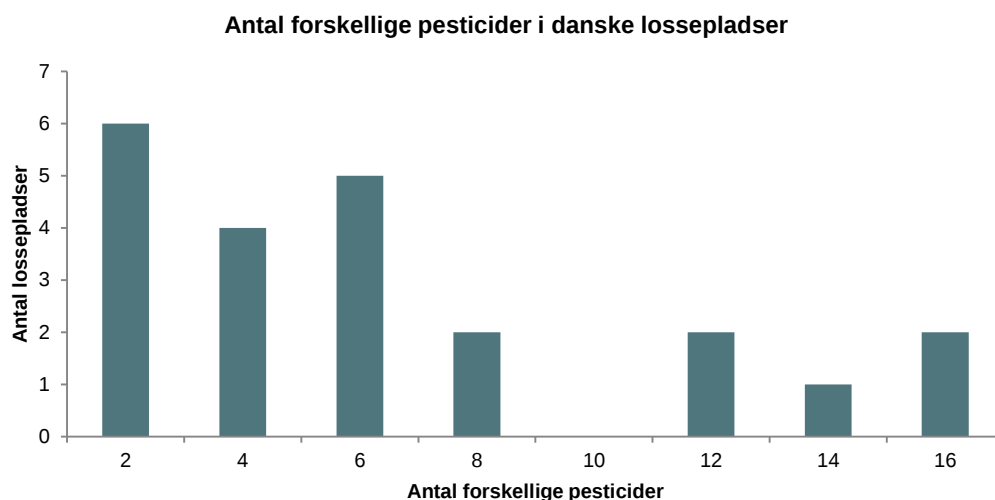
Størrelsen på de lossepladser, som er indgået i denne databehandling er meget varierende fra 6.300-750.000 m². Det samme gælder for volumen af lossepladserne, som varierer fra 31.500-4.950.000 m³. Affaldstyperne er ligeledes forskellige i de enkelte lossepladser. Dog er der en gennemgående tendens til, at der er deponeret industrielt affald og/eller kemikalieaffald på de lossepladser, hvor der også er konstateret forurening med pesticider (se Tabel 2 bagerst i dette bilag). Driftsperioden for de enkelte lossepladser er ligeledes noteret bortset fra Fuglsig Losseplads, hvor den ikke var angivet i afrapporteringen. Der er lavet en grafisk visning af driftsperioden i forhold til den maksimale koncentration af et enkelt pesticid, der er konstateret i den aktuelle losseplads i Figur 1.



Figur 1 Driftsperiode for lossepladserne i forhold til den maksimale koncentration af et enkelt pesticid af de pesticider, der er konstateret i lossepladsen

Figuren viser, at der ikke er en egentlig sammenhæng mellem koncentrationsniveau og hvornår eller hvor længe lossepladsen har været i drift. En lignende grafisk visning for areal eller volumen i forhold til koncentration af pesticider i de enkelte lossepladser giver ligeledes et meget varierende billede (ikke vist). Dette er et udtryk for, hvor kompleks en punktkilde en losseplads er, og dermed adskiller denne type punktkilde sig fra de øvrige punktkilder.

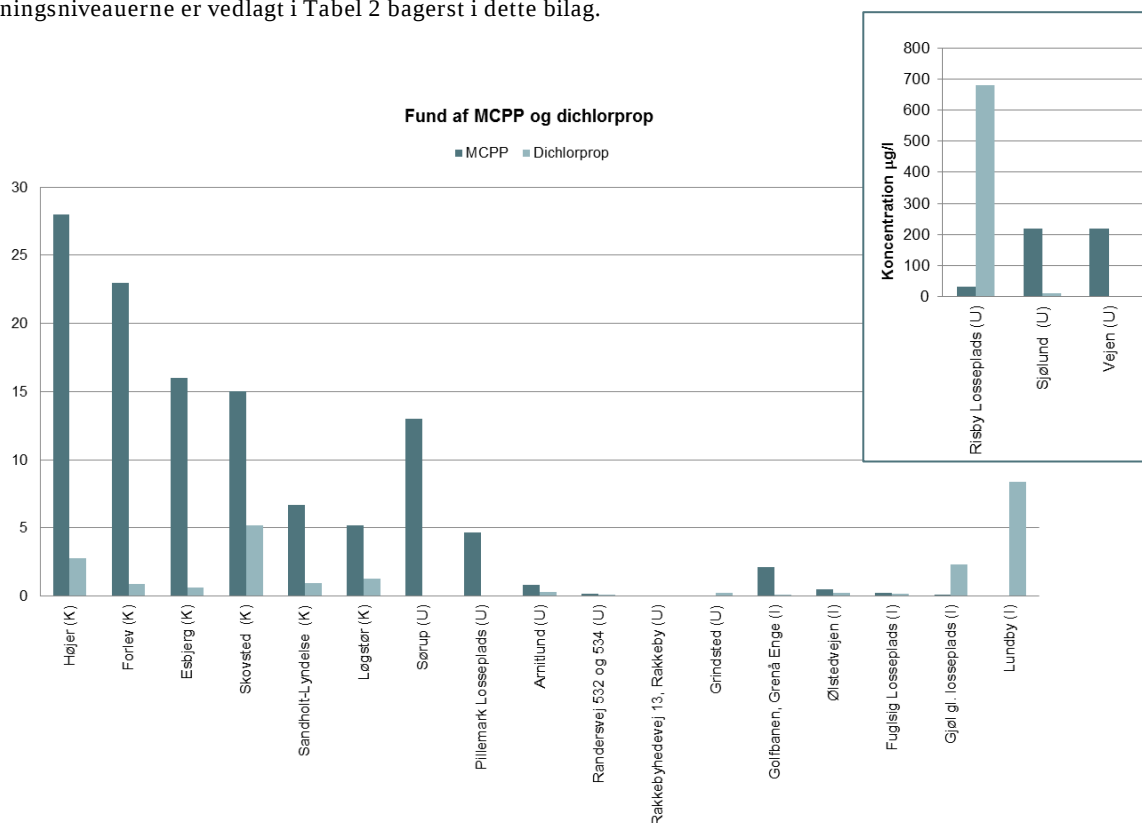
Sammensætningen af fund af pesticider i de undersøgte lossepladser er ligeledes meget varierende og af meget varierende indhold. I 2/3 af de undersøgte lossepladser konstateres der fund af op til 6 forskellige pesticider. Mens der for de øvrige syv lossepladser konstateres op til 16 forskellige pesticider, hvoraf de to af lossepladserne er kontrollerede.



Figur 2 Antal forskellige pesticider, der er konstateret i de enkelte lossepladser

Phenoxysyrerne og mulige metabolitter heraf er nogle af de mest dominerende parametre i lossepladserne i forhold til grænseværdierne i grundvand. MCPP og dichlorprop er to af de pesticider, der oftest konstateres i perkolatet i de 22 undersøgte lossepladser.

I 19 af de undersøgte lossepladser konstateres der fund af MCPP, hvoraf der i 17 lossepladser konstateres fund af dichlorprop. Forureningsniveauer for MCPP og dichlorprop er vist i Figur 3. Derudover konstateres der enkelte steder indhold af en tredje phenoxysyrer, MCPA. Data for forureningsniveauerne er vedlagt i Tabel 2 bagerst i dette bilag.



Figur 3 Fund af MCPP og dichlorprop i undersøgte lossepladser i Danmark. (K) = Kontrolleret, (U) = Ukontrolleret og (I) = Ikke oplyst. (Bemærk forskellige enheder på de to y-akser)

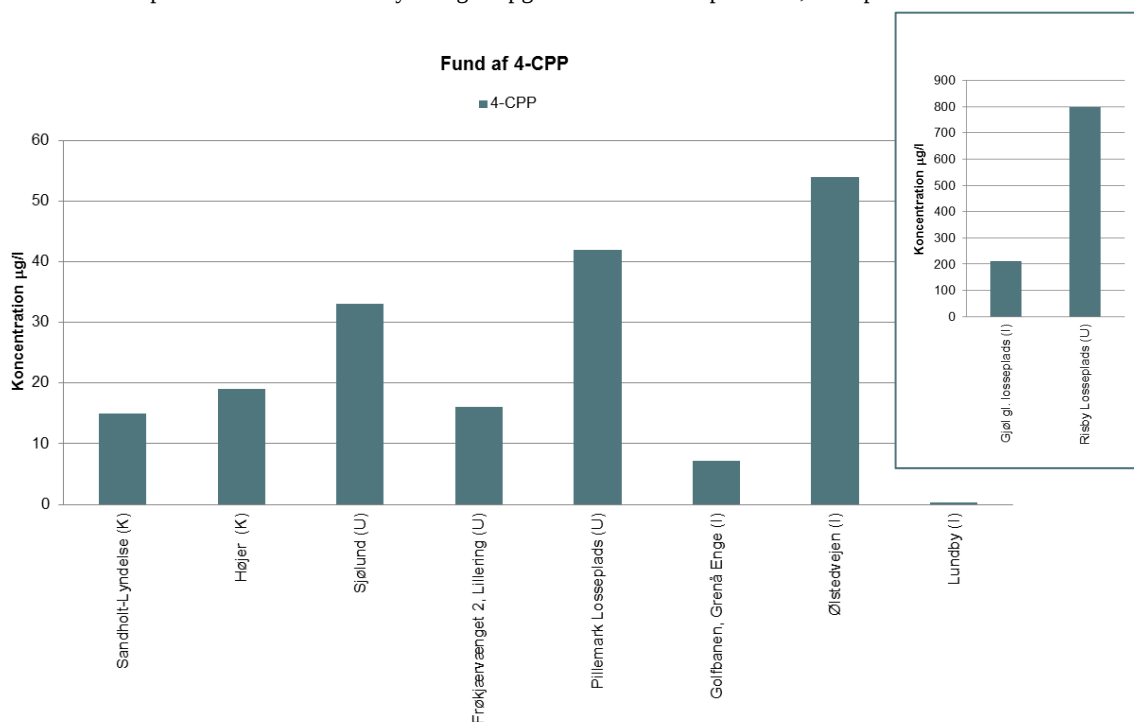
Figur 3 viser, at de konstaterede fund af MCPP ligger i forureningsniveauet fra 0,024 til 220 µg/l, mens dichlorprop ligger i forureningsniveauet 0,085-679 µg/l. 85-95 % af fundene ligger over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l.

De højeste koncentrationer er konstateret i de tre ukontrollerede lossepladser, Sjølund, Vejen og Risby Lossepladser (se indsat ramme i Figur 3). Der er konstateret indhold af MCPP på op til 220 µg/l i Sjølund og Vejen Lossepladser. I Risby Losseplads er det indhold af dichlorprop, som dominerer på op til 679 µg/l. Derudover er der i de kontrollerede lossepladser i dette datagrundlag konstateret indhold af MCPP i intervallet 5,2-28 µg/l og dichlorprop i intervallet 0,66-5,2 µg/l.

De mulige metabolitter eller urenheder til phenoxyzyrerne konstateres også ofte i de undersøgte lossepladser. Det drejer sig om 2-CPP, 4-CPP, 2,6-DCP P, 2,4-dichlorphenol og 4-chlor-2-methylphenol. I 13 af de 22 undersøgte lossepladser konstateres disse nedbrydningsprodukter for phenoxyzyrerne.

Det er især 4-CPP, der konstateres i høje koncentrationer og ofte i koncentrationer, der er væsentlig højere end phenoxyzyrernes moderstoffer i den aktuelle losseplads. Der er f.eks. i Gjøgl. Losseplads konstateret et indhold af 4-CPP på 210 µg/l, hvor der kun er konstateret 2,3 µg/l dichlorprop. Figur 4 viser indholdet af 4-CPP, der er konstateret i 10 af lossepladserne. Den gennemsnitlige koncentration ligger generelt på ca. 40 µg/l for 4-CPP. Herudover skiller Gjøgl. Losseplads og Risby Losseplads sig ud ved, at der her er konstateret indhold af 4-CPP på hhv. op til 210 og 797 µg/l (se indsat ramme i Figur 4).

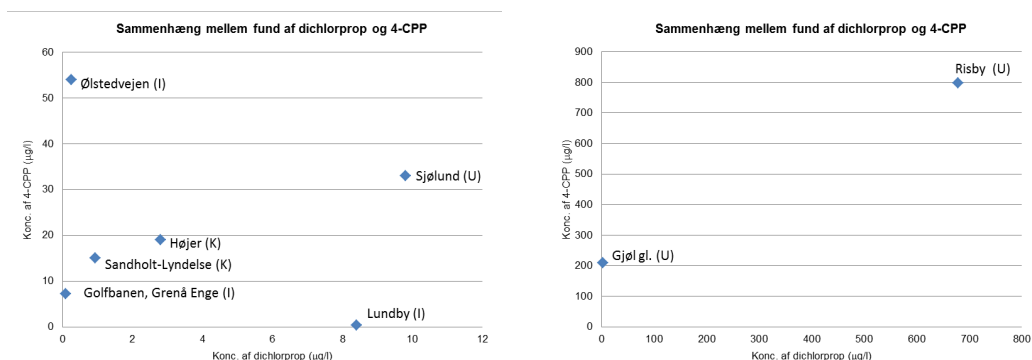
4-CPP kan både optræde som metabolit og som en egentlig urenhed i handelsprodukterne. Derfor er et højt indhold af 4-CPP ikke nødvendigvis ensbetydende med nedbrydning af f.eks. dichlorprop. Heri skal medtages de øvrige parametre som f.eks. redoxforhold. I dette notat er nedbrydning af pesticider i lossepladser ikke behandlet yderligere pga. den store kompleksitet, der spiller ind.



Figur 4 Fund af 4-CPP i 10 af de undersøgte lossepladser. (K) = Kontrolleret, (U) = Ukontrolleret og (I) = Ikke oplyst. (Bemærk forskellige enheder på de to y-akser)

I Figur 5 er der samlet data for de 8 lossepladser, hvor der både er konstateret indhold af moderstoffet dichlorprop og metabolitten 4-CPP.

I Højer, Sandholt-Lyndelse, Sjølund og Risby Lossepladser er koncentrationen for dichlorprop og 4-CPP på nogenlunde samme niveau, og der kan trækkes en tendenslinjen mellem disse 4 lossepladser. For de øvrige er det enten moderstoffer dichlorprop, der konstateres i høje koncentrationer og metabolitten i lave koncentrationer eller slet ikke påvises (f.eks. Lundby Losseplads). Mens det for andre lossepladser er lige omvendt (f.eks. Ølstedvejen, Golfbanen, Grenå Enge og Gjøgl. Losseplads).



Figur 5 Fund af dichlorprop og 4-CPP i seks lossepladser. (K) = Kontrolleret, (U) = Ukontrolleret og (I) = Ikke oplyst (Bemærk forskellige enheder på de to y-akser)

Af andre metabolitter er der bl.a. fund af 4-chloro-2-methylphenol, som dog i alle analyser ligger under grundvandskvalitetskriteriet. De øvrige metabolitter ligger i koncentrationsintervallet op til ca. 2 µg/l – dog helt op til 20 µg/l i en enkelt losseplads (Sjølund). Derudover er der i en enkelt losseplads, Rakkebyhedevej 13, konstateret indhold af 4-chloro-2-methylphenol op til 40 µg/l. Tabel 1 viser de pesticider, der er konstateret i de 22 undersøgte lossepladser, hvor mange lossepladser pesticiderne er konstateret i og i hvilket koncentrationsinterval.

Tabel 1 Oversigt over konstaterede pesticider i de 22 undersøgte danske lossepladser

Stof	Lossepladser med fund	Koncentrationsinterval
2,4-D	1	0,023
2,4-dichlorphenol	4	0,018-0,03
2,6-dichlorphenol	2	0,019-0,29
2,6-DCPP	7	0,012-18
2-CPP	1	0,07-8
4-CPP	10	0,012-797
4-chlor-2-methylphenol	3	0,14-40
4-Cl cresol	1	5,30
4-nitrophenol	2	0,012-0,054
Ametryn	1	0,12
AMPA	2	0,011-4,3
Atrazin	2	0,021-0,16
Bentazon	11	0,011-4,0
BAM	9	0,01-0,64
Chloridazon	2	0,0151,6

Stof	Lossepladser med fund	Koncentrationsinterval
Chlorpropharm	1	26
Desisopropylatrazin	1	0,037
Dichlobenil	4	0,024-0,26
Dichlorprop	17	0,044-679
Dinoseb	3	0,014-0,27
Diuron	2	0,012-0,025
Fenpropimorf	1	0,12
Glyphosat	1	1,7
Hexazinon	5	0,012-1,3
Isoproturon	1	1,3
Hydroxyatrazin	4	0,012-0,66
Hydroxysimizin	1	0,61
Lenacil	1	0,027-0,038
MCPA	7	0,01-9,1
MCCP	19	0,012-220
Metribuzin	1	0,015-0,02
Propoxur	1	2,6
Simazin	2	0,011-2,3
Tridemorph	1	2,1

Der er i alt konstateret 34 forskellige pesticider i de 22 undersøgte lossepladser (se Tabel 1). Ud over førnævnte phenoxysyrer, MCCP og dichlorprop) samt metabolitten 4-CPP, er bentazon ligeledes ét af de pesticider, der ofte konstateres i de danske lossepladser. Bentazon er konstateret i halvdelen af de 22 undersøgte lossepladser i koncentrationsintervallet 0,011-4,0 µg/l.

Udover pesticider konstateres der også andre miljøfremmede stoffer såsom BTEX, oliekomponenter, chlorerede opløsningsmidler, naphtalen og phenoler (men nærværende notat har ikke fokuseret på denne problemstilling, og derfor kan opgørelsen være mangelfuld). I næsten halvdelen af lossepladserne er der konstateret indhold af én eller flere komponenter i disse stofgrupper. BTEX og oliekomponenter konstateres i 19 ud af de 22 undersøgte lossepladser. Derudover er der konstateret chlorerede opløsningsmidler i 12 lossepladser og phenoler i 14 af de undersøgte lossepladser. I Tabel 2, er angivet, hvilke stofgrupper, der er konstateret i de enkelte lossepladser.

Konklusion

Der er indsamlet materiale på 22 undersøgte lossepladser i Danmark. Datagrundlaget omhandler både kontrollerede og ukontrollerede lossepladser. Derudover er mængden af data for de enkelte lossepladser af meget varierende mængde og kvalitet, da nogle af dem er indledende amts/regionsundersøgelser, mens andre har været en del af større forskningsprojekter.

Ved gennemgang af data og behandling heraf er der ikke konstateret egentlig sammenhængen mellem areal, volumen, affaldssammensætning og driftsperioder i forhold til de fund, der er gjort i de enkelte lossepladser. Der er dog en tendens til, at det er de lossepladser, hvor der er deponeret industrielt affald og/eller kemikalieaffald, at der konstateres indhold af pesticider over grundvands-

kvalitetskriterierne. Dette er alt sammen med til at give et billede af, at lossepladser er en meget kompleks punktkilde og det derfor er svært at pege på egentlige tendenser mht. fund afhængig af lossepladsens historik.

Antallet af fund i lossepladserne er ligeledes meget varierende og kan være fra ca. 6 fund og op til fund af 16 forskellige pesticider.

Som det blev konkluderet i appendix 4 er phenoxysyrerne nogle af de pesticider, der oftest konstateres ved punktkilder og i flere tilfælde i meget høje koncentrationer. Det er især MCPP og dichlorprop, der er dominerende blandt de fund, der konstateres. MCPP er konstateret i 19 af de 22 lossepladser, som udgør dette datagrundlag og er konstateret i et koncentrationsinterval på 0,012-220 µg/l. I 17 af de 22 lossepladser er der konstateret indhold af dichlorprop i et koncentrationsinterval fra 0,044-679 µg/l.

For metabolitter er det ofte 4-CPP, der konstateres i lossepladserne i koncentrationsintervallet 0,012-797 µg/l. 4-CPP kan både være en nedbrydningsstof af dichlorprop eller det kan være en urenhed i handelsprodukterne. I enkelte lossepladser ses der en tendens til, at indholdet af 4-CPP og dichlorprop er på samme niveau. I andre er der meget stor forskel på om der er konstateret højest indhold af dichlorprop eller 4-CPP. Dette viser endnu en gang, at lossepladser er en kompleks forureningskilde.

Referencer

- /1/ Baun, A., Ledin, A., Reitzel, L.A., Bjerg, P.L. & Christensen, T.H. (2004): Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills - chemical analysis and toxicity tests. *Water Research*, 38, 3845-3858.
- /2/ Gennemgang af materiale vedrørende losseplads, som er indsendt af regionerne i forbindelse med M4
- /3/ Application of Natural Attenuation to Ground Water Contaminated by Phenoxy Acid Herbicides at an Old Landfill in Sjoelund, Denmark, Nina Tuxen, Palle Ejlskov, Hans-Jørgen Albrechtsen, Lotte A. Reitzel, Jørn K. Pedersen and Poul Bjerg, *Ground Water Monitoring & Remediation*, 2003
- /4/ Bjerg, P.L., Tuxen, N., Reitzel, L.A., Albrechtsen, H.-J. & Kjeldsen, P. (2011): Natural attenuation processes in landfill leachate plumes at three Danish sites. *Ground Water*, 49(5), 688-705 and *Technology*, 45, 8395-8402.
- /5/ Identification of discharge zones and quantification of contaminant mass discharges into a local stream from a landfill in a heterogeneous geologic setting, N. Milosevic, N.I. Thomsen, R.K. Juhler, H.-J. Albrechtsen, P.L. Bjerg, *Journal of Hydrology* 446-447, 2012
- /6/ Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark), Anders Baun, Lotte A. Reitzel, Anna Ledin, Thomas H. Christensen, Poul L. Bjerg, *Journal of Contaminant Hydrology* 65, 2003
- /7/ Identification of reactive degradation zone at a landfill leachate plume fringe using high resolution sampling and incubation techniques, Nina Tuxen, Hans-Jørgen Albrechtsen, Poul L. Bjerg, *Journal of Contaminant Hydrology* 85, 2006
- /8/ Miljøstyrelsen, Arbejdsrapport nr. 20, 2000, Omkostninger og økonomiske sikkerhedsstillelse ved deponering af affald
- /9/ Bekendtgørelse om kemikalieaffald fra 1976 (bkg. nr. 121 af 17 marts 1976)

Tabel 2 Oversigt over det samlede datagrundlag i denne erfaringsopsamling

Højer Region Syddanmark	Sandholt-Lyndelse Region Syddanmark	Forlev Region Sjælland	Losseplads
K	K	K	Type
70.000	330.000	70.000	Areal, m ²
700.000	4.950.000	1.050.000	Volumen, m ³
1983-	1977-	1987-	Driftsperiode
Slam, ikke-farligt industrielt affald, byggeaffald	Slam, olie og tjæreforurenet jord	Slam, ikke-farligt industrielt affald, byggeaffald og forbrændings slagger	Affaldstype
AMPA = 3,8 Glyphosat = 27 4-CPP = 19 2,6-DCPP = 0,74 Dichlorprop = 2,8 MCPA = 0,46 MCPP = 28 Hydroxyatrazin = 0,66 Hydroxysimazin = 0,61 Bentazon = 4,0 Chlorsulfuron = 1,6	AMPA = 4,3 Glyphosat = 1,7 4-CPP = 15 2,6-DCPP = 1,3 Dichlorprop = 0,93 MCPA = 0,22 MCPP = 6,7 Hexazinon = 1,3 Hydroxyatrazin = 1,7 Hydroxysimazin = 1,7 Bentazon = 1,0	Dichlorprop = 0,87 MCPP = 23 Bentazon = 1,1 Chlorpropharm = 26 Dichlobenil = 0,26 Tridemorph = 2,1	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
BTEX, oliekomponenter, phenoler	BTEX, oliekomponenter, phenoler	BTEX, oliekomponenter, naphtalen, phenoler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
			Konstateret pesticider i primært grundvand
			Andre stoffer i primært grundvand
/1/	/1/	/1/	Ref.

Esbjerg Region Syddanmark	Løgstør Region Nordjylland	Skovsted Region Nordjylland	Losseplads
K	K	K	Type
85.000	60.000	20.000	Areal, m ²
1.060.000	500.000	330.000	Volumen, m ³
1986-	1987-	1987-	Driftsperiode
Slam, asbest, forurennet jord	Ikke farligt-industriel affald, haveaffald	Slam, asbest, byggeaffald, forurennet jord	Affaldstype
Dichlorprop = 0,66 MCPP = 16 Ametryn = 0,12 Bentazon = 0,27	Dichlorprop = 1,3 MCPP = 5,2 Simazin = 2,3 Bentazon = 2,2 Fenpropimorf = 0,12	Dichlorprop = 5,2 MCPA = 9,1 MCPP = 15 Atrazin = 0,16 Bentazon = 1,4 Dichlobenil = 0,23	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
BTEX, oliekomponenter, naphtalen, phenoler	BTEX, oliekomponenter, naphtalen, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	BTEX, oliekomponenter, naphtalen, phenoler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
			Konstateret pesticider i primært grundvand
			Andre stoffer i primært grundvand
/1/	/1/	/1/	Ref.

Sørup Region Hovedstaden	Vejen Region Syddanmark	Grindsted Region Syddanmark	Losseplads
U	U	U	Type
45.000	750.000	100.000	Areal, m ²
500.000	450.000	250.000	Volumen, m ³
1957-1972	1962-1981	1930-1977	Driftsperiode
Slam, industrielt affald, byggeaffald	Byggeaffald, industrielt affald, kemikalier	Slam, byggeaffald, industrielt affald, kemikalier	Affaldstype
MCPP = 13	Dichlorprop = 0,27 4-Cl cresol = 5,30 MCPP = 220	Dichlorprop = 0,27	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
BTEX, oliekomponenter, naphthalen, phenoler	BTEX, oliekomponenter, naphthalen, phenoler	BTEX, oliekomponenter, naphthalen, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
			Konstateret pesticider i primært grundvand
			Andre stoffer i primært grundvand
/1/	/1.6/	/1/	Ref.

Risby Losseplads Region Hovedstaden	Sjølund Region Syddanmark	Arnlund Region Syddanmark	Losseplads
U	U	U	Type
65.000	6.300	22.000	Areal, m ²
500-600.000	31.500	150.000	Volumen, m ³
1959-1981	1965-1975	1971-1980	Driftsperiode
Dagrenovation, storskrald, industrielt affald, have- affald, olie- og kemikalieaffald af ukendt art	Husholdningsaffald, byggeaffald og kemikalieaffald	Slam, industrielt affald, kemikalier	Affaldstype
BAM = 0,11-0,2 MCPP = 0,17-33 Dichlorprop = 0,5-679 4-CPP = 0,7-797	Dichlorprop = 0,3-9,8 2,6-DCPP = 0,07-18 2-CPP = 0,07-8 4-CPP = 0,98-33 MCPP = 0,26-220 6C2MPP = 0,03-3,1	MCPP = 0,84 Dichlobenil = 0,29	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært dært grundvand
BTEX, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	Ingen	BTEX, oliekomponenter, naphtalen, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
MCPP = 0,04-0,78 4-CPP = 0,011			Konstateret pesticider i primært grundvand
BTEX, chlorerede opløsningsmidler			Andre stoffer i primært grundvand
/2,5/	/3,4,7/	/1/	Ref.

Golfbanen (Grenå Enge) Region Midtjylland	Frøkjærvænget 2, Lillering Region Midtjylland	Randersvej 532 og 534 Region Midtjylland	Losseplads
I	U	U	Type
190.000	30-40.000	44.000	Areal, m ²
900.000	300.000	550.000	Volumen, m ³
1964-1982	1961-1973	1961-1969	Driftsperiode
Muligvis kemikalieaffald	Dagrenovation, storskrald, industrielt affald bl.a. smøreløserester og tromler med opløsningsmidler	Industriaffald, kloakslam, flyveaske, storskrald	Affaldstype
BAM = 0,094-0,51 MCPP = 0,27-2,1 4-CPP 2,7-7,2 Dichlorprop = 0,055-0,085 Dinoseb = 0,014 2,6-dichlorprop (2,6DCPP) = 0,027-0,057 Bentazon = 0,016 Diuron = 0,012-0,013 Chloridazon = 0,015-0,23 Hexazinon = 0,012 2,4-dichlorphenol = 0,019	4-CPP = 16	BAM = 0,029-0,055 MCPP = 0,15 Dichlorprop = 0,044-0,11 2,6-dichlorprop (2,6DCPP) = 0,051 MCPA = 0,016-0,3 Bentazon = 0,011 Diuron = 0,025 2,4-dichlorphenol = 0,03	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
Chlorederede opløsningsmidler, BTEX og oliekomponenter	Chlorederede opløsningsmidler, BTEX og oliekomponenter	BTEX, phenoler, chlorederede opløsningsmidler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
	4-CPP = 16 BAM = spor	MCPP = 0,032 4-CPP = 0,33 Dichlorprop = 0,13	Konstateret pesticider i primært grundvand
	Chlorederede opløsningsmidler, BTEX og oliekomponenter	Ingen	Andre stoffer i primært grundvand
/2/	/2/	/2/	Ref.

Lundby Region Nordjylland	Ølstedvejen Region Midtjylland	Pillemark Losseplads Region Midtjylland	Losseplads
I	U	U	Type
			Areal, m ²
	375.000		Volumen, m ³
1945-1990	1962-1976	1950-1988	Driftsperiode
	Alle former for affald.	Dagrenovation, erhvervsaffald, storskrald, fyldjord og bygningsaffald m.m. samt formodentligt mindre	Affaldstype
Atrazin = 0,021-0,042 Bentazon = 0,053 2,4-D = 0,023 BAM = 0,011-0,2 Dichlorprop = 0,043-8,4 Dinoseb = 0,047-0,27 Hexazinon = 0,01-0,019 Lenacil = 0,027-0,038 MCPA = 0,01-0,28 MCPP = 0,012-0,029 Metabazina = 0,015-0,02	BAM = 0,010-0,4 MCPP = 0,015-0,51 4-CPP = 0,077-54 4-chlor-2-methylphenol = 0,14-0,17 2,4-dichlorphenol = 0,056 2,6-dichlorphenol = 0,10 MCPA = 0,029 Dichlorprop = 0,099-0,26 Dinoseb = 0,016 Desisopropylatrazin = 0,037 Hexazinon = 0,010-0,017	MCPP = 2,8-4,7 4-CPP = 23-42 4-chlor-2-methylphenol = 1,6	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
BTEX, oliekomponenter, chlorerede opløsningsmidler	BTEX, oliekomponenter, naphthalen, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	Phenoler, total kulbrinter	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
Hexazinon = 0,016--0,019 BAM = 0,037 Diuron = 0,022 Metabazina = 0,015-0,02	Hexazinon = 0,015 AMPA = 0,011-0,016 4-nitrophenol = 0,024 Metabazina = 0,015-0,017		Konstateret pesticider i primært grundvand
Oliekomponenter, chlorerede opløsningsmidler	BTEX, phenoler		Andre stoffer i primært grundvand
/2/	/2/	/2/	Ref.

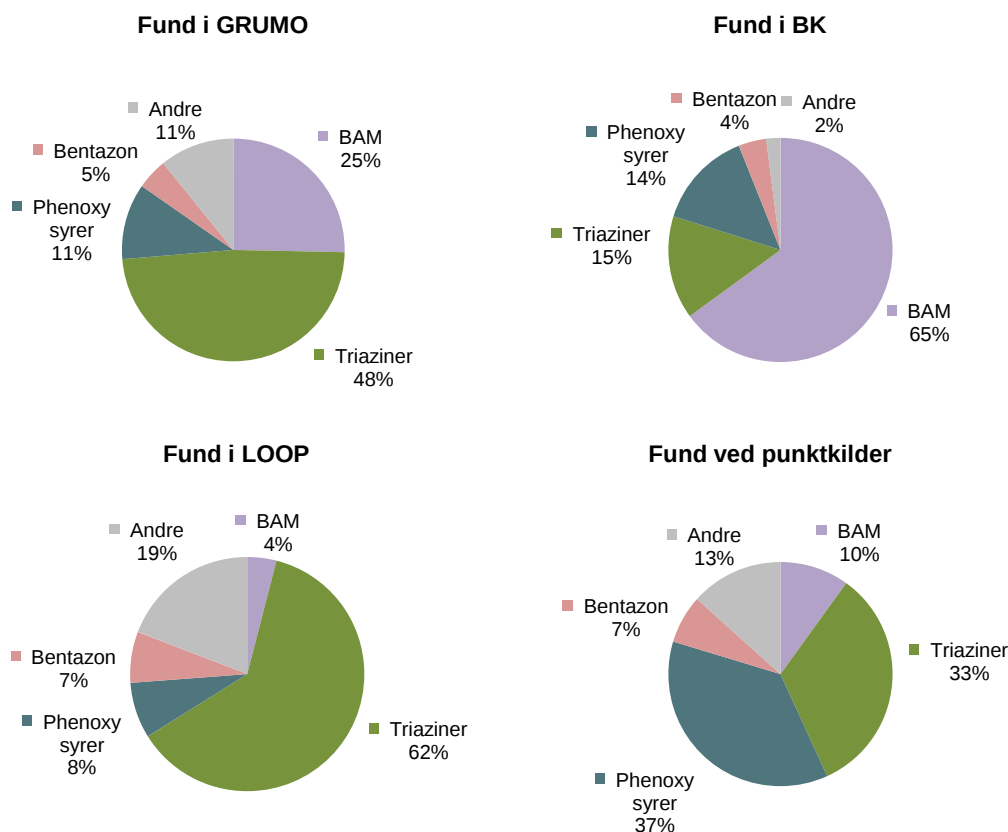
Rakkebyhedevej 13, Rakkeby Region Nordjylland	Livø Losseplads Region Nordjylland	Fuglsig Losseplads Region Nordjylland	Losseplads
U	U	I	Type
			Areal, m ²
			Volumen, m ³
Før 1960	1961-1983		Driftsperiode
Overskudsjord, dagrenovation, landbrugsaffald og en bil	Dagrenovation, aske og slagger fra halmfyr, biler og afbrænding ved brug af spildolie		Affaldstype
MCPP = 0,024 BAM = 0,065-0,15 Bentazon = 0,25-0,58 4-chlor-2-methylphenol = 40	BAM = 0,015 Bentazon = 0,33	Dichlobenil = 0,024-0,027 BAM = 0,1-0,64 Dichlorprop = 0,21 MCPP = 0,24 2-hydroxy-atrazin = 0,012	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
BTEX, oliekomponenter, chlorerede opløsningsmidler	BTEX, oliekomponenter, chlorerede opløsningsmidler	BTEX, oliekomponenter, phenoler, chlorerede opløsningsmidler	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
			Konstateret pesticider i primært grundvand
			Andre stoffer i primært grundvand
/2/	/2/	/2/	Ref.

Gjøl gl. losseplads Region Nordjylland	Losseplads
U	Type
10.000	Areal, m²
	Volumen, m³
1950'erne til ca. 1990	Driftsperiode
Dagrenovation, storskald og pesticidemballage med mulige pesticidrester, overskudsjord	Affaldstype
4-CPP = 130-210 MCPP = 0,1 Dichlorprop = 0,1-2,3 2,6-DCPP = 0,023-0,3 2,6-dichlorphenol = 0,019-0,29 BAM = 0,018-0,52 Hexazinon = 0,62-0,67 Hydroxyatrazin = 0,12	Konstateret pesticider i perkolat og/eller sekundært grundvand
?	Andre stoffer i perkolat og/eller sekundært grundvand
	Konstateret pesticider i primært grundvand
	Andre stoffer i primært grundvand
/2/	Ref.

Bilag 6: Øvrige enkeltstoffer

Der er i appendix 2 lavet en statistisk analyse af betydningen af fund af BAM i de enkelte datasæt. I dette bilag, er der lavet en opgørelse over de øvrige enkeltstoffer, som oftest findes i GRUMO-analyserne, boringskontrollerne, LOOP-analyserne og ved punktkilder i forhold til det samlede antal analyser inden for hvert datasæt /1, 2/. Der er ikke medtaget datasættet for AA-analyserne, da disse ikke vurderes at være repræsentative i denne sammenhæng.

Der er forskel på, hvilke typer pesticider, der optræder som fund i de enkelte datasæt (Figur 1). Fælles for de fire datasæt, GRUMO, BK, LOOP og punktkilder, er bl.a., at bentazon, MCPP, simazin, atrazin, og de tilhørende metabolitter desisopropylatrazin, desethylatrazin, ligger inden for de 11 oftest fundne pesticider i alle datasæt (Tabel 1).



Figur 1 Forskelle i fund af pesticidtyper i de forskellige datasæt.

I Tabel 1 er vist en oversigt over de 20 oftest fundne pesticider i de fire datasæt. Der er angivet deres placering på listen samt antal fund. Derudover er angivet de oftest konstaterede pesticider i lossepladser. Her er dog ikke angivet antal fund for de enkelte stoffer, da datagrundlaget ikke har været tilstrækkeligt hertil.

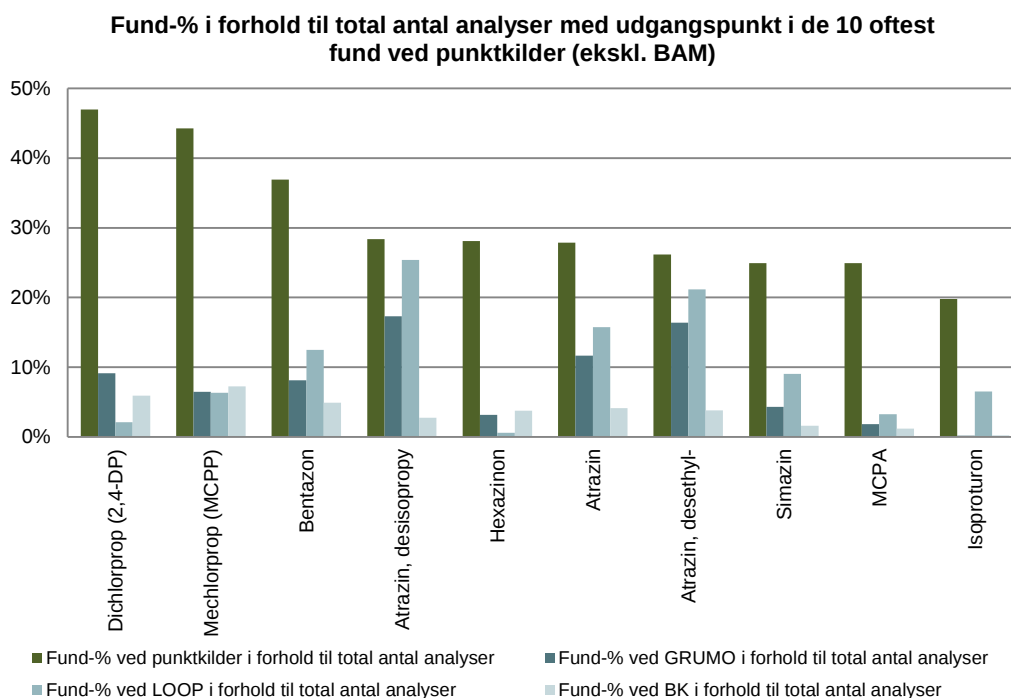
Tabel 1 Oversigt over de 20 oftest fundne pesticider i de fire datasæt /1, 2/

GRUMO		BK		LOOP		Punktkilder	
Stof	Antal fund	Stof	Antal fund	Stof	Antal fund	Stof	Antal fund
1 BAM	1755	BAM	5816	Desisopropylatrazin	132	BAM	216

	GRUMO		BK		LOOP		Punktkilder	
2	DEIA	852	MCP	527	DEIA	120	Dichlorprop	192
3	Desisopropylatrazin	660	Dichlorprop	432	Desethylatrazin	110	MCP	181
4	Desethylatrazin	624	Bentazon	357	Atrazin	82	Bentazon	151
5	Atrazin	444	Atrazin	301	Bentazon	65	Desisopropylatrazin	116
6	Dichlorprop	348	Desethylatrazin	276	Simazin	47	Hexazinon	115
7	Bentazon	310	Hexazinon	274	4-Nitrophenol	46	Atrazin	114
8	Mechlorprop	246	Desisopropylatrazin	202	BAM	37	Desethylatrazin	107
9	Simazin	164	4-CPP	199	Isoproturon	34	2,4-dichlorphenol	105
10	4-Nitrophenol	152	Simazin	116	MCP	33	MCPA	102
11	Metribuz-desam-diket	135	MCPA	88	AMPA	30	Simazin	102
12	Hexazinon	120	Hydroxyatrazin	68	Glyphosat	26	4-clor,2-methylphenol	82
13	Metribuzin-diketo	117	Dichlobenil	43	Metamitron	19	Isoproturon	81
14	Glyphosat	109	Diuron	30	Terbut.azin,desethyl	18	Hydroxyatrazin	61
15	Trichloredikesyre	85	Hydroxysimazin	26	MCPA	17	4-CPP	45
16	AMPA	80	Pendimethalin	22	Hydroxyatrazin	15	Terbutylazin	39
17	Metribuzin	79	DNOC	18	Terbutylazin	11	2,4-D	37
18	4-CPP	77	Terbutylazin	17	Trichloredikesyre	11	Dinoseb	36
19	2,6-dichlorbenzosyre	77	Isoproturon	17	Dichlorprop	11	2,6-dichlorphenol	36
20	MCPA	70	2,4-D	16	DNOC	7	AMPA	21

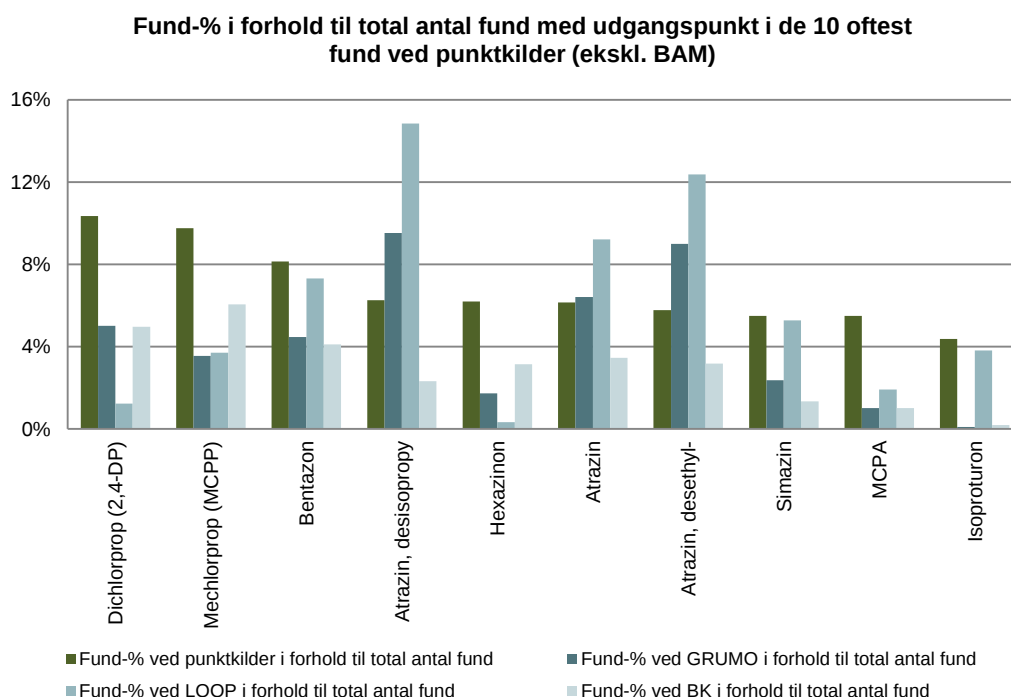
LOOP- og GRUMO-analyserne har det tilfælles, at udover BAM, er ét de pesticider, som oftest findes over detektionsgrænsen metabolitten desethyl-desisopropylatrazin (DEIA). Det samme gælder metabolitten/urenheden 4-nitrophenol, som ligeledes ligger blandt de 10 mest fundne stoffer i LOOP- og GRUMO-analyserne. Disse to metabolitter har dog ikke indgået så ofte i analysepakkerne for punktkilder, hvilket kan forklare, hvorfor fund-% i forhold til det samlede antal analyser er lav (Appendix 2 og 4).

Figur 2 viser andelen af fund i forhold til det samlede antal analyser inden for hvert datasæt. Det vil sige, hvor ofte et stof konstateres, når der udtages en analyse. Der er taget udgangspunkt i de ti oftest fundne stoffer ved punktkilder og herefter vist, hvad fund-% er i de øvrige datasæt. Af figuren ses det, at det især er phenoxyssyrerne, dichlorprop og MCP, som oftest konstateres ved punktkilderne med en fund-% henholdsvis 47 % og 44 %. I GRUMO- og boringskontroanalyserne ligger fund-% for dichlorprop og MCP på ca. 6-9 %. For LOOP-analyserne ligger fund-% for dichlorprop kun på 2 % og for MCP på 6 %. Samme mønster tegner sig for en del af de øvrige stoffer i Figur 2, hvor det kun er atrazin og tilhørende metabolitter, som ligger på nogenlunde samme niveau for punktkilder, GRUMO- og boringskontroanalyserne.



Figur 2 Konstaterede fund i forhold til det samlede antal analyser med udgangspunkt i de 10 oftest fundne pesticider ved punktkilder /1, 2/

For de 10 stoffer, som oftest konstateres ved punktkilder, er der ligeledes opgjort en fund-% i forhold til det samlede antal fund af enkeltstoffer i de fire datasæt (se Figur 3).



Figur 3 Konstaterede fund i forhold til det samlede antal fund med udgangspunkt i de 10 oftest fundne pesticider ved punktkilder /1, 2/

Her tegner sig det samme billede, som vist i Figur 2, for dichlorprop og MCP, som ligger højest for punktkilder med fund-% på 10 % i forhold til det samlede antal fund ved punktkilder. For nedbryd-

ningsprodukterne desispropyatratin, og desethylatratin viser Figur 3, at disse stoffer oftere udgør et fund i LOOP-analyserne end i f.eks. analyserne udtaget ved punktkilder.

Triazinerne og disses metabolitter er især dominerende i LOOP-datasættet (62 %), men der er også høje fundprocenter i såvel GRUMO-datasættet som punktkildedatasættet. Én af årsagerne til, at det netop er metabolitterne til triazinerne, der observeres i alle fire datasæt med høje fundprocenter, kan skyldes, at de i gennem lang tid har været en del af analysepakkerne. Phenoxysyrerne (incl. metabolitter og urenheder) optræder oftest som fund i datasættet fra punktkilder, hvor mere end hvert tredje fund tilhører denne stofgruppe.

I LOOP-datasættet er der fund af andre pesticidgrupper på 19 %, hvilket er højt i sammenligning med de andre datasæt. Her er det stoffer som 4-nitrophenol, isoproturon, glyphosat og AMPA, der dominerer. 4-nitrophenol er bl.a. en metabolit til bl.a. parathion og flere andre pesticider og industrkemikalier. De tre andre stoffer er alle forholdsvis immobile stoffer, bl.a. på grund af sorption, og derfor transporteres de i mindre grad. Det er ligeledes disse tre stoffer, som udgør størstedelen af de andre fund i punktkildedatasættet.

Sandsynligheden for at finde et enkeltstof i en analyse er dog ikke tilstrækkeligt til at give en indikation på, hvorvidt et fund kan henføres til en fladekilde eller punktkilde. Derfor er der lavet en videre analyse af koncentrationsintervallerne, som stofferne konstateres i, herunder under og over kvalitetskriteriet samt 10 gange kvalitetskriteriet.

Fund > 1,0 µg/l

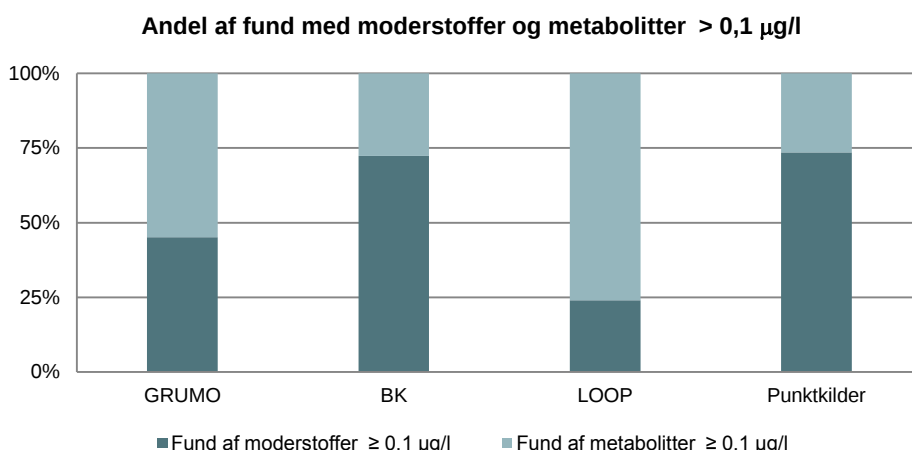
I GRUMO-datasættet er det dichlorprop som sammen med BAM, der oftest konstateres i indhold over 1 µg/l. For de resterende stoffer er der mindre end 10 fund over 1 µg/l. For analyserne, som stammer fra boringskontrollerne, er der ligeledes meget få fund udover BAM over 1 µg/l. Bentazon og atrazin er fundet 3-4 gange i koncentrationer over 1 µg/l. I LOOP-analyserne er der få enkeltstoffer over 1 µg/l, hvor der kun er to enkeltstoffer, som er fundet 2 gange, resten kun én gang.

For punktkilder derimod gælder det, at ca. hvert tredje fund af de 10 oftest fundne pesticider ligger på koncentrationer større end 1 µg/l, når der ses bort fra BAM. Det er stofferne dichlorprop, MCP, bentazon, hexazinon og atrazin, som udgør de fleste fund over 1 µg/l. Der er derfor klar indikation på, at fund over 1 µg/l kan henføres til en punktkilde.

Fund mellem 0,1 og 1,0 µg/l

De fælles fund, som ligger mellem kvalitetskriteriet og 1 µg/l, er for alle fire datasæt bentazon, atrazin og tilhørende nedbrydningsprodukter. Analyserne fra LOOP-datasættet adskiller sig ved, at det kun er her, at der konstateres fund over grundvandskvalitetskriteriet af metabolitterne desethylerbuthylazin og 4-nitrophenol. I GRUMO-datasættet adskiller fundene sig ved, at det kun er her, at der konstateres fund over grundvandskvalitetskriteriet for enkelte moderstoffer bl.a. metribuzin og metabolitterne TCA, 2,6-DCPP og 2,6-dichlorbenzoesyrer. Analyserne fra boringskontrollen indeholder fund af flere moderstoffer såsom dichlobenil, diuron, DNOC, linuron og malathion samt metabolitterne hydroxysimazin og hydroxyatratin over grundvandskvalitetskriteriet. Analyser fra punktkilder adskiller sig ud over at indeholde en del flere moderstoffer også at indeholde metabolitter af phenoxysyrerne såsom 4-CPP, 4-chlor,2-methylphenol og 2,4-dichlorphenol.

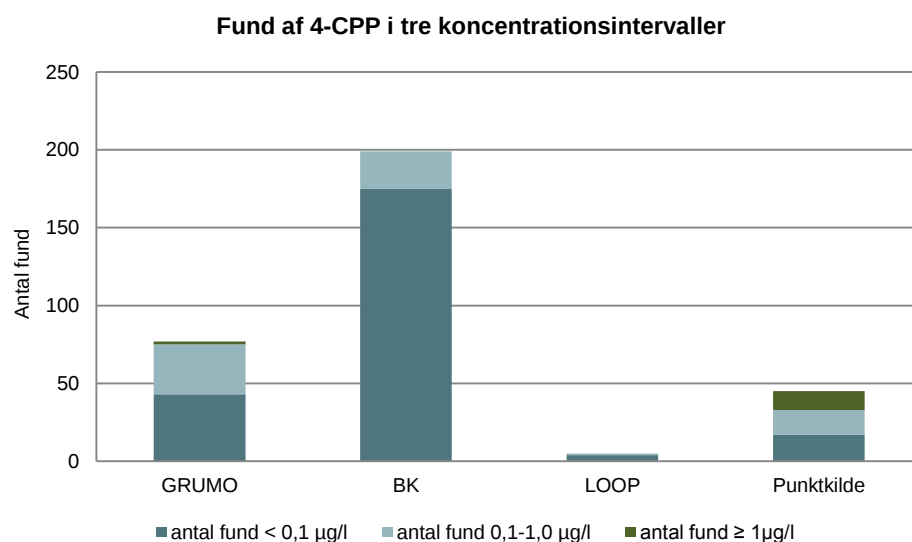
Der er således noget der tyder på, at andelen af moderstoffer og metabolitter kan give en indikation på fladekilder eller punktkilder såfremt der konstateres flere fund i en enkelt analyse. Dette er illustreret i Figur 4, hvor en høj andel af moderstoffer kan indikere punktkilder og en høj andel af metabolitter kan indikere fladekilder. Heri skal dog medtages, at der er en vis opholdstid undervejs fra en kilde til en nedstrøms boring, og der i løbet af denne opholdstid kan dannes metabolitter.



Figur 4 Andel af moderstoffer og metabolitter som fund over grundvandskvalitetskriteriet i de fire datasæt

I dette koncentrationsinterval mellem 0,1 og 1 µg/l adskiller punktkilder sig ligeledes ved, at indholdet af enkeltstoffer domineres af moderstofferne til phenoxysyrerne og de tilhørende metabolitter. Et dominerende stof er 4-CPP, som bl.a. er en urenhed i dichlorprop – men muligvis også en metabolit til dichlorprop. Figur 5 viser fund af 4-CPP i tre koncentrationsintervaller hhv. under kvalitetskriteriet, mellem kvalitetskriteriet og 1 µg/l og fund større end 1 µg/l.

Det er meget sjældent, at der konstateres indhold over detektionsgrænsen i LOOP-analyserne. Til gengæld er der mange fund i analyserne fra boreringskontrollerne, hvor dog en meget stor andel ligger under kvalitetskriteriet op 0,1 µg/l. Når der observeres fund af 4-CPP ved punktkilder, er det ofte i koncentrationer over kvalitetskriteriet og ca. hvert tredje fund ligger over 1 µg/l. Den hyppige forekomst af 4-CPP kan skyldes, at stoffet er sværere nedbrydeligt end dichlorprop. Det kan dog også skyldes, at mængden af urenheder var størst i de tidligere år, hvor anvendelsen af phenoxysyrer som aktivstof var dominerende (appendix 1) /3/.



Figur 5.1 Fund af 4-CPP i tre koncentrationsintervaller i de fire datasæt

Der er derfor en klar indikation af at metabolitter/urenheder fra phenoxysyrer kan være egnede indikatorstoffer for pesticidpunktkilder. Dette gælder især i koncentrationsintervallet fra 0,1-1,0 µg/l.

Fund < 0,1 µg/l

For de fund, der ligger under grundvandskvalitetskriteriet, men over detektionsgrænsen, ses der ikke en tilsvarende tendens for fordelingen mellem moderstoffer og metabolitter i de fire datasæt. Her ligger andelen af moderstoffer på 70-75 % af fundene i alle datasæt.

Andelen af fund under grundvandskvalitetskriteriet i vandprøver fra punktkilder er minimal i forhold til fund i f.eks. LOOP-datasættet, hvor der er 10 gange så mange fund under kvalitetskriteriet som ved punktkilder. De stoffer, der dominerer i LOOP-datasættet i dette koncentrationsinterval, er pesticider som dichlorprop, MCPA og MCPP, som udgør en tredjedel af fundene over detektionsgrænsen, men under grundvandskvalitetskriteriet. Mens simazin alene udgør en tredjedel af alle fundene i LOOP-datasættet i dette koncentrationsinterval. I GRUMO-datasættet ligger fund af dichlorprop, MCPA og MCPP i koncentrationsintervallet mellem detektionsgrænsen og kvalitetskriteriet på ca. 60-70 % og på ca. 85 % for simazin. I analyserne for boringskontrollerne ligger fund-% på mellem ca. 85-95 % for alle fire stoffer. For analyser udtaget ved punktkilder er fund-% i dette koncentrationsinterval lavere og ligger mellem ca. 25-30 % for dichlorprop og MCPP samt på mellem ca. 45-55 % for MCPA og simazin.

Pesticider som terbuthylazin, isoproturon og diuron er nogle af de stoffer, som oftest udgør fundene i boringskontroanalyserne og GRUMO-analyserne under grundvandskvalitetskriteriet. Det er stoffer som fortsat er på det danske marked eller, som først er taget af markedet inden for den seneste årrække.

De få fund under kvalitetskriteriet ved punktkilder kan dog ikke direkte anvendes som indikation på, hvorvidt et fund i en indvindingsboring kan henføres til en fladekilde eller punktkilde. Der kan ske en del fortynding, sorption, nedbrydning osv. undervejs, som vil resultere i en lav koncentration i en nedstrøms boring, men som godt vil kunne skyldes en punktkilde.

Konklusion

Fælles for de fire datasæt er bl.a., at bentazon, MCPP, simazin, atrazin og de tilhørende metabolitter desisopropyatrazin, desethylatrazin ligger inden for de 10 oftest fundne pesticider i alle datasæt.

I LOOP-analyserne er der meget få enkeltstoffer over 1 µg/l. For punktkilder derimod gælder det, at ca. hvert tredje fund ligger på koncentrationer større end 1 µg/l, når der ses bort fra BAM. Det er stofferne dichlorprop, MCPP, bentazon, hexazinon og atrazin, som udgør de fleste fund over 1 µg/l. Der er derfor klar indikation på, at fund over 1 µg/l kan henføres til en punktkilde.

I koncentrationsintervallet mellem 0,1 og 1 µg/l kan fordelingen mellem moderstoffer og metabolitter give en indikation på kildetypen. En høj andel af metabolitter bortset fra BAM, kan tyde på en fladekilde. Hvis indholdet i dette koncentrationsinterval derimod domineres af moderstofferne – specielt phenoxysyrerne og de tilhørende metabolitter, kan der være indikation på en punktkilde.

Fund under kvalitetskriteriet af enkeltstoffer bortset fra BAM kan ikke direkte anvendes som indikation på evt. flade- eller punktkilde.

Referencer

- /1/ Appendix 2, dat-jupiter
- /2/ Appendix 4, dat-punkt
- /3/ Reitzel, L. A., Tuxen., Ledin, A., Bjerg, P. L. (2004), Can degradation products be used as documentation for natural attenuation of phenoxy acids, Environmental Science & Technology 38, 457-467

Skelnen mellem pesticidkilder

Pesticidfund i grundvandet kan stamme fra fladekilder eller punktkilder, hvilket har stor betydning for hvilke handlemuligheder, der kan være relevante samt hvilke myndigheder der kan handle. Formålet med dette projekt har været at udvikle/identificere metoder, som kan gøre det muligt at skelne mellem, hvorvidt et fund af pesticider i grundvandet skyldes en flade- eller punktkilde.

Projektet bygger på fire delprojekter. Delprojekt 1 handler om salg og anvendelse af herbicider i Danmark. Delprojekt 2 handler om statistisk analyse af pesticidfund i forskellige datasæt. I delprojekt 3 er der udført modellering af hvordan en pesticidforurening kan spredes i jord og grundvand. Delprojekt 4 handler om karaktertræk ved kendte pesticidpunktkilder.

Projektet har udpeget forskellige indikatorer, som kan anvendes i vurderingen af, hvilken kildetype, der er årsag til et pesticidfund og giver eksempler på indikatorernes anvendelse.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

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