

REGION SYDDANMARK

NY VIDEN OM UDVASKNING AF PESTICIDER FRA PUNKT- OG FLADEKILDER

PROJEKTET ER FINANSIERET MED PULJEMIDLER FRA DEN SYDDANSKE UDVIKLINGSPULJE FOR RENT VAND OG JORD

Dato: 21. maj 2026



Ansvarsfraskrivelse: Region Syddanmark vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporten som er finansieret med puljemidler fra "Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord". Det skal bemærkes, at offentliggørelse af rapporten ikke nødvendigvis betyder, at Region Syddanmark er enig i rapportens indhold og konklusioner, men er udelukkende med henblik på at dele viden om teknologiudviklingen på jordforureningsområdet.

INDHOLD RAPPORT

FORORD.....	4
1 INDLEDNING.....	5
1.1 PESTICIDER I GRUNDVANDET.....	5
1.2 BEHOV FOR NY VIDEN.....	7
1.3 FORMÅL MED PROJEKTET.....	9
2 PROJEKTAKTIVITETER.....	10
2.1 UDVÆLGELSE AF LOKALITETER OG STOFFER TIL SORPTIONSFORSØG.....	10
2.2 UDTAGNING AF PRØVER FRA FELTLOKALITETER.....	11
2.3 LABORATORIEFORSØG TIL BESTEMMELSE AF SORPTIONS-EGENSKABER.....	13
2.4 MODELLERING AF PESTICIDTRANSPORT.....	13
3 SORPTIONSKOEFFICIENTER.....	14
3.1 METODE OG FORSØGSDESIGN.....	14
3.1.1 Overvejelser vedr. jord: vand forhold.....	14
3.1.2 Jordkarakterisering.....	15
3.1.3 Overvejelser vedr. risiko for nedbrydning.....	15
3.1.4 Forsøgsopsætning.....	16
3.2 RESULTATER - SORPTIONSKOEFFICIENTER (KD-VÆRDIER).....	17
3.2.1 Oversigt over forsøgsrunder.....	17
3.2.2 Kd-værdier fra første runde.....	17
3.2.3 Kd-værdier fra 2. runde sorptionsforsøg.....	18
3.3 OPSUMMERING AF KD-VÆRDIER SAMT UDVÆLGELSE AF RELEVANTE VÆRDIER TIL MODELLERING ..	20
4 LÆRINGER OM PESTICIDTRANSPORT.....	23
4.1 OPSAMLEDE ERFARINGER OG MANGLER FRA TIDLIGERE PESTICIDPROJEKTER.....	23
4.2 MODELSETUP OG STOFPARAMETRE.....	24
4.2.1 Modelopsætning.....	24
4.3 STYRENDE PARAMETRE OG PROCESSER.....	25
4.3.1 Betydning af typologi.....	25
4.3.2 Betydning af infiltration.....	28
4.3.3 Betydning af stoffernes sorption.....	30
4.3.4 Betydning af stoffernes nedbrydning.....	30

4.3.5	Betydning af stoffets anvendelsesperiode	33
4.4	BEHOV FOR HELHEDSORIENTERET FORSTÅELSE	34
4.5	MODELSIMULERINGER PÅ TRE FELTLOKALITETER	35
4.5.1	Dexxxvej - Betydning af varierende Kd-værdier og geologisk heterogenitet.....	35
4.5.2	PræsteXXXvej- brug af modelsimuleringer til at øge forståelsen af forureningssituationen.....	37
4.5.3	VoldXXXvej-	39
5	KONKLUSION.....	41
6	REFERENCER.....	43

BILAG

BILAG 1	FORSØGSPROCEDURE (KD-VÆRDIER)
BILAG 2	KORNSTØRRELSES-KURVER
BILAG 3	RESULTATER FRA SORPTIONSFORSØG
BILAG 4	ALLE RESULTATER FRA MODELSIMULERINGER

FORORD

Dette projekt er udført med midler fra den Syddanske Udviklingspulje i 2024. Den Syddanske Udviklingspulje har til formål at støtte teknologiudviklingen inden for undersøgelser og oprensninger af jordforureninger. Puljen støtter projektidéer til fx håndtering af regionens generationsforureninger, eller idéer som kan bidrage til gøre det billigere, bedre og mere skånsomt at undersøge og oprense regionens øvrige jordforureninger.

WSP er projektejer og har udført projektet i tæt samarbejde med DTU Sustain. Arbejdsgruppen for projektet og rapporten har været:

- Katerina Tsitonaki, WSP Danmark
- Anna Krog Nielsen, DTU Sustain og WSP
- Annika Sidelmann Fjordbøge, DTU Sustain
- Klaus Mosthaf, DTU Sustain

Projektet har været i synergi med et parallelt erhvervs-ph.d. projekt om ”Hvor længe varer påvirkningen fra landbrugspesticider på grundvandsressourcen?”, hvor den studerende Anna Krog Nielsen er tilknyttet WSP og den samme forskningsgruppe på DTU Sustain, og hvor Region Syddanmark også er en af 6 samarbejdspartnere. Professor Poul L. Bjerg, DTU Sustain, har også bidraget løbende med faglig sparring.

Region Syddanmark støtter projektet gennem SUP midler, og Tove Svendsen har haft det overordnede ansvar for projektets gennemførelse. For at sikre en bred faglig forankring og løbende sparring under projektets forløb, blev der desuden nedsat en følgegruppe bestående af:

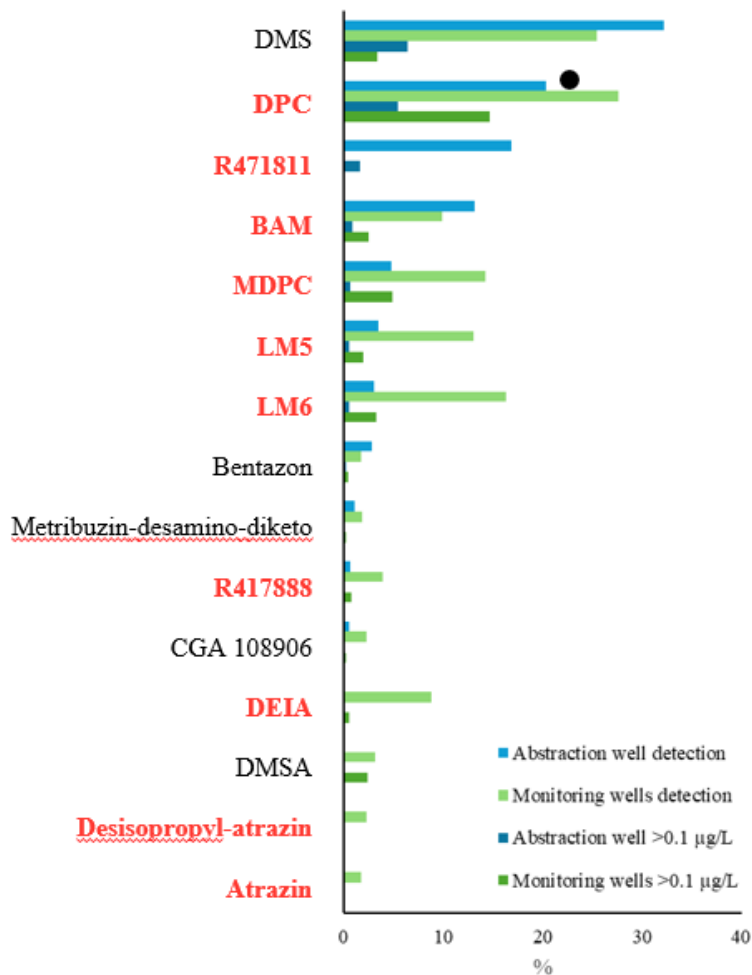
- Niels Søndergaard Jørgensen, Tina Thyregod, Birgitte Larsen og Lars Frimodt Pedersen fra Region Syddanmark
- Hanne Kirk Østergaard fra Region Nordjylland
- Ida Dyrland Damgaard og Christine Bach Nielsen fra Region Midtjylland
- Nanette Levanius Schouw Christiansen fra Region Sjælland
- Ida Henriette Kerrn-Jespersen og Katja Sauer Grunnet fra Region Hovedstaden

1 INDLEDNING

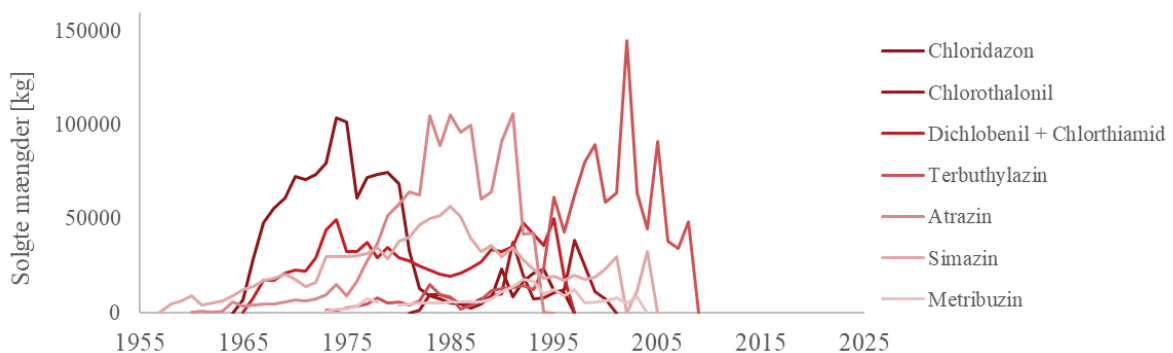
1.1 Pesticider i grundvandet

Den seneste grundvandsovervågningsrapport viser at der i 2024 blev fundet mindst et pesticidstof i 55,1% af de undersøgte vandforsyningsboringer. I 13,8 % af disse er indtag blev kvalitetskrav for enkeltpesticid på 0,1 µg/l overskredet. I 2,4 % var der også mindst en overskridelse af kvalitetskravet for sum af pesticidstoffer på 0,5 µg/l (Thorling et al., 2025a). Ligeledes påvises der pesticider i over 65,8 % af GRUMO boringerne.

Der er tale om en markant stigning fra 2023, hvor der blev fundet mindst et pesticid i 50,5 procent af de undersøgte indtag. En oversigt over de hyppigste stoffer vises i Figur 1.1 Oversigten er udarbejdet med baggrund i Thorling et al. (2024). Som det fremgår af figuren er flere af stofferne nedbrydningsprodukter af aktive stoffer i pesticider. Kun atrazin og bentazon er moderstoffer.



Figur 1.1 De hyppigste fundne pesticider i Vandforsynings- og GRUMO boringer jf. grundvandsovervågning fra 2023 (Thorling et al., 2024) Kilde: Præsentation på Hydrologidag /1/



Figur 1.2 Solgte mængder for chloridazon, chlorothalonil, dichlobenil, atrazin, simazin og metribuzin. Alle stoffer er nu udfaset, men deres nedbrydningsprodukter findes fortsat i GRUMO og vandforsyningsboringer. Kilde (Nielsen, 2025)

Jf. Regionernes opgørelse er der alene i 2021 undersøgt 540 punktkilde lokaliteter for pesticider, heraf 110 videregående undersøgelser, hvor der må formodes at være en risiko for ressourcen. Erfaringer fra disse

undersøgelser viser, at der er et stort antal punktkilder, hvor forureningen stadig "kun" er fanget i porevandet i de lavpermeable formationer og dermed endnu ikke er brudt igennem til det primære magasin eller kun i begrænset omfang brudt igennem.

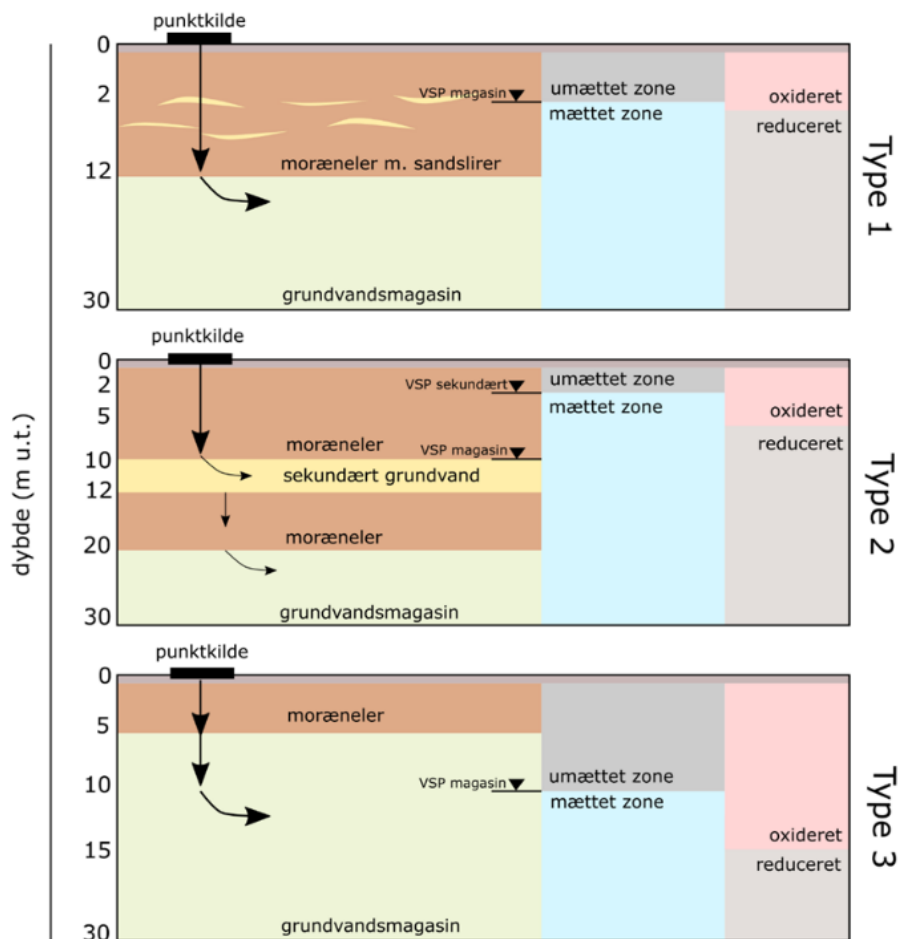
1.2 Behov for ny viden

Sammenspillet mellem stoffernes sorption til jorden og de rigtige antagelser vedrørende vandinfiltration er centrale for at forstå pesticidernes vertikale transportmønstre (Nielsen et al., 2023). Flere tidligere projekter (Insa-Drikkevand 2023, Bjerg et al., 2024) har fremhævet behovet for at skaffe mere viden om styrende parametre såsom pesticidernes K_d -værdi (fordelingskoefficient mellem jord og vand) og nedbrydelighed i forskellige danske jordtyper, særlig moræneler og ved relevante koncentrationer ift. pesticidpunktkilder og dyrkede arealer.

Behovet bunder i manglen af troværdige værdier for pesticidernes sorption (K_d) fra feltlokaliteter med typiske danske jorder, da eksisterende værdier generelt er bestemt for pløjelaget (Nielsen, 2025). Det gælder især lerjorde for pesticider som phenoxysyrer, magasinssand for bentazon og alle jordtyper for nyere stoffer såsom clopyralid eller chlorothalonils nedbrydningsprodukter. Denne viden er central for troværdige risikovurderinger, samt kvantificering af bidrag fra punktkilder vs. fladekilder og dermed prioritering af den grundvandsbeskyttende indsats. Bjerg et al., (2023) har desuden fremhævet behovet for at opdatere viden om stoffernes grundvandsrelevante parametre for sorption og nedbrydning for de hyppigst forekommende stoffer til brug for en prognose af pesticidtruslens varighed for drikkevandet. Det er en meget krævende opgave med at forstå stoffernes transport og skæbne i jorden, under den vertikale transport og i grundvandet på vej mod kildepladsen. Yderligere et kritisk punkt for nedbrydningsprodukter er at forstå omdannelsen mellem moderstof og nedbrydningsprodukt.

Typologier

Som tidligere nævnt, afhænger pesticidernes transport af deres egenskaber og den geologiske lagfølge. I dette projekt arbejdes videre med tre typologier. Typologierne vurderes på et overordnet simplificeret niveau at repræsentere med rimelighed variationen i det danske landskab, og som blev defineret i forbindelse med det tidligere Miljøprojekt nr. 4451 (Nielsen et al., 2023). En oversigt over de tre typologier, som beskrevet i Nielsen et al., 2023 kan ses på Figur 1.2.



Figur 1.3 Typologier for punktkildelokaliteter, som defineret i Nielsen et al. (2023).

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

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

Det skal bemærkes, at det er vanskeligt at inddele konkrete lokaliteter i en Type 1, 2 eller 3 geologi, da lokaliteterne kan have meget forskellige karakteristika.

1.3 Formål med projektet

Formålet er at tilvejebringe mere viden om centrale egenskaber, der styrer udvaskningen af udvalgte pesticider fra punkt- og fladekilder på typiske danske jorde.

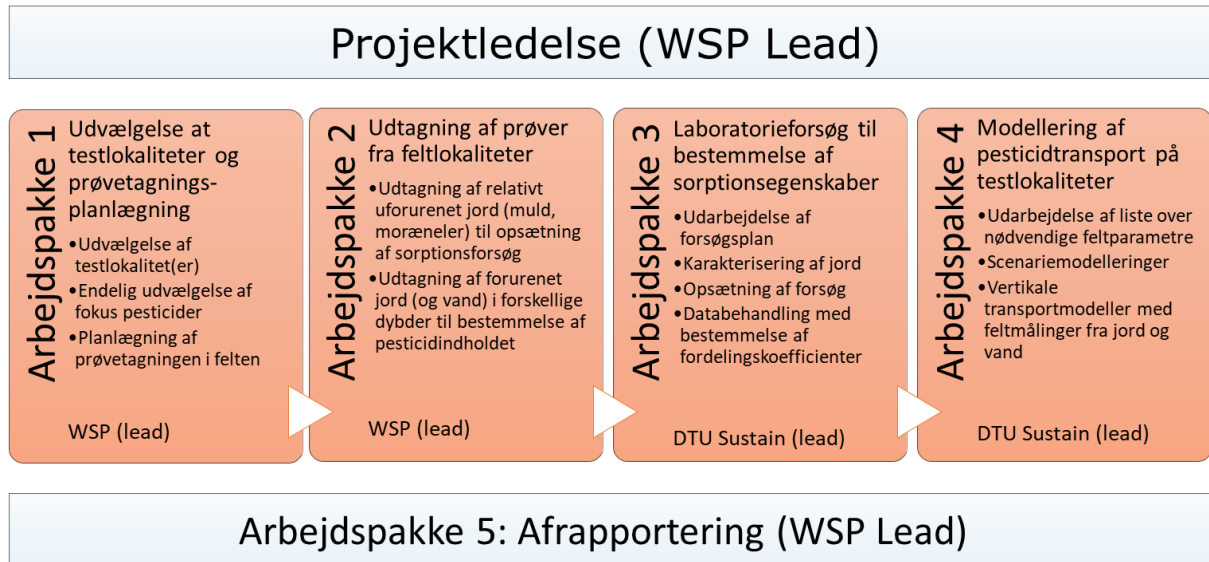
Dermed skal projektet bidrage til at lukke vores videnshuller om sammenhænge for udvaskning fra kilden og transport igennem jordsøjlen for en række udvalgte pesticider, der hyppigt findes i grundvandet i Danmark.

Samtidigt mangler der erfaring med anvendelse af jordprøver til at bestemme pesticidernes forekomst og fordeling under punktkilden på flere lokaliteter. Øget viden om koncentrationerne i jorden vil hjælpe med at lukke det forståelseshul, der er omkring varighed af pesticidudvaskning.

Derudover vil projektet anvende vertikale transportmodeller for at undersøge betydningen af bl.a. stoffernes sorptions- og nedbrydningsegenskaber, vandinfiltration, og sammenhæng mellem vand-, porevand og jordkoncentrationer. Formålet med modellering er at bidrage til en bedre forståelse af udvaskningsprocesser og styrende parametre.

2 PROJEKTAKTIVITETER

Projektet blev gennemført i et tæt samarbejde mellem WSP og DTU Sustain og bestod af 5 arbejdsplaner som vist på Figur 2.1. De tilhørende projektaktiviteter er beskrevet yderligere i underafsnit 2.1-2.4



Figur 2.1 Oversigt over projektaktiviteter

2.1 Udvælgelse af lokaliteter og stoffer til sorptionsforsøg

I samarbejde med Region Syddanmark blev der udvalgt 2 lokaliteter til udtagning af sedimentmateriale til laboratorieforsøg. Formålet var at bestemme fordelingskoefficienter (K_d -værdier) mellem jord og vand for udvalgte pesticider. Valget af lokaliteter og pesticidstoffer blev truffet i samråd med regionen for at sikre relevans og undgå overlap med igangværende ph.d.-projekter.

SUP-projektet fokuserede primært på phenoxysyrer-pesticider og bentazon, som ikke indgik i ph.d.-projektet. En oversigt over fordelingen af stoffer og jordtyper mellem projekterne fremgår af Tabel 2.1. Flere af forsøgene blev udført i synergi med ph.d. projektet, hvor nogle andre stoffer har været i fokus. En oversigt over fokusstoffer for de to projekter kan ses på nedenstående tabel sammen med de forskellige jordtyper der er inkluderet i forsøgene. Forsøgene er udført med følgende jordtyper:

- 2 terrænnære sandjorde
- 1 oxideret morænesand
- 3 magasinsandjorde
- 1 oxideret moræneler
- 1 reduceret moræneler

Tabel 2.1 Oversigt over pesticider i de udførte laboratorieforsøg.

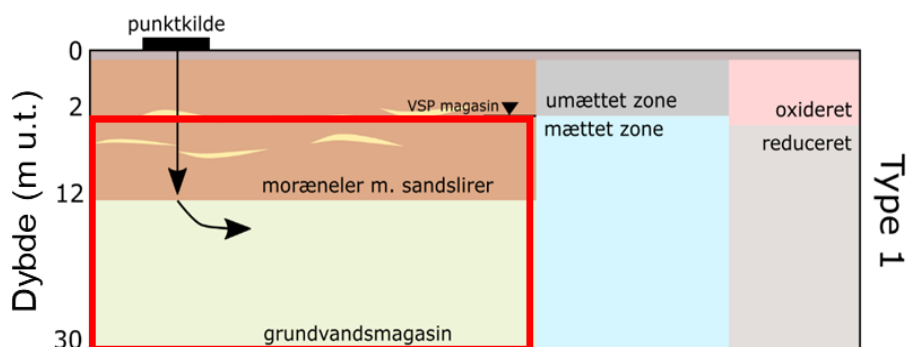
Stof	Moderstof	Erhvervs ph.d.	Dette Projekt
Clopyralid	Ja	x	x
Bentazon	Ja		x
R471811 og R417888	Chlorothalonil	x	
DPC	Chloridazon	x	x
MCPPP	Ja		x
Dichlorprop	Ja		x
4-CPP	MCPPP, dichlorprop		x
LM3, LM5 og LM6	Terbutylazin	x	

2.2 Udtagning af prøver fra feltlokaliteter

Der er i forbindelse med projektet udtaget sedimentmateriale til laboratorieforsøgene fra 2 lokaliteter. Materialet er udtaget af Rambøll i forbindelse med Region Syddanmarks forureningsundersøgelser på lokaliteterne.

Lokalitet 1 – maskinstation, Nr. Nebel

Lokaliteten Dexxej i Region Syddanmark er en tidligere maskinstation. Der er på lokaliteten konstateret en kraftigt forurenede med bl.a. bentazon i koncentrationer op til 230 µg/l i sandslirer i ler i ca. 6-8 meters dybde. I overgangen til sandmagasinet er der konstateret op til 40 µg/l bentazon.

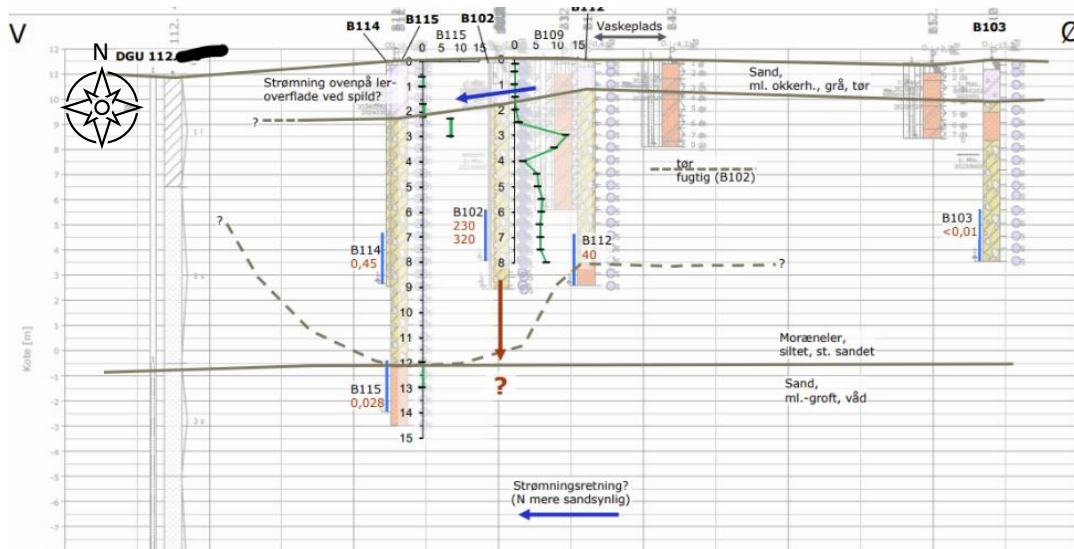
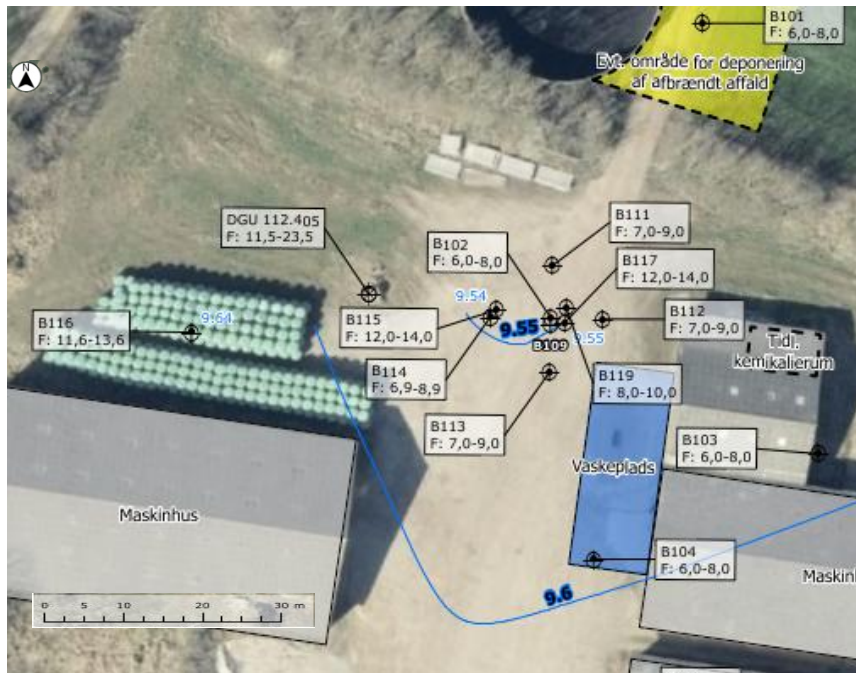


Figur 2.2 Dexxej er typisk for typologi 1

Geologien består af fyld der overgår til sand frem til ca. 2,2 meters dybde. Derefter træffes, stærkt sandet moræneler helt ned til det regionale sandmagasin i ca. 12 meters dybde. Lokaliteten, som repræsenterer typologi 1, vil også indgå i projektets modelleringsscenerier. Der er udført sorptionstests til bestemmelse af Kd værdier med jord fra lokaliteten Terrænnær sand (J1), Terrænnær sand (J2), Oxideret morænesand (J3), og magasin-sand (J4), se afsnit 2.3.

Jorden er udtaget fra en opstrøms boring B115, som forventedes at være uforurenede. Udtagning af jorden i intakt kerne blev udført af Rambøll og prøverne blev sendt til DTU Sustain. DTU Sustain fik foretaget en yderligere karakterisering af jorden.

Derudover har DTU Sustain modtaget og analyseret prøver fra Boring B109, ved siden af et område med kraftigt bentazon forurening. Disse resultater beskrives i afsnit 4.5.1 og inddrages til verifikation af modellen.



Figur 2.3 Kort med placering af borer på lokaliteten samt vest/øst konceptuel snit med angivelse af bentazon koncentration i $\mu\text{g/l}$. Kortet og snittet er udarbejdet af Rambøll.

Lokalitet 2 - Renseri, Ringe

Der er udtaget materiale til sorptionsforsøg fra et tidligere renseri. Lokaliteten har ikke været forurennet med pesticider, så formålet med at inddrage lokaliteten har været at skaffe jord hvor der med sikkerhed ikke var pesticidrester. Lokaliteten er beliggende i Ringe. I borerne på lokaliteten er der truffet et fyldlag på ca. 0,7-0,8 meter. Under fyldlaget er der truffet lerede aflejringer til 8-9 m u.t. efterfulgt af et mellemkornet sandlag til 10-12 m u.t. hvorunder der er truffet siltet ler. Fra ca. 12 m u.t. er der truffet fint til grovkornet gruset sand til

bunden af borerne 17 m u.t. (DMR 2023). Der er udtaget materiale fra boring B301. Der er udført laboratorieforsøg med oxideret moræneler (F5), reduceret moræneler (F6) og magasinsand (F7). Jordprøverne er udtaget af Rambøll i forbindelse med udførelse af boringen på lokaliteten for Region Syddanmark. Prøverne blev sendt til DTU Sustain som fortog en yderligere karakterisering af jorden.

2.3 Laboratorieforsøg til bestemmelse af sorptions-egenskaber

Der blev udarbejdet en forsøgsprotokol, som beskrevet i afsnit 3.1 med fokus på:

- Karakterisering af jord (organisk kulstof, kornstørrelsesfordeling)
- Valg af jord:vand-forhold for optimal bestemmelse af sorption
- Gruppering af stoffer for at undgå interferens fra nedbrydning under forsøgene

Forsøgene blev opstillet med koncentrationer, der repræsenterer typiske niveauer ved pesticidpunktkilder (1-500 µg/l). Resultaterne fra sorptionsforsøgene danner grundlag for bestemmelse af K_d-værdier for de udvalgte pesticider og jordtyper.

2.4 Modellering af pesticidtransport

Det primære formål for arbejdsopgave 4 har været at bruge vertikale transportmodeller for at undersøge betydningen af bl.a. stoffernes sorptions- og nedbrydningsegenskaber, hydrogeologiske forhold, vandinfiltration og sammenhæng mellem vand-, porevand og jordkoncentrationer. Arbejdsopgaven har omfattet en videreudvikling af de modeller der er udviklet i det tidligere miljøprojekt (Nielsen et al., 2023). Modellering er anvendt for at belyse udvaskningsprocesser og styrende parametre, og at fortolke dybdespecifikke koncentrationsfordelinger ved testlokaliteterne. Der blev udført både generel modellering for de tre typologier og lokalitetsspecifik modellering.

3 SORPTIONSKOEFFICIENTER

3.1 Metode og forsøgsdesign

Der er indledningsvist udarbejdet en forsøgsprotokol for opstilling af sorptionsforsøgene. Laboratorieeksperimentet er generelt opsat i overensstemmelse med OECD Guideline 106 (OECD, 2000) for ligevægtsbestemmelse af K_d -værdier i batchforsøg. Dog er forsøgene kørt ved en lavere temperatur (10 °C) med anvendelse af postevand i stedet for en 0,01 M CaCl_2 opløsning, da det vurderes mere repræsentativt for grundvandsforhold. Et foto af batch reaktorerne kan ses i nedenstående Figur 3.1.



Figur 3.1 Foto af reaktorerne for batch forsøg.

Der er før opstilling af sorptionsforsøgene foretaget en karakterisering af de anvendte jorde mht. indhold af organisk kulstof og deres kornstørrelsesfordeling. Desuden er jordene der er anvendt til sorptionsforsøgene tørret ved stuetemperatur. En oversigt over resultaterne kan ses i Tabel 3.1.

3.1.1 Overvejelser vedr. jord: vand forhold

Inden opstilling af sorptionsforsøgene er det vurderet, hvad det nødvendige jord:vand forhold skal være for at der opnås tilstrækkelig sorption til, at en K_d -værdi kan bestemmes (større sorption end analyseusikkerheden). Bestemmelse af jord:vand forholdet tager udgangspunkt i tidligere forsøg, hvor pesticider med relativ lav sorption var inkluderet (bl.a. DPC, dimethachlor metabolitter og DMS). Ved en lav sorption er det vigtigt at have et højt jord:vand forhold, hvis målbar sorption skal opnås. Forsøgene blev derfor opstillet med 20 g tør jord og 14 mL vand, hvilket var det størst praktisk mulige jord:vand forhold. Begrænsningen er relateret til, at jorden skal kunne holdes mættet i suspension igennem forsøget, samt at der skal være tilstrækkeligt vand til, at der kan udtages vand til den kemiske analyse. Et jord:vand forhold på 1,4 vurderes at være egnet til K_d -værdier mellem 0,17-2,8 l/kg. Det forventes at dette interval er rimeligt dækkende for de inkluderede stoffer – dog kan nogle stoffer have så lav sorption, at den ikke med sikkerhed kan bestemmes (<0,17 l/kg). En anden runde forsøg blev udført med et jord:vand forhold på 1,0 (15 g tør jord til 15 mL vand), der er egnet til lidt højere K_d -værdier (0,24-4,0 l/kg). Resultaterne fra de to forsøg kan ved lineær sorption sammenstilles på den samme

sorptionsisoterm, og dermed anvendes til tydeligere at identificere enkelte punkter, der falder udenfor en ellers tydelige tendens.

3.1.2 Jordkarakterisering

De i projektet anvendte jorde er fordelt på tre lokaliteter (fire fra lokaliteten i Jylland, tre fra lokaliteten på Fyn og én fra en lokalitet på Sjælland). En oversigt over de udvalgte jorde ses af Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Oversigt over de anvendte jorde til sorptionsforsøg inkl. jordtype, dybde for udtagning, organisk kulstof indhold, samt fraktioner af hhv. ler, silt og sand.

Jord ID #	Jordtype	Dybde (m u.t.)	Organisk kulstof (%)	Ler (%) (<2µm)	Silt (%) (2-63 µm)	Sand (%) (63-200 µm)
J1	Terrænnær sand	0,6-1,1	0,13	1,6	20	79
J2	Terrænnær sand	1,7-2,2	0,12	5,1	23	72
J3	Oxideret morænesand	2,3-3,0	0,32	4,0	27	69
J4	Magasinsand	12-13	0,02	0,2	1,3	98
F5	Oxideret moræneler	2,5-3,5	0,31	9,8	33	58
F6	Reduceret moræneler	5,5-7,0	0,17	7,6	26	67
F7	Magasinsand	14	0,08	0,3	4,1	96
S8	Magasinsand	14	0,02	3	26	71

De tre magasinsand har alle et organisk kulstofindhold på under 0,1 %, mens det terrænnære sand har et lidt højere organisk kulstofindhold (0,12-0,13 %). For moræneler/morænesand ses der et højere organisk kulstofindhold i de oxiderede jorde (ca. 0,3 %) i forhold til den reducerede moræneler (ca. 0,2 %). Overordnet er der altså tale om jorde med et begrænset indhold af organisk kulstof.

To ud af de tre magasinsand har et meget lavt indhold af finkornet materiale (sand >95%), mens magasinsandet fra den tredje lokalitet (S8) er mere finkornet med et betydeligt siltindhold. Det terrænnære sand har overordnet nogenlunde tilsvarende fraktioner af hhv. ler, silt og sand som sandet fra det sjællandske sandmagasin. Dog er kornstørrelseskurverne mindre stejle (mindre velsorterede) for det terrænnære sand (se bilag 2). Morænesandet og moræneleren er ligeledes ikke særlig velsorteret, som forventet for typen af aflejring. Det jyske morænesand fra lokalitet 1 (J3) er oprindeligt beskrevet som moræneler, men jordtypen er efterfølgende ændret som følge af det beskedne lerindhold (4%) og yderligere geologisk vurdering. Moræneleren på den fynske lokalitet (lokalitet 2) har et lidt højere lerindhold (8-10%) og er ikke blevet vurderet yderligere mht. geologien.

3.1.3 Overvejelser vedr. risiko for nedbrydning

Forsøgene skal køre i tilstrækkelig tid til, at en ligevægt indstiller sig. Ligevægtstiden tager udgangspunkt i et tidligere eksperiment udført med pesticiderne chloridazon, dimethachlor og DMST, hvor ligevægten blev opnået indenfor det første døgn og forsøgene er udført med en ligevægtstid på 2 dage. For hurtigt nedbrydelige stoffer er det vigtigt, at forsøgstiden begrænses, da nedbrydning vil kunne forveksles med sorption (fjernelse af stof fra vandfasen). Mange af de inkluderede stoffer er persistente nedbrydningsprodukter, hvor der ikke vurderes at være en udfordring i forhold til nedbrydning. For moderstofferne (phenoxysyrer, bentazon og

clopyralid) er der forskellig information om nedbrydelighed. Det største potentiale for nedbrydning vurderes at være for phenoxysyrerne, der er aerobt nedbrydelige. Mange af de aerobe nedbrydningsforsøg er dog udført for pløjelaget, hvor forsøg viser, at nedbrydningen er betydeligt langsommere under pløjelaget (Larsen & Aamand 2000). Aerob nedbrydning i pløjelaget er også vist for bentazon, mens der ikke forventes betydelig nedbrydning i grundvandsmagasiner (Aamand et al. 2020). For clopyralid er der os bekendt ikke danske erfaringer med nedbrydningsforsøg. I University of Hertfordshire database for pesticidegenskaber (PPDB) er nedbrydningen dog lignede bentazon (moderat til ikke persistent i pløjelaget). Alle de indsamlede jorde havde et begrænset organisk kulstof indhold (ingen muldjorde inkluderet), så stoffernes halveringstider blev vurderet at være relativt langsommere i forhold til forsøgsperioden (2 døgn), hvorved der ikke er en forventning om, at der vil ske betydelig nedbrydning.

3.1.4 Forsøgsopsætning

Forsøgene opstilles ved, at en opløsning med en kendt koncentration af pesticiderne tilføjes til batchene. Forsøgene er opstillet med koncentrationer mellem 1-500 µg/l (de to højeste koncentrationer i tripliket), der vurderes at være repræsentative for langt de fleste pesticidpunktkilder. Forsøgene er lavet med to forskellige stamopløsninger hhv. 1) bentazon, clopyralid, 4-CPP, R471811, LM6 og LM3; og 2) MCP, dichlorprop, DPC, R417888 og LM5. Stofferne er fordelt på de to stamopløsninger for bedst muligt at kunne opdage og tage højde for evt. omdannelse stofferne imellem (fx R417888 til R471811).

Ligevægtsbatchene er roteret i to døgn for at sikre, at ligevægt er opnået. Herefter udtages en 2 mL vandprøve gennem et 0,2 µm filter for at fjerne eventuelt suspenderet jord. Koncentrationerne af pesticiderne i vandprøverne måles ved hjælp af High Performance Liquid Chromatography - Triple Quadrupole Mass Spectrometry (LC-QQQ) (DL: 0,03 µg/L). Derefter beregnes koncentrationen i jorden via en massebalance, hvorefter Kd-værdien bestemmes som hældningen på den lineære sorptionsisoterm.

For yderligere forsøgsdetaljer henviser til Bilag 1

De anvendte jorde (J1-J4, se Tabel 3.1) er indsamlet fra lokaliteter med pesticidpunktkilder hvorved der var et mindre indhold af flere af pesticidstofferne i flere af jorderne. Koncentrationerne var dog generelt lave (mindre end laveste tilsatte koncentration, eller på niveau med denne). For disse jorde er der korrigeret for "baggrundsforureningen" og den laveste tilsatte koncentration udgår eventuelt fra sorptionsisotermen. For R417888 blev der set en mindre omdannelse til R471811 som der også er taget højde for, der er dog tale om en meget begrænset omdannelse (<0,1%), hvorved korrigeringen har minimal betydning for den bestemte Kd-værdi.

3.2 Resultater - Sorptionskoefficienter (Kd-værdier)

3.2.1 Oversigt over forsøgsrunder

Der blev gennemført to hovedrunder af batch-sorptionsforsøg for at bestemme fordelingskoefficienter (Kd-værdier) for udvalgte pesticider i forskellige jordtyper. Første forsøgsrunde havde fokus på at etablere lineære sorptionsisotermer for en række stoffer og jordtyper, mens anden runde blev gennemført for at adressere udfordringer identificeret i første runde, herunder problemer med bentazon og linearitet ved høje koncentrationer. Resultaterne fra begge forsøgsrunder blev efterfølgende sammenstillet for at opnå mere robuste og pålidelige Kd-værdier, som danner grundlag for den videre modellering af pesticidtransport i projektet.

3.2.2 Kd-værdier fra første runde

I første runde sorptionsforsøg kunne der bestemmes lineære sorptionsisotermer for en række af stofferne, disse værdier er opsummeret i Tabel 3.2, og alle sorptionsisotermerne er vist i bilag 3.

For de fleste jorde og stoffer er sorptionen generelt lav med Kd-værdier $<0,5$ l/kg. Der er dog enkelte undtagelser for jorderne fra den jyske lokalitet, og især den jyske morænesand (J3) skiller sig ud med en større end forventet sorption på tværs af alle stofferne. Der er ikke umiddelbart nogen forklaring i de undersøgte jordparametre på, hvorfor netop denne jord skiller sig ud, da hverken det organiske indhold eller fraktionen af finkornet materiale er specielt højt (begge dele er fx tilsvarende eller højere i den fynske oxiderede moræneler, F5). Der kan dog være mineralogiske forskelle, som ikke er undersøgt.

Især sorptionen af 4-CPP var generelt meget lav ($<0,17$ l/kg), mens der også er flere jorde, hvor sorptionen af R471811 og LM5 er lavere end det kunne kvantificeres. For clopyralid og dichlorprop ses der en sorption til alle jorderne.

Tabel 3.2 Oversigt over de bestemte Kd-værdier (l/kg) for de pesticidstoffer der kun indgik i første runde af sorptionsforsøgene. Værdier er bestemt for syv jorde med et jord:vand forhold på 1,4. Stofferne er kun inkluderet i én runde forsøg, da sorptionsisotermerne alene fra den første runde sorptionsforsøg blev vurderet at give en god Kd-bestemmelse. *For R471811 og LM5 er det lineære område af sorptionsisotermerne mindre end for de andre stoffer pga. hhv. en fejl i stamopløsningskoncentrationen og manglende linearitet for højeste koncentration.

Jord ID #	Clopyralid	Dichlorprop	4-CPP	R471811*	LM3	LM5*	Bentazon
J1	0,48	0,37	$<0,17$	$<0,17$	0,16	0,65	Fejl/ kan ikke bestemmes
J2	0,25	0,43	$<0,17$	$<0,17$	0,19	0,35	
J3	1,2	$>2,8$	$>2,8$	1,3	0,82	1,1	
J4	0,29	0,83	$<0,17$	0,30	0,34	$<0,17$	
F5	0,24	0,44	$<0,17$	$<0,17$	0,35	$<0,17$	
F6	0,29	0,17	$<0,17$	0,27	0,46	0,16	
F7	0,28	0,29	$<0,17$	0,16	0,25	$<0,17$	

Udfordringer med bentazon

I forbindelse med opstilling af laboratorieforsøgene til bestemmelse af sorptionskoefficienter var der flere udfordringer. Den mest betydelige var en tilsyneladende meget højere end forventet sorption for bentazon. Forventningen til alle stofferne har været, at de ville være relativt mobile med K_d -værdier $<2,5$ l/kg. For nogle af forsøgsbatchene har fjernelsen af stoffet fra vandfasen dog været høj i forhold til det forventede, hvormed der har været for lidt stof tilbage i vandfasen til en sikker bestemmelse af koncentrationen og dermed K_d -værdien. Dette var især tilfældet for bentazon for flere af jorderne, samt for den jyske morænesand (J3), der som nævnt generelt sorberede mere end forventet på tværs af stofferne. Grundet udfordringerne med bentazon blev sorptionsforsøget gentaget med et lavere jord:vand forhold på 1 (15 g jord og 15 ml vand). Dette blev gjort for at: 1) checke om der var sket en fejl i første runde forsøg; og 2) bedre kunne bestemme eventuelt lidt højere K_d -værdier.

Udfordringer ved den højeste koncentration

For en del af stofferne var der en udfordring med manglende linearitet for den højeste koncentration (500 $\mu\text{g/l}$). Derved kunne der kun bestemmes K_d -værdier for koncentrationsintervallet op til 100 $\mu\text{g/l}$. Dette vurderes dog at være dækkende for de fleste pesticidpunktkilder. Da forsøgene alligevel blev udført igen for bentazon, blev de fleste af disse stoffer også inkluderet igen (MCP, DCP, R417888, og LM6) for bedre at kunne fastlægge den lineære del af sorptionsisotermen.

Udfordringer ved valg af jordmaterialet

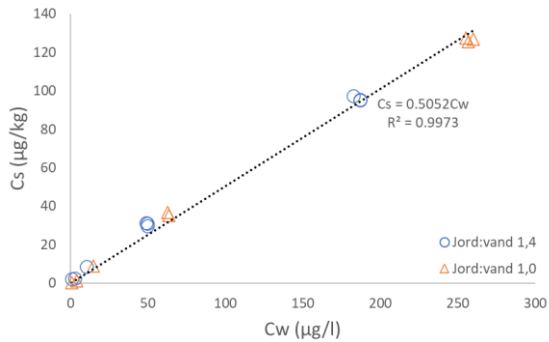
I første runde af sorptionsforsøg blev alt magasinsandet fra den fynske lokalitet (F7) opbrugt, der er derfor i stedet anvendt magasinsand en sjællandsk lokalitet (S8). Sandet fra denne lokalitet har tidligere været anvendt til andre sorptionsforsøg (pesticider, PFAS, chlorerede ethener), hvor den er fundet at have en lav sorptionskapacitet, hvorved der også er en forventning om en lav sorption for de inkluderede pesticidstoffer, inkl. bentazon der tidligere er vist ikke at sorbere særligt meget til sandet i grundvandsmagasiner.

3.2.3 K_d -værdier fra 2. runde sorptionsforsøg

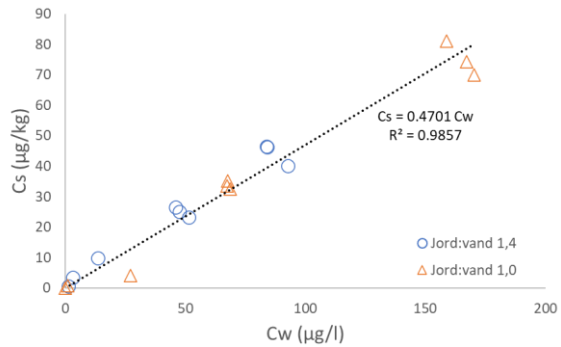
Som tidligere nævnt er anden runde sorptionsforsøg udført med en jord:vand forhold på 1:1.

Resultaterne fra de to runde sorptionsforsøg kan sammenstilles på en fælles sorptionsisoterm med en mere velbestemt K_d -værdi som resultat (flere punkter). Eksempler på dette er vist i Figur 3.2, hvor datapunkter fra de to runder sorptionsforsøg er markeret med hver sin farve, mens den lineære isoterm er givet for det samlede datasæt.

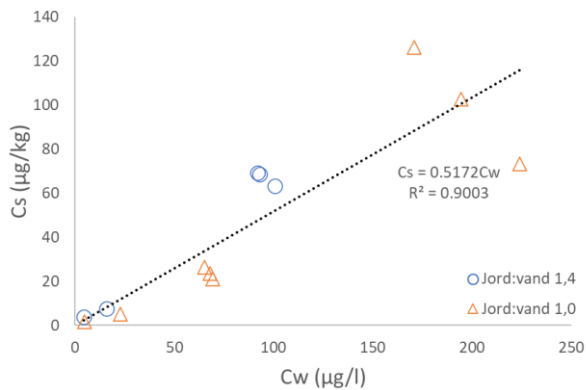
a) LM6 sorption i reducerede moræneler (F6)



b) Sorption af R417888 til sand (J4)



c) Sorption af DPC til sand (J2).



Figur 3.2 Sorptionsisotermer, hvor data fra det første sorptionsforsøg med et højere jord:vand forhold på 1,4 er vist med blå cirkler, mens data fra det andet sorptionsforsøg er vist med orange trekanter. Hældningen på kurven angiver Kd-værdien. De tre eksempler er for: a) sorptionen af LM6 til den fynske reducerede moræneler (F6), b) sorptionen af R417888 til den jyske sand (J4), og c) sorptionen af DPC til den anden terrænære jyske sand (J2).

Data viser generelt en lineær tendens på tværs af de to datasæt (Figur 3.2, samt Bilag 3). Hvor godt det lineære fit er varierer stofferne imellem, hvor især DPC viser større spredning på data (inkl. triplikaterne) og et resulterende dårligere lineært fit. Ved inklusion af data fra begge runder forsøg er det nemmere at identificere om nogle målepunkter skiller sig ud (samlet flere datapunkter). Fx ligger høje koncentrationer af DPC (>250 µg/l) i første runde sorptionsforsøg konsekvent lavt i forhold til de andre pga. den manglende linearitet. Højeste koncentration i første runde forsøg er derfor udeladt fra den samlede isotherm for DPC (data udeladt i Figur 3.2). Kd-værdierne er opsummeret i Tabel 3.3, og sorptionsisotermerne vist i Bilag 3.

For MCPPP var sorptionen generelt for lav til at blive vurderet med det lavere jord:vand forhold. De angivne værdier i Tabel 3.3 er derfor hovedsageligt baseret på første runde sorptionsforsøg. Det ses også, at sorptionen til det sjællandske magasinsand (S8) er lav på tværs af stofferne, hvilket også var forventningen.

Ligesom for stofferne i Tabel 3.2, er sorptionen generelt beskeden med værdier omkring eller mindre end 0,5 l/kg. Dog med undtagelse af den jyske morænesand (J3), hvor der også ligesom for de andre stoffer ses en højere end forventet sorption.

Tabel 3.3. Oversigt over de bestemte Kd-værdier (l/kg) for de pesticidstoffer der indgik i begge runder af sorptionsforsøg. Værdier er bestemt for seks jorde med jord:vand forhold på 1,4 og 1,0, samt for F7 med forholdet på 1,4 og S8 med forholdet på 1,0.

Jord ID #	Jord:vand	MCP	DPC	R417888	LM6	Bentazon
J1	1,4 og 1,0	<0,17	0,26	0,44	<0,5	Fejl, kunne ikke bestemmes
J2	1,4 og 1,0	<0,17	0,52	0,17	<0,5	
J3	1,4 og 1,0	>4	1,1	1,4	1,6	
J4	1,4 og 1,0	0,24	0,23	0,47	<0,17	
F5	1,4 og 1,0	<0,17	0,53	0,39	0,43	
F6	1,4 og 1,0	<0,17	0,43	0,18	0,51	
F7	1,4	<0,17	0,20	0,36	0,20	
S8	1	<0,24	<0,24	<0,24	<0,24	

Forsat udfordringer med bentazon

Den nye runde forsøg løste dog ikke udfordringen med bentazon, hvor der også i anden runde genfindes langt lavere koncentrationer i vandfasen end det forventede. Nedbrydning af bentazon har været overvejet som en mulig forklaring på større end forventet fjernelse fra vandfasen. Dette kunne især være gældende for den jyske lokalitet, hvor der er en bentazon punktkilde og dermed mulighed for tilpassede nedbrydere. Tendensen med lavere end forventede målte vandkoncentrationer er dog ikke begrænset til jorderne fra denne lokalitet, men ses for alle jorderne, også for den sjællandske sand med en kendt lav sorptionskapacitet (og uden en pesticid-punktkilde). Det er derfor valgt ikke at rapportere Kd-værdier for bentazon, da de ikke vurderes troværdige. De anvendte batch til bestemmelse af den tilsatte koncentration (C0) (uden jord) viste en fin lineær tendens med koncentrationer som forventet, så den rette koncentration er tilsat forsøgene. Det er muligt, at der kan have været visse komponenter i jorden, der har udøvet interferens specifikt for bentazon ved den anvendte analysemetode.

3.3 Opsummering af Kd-værdier samt udvælgelse af relevante værdier til modellering

De i projektet bestemte Kd-værdier er, sammen med erfaringer fra tidligere udførte projekter, anvendt til at fastsætte hvilke værdier der indgår som sorptionsparametre i modelsimuleringerne af pesticidtransport. Der er også kigget på en nylig erfaringsopsamling for Kd-værdier i danske jorde, hvor nogle af stofferne indgår (Thorling et al. 2025b). De anvendte til transportsimuleringerne fremgår af Tabel 3.4

Modellen inkluderer transport af både **DPC** og dennes moderstof, **chloridazon (CLZ)**. Chloridazon har ikke været inkluderet i dette projekt, men har sammen med DPC indgået i et samarbejdsprojekt med Region Sjælland. De anvendte Kd-værdier for chloridazon er baseret på gennemsnitsværdier for hhv. moræneler (og morænesand) og sand med lavt organisk kulstof indhold (ikke terrænnært) bestemt i det samarbejdsprojekt, mens Kd-værdierne for DPC er et gennemsnit af værdierne fra de udførte sorptionsforsøg i projektet for Region Sjælland og de nye fra dette udviklingsprojekt med Region Syddanmark.

For **phenoxyr**er er der tidligere udført forsøg med dansk magasinsand (fx Madsen et al. 2000, Tuxen et al. 2000), hvor der findes en relativ lav sorption med Kd-værdier op til omkring 0,3 l/kg for MCP, de fleste Kd-værdier er dog lavere (<0,1 l/kg). Dette stemmer fint overens med resultaterne for MCP (og 4-CP) i dette projekt. Sorptionen til sand er for MCP og 4-CP derfor sat lavt (0,1 l/kg). Dichlorprop ses dog umiddelbart at sorbere mere til sandjordene i vores forsøg end de to andre stoffer, Kd-værdien for denne er derfor sat højere i transportsimuleringerne. For lerjorde er der fundet en artikel med en leret østjysk jord med et organisk kulstof indhold på 0,2%, hvor Kd-værdien for MCP er bestemt til 0,4 l/kg (Felding, 1997). Det er dog uklart hvilken ler der er tale om, men den er taget ca. 1 m u.t. Der er ikke fundet litteratur med rapporterede Kd-værdier specifikt for moræneler for phenoxyrerne. For dichlorprop er der i modellen anvendt et gennemsnit af Kd-værdierne for den fynske moræneler (F5-F6), idet J3 vurderes at sorbere for meget til at være generelt repræsentativ. For 4-CP er der ikke fundet betydelig sorption til de to moræneler i vores forsøg, og Kd-værdien er sat lavt som for sand. For MCP er der heller ikke set betydelig sorption til de to moræneler i vores forsøg, men sorptionen vurderes generelt at være højere for MCP end for 4-CP. Der er for moræneleren anvendt samme Kd-værdi som for dichlorprop.

For **clopyralid** ligger de fleste Kd-værdier på omkring 0,2-0,3 l/kg uafhængigt af jordtypen. Det er i modelleringssarbejdet anvendt en værdi på 0,1 for sand og 0,2 for ler. Ved nærmere overvejelser kunne det være relevant at anvende højere værdier for clopyralid.

For **LM-forbindelser** er tendensen i moræneleren (F5 og F6) umiddelbart at LM6 sorberer mest og LM5 mindst, mens det for den jyske morænesand (J3) er LM3 der sorberer mindst. Kd-værdier i modellen er udvalgt til at reflektere dette med en højere Kd-værdi for LM6 (0,5 l/kg), en lav Kd-værdi for LM5 (0,2 l/kg) og en Kd-værdi for LM3 (0,3 l/kg) der minder mere om LM5 end LM6. For sandet er Kd-værdien for LM6 valgt til 0,2 l/kg baseret på J4, F7 og S8, mens den for LM5 generelt ikke var målbar (sat til 0,1 l/kg). LM3 har interessant nok lavere Kd-værdier i det terrænnære sand end i magasinsandet. LM3 har ifølge EFSA (2019) en lidt lavere Koc værdi end LM5 og LM6, hvorved den burde være lidt mere mobil. Der er til modellen anvendt samme Kd-værdi til sand som LM5, men der vil kunne argumenteres for at værdien kunne være højere.

For **R-forbindelserne** er tendensen generelt at R417888 sorberer mere end R471811, hvilket i modellen er reflekteret i Kd-værdierne for moræneler på hhv. 0,4 og 0,2 l/kg. For sandet er der anvendt den samme lave Kd-værdi for begge stoffer (0,1 l/kg). Sorptionen af R471811 til sand er fundet at være tæt på eller under grænsen for hvad der kan kvantificeres, for R417888 vil man dog kunne argumentere for at anvende en lidt højere sorption mere lignende sorptionen til moræneleren. Vores resultater stemmer overens med oplysninger om en højere Kow for R-88 (-0,7) end R-11 (-1,7) jf. Kiefer et al. 2019.

For **bentazon** er der taget udgangspunkt i tidligere rapporterede værdier for magasinsand (fx Madsen et al. 2000, Tuxen et al. 2000) og mere terrænnært sand (Aamand et al. 2020), hvor Kd-værdierne generelt ligger under 0,2 l/kg og lavest i magasinsandet. Der er derfor anvendt en lav Kd-værdi på 0,1 l/kg for sandet. Der er ikke fundet litteraturværdier for moræneler, men en del af stofferne viser en højere sorption til moræneler end til sand, hvorfor der er valgt en højere Kd-værdi (0,4 l/kg) for bentazon til simuleringerne af transport i moræneleren. Værdien er på niveau med Kd-værdierne for de andre mobile pesticidstoffer.

Tabel 3.4 Kd- værdier til brug i modelleringsarbejdet.

	Kd (l/kg) for:	
	Moræneler	Sand foc < 0.0010
Bentazon	0,4	0,1
DPC	0,6	0,2
MCPP	0,3	0,1
dichlorprop	0,3	0,2
4-CPP	0,1	0,1
Clopyralid	0,2	0,1
LM3	0,3	0,1
LM5	0,2	0,1
LM6	0,5	0,2
R471811	0,2	0,1
R417888	0,4	0,1
CLZ	1,8	0,5

4 LÆRINGER OM PESTICIDTRANSPORT

4.1 Opsamlede erfaringer og mangler fra tidligere pesticidprojekter

I de senere år er der gennemført flere projekter om pesticidtransport. Særligt har Miljøprojekt 4451 (Nielsen et al., 2023) dannet grundlag for dette projekt, hvilket gør det relevant at gentage nogle af de centrale konklusioner fra det tidligere arbejde her. Både Miljøprojekt 4451 og det aktuelle projekt anvender de samme tre typologier. Fokusstofferne har delvist overlappet: det tidligere projekt undersøgte chloridazon, DPC og MDPC, MCP, Dichlorprop og 4-CPP, clopyralid, bentazon samt DMS. Det nuværende projekt inkluderer ikke DMS, men fokuserer i stedet på bentazon, phenoxysyrer samt nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil (R471811, R417888) og terbutylazin (LM3, LM5, LM6).

Modellsimuleringer i forbindelse med det tidligere projekt har vist at:

- Stoffernes anvendelsesperioder har stor betydning for deres vertikale fordeling og det tidlige forløb af transporten under en pesticidpunktkilde.
- Infiltration er et af de mest betydende parametre, og valg af en realistisk infiltrationsværdi er vigtig for forståelsen af den vertikale transport. Betydning af infiltration er belyst videre i dette projekt.
- Ved flere pesticidlokaliteter er der i moræner indlejret sekundære sammenhængende grundvandsforekomster, hvor der kan ske horisontal vandtransport og dermed spredning af forurening (Typologi 2). Der ses eksempelvis en forskydning på 10 meter ved en hastighed på blot 1 m/år i sekundært grundvandsmagasin
- Tilstedeværelse af en stor umættet zone fører til en hurtig nedadrettet transport. Samtidigt er der gunstige forhold for nedbrydning, idet den umættede zone og den underliggende mættede zone ofte er aerobe, hvilket betyder, at pesticider som MCP og clopyralid vil kunne ses i meget lave koncentrationer i det underliggende magasin.
- Stoffer med lave K_d -værdier som DMS og clopyralid er meget mobile og er derfor ved at være udvasket fra de øverste lerlag. Derimod kan stoffer som DPC og bentazon forsat forventes at være til stede i de øverste lerlag.
- Det ses, at sprækker med en hydraulisk apertur på 20 μm og 1 m indbyrdes afstand kan forkorte transporten igennem et 10 meter tykt lerlag med 5-10 år for de mest mobile pesticider (f.eks. MCP og DMS) og 15-20 år for de mindre mobile (DPC og bentazon). Desuden tilbagediffusion fra matriks til sprækkerne fører til en længere udvaskning (hale i gennembrudskurve). Det er i dette projekt ikke arbejdet videre med betydning af sprækker.

En væsentlig udfordring for tidligere projekter har været indsamlingen af data om nøgleparametre vedrørende stoffers transport og nedbrydning under relevante koncentrationer, især i lerjord. I det aktuelle projekt er der i

arbejdspakke 3 bestemt sorptionskoefficienter for en række pesticider i forskellige jordtyper. Disse værdier gør det nu muligt at gennemføre mere pålidelige beregninger af pesticidtransport gennem jordsøjlen.

En anden udfordring har været at finde kalibreringsdata til modellerne hvor der i samme lokalitet er sammenhængende målinger i pesticider for jord og vand. Nærværende projekt har bidraget med det i en lokalitet, mens data fra en tredje lokalitet med sammenhængende data på Fyn er også inddraget.

Der er forsat et videnshul vedr. nedbrydningsraterne i modelsimuleringerne der i høj grad er skønnede værdier, og her er der et betydeligt videnshul både i moræneler og i grundvandsmagasiner.

4.2 Modelsetup og stofparametre

I dette afsnit beskrives de modelopsætninger og parametre, der er anvendt i modelarbejdet for at vurdere transport og nedbrydning af pesticider i forskellige jordtyper. Parametrene er valgt ud fra tilgængelige laboratoriemålinger eller på baggrund af eksisterende litteratur, når direkte data har manglet. Der er lagt vægt på at inkludere de mest relevante faktorer for transporten, herunder sorptionskoefficienter, nedbrydningsrater og anvendelsesperioder for de udvalgte stoffer.

4.2.1 Modelopsætning

Modelopsætning tager udgangspunkt i de definerede tre typologier (Figur 1.3), som er udvalgt på baggrund af erfaringer fra TUP-projektet. I modellen undersøges en pesticidpunktkilde på cirka 200 m², hvor pesticider infiltrerer gennem moræneler ned til en underliggende sandakvifer. Inputkoncentrationen i modellen er sat til 100 µg/L for alle pesticider og deres metabolitter, hvilket kan proportionalt omregnes til andre inputkoncentrationer efter behov. Anvendelsesperioden er defineret som den periode, hvor 90 % af den samlede solgte mængde fandt sted, og svarer derfor ikke nødvendigvis til aktivstoffets samlede salgsperiode. Modellens output udgøres af vandkoncentrationsprofiler for året 2025 – både med og uden nedbrydning.

Tabel 4.1 Oversigt over input parametre for modellen.

	Kd (L/kg) for:		Nedbrydningsrate (1/dag)		Anvendelsesperioden		
	Moræneler	Sand foc < 0.0010	Magasinsand	Ler	Anvendelsesperi- ode start t0k	Anvendelses-peri- ode slut t2k	Længden af perioden
bentazon	0,4	0,1	0	0	1983	2015	32
chloridazon	1,8	0,5	5,1E-04	5,1E-03	1969	1993	24
DPC	0,6	0,2	6,5E-05	6,5E-04	1969	1993	24
MCP	0,3	0,1	8,7E-04	8,7E-03	1970	1996	26
dichlorprop	0,3	0,2	8,7E-04	8,7E-03	1968	1983	15
4-CPP	0,1	0,1	0 / 1,0E-05*	0 / 1,0E-05*	1968	1996	28
clopyralid	0,2	0,1	2,0E-04	2,0E-03	1983	2014	31
LM3	0,3	0,1	0	0	1983	2007	24
LM5	0,2	0,1	0	0	1983	2007	24
LM6	0,5	0,2	0	0	1983	2007	24
R471811	0,2	0,1	2,1E-05	2,1E-04	1984	1999	15
R417888	0,4	0,1	1,2E-05	1,2E-04	1984	1999	15

* 0 i aerob zone og 1E0-5 i anaerob

Modellen antager, at nedbrydningen af pesticider sker i den oxiderede del af jorden, med undtagelsen af stoffet 4-CP, for hvilket der sker nedbrydning i den reducerede zone. I modelopsætningen testes to forskellige infiltrationsrater, henholdsvis 100 og 200 mm/år, både med og uden at nedbrydning indgår i simuleringerne.

Fokus i denne modelopsætning er på transporten og udbredelsen af pesticider i moræneler. For at undgå effekter fra eksempelvis ormegange, planterødder og drænsystemer starter modellen 2 meter under terræn.

Der er i modellen også medtaget nedbrydning af nogle af pesticidstofferne. Nedbrydningsraterne er skønnede værdier, da de generelt vurderes at være langt mere usikre end sorptionskoefficienterne. De fleste nedbrydningsforsøg er lavet for muldjord, hvor parametrene i modellen i langt de fleste tilfælde så er fastlagt som hhv. 10 gange langsommere i moræneler og 100 gange langsommere i sandmagasinet (Nielsen et al., 2023). Værdierne for bentazon, DPC, phenoxy-syrerne og clopyralid er de samme som i Nielsen et al. 2023. For chloridazon er nedbrydningen hurtigere baseret på et fit til sekventiel nedbrydning (til data fra Hansen, 2022).

LM-forbindelserne, som er kendte nedbrydningsprodukter af terbutylazin, er umiddelbart ikke vurderet at være særligt nedbrydelige, og kendskabet til nedbrydning af f.eks. LM5 til LM6 er meget begrænset (Nielsen, A.K., under udarbejdelse). Der er derfor ikke inkluderet nedbrydning af stofferne i transportmodellen.

Chlorothalonils nedbrydningsprodukt R417888 har jf. Kiefer et al., (2019) en halveringstid på 332 dage og kan nedbrydes yderligere til R471811, hvis nedbrydning ikke er kendt.

De anvendte nedbrydningsrater i modelleringsarbejde har taget udgangspunkt i ovenstående oplysninger.

4.3 Styrende parametre og processer

I dette afsnit diskuteres de styrende processer som er illustreret med forskellige modelscenarier. For at illustrere de enkelte processers betydning bedst muligt er der i de følgende afsnit præsenteret en række udvalgte figurer og foretaget en række sammenligninger, hvor en parameter varieres, mens de andre parametre er nogenlunde konstante, eller indenfor den samme størrelsesorden. De styrende parametre og processer er

- Typologi
- Infiltration
- Stoffernes sorption
- Stoffernes nedbrydelighed
- Stoffernes anvendelsesperiode

Alle modelsimuleringer er vedlagt i Bilag 4.

4.3.1 Betydning af typologi

Betydning af et sekundært grundvandsmagasin

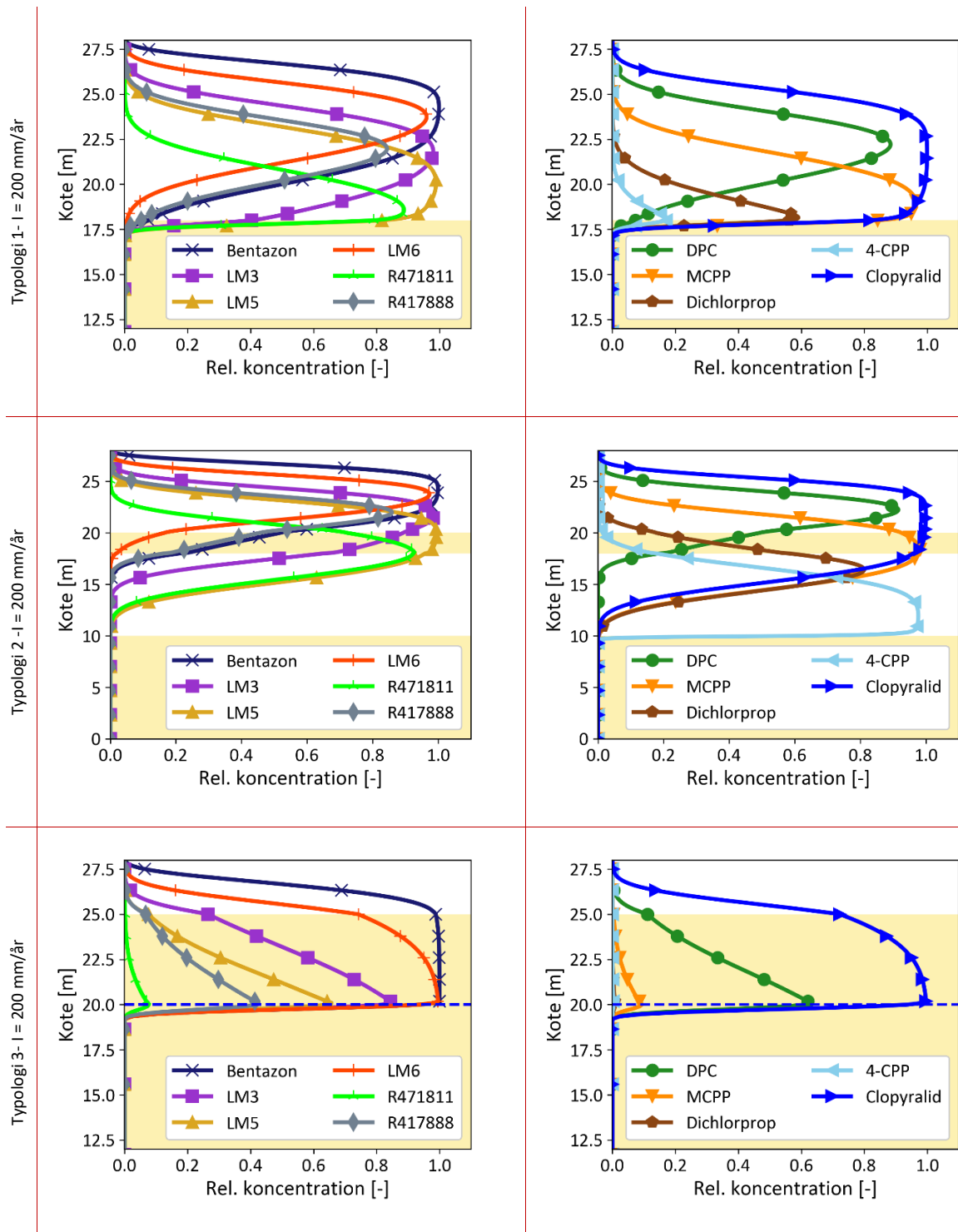
De tre typologier repræsenterer tre forskellige hydrogeologiske setups, som beskrevet i afsnit 1.2.

Typologi 1 og 2 minder meget om hinanden, da begge har et tykt lag moræneler over grundvandsmagasinet. Det særlige ved typologi 2 er dog, at der findes et smalt, sekundært grundvandsmagasin i laget, hvor forurening kan sprede sig horisontalt.

Nedenstående Figur 4.1 viser hvordan forekomsten af sekundært grundvand (med en transporthastighed på 0,6 m/år) påvirker den vertikale transport ved et scenarie med 200 mm/år og uden nedbrydning. Det ses, at der er en betydelig forsinkelse af gennembrud til det primære magasin. For nogle af de meste sorberende stoffer som bentazon, DPC og R417888 betyder tilstedeværelse af en sekundær grundvandsforekomst og især et tykt lag moræneler at der ikke er gennembrud under det sekundære magasin i 2025.

Betydning af en stor umættet zone

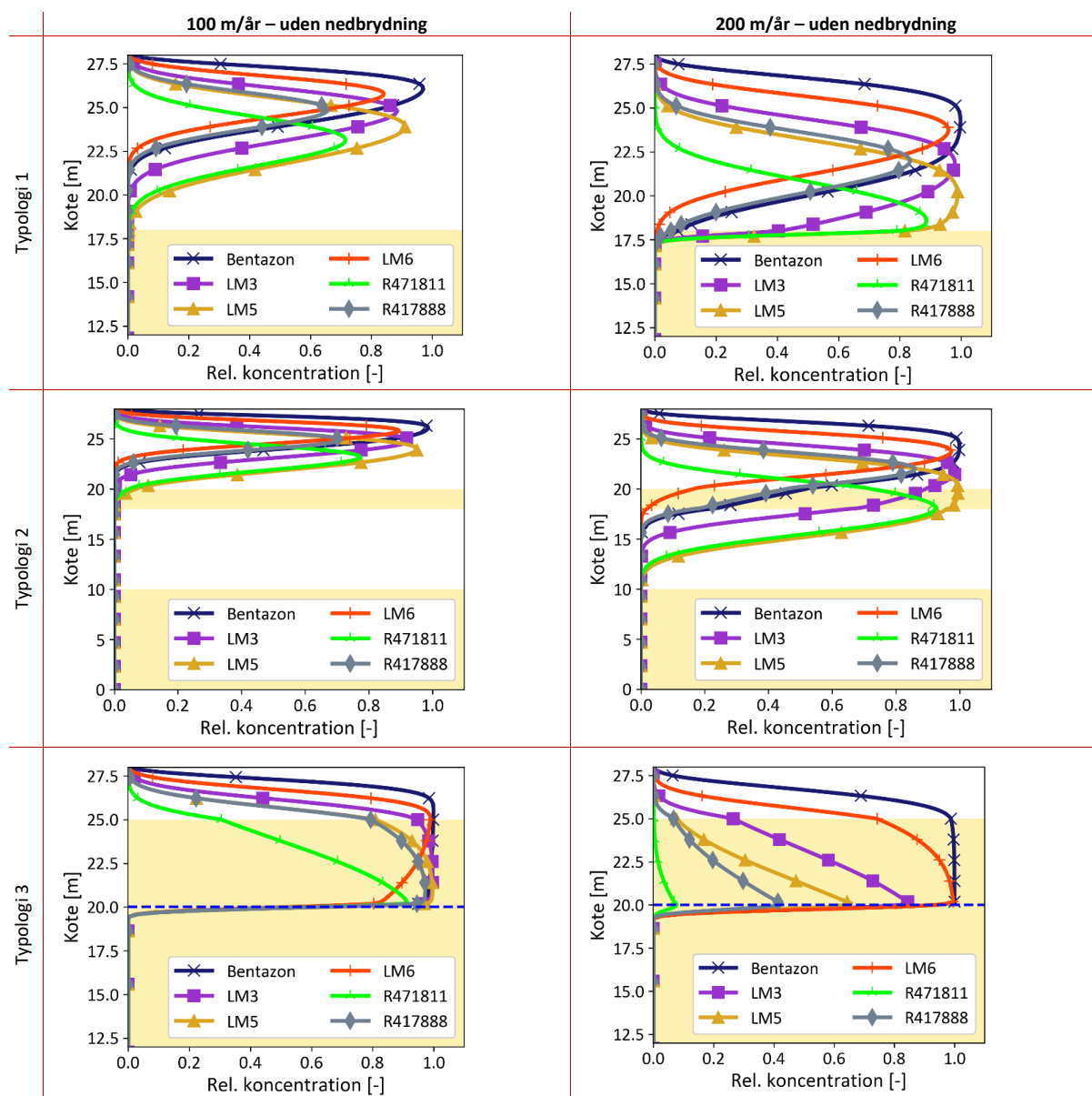
Typologi 3 adskiller sig fra 1 og 2, idet vi her har en stor umættet zone bestående af få meter ler og flere meter sand inden at vandspejlet træffes i ca. 10 meter under terræn. Som det fremgår af Figur 4.1 medvirker den store umættede zone til en meget hurtig udvaskning til det underliggende magasin i et scenarie uden nedbrydning. Den hurtige udvaskning skyldes bl.a. den lave vandfyldte porøsitet i kombination med at pesticidstofferne ikke er flygtige. I typologi 3 er alle pesticider nået til magasinet i år 2025. For de mest mobile pesticider, som eksempelvis 4-CPP, clopyralid, LM5 og R417888 ses der desuden at, der i 2025 ved magasinet træffes "halen af gennembrudskurven", da pesticiderne er ved at være udvasket igennem den umættede zone. Især for 4-CPP, hvor hovedparten af anvendelsen har været frem til 1996, er der stort set intet tilbage i den umættede zone.



Figur 4.1 Vertikale koncentrationsprofiler for de tre typologier, uden nedbrydning ved en infiltrationsrate på 200 mm/år. Hvid baggrund indikerer moræner, mens gul baggrund indikerer sand. Den blå stribelede linje i typologi 3 viser grundvandsspejlet (umættet typologi).

4.3.2 Betydning af infiltration

Der er for alle scenarier og typologier udført simuleringer med infiltrationsrater på 200 og 100 mm/år. Når forskellige infiltrationsrater (100 og 200 mm/år) sammenlignes (se Figur 4.2) bliver det tydeligt, at pesticiderne transporteres dybere vertikalt inden for samme tidsperiode ved en højere infiltrationsrate. De maksimale koncentrationer er også forskellige. De stoffer der når en relativ koncentration tæt på 1 (bentazon, LM3 og LM5 ses der ved større infiltration et plateau med større vertikal udbredelse ved en infiltration på 200 mm/år. Stoffer som ikke når en maksimum relativ koncentration på 1 ved begge scenarier, ses der lidt højere maks koncentrationer ved den højere infiltrationsrate (se eks. R471811, LM6 og R411788).

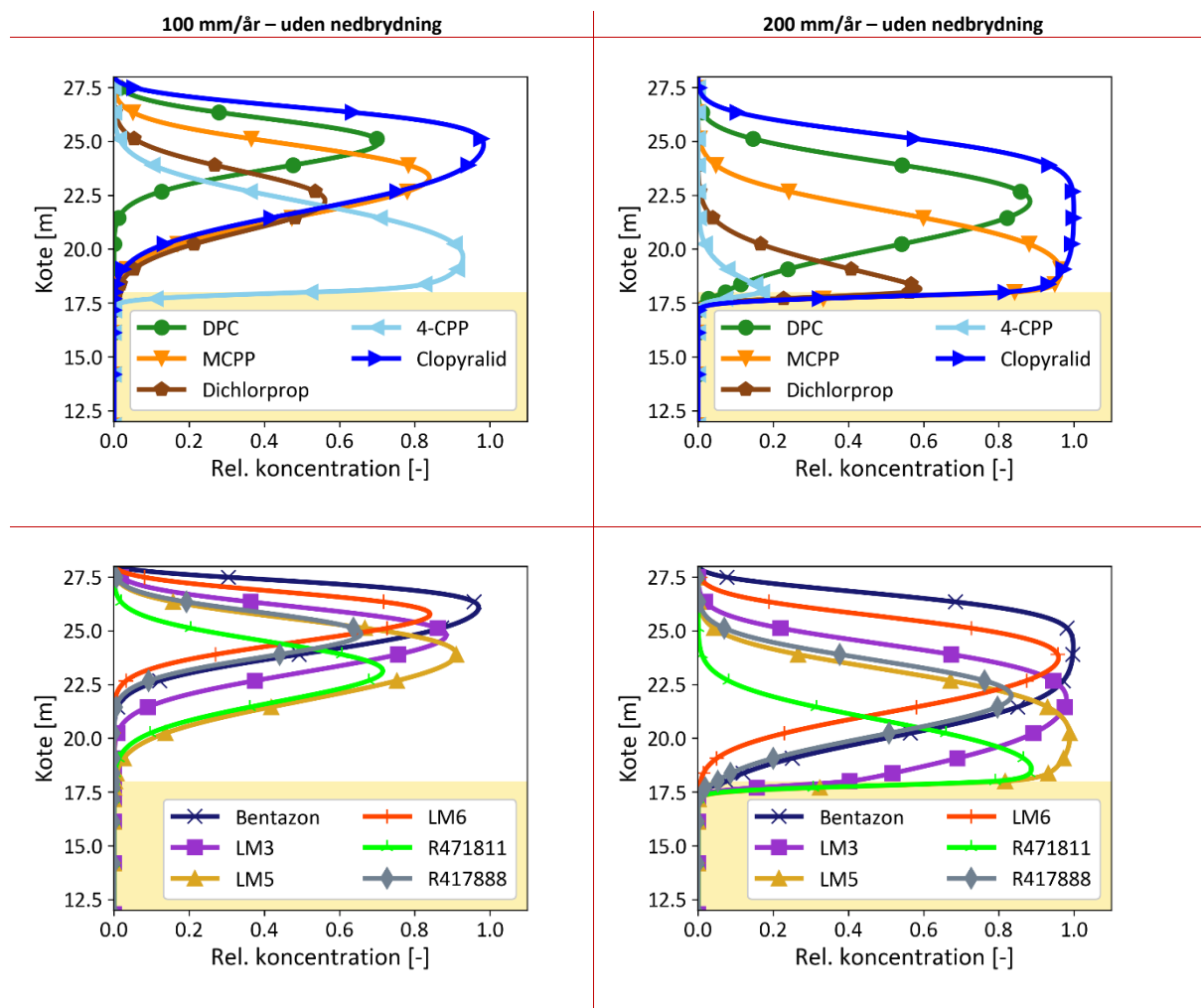


Figur 4.2 Effekt af forskellige infiltrationsrater på vertikal stoffordeling i 2025 for de tre typologier (uden nedbrydning).

Desuden er de resulterende vertikale pesticidfluxe, med samme inputkoncentrationer, proportionale med infiltrationsraten. Ved lavere infiltrationsrate bliver gennembruddet i bunden af moræneleret forsinket mens en

højere infiltrationsrate medfører hurtigere ankomst, stærkere pesticidmasseflux og en dybere vertikal migration i samme periode.

Infiltrationens betydning er meget prominent i typologi 1 og 3, hvor der kun er en vertikal transport igennem moræneler / eller sand, mens der ses en mindre (dog stadig markant påvirkning) i mere heterogene typologier som typologi 2. I typologi 3, ses der en meget stor effekt af infiltrationen for nogle af de mest mobile stoffer, eksempelvis R471811, R417888 og LM5. Her ses det, at den høje infiltration fører til en hurtig udvaskning af stoffet fra den umættede zone, således at niveauet ved vandspejlet er "halen" af gennembrudskurven. Effekten er aller mest tydeligt for R471811, som er den mest mobile nedbrydningsprodukt af chlorothalonil, hvis anvendelse er stoppet omkring 2000. Ved vandspejlet er fortyndingen med det horisontalt strømmede grundvand så stor, at koncentrationen falder, samtidigt med at transporten nu foregår horisontalt.



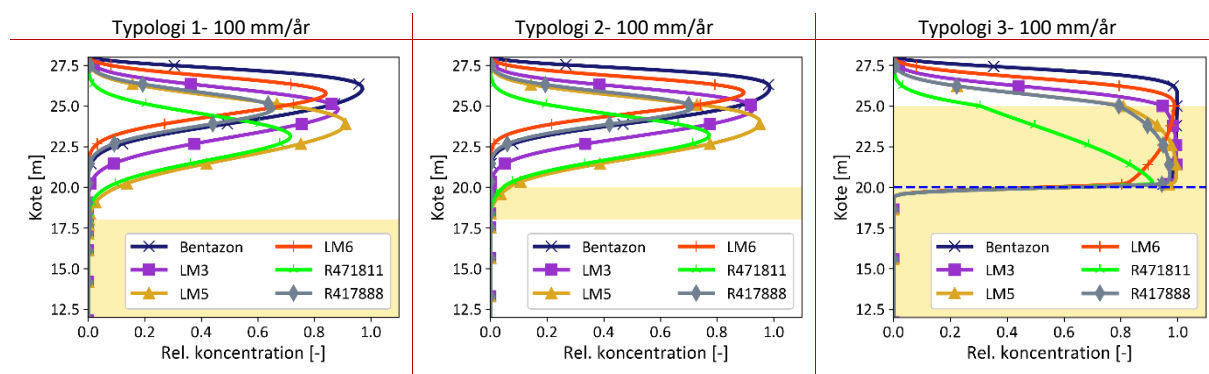
Figur 4.3 Sammenligning af vertikale koncentrationsprofiler i 2025 med forskellige infiltrationsrater for Typologi 1 (uden nedbrydning). Fokus på forskellen mellem bentazon, og clopyralid som har lignende anvendelsesperioder.

Mere specifikt ses der for typologi 1 Figur 4.3 at gennembrudstiden til det underliggende magasin bliver stort set fordoblet, ved en reduktion af infiltration fra 200 til 100 mm/år. Den langsomme infiltration medvirker desuden til en mere "skarp/spids" gennembrudskurve og en mindre forureningsflux (proportionalt til vandfluxen), mens den større infiltrationsrate resulterer i en bredere front med større vertikal udbredelse af de høje koncentrationer og dermed en større forureningsflux. Effekten med en "mere udjævnet" gennembrudskurve er mest tydelig for stoffer der også har en forholdsvis lav sorptionskoefficient. Hvis man eksempelvis

sammenligner gennembrudskurven for clopyralid ($K_{dML} 0,2$) og bentazon ($K_{dML} 0,4$) ser man at toppen af kurven er noget bredere for clopyralid, med større bredde ved højere infiltration, hvorimod bentazon bevæger sig gennem moræneler som en mere "spids" kurve. Det er yderligere interessant hvordan et meget mobilt stof som 4-CPP stort set er udvasket væk ved den høj infiltrationsrate, fordi hovedparten af anvendelsen (som modelleret) er sket før 1996.

4.3.3 Betydning af stoffernes sorption

Sorption er styrende for den hastighed stofferne bevæger sig gennem jorden. Betydning af sorptionskoefficienter illustreres bedst ved at sammenligne gennembrudskurve anno 2025 for bentazon og LM5, som begge har været anvendt (90% af salget) siden 1983 og frem til ca. 2015, se Figur 4.4. Sorptionskoefficienten af bentazon i ler er 2 gange større end koefficienten for LM5. Dermed har LM5 bevæget sig længere ned i lerprofilen i det samme tidsrum. I sand har stofferne ca. samme sorptionsevne. Desuden ses effekten tydeligere ved en lav infiltrationsrate. Som illustreret af Figur 4.4 er fronten af gennembrudskurven for LM5 truffet tilsvarende en faktor 2 dybere end for bentazon. I Typologi 3 er LM5 allerede mere udvasket fra moræneleren, mens der stadig er betydeligt indhold af bentazon i dette lag.



Figur 4.4 Betydning af forskellige sorptionskoefficienter som illustreret ved at sammenligne den vertikale koncentrationsprofil for bentazon (blå kurve) og LM5 (lysbrun kurve) med en infiltrationsrate af 100 mm/år i de tre typologier.

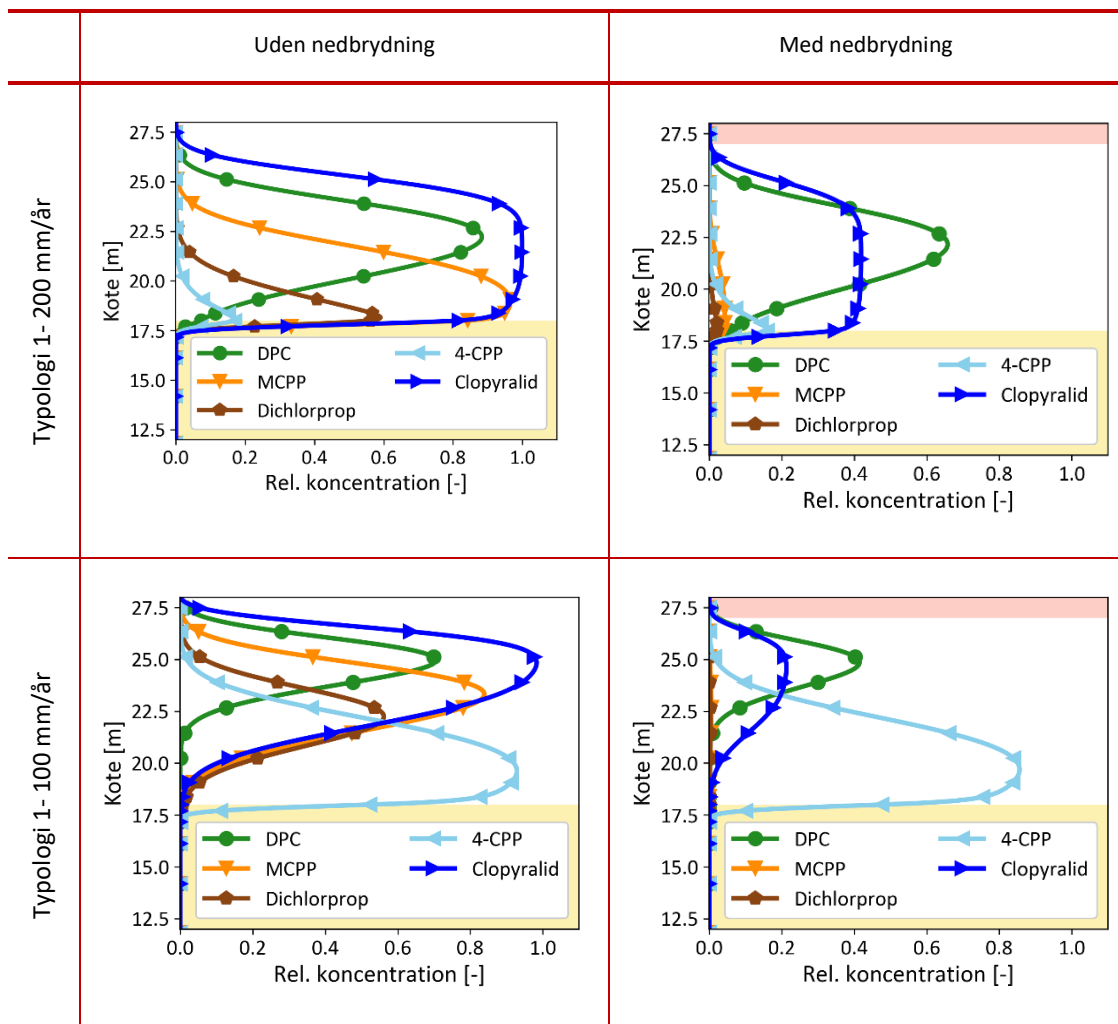
4.3.4 Betydning af stoffernes nedbrydning

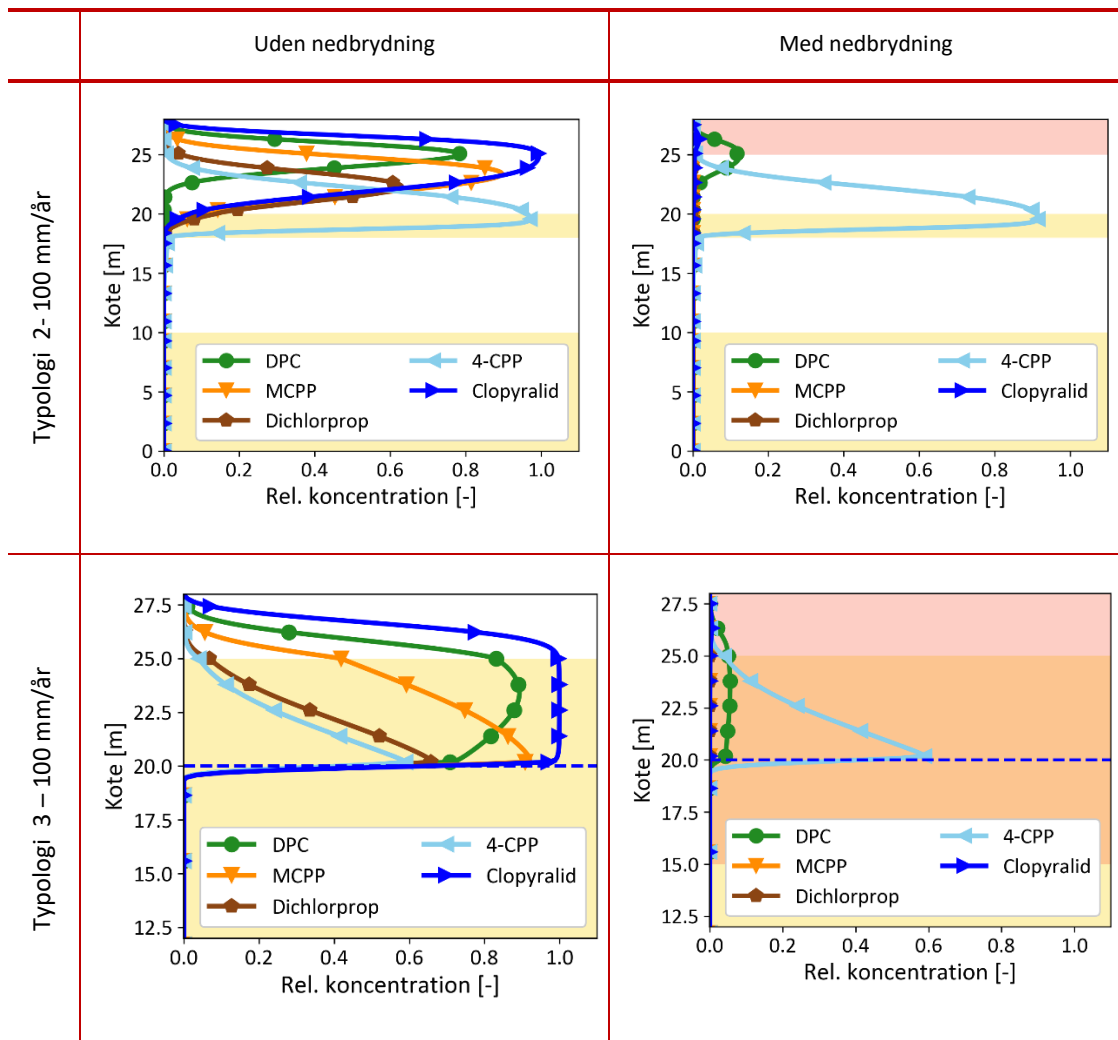
Den eneste proces, der medfører en reel reduktion af masse for projektets fokusstoffer, er nedbrydning. I projektet er der modelleret flere scenarier med og uden nedbrydning samt med varierende infiltrationsrater. For samtlige fokusstoffer undtagen 4-CPP, som også kan blive nedbrudt under anaerobe forhold, er der udelukkende foretaget beregninger for nedbrydning under aerobe forhold, altså over redoxgrænsen. Generelt er der anvendt en nedbrydningsrate i akviferen, som er ti gange lavere end i den overliggende moræneler. Det skal bemærkes, at LM3, LM5, LM6 og bentazon ikke nedbrydes i de modellerede scenarier. Et udvalg af resultaterne kan ses på Figur 4.5.

Generelt kan man uddrage følgende konklusioner:

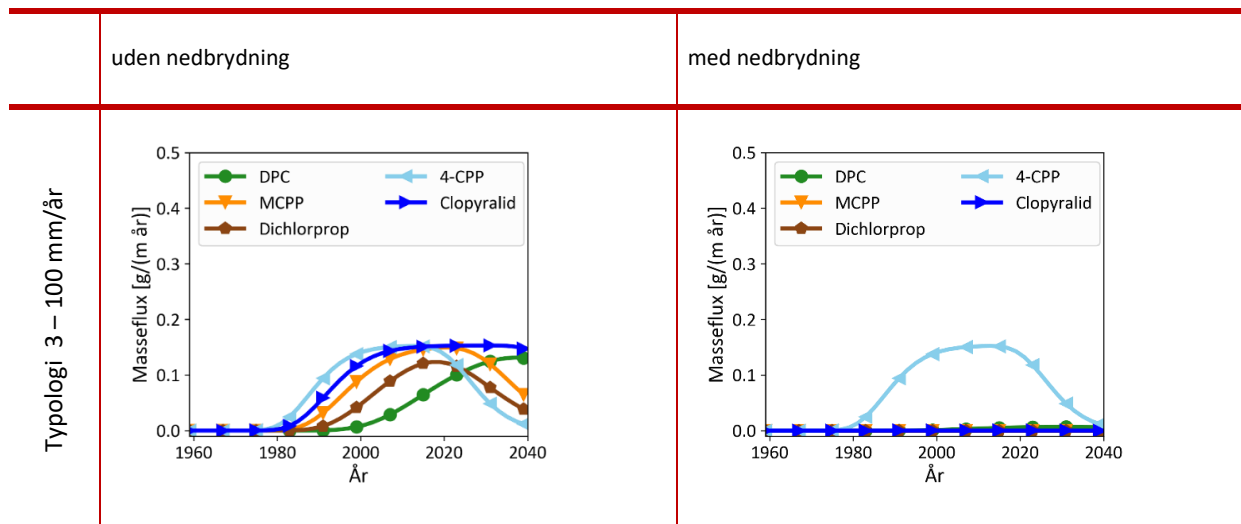
- Nedbrydning har en større effekt ved en lav infiltrationsrate, idet den større opholdstid i den aerobe zone giver mulighed for en større reduktion i koncentrationen.

- Afhængigt af typologien kan nedbrydning have en afgørende effekt for pesticidernes transport. Eksempelvis ses det i typologi 2, at den begrænsede nedbrydning der sker i det anaerobe zone fra ca. kote 25 til kote 10, i kombination med den horisontale spredning der sker i det sekundære grundvand, gør at et nedbrydeligt stof som 4-CPP aldrig når ned til magasinet. I typologi 3, hvor den aerobe zone er meget større, og der dermed foregår nedbrydning ned til 15 meters dybde, ses det at flere af stofferne bliver nedbrudt i den umættede zone, og når aldrig til magasinet. Det gælder, bl.a. phenoxysyrerne MCPP og dichlorprop, samt clopyralid og til en vis grad også DPC, og det illustreres bedst af de beregnede massefluxe vist i Figur 4.6.





Figur 4.5 En illustration af, hvordan nedbrydning (aerob zone er indikeret med rød baggrund) påvirker udvaskning af pesticider ved forskellige typologier og infiltrationsrater. Bemærk at for 4-CPP også foregår anaerob nedbrydning i den anaerobe (orange) zone

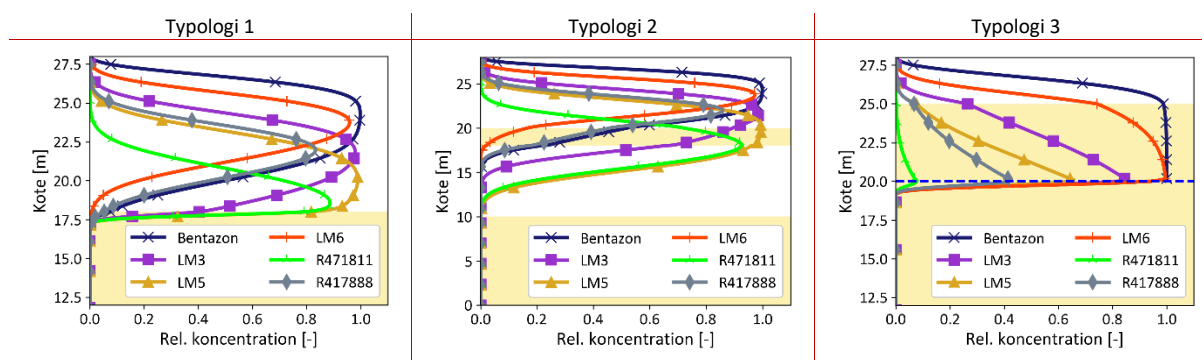


Figur 4.6 En illustration af hvilken betydning nedbrydning har for fluxe til den mættede zone i Typologi 3. Her ses det at DPC, MCPP, dichlorprop og clopyralid nedbrydes inden de når den mættede zone.

4.3.5 Betydning af stoffets anvendelsesperiode

En af de væsentlige konklusioner fra Miljøprojekt 4451 var, at stoffernes anvendelsesperioder har afgørende betydning for deres vertikale transport under en pesticidpunktkilde. Dette er blevet bekræftet i nærværende projekt, hvor der er foretaget supplerende modelberegninger samt opdateret værdier for flere stoffer, som ikke indgik i det tidligere projekt. Det omfatter særligt nedbrydningsprodukter af terbutylazin (LM5, LM3 og LM6) og chlorothalonils nedbrydningsprodukter (R471811 og R417888).

Betydning af anvendelsesperioden illustreres på Figur 4.7 ved at sammenligne stoffer som har lignende sorptionskoefficienter men forskellige anvendelsesperioder. Eksempelvis, kan man kigge på bentazon (1983-2015) og R417888 (1984-1999).



Figur 4.7 Sammenligning af vertikale koncentrationsprofiler anno 2025 i de tre typologier ved en infiltration på 200 mm/år uden nedbrydning for stoffer med forskellige anvendelsesperioder (for 90% af den solgte mængde). Bentazon- blå kurve har en lang anvendelsesperiode fra 1983 frem til 2015. For R471818- grå kurve blev moderstoffet kun anvendt i en kort periode på 15 år 1984-1999. Stofferne har lignende sorptionsegenskaber.

Som det fremgår af Figur 4.7, medvirker den korte anvendelsesperiode af chlorothalonil (moderstoffet til R471818) og den stærkere sorption i moræneler, at stoffer bliver attenueret i dæklaget. Derimod betyder den vedvarende tilførsel af bentazon, at stoffet trænger igennem dæklaget. Ved typologi 3, hvor sorptionen af

stoffer er minimal på grund af det tynde lerlag, ser vi, at bentazon fortsat tilføres magasinet i store koncentrationer, mens niveauerne af R471188 er aftagende (grafenen viser "halen" af gennembrudskurven). Mere specifikt kan vi se at fronten af de to kurver har samme dybde, da anvendelsesstart og mobilitet er ens. Halen af kurven optræder dybere, fordi anvendelsesstop indtræder tidligere. Desuden er toppen er bredere for bentazon, da stoffet er brugt i længere tid.

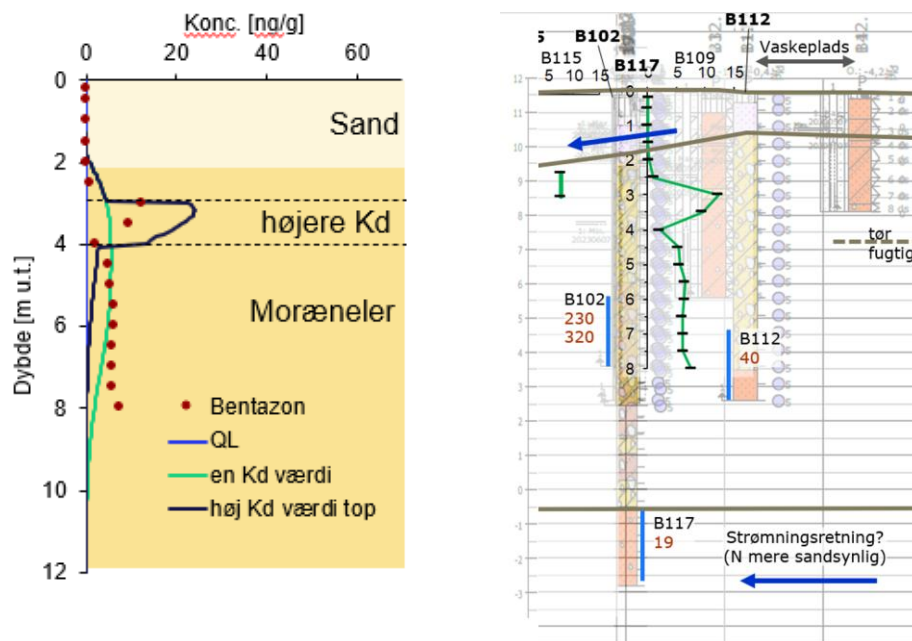
4.4 Behov for helhedsorienteret forståelse

Transporten af pesticider i jord og grundvand er et resultat af et komplekst samspil mellem flere fysiske, kemiske og biologiske processer. Det er samspillet mellem disse processer, der afgør den samlede transport og skæbne for pesticiderne. For eksempel kan en kombination af meget infiltration, lav sorption og kort anvendelsesperiode føre til hurtig udvaskning, mens høj sorption og lavere infiltrationsrater kan fastholde stofferne i jorden i årtier. Samtidig kan nedbrydning i aerobe zoner minimere risikoen for at visse stoffer når ned til grundvandsmagasinet, mens andre stoffer, der er mere persistente, kan transporteres hele vejen ned. Modellsimuleringerne viser, at det er nødvendigt med en helhedsorienteret tilgang, hvor alle relevante processer og parametre indgår, for at kunne forudsige transporten og risikoen for forurening af grundvandet.

4.5 Modellsimuleringer på tre feltlokaliteter

4.5.1 Dexxxvej - Betydning af varierende Kd-værdier og geologisk heterogenitet

Lokaliteten Dexxxvej i Region Syddanmark er en tidligere maskinstation og ligner mest en typologi 1 lokalitet. Der er på lokaliteten konstateret en kraftig forurening med bl.a. bentazon i koncentrationer op til 230 µg/l i sandslirer i ler i ca. 6-8 meters dybde. I boring B112 som vurderes filersat i en sandslire er der konstateret op til 40 µg/l bentazon. I boring B119, udført senere er der truffet 34 µg/l i sandmagasinet I forbindelse med dette projekt er der udtaget en intakt kerne fra lokaliteten som er analyseret for bentazon. Jordkoncentrationerne i ng/g TS ses på Figur 4.8.



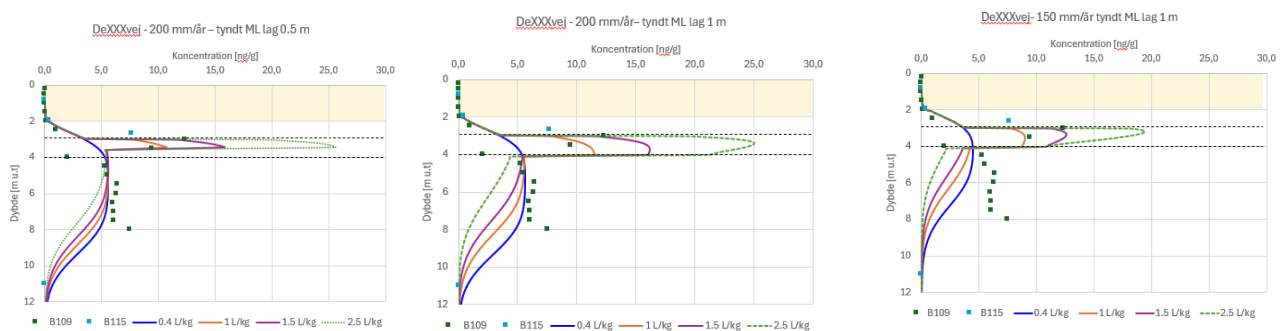
Figur 4.8 Simulering af bentazons transport i moræneler med to forskellige Kd-værdier vs. målte jordkoncentrationer (ng/g TS). Den grønne kurve viser simulerede jordkoncentrationer med en Kd-værdi på 0,4 l/kg, og den sorte kurve viser simulerede jordkoncentrationer ved en Kd-værdi på 2,5 l/kg i 3-4 m u.t. og 0,4 l/kg i resten af formationen De målte jordkoncentrationer er angivet med røde prikker.

Der er udført en række modellsimuleringer for at skabe en bedre forståelse af forureningens udvikling, hvor de målte jordkoncentrationer er anvendt til at "kalibrere" modellen ift.

- Valg af Kd-værdi
- Betydning af heterogeniteter i moræneler.

Det skal desuden bemærkes, at der er forsøgt at bestemme sorptionskoefficienter for bentazon i laboratoriet med jord fra lokaliteten, men resultaterne vurderes utroværdige, som diskuteret i afsnit 3.2. Derfor er der i modelsimuleringerne anvendt K_d -værdier fra litteraturen.

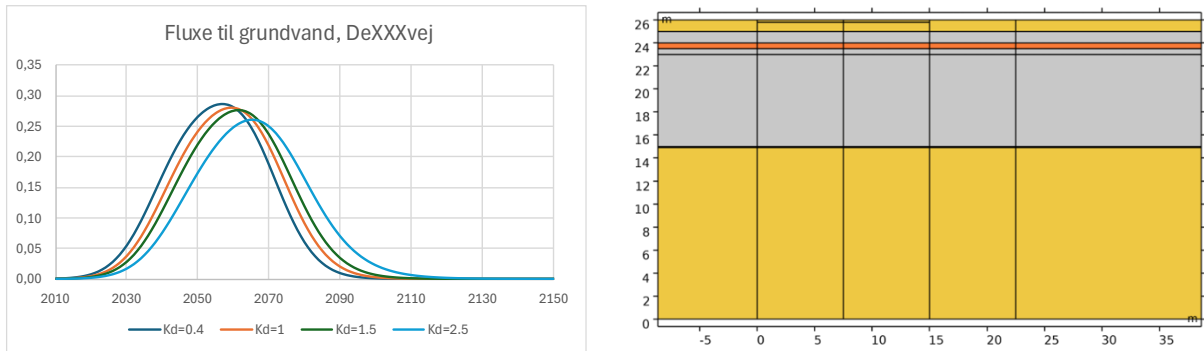
Som det fremgår af Figur 4.8, ses der en markant stigning i koncentrationen af bentazon i jorden i ca. 3-3,5 meters dybde. Det tyder på, at der kunne være et lag af moræneler med højere sorption end den omkringliggende ler i denne dybde, på trods af at der ikke er nogle indikationer heraf i boreprofilen. På figuren ses også de simulerede koncentrationsprofiler med en homogen K_d værdi på 0,4 L/kg over hele lerlaget, og med en varierende K_d værdi, hvor der anvendes en værdi på 2,5 l/kg mellem 3 og 4 meter under terræn. Figuren illustrerer kompleksiteten af transporten, idet hverken den ene eller den anden simulering kan fitte de målte værdier optimalt. Ved en høj K_d -værdi kan de forhøjede koncentrationer i 3 meters dybde "fittes", men i større dybder afviger kurven fra de målte værdier. Derimod, ses der med en homogen, lav K_d værdi en bedre fit af kurven under 5 meter under terræn. Yderligere simuleringer med forskellige værdier og forskellige tykkelser af det mere sorberende lag kan ses i Figur 4.9.



Figur 4.9 Koncentration af bentazon over dybde ved forskellige K_d værdier i et tyndt lag ca. 3 m u.t., hvor der blev bestemt høje K_d værdier for andre pesticider i laboratorieforsøg (J3, morænesand). Der illustreres forskellige scenarier, hvor man kan se betydning af tykkelsen af et høj sorptions lag (forskellige K_d -værdier) samt betydning af forskellige infiltrationsrater. Venstre: Tyndt lag på 0,5 m med højere sorption, $I = 200$ mm/år. Midten: Tyndt lag på 1 m med højere sorption, $I = 200$ mm/år, Højere: Tyndt lag på 1 m med højere sorption, $I = 150$ mm/år.

Den bedste overensstemmelse med de observerede resultater opnås ved et tyndt lag på 0,5 m samt en K_d -værdi på 1 l/kg. Dette scenarie formår både at matche de høje koncentrationer ved 3 meters dybde og forløbet af bentazon fra 4 meter og nedad. Figuren illustrerer endvidere tydeligt (især i det venstre scenarie), hvordan et mindre jordlag med højere sorptionsevne kan reducere koncentrationerne i de dybere lag, særligt under forhold med begrænset infiltration.

En beregning af fluxen til grundvand er udført for det scenarie, der matcher data bedst, nemlig et lag på 0,5 m og en infiltration på 200 mm/år. Resultaterne (Figur 4.10) indikerer, at gennembruddet til magasinet netop er begyndt, og fluxen forventes at stige markant i de kommende år frem mod 2050-2070 for derefter at falde frem til 2090-2110 afhængigt af hvilke K_d - værdi anvendes i modellering.

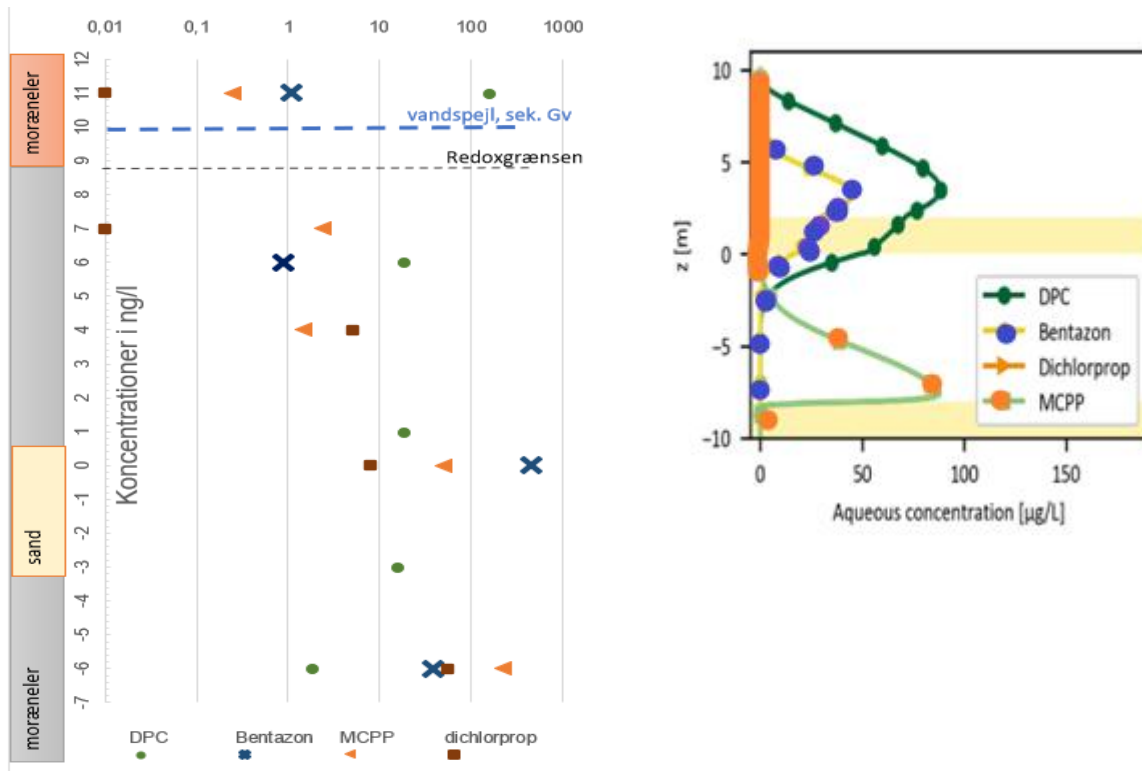


Figur 4.10 Fluxe til grundvand i g/(m/år)- note: Hvis man ganger med punktkildens bredde får man massefluxen i g/år. Figur til højre viser modelopsætningen med sand i gul, moræneler i grå, og moræneler med høj Kd værdi i orange.

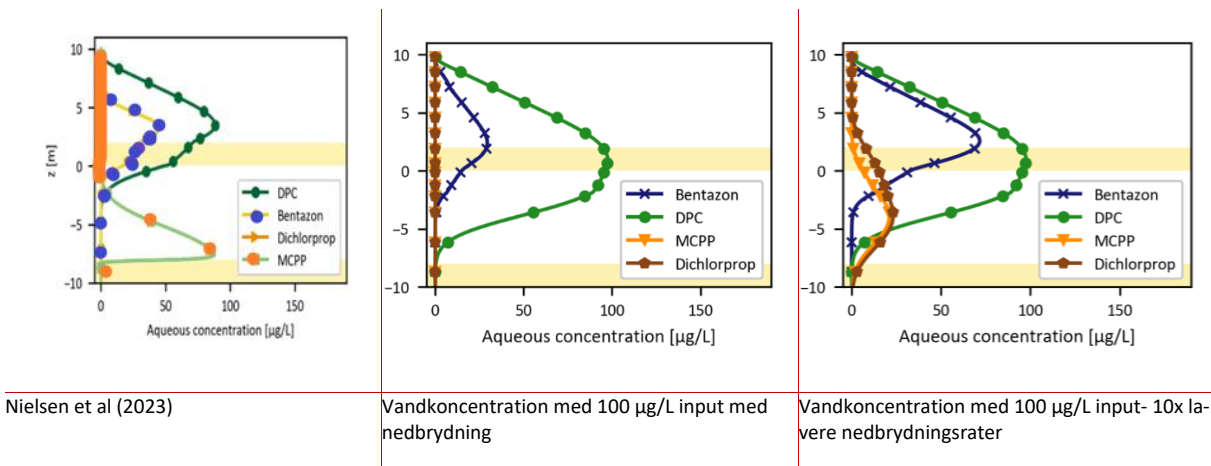
4.5.2 PræsteXXXvej- brug af modelsimuleringer til at øge forståelsen af forureningsituationen

Lokaliteten PræsteXXXvej klassificeres som typologi 2. Der er konstateret en blandingsforurening med flere pesticider, herunder DPC, bentazon og phenoxyrøyrer under gårdspladsen på ejendommen. Forureningen forekommer i høje koncentrationer gennem moræneleret og i det sekundære magasin, hvor visse stoffer påvises i de højeste niveauer. Det er uklart, om de observerede værdier i det sekundære sand kan tilskrives den identificerede punktkilde eller muligvis stammer fra en opstrøms kilde andetsteds på ejendommen. Den aktuelle hypotese er dog, at DPC primært har oprindelse i punktkilden, idet der også registreres markant forhøjede koncentrationer i de øvre lag. Modelsimuleringer vurderes at kunne bidrage til at af- eller bekræfte, om de detekterede niveauer af bentazon, MCPP og dichlorprop i sandlaget ligeledes kan relateres til gårdspladsen, eller om alternative kilder må overvejes.

Lokaliteten har også været inddraget i det tidligere Miljøprojekt (Nielsen et al., 2023), hvor de modellerede kurver kan ses i Figur 4.11 (højre). I de tidligere simuleringer har det ikke været muligt at simulere de observerede værdier for DPC og bentazon. På Figur 4.12 ses de nye modelsimuleringer hvor der er anvendt nye sorptionskoefficienter for DPC og bentazon og nye nedbrydningsrater for DPC. Desuden er der beregnet nedbrydning i den aerobe zone dvs. ca. til kote 9.



Figur 4.11 Venstre: Målte koncentrationer i vand i µg/l. Alle koncentrationen er målt i kilden ved gårdspladsen. Der er angivet maks påviste koncentrtrioner fra pesticid, men de kan stamme fra forskellige borer. Højre: Figur fra tidligere modelberegninger i Nielsen et al (2023). Farvene er redigeret for at matche farvene i det aktuelle projekt.



Nielsen et al (2023)

Vandkoncentration med 100 µg/L input med nedbrydning

Vandkoncentration med 100 µg/L input- 10x lavere nedbrydningsrater

Figur 4.12 Sammenligning af forskellige modelsimuleringer. Det er er udført simulering med forskellige nedbrydningsrater.

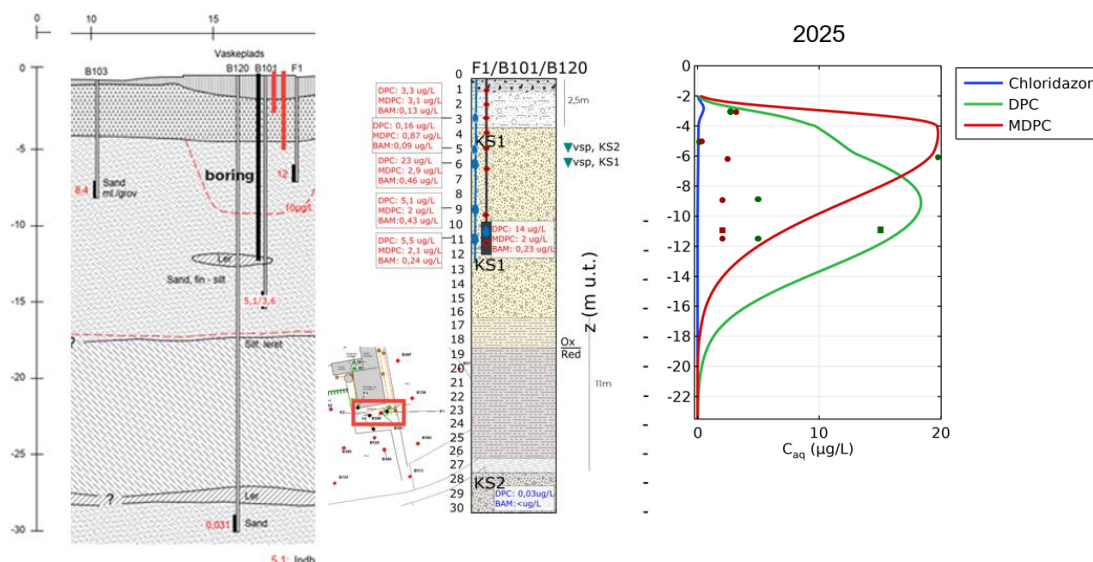
Som det fremgår af Figur 4.12 er det ved hjælp af de nye sorptionskoefficienter for bl.a. bentazon i det aktuelle projekt muligt at simulere forureningsprofilen for bentazon der ligner de observerede værdier bedre (højere peak koncentration og mere langstrakt vertikal udbredelse). For DPC bliver niveauet i dybden forsat overestimeret og der ses en dybere udbredelse (ca. 5 meter dybere til kote -5) Dette stemmer dog bedre overens med formen af den observerede profil) i forhold de værdier der er observeret i dybden. Det bemærkes at de meget

høje værdier af DPC der er målt i kote 11, kan skyldes kontinuerlig nedbrydning af chloridazon. Dette område ligger udenfor modellen. Derudover ses det ved det scenarie, hvor der er anvendt lave nedbrydningsrater at der kan forekomme høje niveauer af MCPP og dichlorprop i større dybde (ved -4 m u.t.), hvorfor det vurderes muligt at disse også kan stamme fra gårdspladsen.

4.5.3 VoldXXXvej-

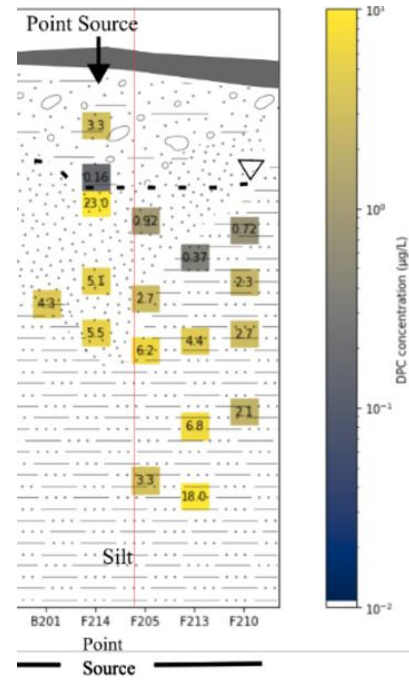
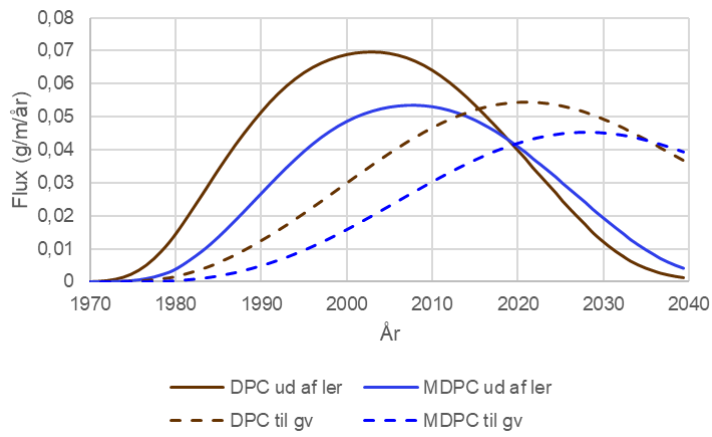
På lokaliteten VoldXXXvej er der udført undersøgelser ved vaskepladsen, som viser høje indhold af DPC og MDPC i den umættede zone. Lokaliteten repræsenterer typologi 3. Der er udført modelberegninger, hvor der anvendes sekventiel nedbrydning af chloridazon, DPC og MDPC, dog med den samme nedbrydningsrate i moræneler og sand. Der bliver kun tilføjet chloridazon fra toppen, som omdannes til DPC med en nedbrydningsrate fra laboratorieforsøg og så til MDPC.

Som det fremgår af Figur 4.13 er det vanskeligt at genskabe de observerede værdier hvor der er målt høje værdier både i 6 m u.t. og lige ved vandspejlet i 11 m u.t. ved modelsimuleringer. På trods af, at man ikke kan genskabe koncentrationsvariationer i forskellige dybder, passer den modellerede profil forholdsvis godt overens med de målte koncentrationer. Det kan betyde at der er sket nyere eller større spild end antaget i modellen. I modellen antages nemlig en konstant input i hele anvendelsesperioden, men i virkeligheden kan spildet sker i puls med flere års mellemrum. Det er dog typisk meget svært at skaffe den slags historiske oplysninger på lokaliteter.



Figur 4.13 Konceptuel model for VoldXXXvej med målte koncentrationer af DPC og MDPC i µg/l (midt) og modellerede vertikale profiler af vandkoncentration (højre) i 2025.

På baggrund af en startkoncentration på 100 µg/l og en spildperiode tilpasset lokalitetens drift er der gennemført modelberegninger af den forventede flux ud fra lerlaget og videre til magasinet. Resultaterne kan ses i Figur 4.14. simuleringerne viser, at fluxen fra moræneler forventes at ophøre mellem 2040 og 2050 med de anvendte værdier. Desuden fremgår det, at DPC-fluxen ud af leren toppede omkring 2005, mens flux til grundvandet er lige toppet i 2020 og forventes nu at aftage over tid. Dog indikerer målinger seks meter under terræn (Figur 4.13), at endnu en DPC-front sandsynligvis vil passere inden for de næste 5-10 år, før koncentrationerne begynder at falde.



Figur 4.14 Modellerede fluxe af DPC og MDPC ud af morænerlerlaget ("ud af ler ved 4 m u.t.) og til grundvandsmagset ("til gv" ved 6 m u.t.) på VoldXXvej

5 KONKLUSION

Der er en dokumenteret stigning i fund af pesticider i vandforsynings- og overvågningsboringer og et tydeligt videnshul om sorption (K_d) og nedbrydning under grundvandsrelevante koncentrationer og jordforhold under pløjelaget. Dette projekt, udført af DTU Sustain og WSP i tæt samarbejde og finansieret af Den Syddanske Udviklingspulje, har adresseret det stigende behov for troværdige laboratoriebaserede parametre til vurdering af pesticiders udvaskning fra både punkt- og fladekilder i danske jordtyper.

Formålet med projektet har været at tilvejebringe nye, robuste værdier for centrale transportstyrende egenskaber og anvende disse i vertikale transportmodeller, så sammenhænge mellem infiltration, sorption, nedbrydning og anvendelsesperiode kan belyses og sættes ind i en forståelsesramme for danske forhold.

Nye K_d - værdier

Der er udført laboratorieforsøg til bestemmelse af K_d - værdier for projektets fokusstoffer ved 8 forskellige jorde fra tre lokaliteter.

Generelt ses der en beskedent sorption for de fleste undersøgte stoffer (ofte $K_d \lesssim 0,5$ L/kg), med undtagelser for enkelte jord-stof-kombinationer. Bentazon kunne ikke rapporteres med troværdige K_d -værdier pga. analytiske/interferensrelaterede udfordringer, men litteratur peger på lav sorption i sand og moderat højere i ler; disse litteraturværdier anvendes i modelleringen. En samlet oversigt over de bestemte værdier kan ses i nedenstående tabel.

Jord ID #	Clopyralid	Dichlorprop	4-CPP	R471811	LM3	LM5	MCPP	DPC	R417888	LM6
J1	0,48	0,37	<0,17	<0,17	0,16	0,65	<0,17	0,26	0,44	<0,5
J2	0,25	0,43	<0,17	<0,17	0,19	0,35	<0,17	0,52	0,17	<0,5
J3	1,2	>2,8	>2,8	1,3	0,82	1,1	>4	1,1	1,4	1,6
J4	0,29	0,83	<0,17	0,30	0,34	<0,17	0,24	0,23	0,47	<0,17
F5	0,24	0,44	<0,17	<0,17	0,35	<0,17	<0,17	0,53	0,39	0,43
F6	0,29	0,17	<0,17	0,27	0,46	0,16	<0,17	0,43	0,18	0,51
F7	0,28	0,29	<0,17	0,16	0,25	<0,17	<0,17	0,20	0,36	0,20
S8						<0,24	<0,24	<0,24	<0,24	<0,24

På baggrund af laboratedata og relevant litteratur er der udvalgt repræsentative K_d -værdier til modelarbejdet for moræneler og sand ($f_{oc} < 0,0010$) for alle fokusstoffer (bentazon, DPC/CLZ, phenoxy-syrer, clopyralid, LM3/5/6, R471811/R417888).

Styrende parametre og processer

Typologiens geologi er afgørende: I Typologi 1 (tykt moræneler over magasin) og Typologi 2 (tykt moræneler med indlejret sekundært magasin) er transporten domineret af vertikale processer, men i Typologi 2 kan horisontal spredning i det sekundære magasin forskyde gennembruddet horisontalt og ændre frontens form. I Typologi 3 (stor umættet zone med sand) accelereres udvaskning markant, og for meget mobile eller historisk udfasede stoffer ses i 2025 ofte "halen af gennembrudskurven" ved magasinet, fordi puljen i den umættede zone er ved at være tømt.

Infiltration er en ikke overraskende hoveddriver for transporten: Ved en rate på 200 mm/år ses hurtigere gennembrud og større masseflux end ved 100 mm/år, mens lav infiltration giver spidsere gennembrudskurver, senere ankomst og mindre flux. Effekten er tydeligst for stoffer med lav sorption.

Sorption er en afgørende faktor for opholdstid og frontens placering: Den observerede forskel i fordelingskoefficient mellem eksempelvis bentazon (K_d i moræner $\approx 0,4$ l/kg) og LM5 (K_d i moræner $\approx 0,2$ l/kg) resulterer i, at LM5-fronten under identiske betingelser positioneres markant dybere end bentazon. Denne effekt forstærkes ved lav infiltration. En variation i K_d af denne størrelsesorden findes også for individuelle pesticidstoffer indenfor samme jordtype, det er derfor værd at overveje et spænd af forskellige K_d -værdier når transporten fra kilden vurderes. Projektets resultater indikerer endvidere, at selv tynde lag med øget sorptionsevne (som observeret ved lokaliteten DejXXXvej) kan være bestemmende for pesticidtransporten, hvilket understreger vigtigheden af detaljeret geologisk karakterisering ved forureningsundersøgelser.

Nedbrydning er den eneste proces, der reducerer massen. LM-forbindelser og bentazon er i modellen sat uden nedbrydning, i tråd med begrænset dokumentation/antagelser. Nedbrydning har størst effekt ved lav infiltration (længere opholdstid) og i aerobe zoner, idet der for de fleste stoffer har større nedbrydning under aerobe forhold. I Typologi 2 kan kombinationen af aerob nedbrydning og horisontal transport i det sekundære magasin medføre, at visse stoffer (phenoxysyrerne MCP, og dichlorprop, clopyralid og til en vis grad også DPC) attenueres kraftigt og dermed ankommer meget senere til det primære magasin. I Typologi 3 kan store aerobe zoner medføre betydelig attenuering i den umættede zone.

Anvendelsesperioden, defineret som den periode hvor ca. 90% af salget har fundet sted) er afgørende for den observerede profil anno 2025: stoffer med lang og sen anvendelse (fx bentazon 1983–2015) fortsætter med at tilføres magasinet, mens metabolitter fra stoffer med kortere og tidligere anvendelsesperioder og tilsvarende sorptionskoefficienter (fx R-forbindelser 1984–1999) er ved at være udvasket fra moræneleren (kilden er ved at være udtømt).

Opsummering

Projektet har etableret et styrket, jordtype-opdelt K_d -grundlag for centrale pesticider og metabolitter til brug i fremtidige risikovurderinger og prognoser af pesticidernes udvaskning.

Resultater fra modelleringen viser, at transporten er resultatet af et komplekst samspil, hvor typologi, infiltration, sorption, nedbrydning og anvendeshistorik altid må vurderes samtidigt. En helhedsorienteret tilgang er derfor nødvendig for troværdige vurderinger af transporten. Derudover viser modellering af de tre feltlokaliteter at de simplificerede typologier ikke helt kan beskrive lokalitetens heterogenitet, og selv små heterogeniteter som på Dexxxvej kan have en betydelig effekt på pesticidtransporten.

Der er fortsat videnshuller om nedbrydningsrater under relevante koncentrationer i moræner. Det anbefales at arbejde videre med bestemmelse af nedbrydningsrater i aerobe og anaerobe forhold for at reducere usikkerhed i modellerne. Projektet har også understreget betydning af anvendeshistorik og inputfunktioner. Der er her i projektet anvendt et bedste bud på anvendelsesperiode ud fra de solgte mængde, men dette kan variere betragteligt fra lokalitet til lokalitet, afhængigt af afgrøder og andet drift.

6 REFERENCER

- Aamand, J., Jakobsen, R., Hinsby, K., van der Keur, P., Sørensen, S.R., Albers, C.N. (2020). Pesticidregulerings betydning for forekomst af pesticider i grundvand PESTIFOR. Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 185, Miljøstyrelsen.
- Felding, G. (1997). Pesticide adsorption as a function of depth below surface. *Pesticide science*, 50, 64-66.
- EFSA (2019), (European Food Safety Authority), Abdourahime H, Anastassiadou M, Arena M, Auteri D, Barmaz S, Brancato A, Bura L, Carrasco Cabrera L, Chaideftou E, Chiusolo A, Court Marques D, Crivellente F, De Lentdecker C, Egsmose M, Fait G, Ferreira L, Gatto V, Greco L, Ippolito A, Istace F, Jarrah S, Kardassi D, Leuschner R, Lostia A, Lythgo C, Mangas I, Messinetti S, Miron I, Molnar T, Padovani L, Parra Morte JM, Pedersen R, Raczkyk M, Reich H, Ruocco S, Saari KE, Santos M, Serafimova R, Sharp R, Stanek A, Streissl F, Sturma J, Szentes C, Teron A, Tiramani M, Vagenende B, Vainovska P and Villamar-Bouza L, 2019. Conclusion on the updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted. *EFSA Journal* 2019;17(9):5817, 21 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5817>
- Hansen, J.L.G. (2022). Assessment of Biodegradation of Chloridazon and Desphenylchloridazon from Point Sources. Kandidatspeciale, DTU Miljø.
- Kiefer K, Müller A, Singer H, Hollender J. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. *Water Res.* 2019 Nov 15;165:114972. doi: 10.1016/j.watres.2019.114972. Epub 2019 Aug 14. PMID: 31450217.
- Larsen, L., Aamand, J. (2000). Degradation of herbicides in two sandy aquifers under different redox conditions. *Chemosphere*, 44, 231-236.
- 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.
- Nielsen, A.K., Mosthaf, K., Tsitonaki, K., Fjordbøge, A.S., Roost, S., Bjerg, P.L. (2023). Udvikling af en bedre konceptuel forståelse af pesticidernes transport under kildeområder. Erfaringer fra pesticidpunktkildeundersøgelser. Miljøprojekt nr. 4451, Miljøstyrelsen.
- Nielsen, Anna Krog (2025): Pesticidpuljer & deres langtidspåvirkning af grundvand og vandmiljø, Præsentation på Hydrologi dag- 4. november 2025
- OECD 106 (2000). OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method.
- Ottosen, C.B., Bjerg, P.L., Broholm, M.M., Søndergaard, G.L. (2018). Nedbrydningsrater til brug i GrundRisk Risikovurdering. Litteraturstudie. Miljøprojekt nr. 2013, Miljøstyrelsen.
- Thorling, L., Albers, C.N., Hansen, B., Kidmose, J., Johnsen, A.R., Kazmierczak, J., Mortensen, M.H. & Troldborg, L., 2024: Grundvand. Status og udvikling 1989–2023. Teknisk rapport, GEUS 2024.
- Thorling, L., Albers, C.N., Hansen, B., Kidmose, J., Johnsen, A.R., Mortensen, M.H., Troldborg, L., & Voutchkova 2025a: Grundvand. Status og udvikling 1989–2024. Teknisk rapport, GEUS 2025. ISBN Online: ISBN 978-87-7871-627-9

Thorling, L., Johnsen, A.R., Albers, C.N., Møller, I.B., Troldborg, L., Walentin, K.T., Nilsson, B., Bollmann, U.E., Bjerg, P.L., Mosthaf, K., Hestad, S.B., Fjordbøge, A.S. 2025b. Analyse af pesticidforureninger – revision af konceptuel forståelsesmodel fra 2021. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse rapport 2025/27.

Tuxen, N., Tuxen, P. L., Rügge, K., Albrechtsen, H-J., & Bjerg, P. L. (2000). Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere*, 41(9), 1485-1494.

University of Hertfordshire database for pesticidegenskaber (PPDB)

BILAG 1 FORSØGSPROCEDURE (KD-VÆRDIER)

Formålet med forsøgene er at bestemme K_d -værdier for de udvalgte pesticider og metabolitter: bentazon, clopyralid, DPC, MCPP, dichlorprop, 4-CPP, R471811, R417888, LM3, LM5 og LM6. K_d -værdierne bestemmes på forskellige jordtyper (topjord, oxideret moræneler, reduceret moræneler og sand).

Materialer

Materialer til sorptionsforsøg	Materialer til jordkarakterisering
147 stk 40 mL glasvials (VOA vials) med låg 0,2 µm engangsfiltre Engangssprøjter 147 2 mL vials med låg til vandprøver til LC-QQQ analyse Stamopløsning 1: 75 mL opløsning med 3000 µg/L bentazon, clopyralid, 4-CPP, R471811, LM6 og LM3 Stamopløsning 2: 75 mL opløsning med 3000 µg/L MCPP, dichlorprop, DPC, R417888 og LM5	Beholder til prøver der skal analyseres for TOC-indhold Foliebakker 7 stk 250 mL flaske 1 liters flaske Simaskine med 9 sier (2,0-1,0-0,6-0,355-0,250-0,180-0,125-0,090 and 0,063 mm).

Jordkarakterisering

TOC og vandindhold

Der udtages 30 g homogeniseret jord fra hver af de syv jordprøver. Prøverne tørres ved 105°C i minimum 16 timer. Herefter vejes de for at kunne bestemme vandindholdet. Prøverne sendes til analyse for indhold af total organisk kulstof.

Kornstørrelsesfordeling

Lerindholdet i jordprøverne måles ved laser diffraktion. Til dette bør jordprøverne have en diameter under 0,063 mm i en 10 mL suspension.

For hver af de syv jorde gøres følgende:

30 g jord afvejes i en 250 mL plastikflaske, hvorefter destilleret vand tilføjes i en mængde svarende til cirka tre gange voluminet af jorden. Plastikflaskerne fastsættes til en rotationsboks i 12 timer. Herefter filtreres de gennem en 0,063 mm si gennem en plastiktragt, som placeres på toppen af en 1 liters flaske, for at separere de fine partikler (< 0,063 mm) fra de grove partikler (> 0,063 mm). Destilleret vand kan tilføjes for at løsgøre sedimentrester i bunden af 250 mL flasken. De fine partikler i 1 liters flasken puttes tilbage i 250 mL plastikflasken. Den grove fraktion overføres til en tom foliebakke, som på forhånd er vejlet. Den grove fraktion tørres ved 105°C i 12 timer og vejes herefter.

For at karakterisere kornstørrelserne i den grove fraktion benyttes et sæt med 9 sier (2,0-1,0-0,6-0,355-0,250-0,180-0,125-0,090 and 0,063 mm). De tomme sier vejes. Jord og sier placeres i simaskinen i 15 min ved en amplitude på 1,5. Bagefter vejes hver igen. Fraktionen under 0,063 mm tilføjes til 250 mL flasken med ler og siltfraktioner. De fine partikler puttes i en 10 mL suspension og måles ved laser diffraktion.

Klargørelse af jordprøver til sorptionsforsøg

Cirka 1 kg jord fra hver af de 7 jordprøver puttes i hver sin foliebakke for at lufttørre. Jordprøverne lufttørres i to-tre dage ved stuetemperatur (20-25°C). Disaggregering udføres med minimal kraft for at bevare den oprindelige tekstur af jorden. Herefter sies jordene til en partikelstørrelse på højst 2 mm.

Fremgangsmåde – sorptionsforsøg

På forhånd er stamopløsning 1 klargjort med 3 mg/L bentazon, clopyralid, 4-CPP, R471811, LM6 og LM3, og stamopløsning 2 med 3 mg/L MCP, dichlorprop, DPC, R417888 og LM5.

1. Mærkater tilføjes til 147 stk 40 mL glasvials, som herefter vejes.
2. 20 g tør jord tilføjes til batch 8-77 og 85-147 (se Tabel 1 og Tabel 2) hvorefter flaskerne igen vejes.
 - a. Topjord (Dexxexj) tilføjes til batch 8-17 og 85-93
 - b. Sand 1 (Dexxexj) tilføjes til batch 18-27 og 94-102
 - c. Ler (Dexxexj) tilføjes til batch 28-37 og 103-111
 - d. Sand 2 (Dexxexj) tilføjes til batch 38-47 og 112-120
 - e. Oxideret ler (Ringe) tilføjes til batch 48-57 og 121-129
 - f. Reduceret ler (Ringe) tilføjes til batch 58-67 og 130-138
 - g. Sand (Ringe) tilføjes til batch 68-77 og 139-147
3. 11-14 mL postevand tilføjes til alle 147 glas. Det præcise volumen, der tilføjes til hver batch, er angivet i Tabel 1 og Tabel 2. For at sørge for at al jorden er suspenderet, kan der benyttes en vortex mixer. Flaskerne vejes.
4. Stamopløsning 1 tilføjes til batch 1-7 (vials uden jord) og til batch 8-77 (med jord), som beskrevet i Tabel 1.
5. Stamopløsning 2 tilføjes til batch 78-84 (vials uden jord) og til batch 85-147 (med jord), som beskrevet i Tabel 2.
6. Alle batch vials vejes.
7. Batch vials roteres 2 dage i 10°C rum.
8. Herefter tages vials af rotationsboksen (morgen) og sættes til side, så lerpartiklerne kan bundfælde i løbet af dagen.
9. Om eftermiddagen tages 2 mL fra vandfasen med en sprøjte og filtreres (0,2 µm) over i en 2 mL glasflaske med mærkat.
10. Vandprøverne opbevares på frys inden de sendes til LC-QQQ analyse.

Tabel 1. Oversigt over batches hvor opløsning 1 (bentazon, clopyralid, 4-CP, R471811, LM3 og LM6) tilføjes.

Sample	Batch #	Dry soil	Water vol.	Tap water	Stock solution 1	Initial concentration
		(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(µg/L)
Std 1	1	0	14.0	13.995	0.005	1
Std 2	2	0	14.0	13.98	0.02	5
Std 3	3	0	14.0	13.91	0.09	20
Std 4	4	0	14.0	13.53	0.47	100
Std 5	5	0	14.0	13.53	0.47	100
Std 6	6	0	14.0	11.67	2.33	500
Std 7	7	0	14.0	11.67	2.33	500

Topjord (Dex- xxej)	8	20	14.0	14.00	0.000	0
	9	20	14.0	14.00	0.005	1
	10	20	14.0	13.98	0.02	5
	11	20	14.0	13.91	0.09	20
	12	20	14.0	13.53	0.47	100
	13	20	14.0	13.53	0.47	100
	14	20	14.0	13.53	0.47	100
	15	20	14.0	11.67	2.33	500
	16	20	14.0	11.67	2.33	500
	17	20	14.0	11.67	2.33	500
Sand 1 (Dex- xxej)	18	20	14.0	14.00	0.000	0
	19	20	14.0	14.00	0.005	1
	20	20	14.0	13.98	0.02	5
	21	20	14.0	13.91	0.09	20
	22	20	14.0	13.53	0.47	100
	23	20	14.0	13.53	0.47	100
	24	20	14.0	13.53	0.47	100
	25	20	14.0	11.67	2.33	500
	26	20	14.0	11.67	2.33	500
	27	20	14.0	11.67	2.33	500
Ler (Dexxxej)	28	20	14.0	14.00	0.000	0
	29	20	14.0	14.00	0.005	1
	30	20	14.0	13.98	0.02	5
	31	20	14.0	13.91	0.09	20
	32	20	14.0	13.53	0.47	100
	33	20	14.0	13.53	0.47	100
	34	20	14.0	13.53	0.47	100
	35	20	14.0	11.67	2.33	500
	36	20	14.0	11.67	2.33	500
	37	20	14.0	11.67	2.33	500
Sand 2 (Dex- xxej)	38	20	14.0	14.00	0.000	0
	39	20	14.0	14.00	0.005	1
	40	20	14.0	13.98	0.02	5
	41	20	14.0	13.91	0.09	20
	42	20	14.0	13.53	0.47	100
	43	20	14.0	13.53	0.47	100
	44	20	14.0	13.53	0.47	100
	45	20	14.0	11.67	2.33	500
	46	20	14.0	11.67	2.33	500
	47	20	14.0	11.67	2.33	500
Oxideret ler (Ringe)	48	20	14.0	14.00	0.000	0
	49	20	14.0	14.00	0.005	1

	50	20	14.0	13.98	0.02	5
	51	20	14.0	13.91	0.09	20
	52	20	14.0	13.53	0.47	100
	53	20	14.0	13.53	0.47	100
	54	20	14.0	13.53	0.47	100
	55	20	14.0	11.67	2.33	500
	56	20	14.0	11.67	2.33	500
	57	20	14.0	11.67	2.33	500
Reduceret ler (Ringe)	58	20	14.0	14.00	0.000	0
	59	20	14.0	14.00	0.005	1
	60	20	14.0	13.98	0.02	5
	61	20	14.0	13.91	0.09	20
	62	20	14.0	13.53	0.47	100
	63	20	14.0	13.53	0.47	100
	64	20	14.0	13.53	0.47	100
	65	20	14.0	11.67	2.33	500
	66	20	14.0	11.67	2.33	500
	67	20	14.0	11.67	2.33	500
Sand (Ringe)	68	20	14.0	14.00	0.000	0
	69	20	14.0	14.00	0.005	1
	70	20	14.0	13.98	0.02	5
	71	20	14.0	13.91	0.09	20
	72	20	14.0	13.53	0.47	100
	73	20	14.0	13.53	0.47	100
	74	20	14.0	13.53	0.47	100
	75	20	14.0	11.67	2.33	500
	76	20	14.0	11.67	2.33	500
	77	20	14.0	11.67	2.33	500

Tabel 2. Oversigt over batches hvor opløsning 2 (DPC, dichlorprop, MCPP, R417888 og LM5) tilføjes.

Sample	Batch #	Dry soil	Water vol.	Tap water	Stock solution 2	Initial concentration
		(g)	(mL)	(mL)	(mL)	(µg/L)
Std 1	78	0	14.0	13.995	0.0047	1
Std 2	79	0	14.0	13.98	0.0233	5
Std 3	80	0	14.0	13.91	0.0933	20
Std 4	81	0	14.0	13.53	0.4667	100
Std 5	82	0	14.0	13.53	0.4667	100
Std 6	83	0	14.0	11.67	2.3333	500
Std 7	84	0	14.0	11.67	2.3333	500

Topjord (Dex-xxej)	85	20	14.0	14.00	0.0047	1
	86	20	14.0	13.98	0.0233	5
	87	20	14.0	13.91	0.0933	20
	88	20	14.0	13.53	0.4667	100
	89	20	14.0	13.53	0.4667	100
	90	20	14.0	13.53	0.4667	100
	91	20	14.0	11.67	2.3333	500
	92	20	14.0	11.67	2.3333	500
	93	20	14.0	11.67	2.3333	500
	Sand 1 (Dex-xxej)	94	20	14.0	14.00	0.0047
95		20	14.0	13.98	0.0233	5

	96	20	14.0	13.91	0.0933	20
	97	20	14.0	13.53	0.4667	100
	98	20	14.0	13.53	0.4667	100
	99	20	14.0	13.53	0.4667	100
	100	20	14.0	11.67	2.3333	500
	101	20	14.0	11.67	2.3333	500
	102	20	14.0	11.67	2.3333	500
Ler (Dexxxej)	103	20	14.0	14.00	0.0047	1
	104	20	14.0	13.98	0.0233	5
	105	20	14.0	13.91	0.0933	20
	106	20	14.0	13.53	0.4667	100
	107	20	14.0	13.53	0.4667	100
	108	20	14.0	13.53	0.4667	100
	109	20	14.0	11.67	2.3333	500
	110	20	14.0	11.67	2.3333	500
	111	20	14.0	11.67	2.3333	500
Sand 2 (Dex- xxej)	112	20	14.0	14.00	0.0047	1
	113	20	14.0	13.98	0.0233	5
	114	20	14.0	13.91	0.0933	20
	115	20	14.0	13.53	0.4667	100
	116	20	14.0	13.53	0.4667	100
	117	20	14.0	13.53	0.4667	100
	118	20	14.0	11.67	2.3333	500
	119	20	14.0	11.67	2.3333	500
	120	20	14.0	11.67	2.3333	500
Oxideret ler (Ringe)	121	20	14.0	14.00	0.0047	1
	122	20	14.0	13.98	0.0233	5
	123	20	14.0	13.91	0.0933	20
	124	20	14.0	13.53	0.4667	100
	125	20	14.0	13.53	0.4667	100
	126	20	14.0	13.53	0.4667	100
	127	20	14.0	11.67	2.3333	500
	128	20	14.0	11.67	2.3333	500
	129	20	14.0	11.67	2.3333	500
Reduceret ler (Ringe)	130	20	14.0	14.00	0.0047	1
	131	20	14.0	13.98	0.0233	5
	132	20	14.0	13.91	0.0933	20
	133	20	14.0	13.53	0.4667	100
	134	20	14.0	13.53	0.4667	100
	135	20	14.0	13.53	0.4667	100
	136	20	14.0	11.67	2.3333	500
	137	20	14.0	11.67	2.3333	500
	138	20	14.0	11.67	2.3333	500
Sand (Ringe)	139	20	14.0	14.00	0.0047	1
	140	20	14.0	13.98	0.0233	5
	141	20	14.0	13.91	0.0933	20
	142	20	14.0	13.53	0.4667	100
	143	20	14.0	13.53	0.4667	100
	144	20	14.0	13.53	0.4667	100
	145	20	14.0	11.67	2.3333	500
	146	20	14.0	11.67	2.3333	500
	147	20	14.0	11.67	2.3333	500

Databehandling

Vandindhold

Gravimetrisk vandindhold, w , bestemmes ud fra følgende ligning, hvor m_b = bulkmasse [g] og m_d = tør masse [g].

$$w = \frac{m_b - m_d}{m_d} * 100$$

Sorptionskoefficienter

Massen af stof sorberet til jorden ved ligevægt, $m_{s,jord,t=i}$, findes ud fra massen af opløst stof ved ligevægt $m_{s,aq,t=i}$, fratrukket massen af opløst stof i starten af forsøget, $m_{s,aq,t=0}$:

$$m_{s,jord,t=i} = m_{s,aq,t=0} - m_{s,aq,t=i}$$

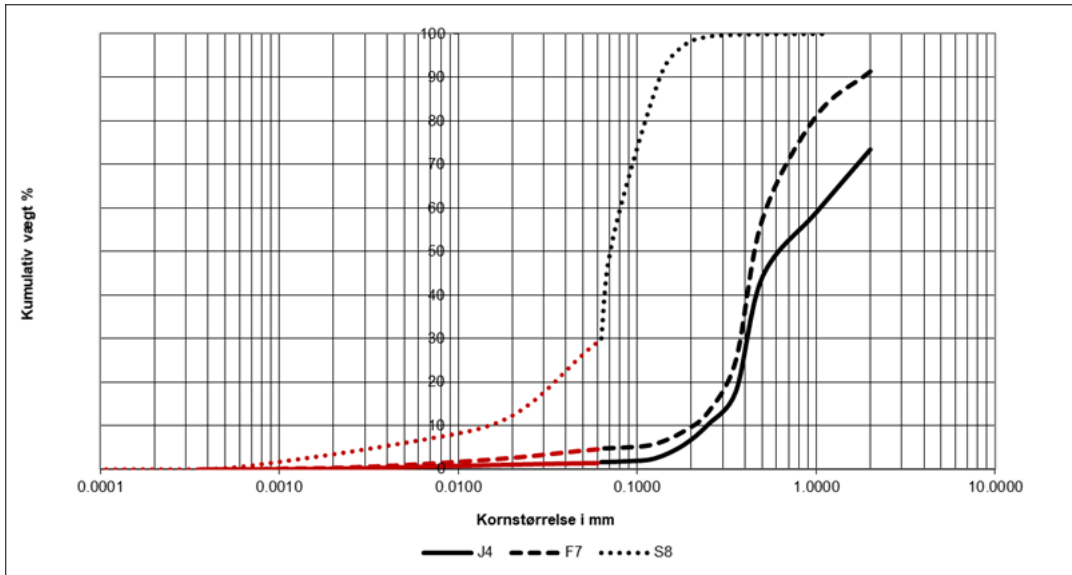
Den sorberede koncentration ved ligevægt, C_s [ug/kg], kan dernæst findes ved at dividere $m_{s,jord,t=i}$ [ug] med massen af jord i batchen, m_{jord} [kg]:

$$C_{s,t=i} = \frac{m_{s,jord,t=i}}{m_{jord}}$$

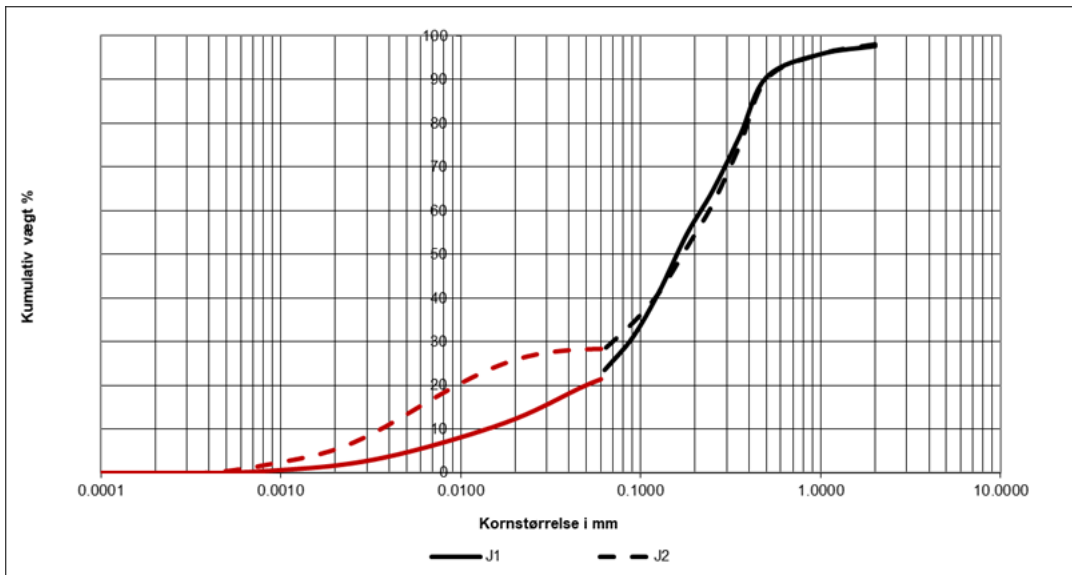
Den lineære fordelingskoefficient K_d [L/kg] estimeres ved at dividere C_s [ug/kg] med ligevægtskoncentrationen i vandfasen, C_w [ug/L]:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

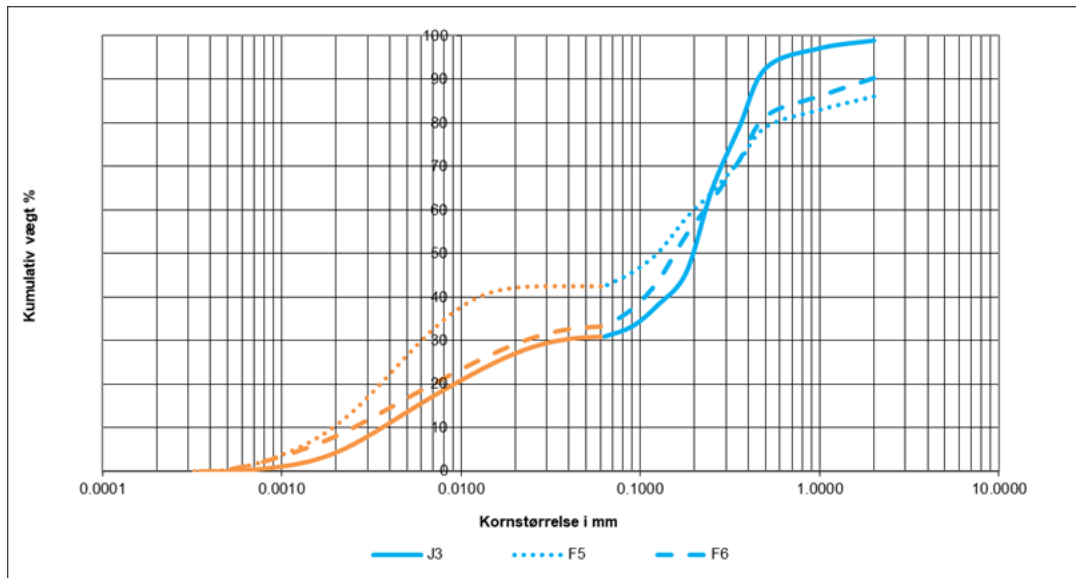
BILAG 2 KORNSTØRRELSES- KURVER



Kornstørrelsesfordeling – magasinsand



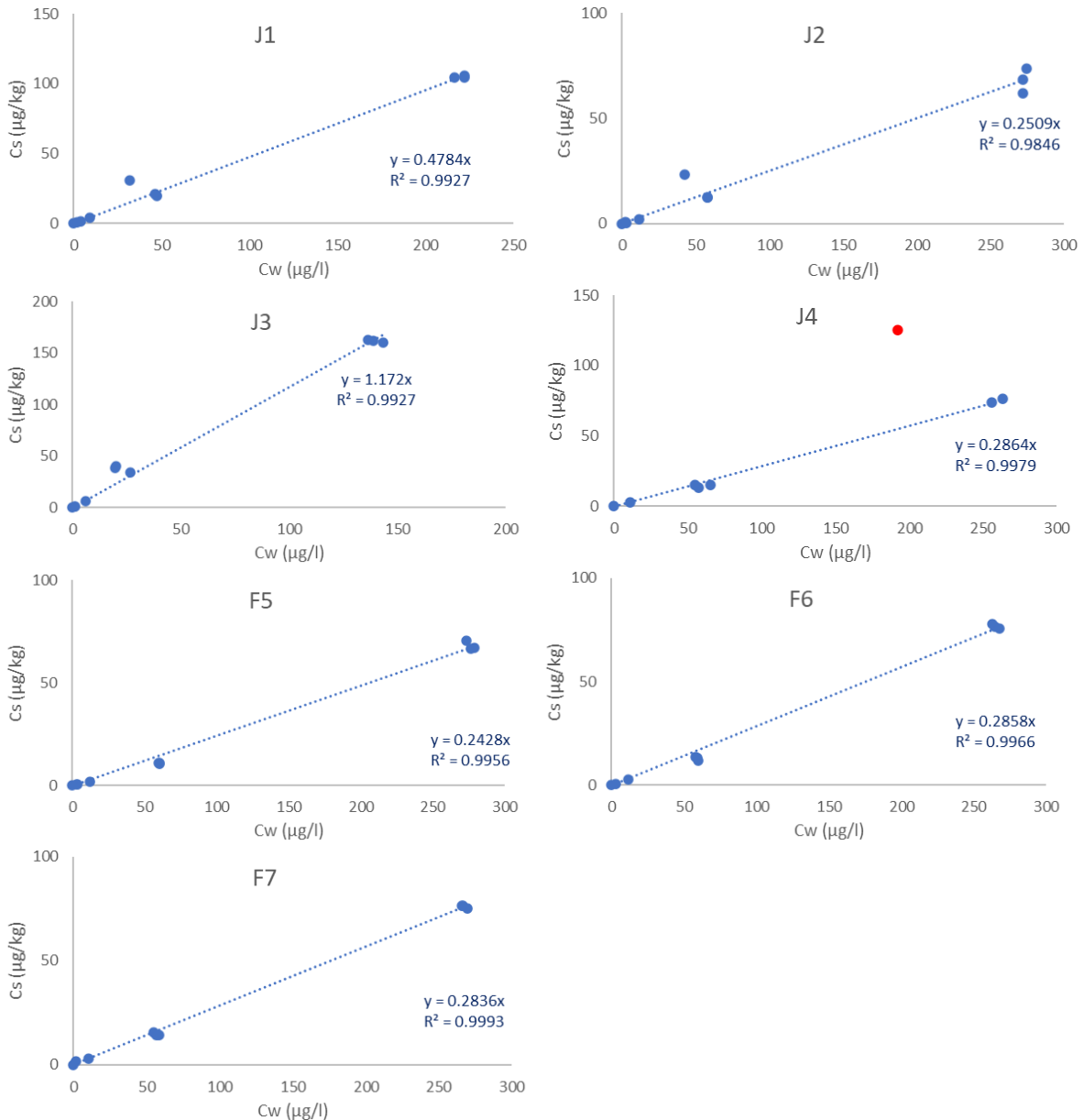
Kornstørrelsesfordeling – terrænnært sand



Kornstørrelsesfordeling – morænesand/moræneler

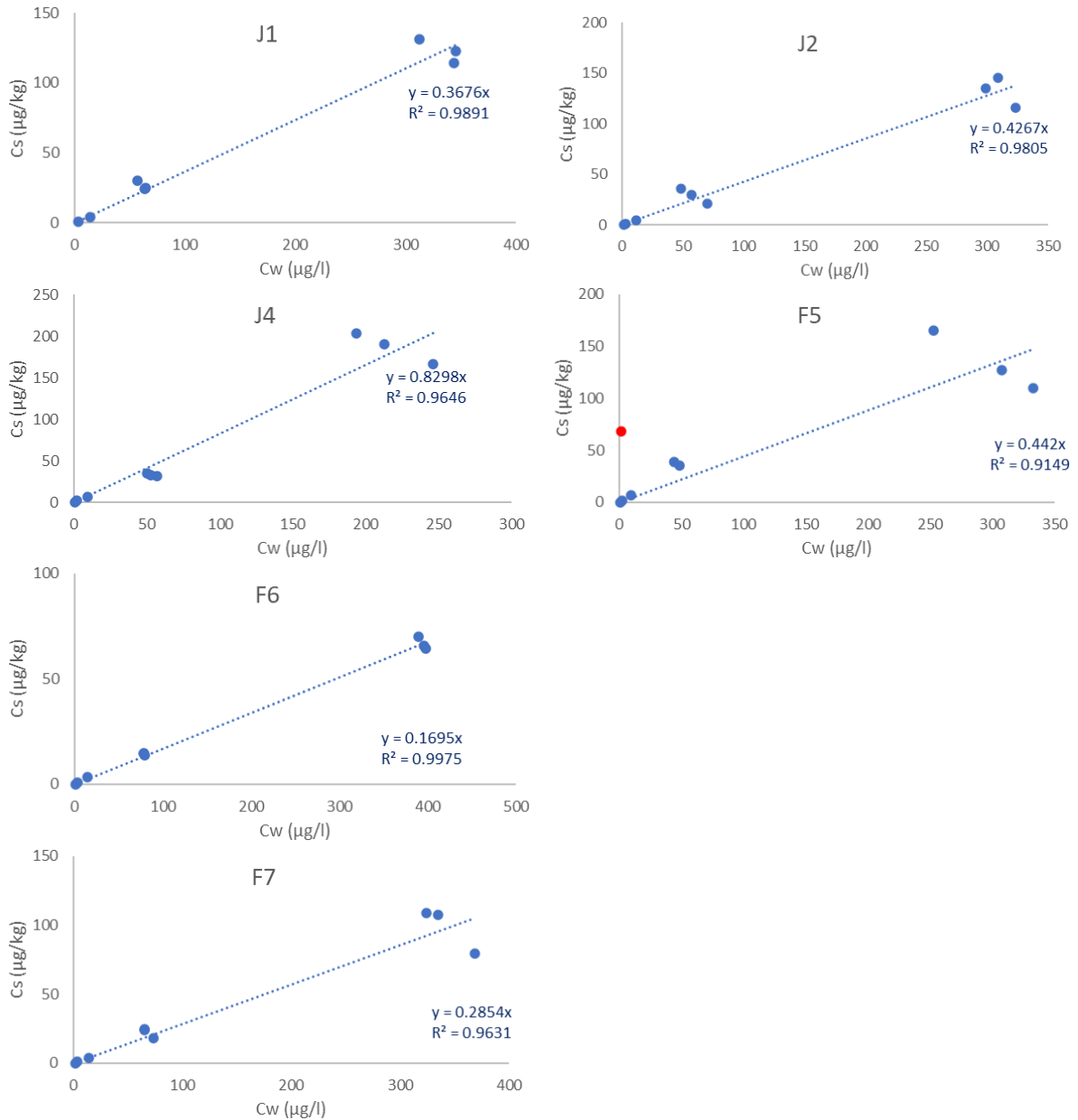
BILAG 3 RESULTATER FRA SORPTIONSFORSØG

Clopyralid:



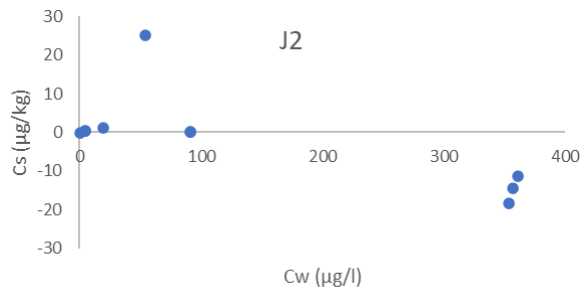
Lineære isotermer for clopyralid, hældningen angiver K_d-værdien. For J4 er der én af triplikaterne (højeste koncentration), der falder tydelige udenfor den lineære tendens (vist som rødt punkt), der ikke inkluderet i den lineære isoterm.

Dichlorprop



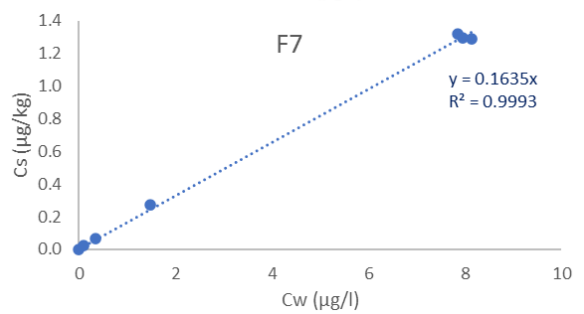
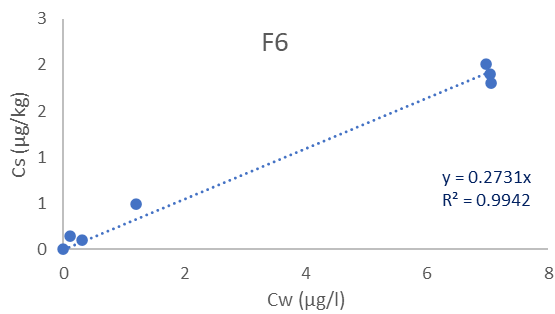
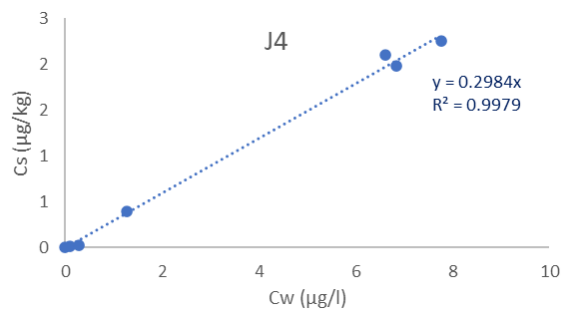
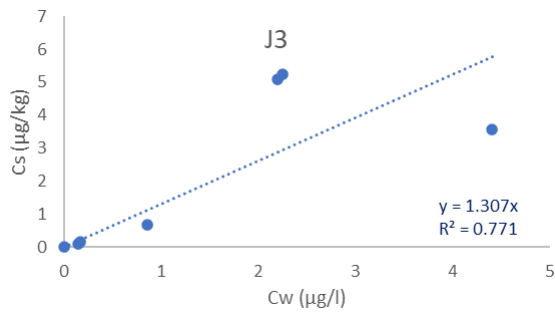
Lineære isotermer for dichlorprop, hældningen angiver K_d-værdien. Kurven for J3 er ikke inkluderet, da over 90% af dichlorprop sorberede til jorden (K_d > 2,8 l/kg). For F5 er der én af triplikaterne (næsthøjeste koncentration), der falder tydelige udenfor den lineære tendens (vist som rødt punkt), der ikke inkluderet i den lineære isoterm.

4-CPP



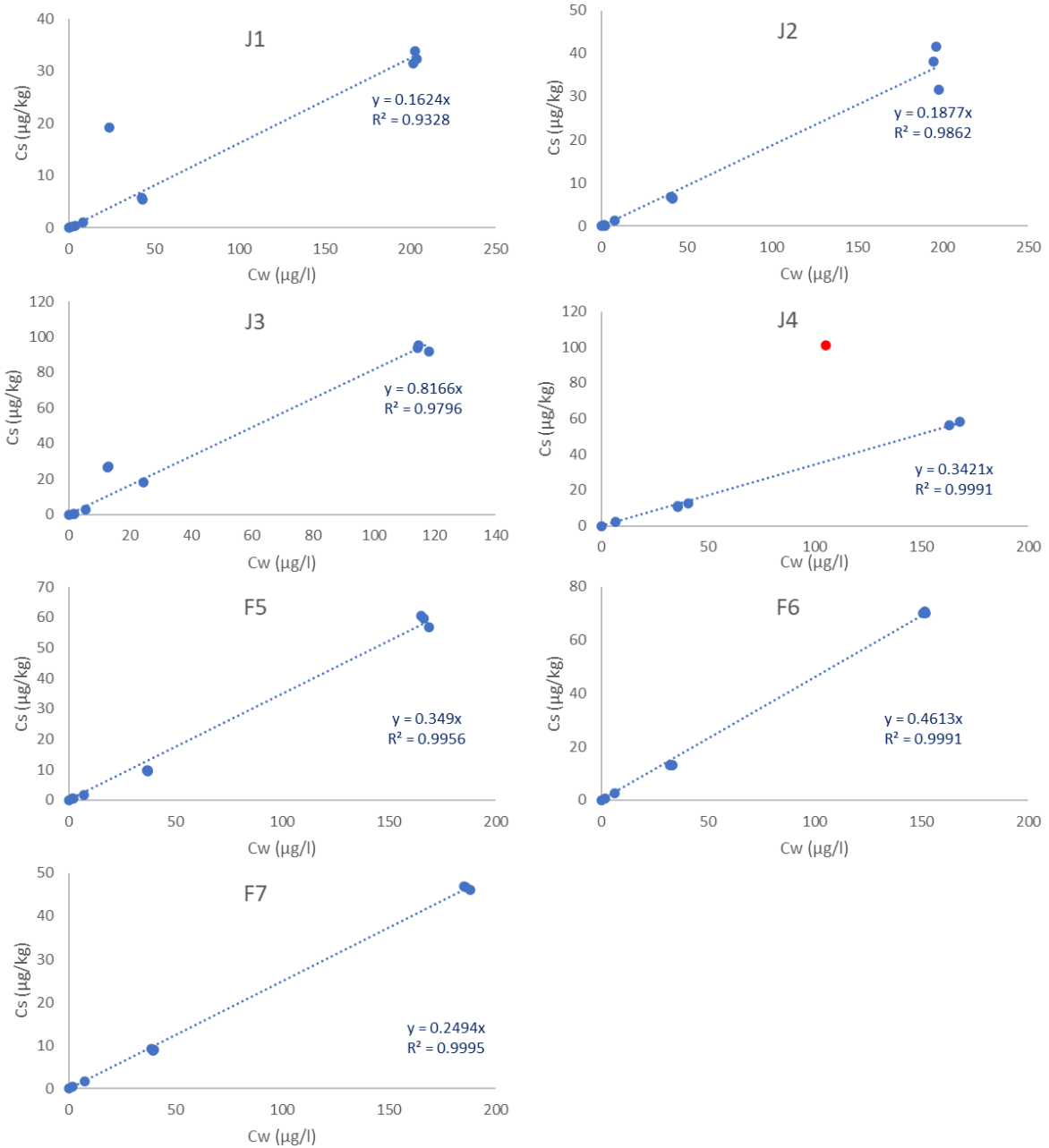
J2 viser et eksempel på et datasæt for 4-CPP. Der ses ingen tydelige tendens i koncentrationerne. De negative værdier skyldes at der måles lidt mere 4-CPP i vandfasen en i prøven uden jord (indenfor 10% analyseusikkerhed). Dette er en typisk kurve for et stof uden betydelig sorption ved det anvendte jord:vand forhold.

R471811



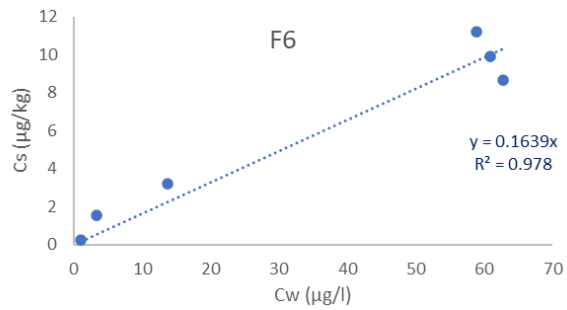
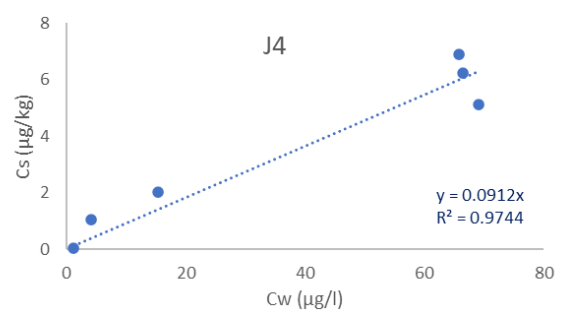
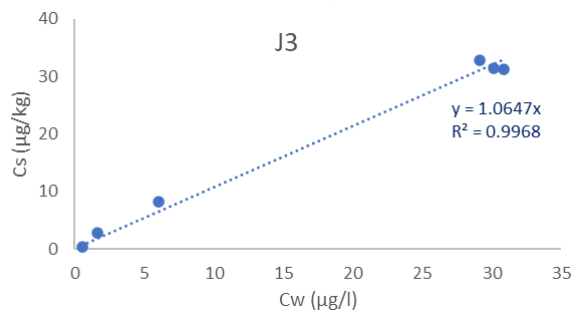
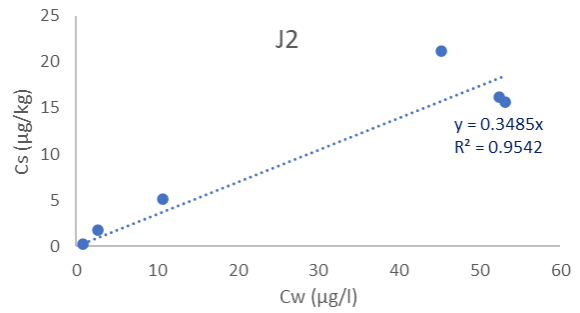
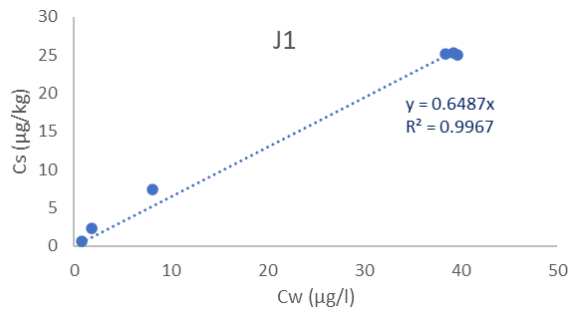
Lineære isotermer for R471811, hældningen angiver Kd-værdien. Kurverne for J1, J2 og F5 er ikke inkluderet, da under 20% af R471811 sorberede til jorden ($K_d < 0,17$ l/kg). Kurven for F7 er inkluderet, da der er en fin lineær tendens, så det vurderes at Kd-værdien er retvisende (lige på grænsen med 20% sorption). De tilsatte koncentrationer af R471811 er lavere end planlagt (sandsynligvis faktorfejl i tilsætningen). Kd-værdierne er oftest lidt højere ved lavere koncentrationer, hvis sorptionen ikke er fuldstændig lineær. Det er dermed muligt at de givne Kd-værdier overvurderer sorptionen, hvis der er høje R471811 koncentrationer på en lokalitet.

LM3



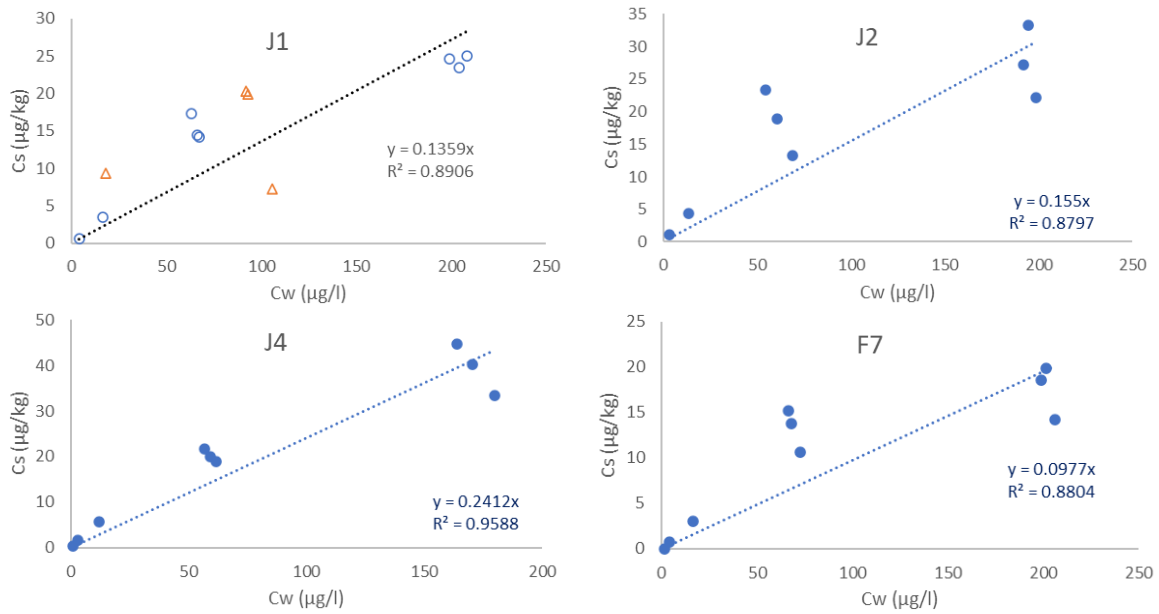
Lineære isotermer for LM3, hældningen angiver Kd-værdien. Kurven for J1 er inkluderet, da der ses en lineær tendens, så det vurderes at Kd-værdien er retvisende (lige på grænsen med 20% sorption). For J4 er der én af triplikaterne (højeste koncentration), der falder tydelige udenfor den lineære tendens (vist som rødt punkt), der ikke inkluderet i den lineære isotherm (samme batch som afvigende fra tendensen for clopyralid).

LM5



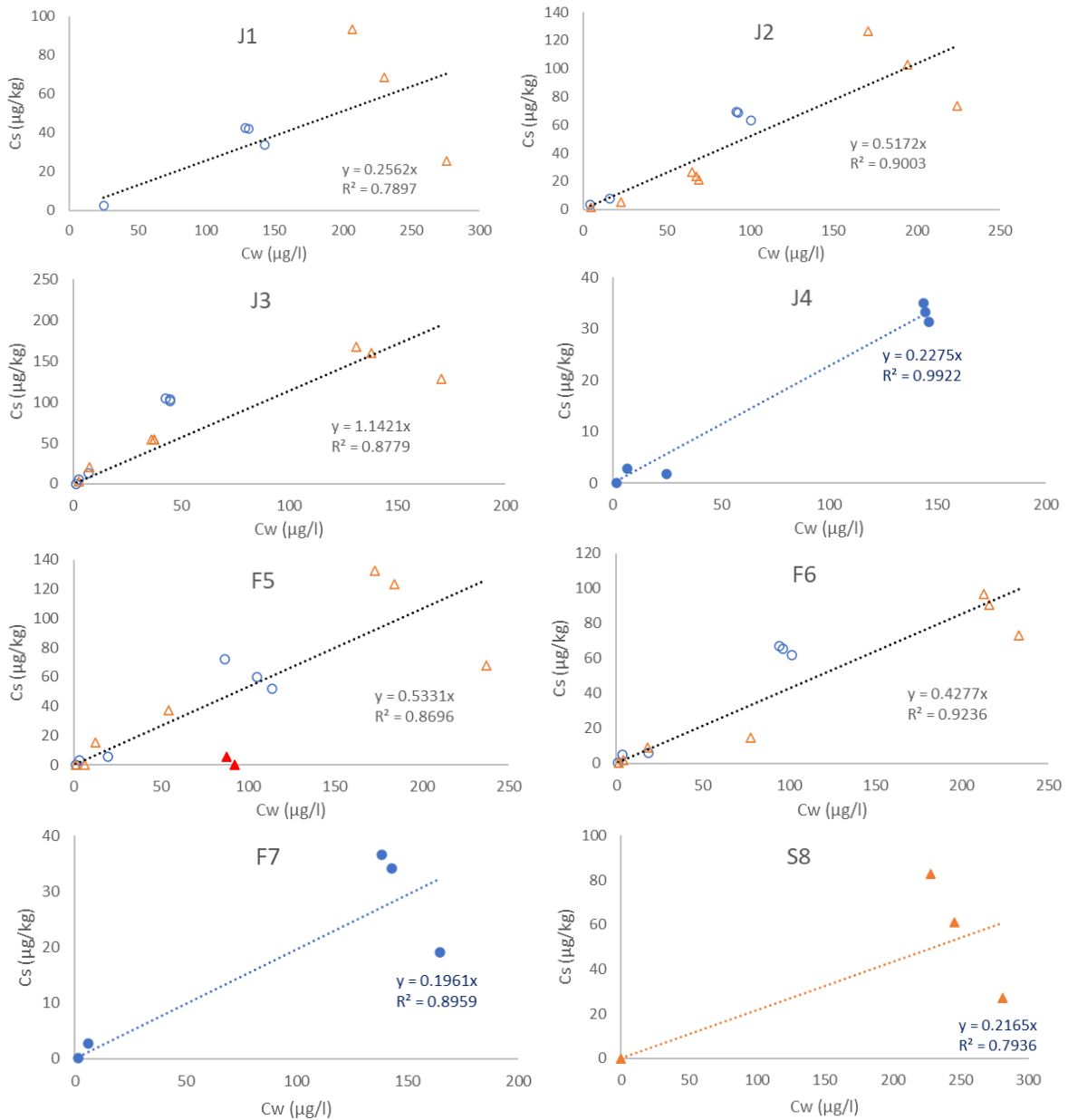
Lineære isotermer for LM5, hældningen angiver K_d -værdien. Kurverne for F5 og F7 er ikke inkluderet, da der ikke ses nogen tendens til sorption til jorden. Kurverne for J4 og F6 er inkluderede, da der er en fin lineær tendens. For F6 vurderes K_d -værdien at være retvisende (lige på grænsen med 20% sorption), mens det er mere usikkert for J4.

MCP



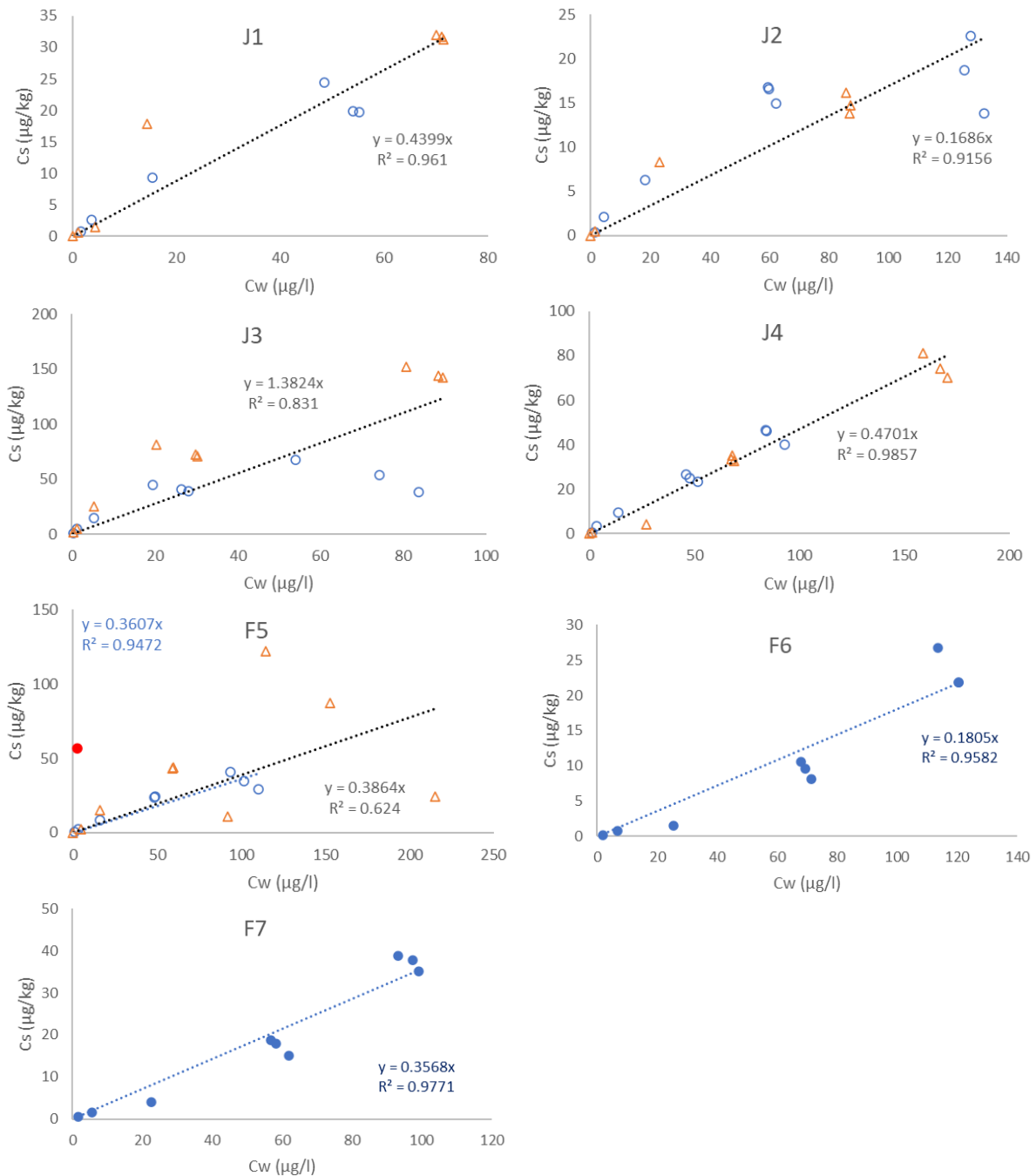
Lineære isotermer for MCP, hældningen angiver Kd-værdien. Kurven for J3 er ikke inkluderet, da over 90% af dichlorprop sorberede til jorden ($K_d > 4$ l/kg). Kurverne for F5, F6 og S8 er ikke inkluderet, da der ikke ses nogen tendens til sorption til jorden. Kurverne for J1, J2 og F7 er inkluderede, da der er en nogenlunde lineær tendens; Kd-værdierne for disse jorde er dog givet som $< 0,17$ l/kg, da der er betydeligt under 20% sorption, så det er usikkert hvor retvisende værdierne er.

DPC



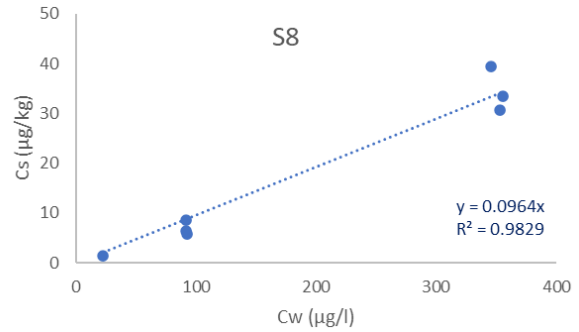
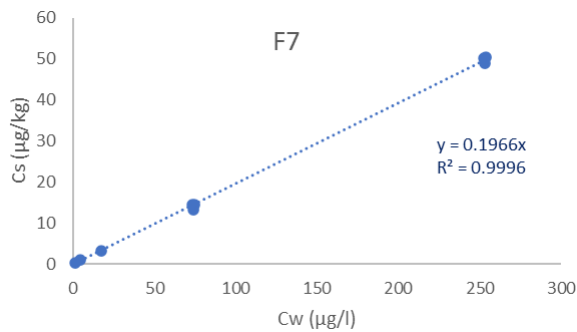
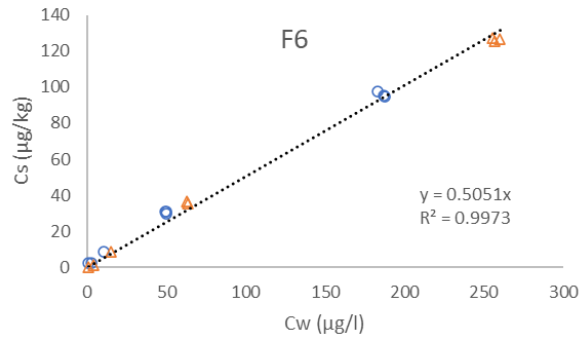
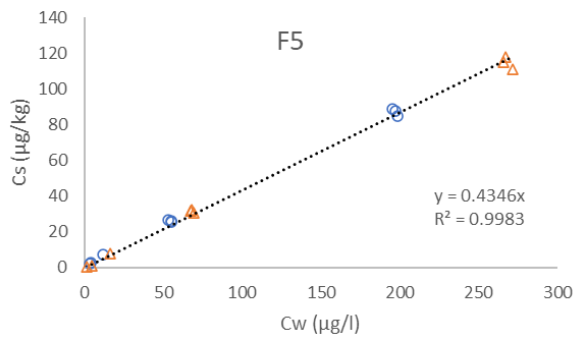
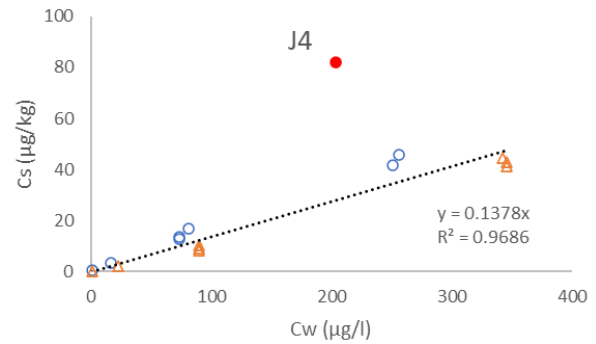
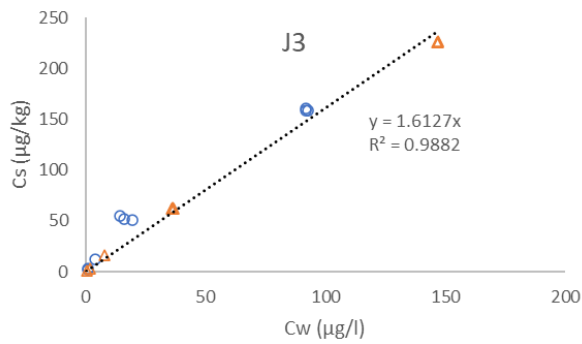
Lineære isotermer for DPC, hældningen angiver K_d -værdien. For F5 er der nogle af triplikaterne (næsthøjeste koncentration), der falder tydelige udenfor den lineære tendens (vist som røde punkter), der ikke inkluderet i den lineære isoterm. For S8 blev der kun målt vandkoncentrationer svarende til ca. 20% sorption i batch med den højeste koncentration (triplikat).

R417888



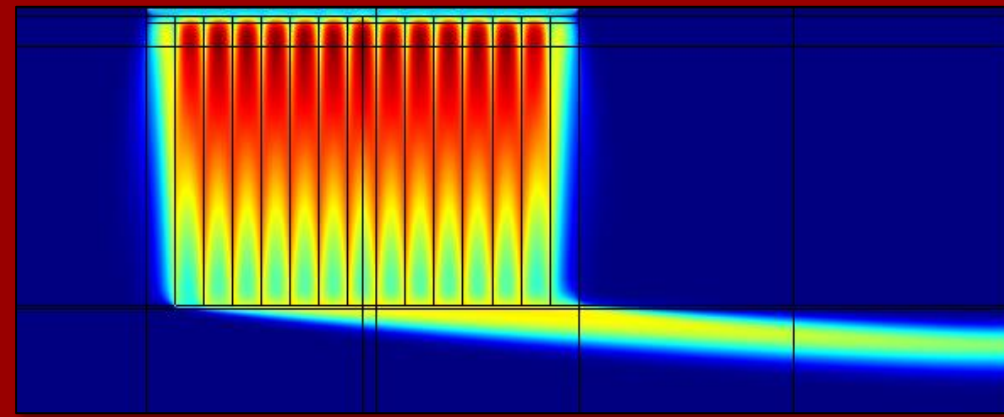
Lineære isotermer for R417888, hældningen angiver Kd-værdien. R417888 viste for mange af jorderne en tydelige aftagende tendens i sorptionen ved de højeste koncentrationer. I figurerne er kun den tilnærmelsesvis lineære del af sorptions isotermerne medtaget, hvorved de resulterede Kd-værdier kan give et højt estimat af sorptionen hvis den anvendes ved højere koncentrationer (>ca. 100 µg/l). For den oxiderede fynske moræneler (F5), ses der stor spredning på data i anden runde forsøg (orange trekantede), den lineære tendens for det samlede datasæt stemmer dog godt overens med resultaterne fra første runde forsøg, hvor triplikaterne falder mere ens ud (betydeligt bedre lineært fit).

LM6



Lineære isotermer for LM6, hældningen angiver Kd-værdien. For LM6 var der i det terrænnære sand (J1 og J2) en betydelig forskel på sorptionen for de to forsøgsrunder, hvor første runde forsøg gav Kd-værdier omkring 0,4 l/kg, mens anden runde havde en sorption under 20% og dermed Kd-værdier $<0,24$ l/kg. Da der er fin overensstemmelse mellem de to runder for de andre jorde (J3, J4, F5, F6), er det usikkert hvilken runde der er mest retvisende for det terrænnære sand, en Kd-værdi på $<0,5$ l/kg er derfor givet som tabelværdi.

BILAG 4 ALLE RESULTATER FRA MODELSIMULERINGER



Bilag 4: Simulationsresultater SUP projekt

Ny viden om udvaskning af pesticider fra punkt- og fladekilder
Foreløbige resultater og afslutning af modellering

Opdaterede parameterverdier for scenariemodellering

Kd (l/kg) for:	Bentazon	DPC	MCPP	dichlorprop	4-CPP	Clopyralid	LM3	LM5	LM6	R471811	R417888	CLZ
Moræneler med gennemsnitlig sorption	0.4	0.6	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.4	1.8
Sand med foc < 0.0015	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5
Nedbrydningsrate akvifer (1/dag)	0	6.50E-05	8.70E-04	8.70E-04	0	2.00E-04	0	0	0	2.10E-05	1.20E-05	5.10E-04
Nedbrydningsrate ler (1/dag)	0	6.50E-04	8.70E-03	8.70E-03	0	2.00E-03	0	0	0	0.00021	0.00012	5.10E-03
Anvendelsesperiode start t0k	1983	1969	1970	1968	1968	1983	1983	1983	1983	1984	1984	1969
Anvendelsesperiode end t2k	2015	1993	1996	1983	1996	2014	2007	2007	2007	1999	1999	1993
Salgsperiode start t0L	1974	1965	1959	1963	1959	1980	1973	1973	1973	1982	1982	1965
Salgsperiode end t2L	2025	1997	1996	2025	2025	2020	2009	2009	2009	2000	2000	1997

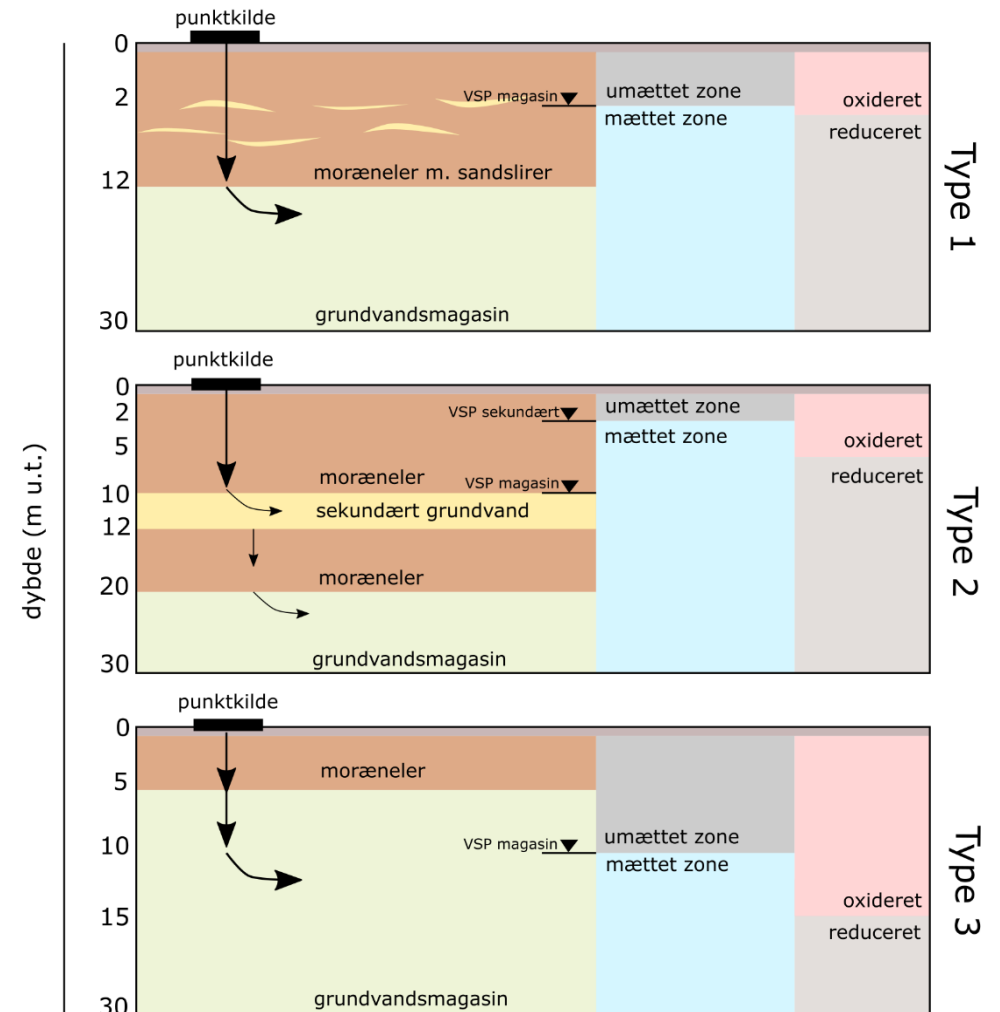
Anaerob nedbrydning af 4-CPP: 1e-5 1/dag

Bemærk: Nedbrydningsrater fra øvre jordlag er delt igennem 10 i ler og 100 i ML, ligesom i TUP projektet

4-CPP: Anvendelsesperiode bestemmes fra summen af MCPP og DPCP salgskurven

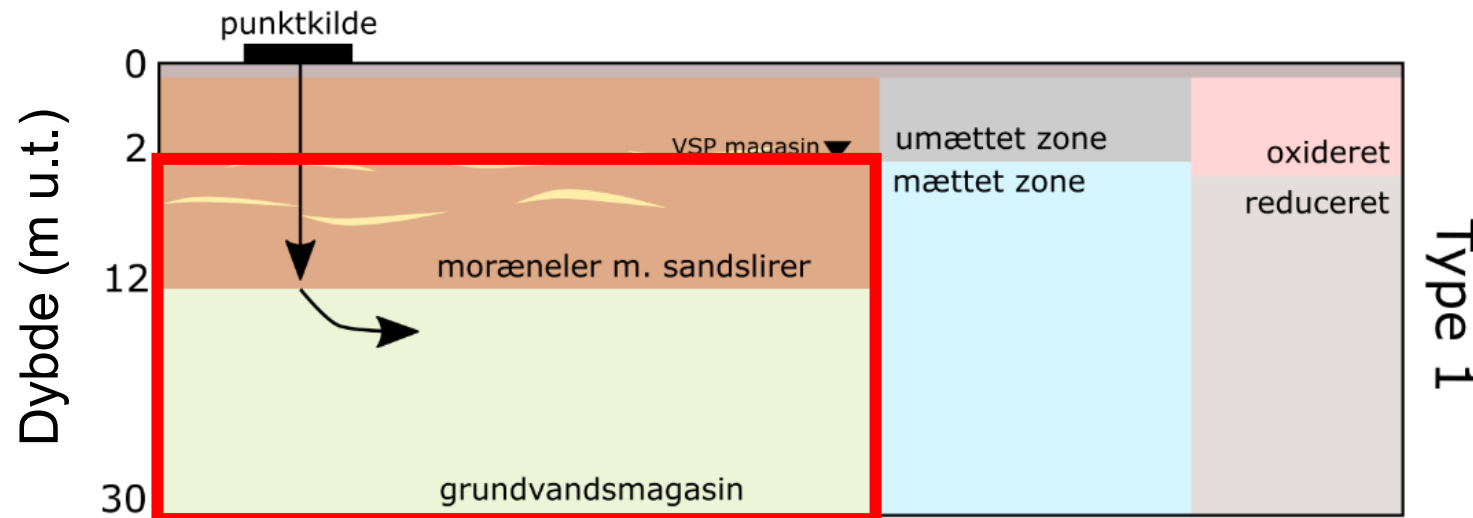
Typelokaliteter og setups

- **3 typelokaliteter** baseret på TUP projektet
- **Pesticidpunktkilde** (cirka 200 m²) som nedsiver igennem moræneler til sandakvifer
- **Fokusstoffer:** Bentazon, DPC, MCPP, dichlorprop, 4-CPP, Clopyralid, LM3, LM5, LM6, R471811, R417888
- **Nedbrydning** i den oxiderede del af jord, kun nedbrydning af 4-CPP i reduceret



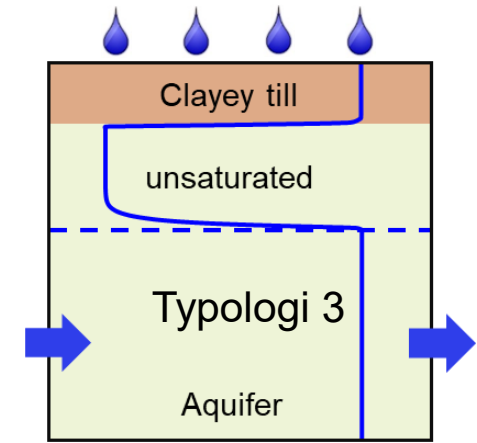
Typologi - opsætning

- Tykt ML– sandmagasin med horisontal strømning
 - infiltrationsrate 100 og 200 mm/år
 - med/uden nedbrydning
- Fokus på transport og udbredelse i moræneler
- Som udgangspunkt, input af 100 µg/L for alle pesticider/metabolitter (kan omregnes)
- Modellen starter 2 m under terræn for at undgå ormhuller, rødder, drænage osv.

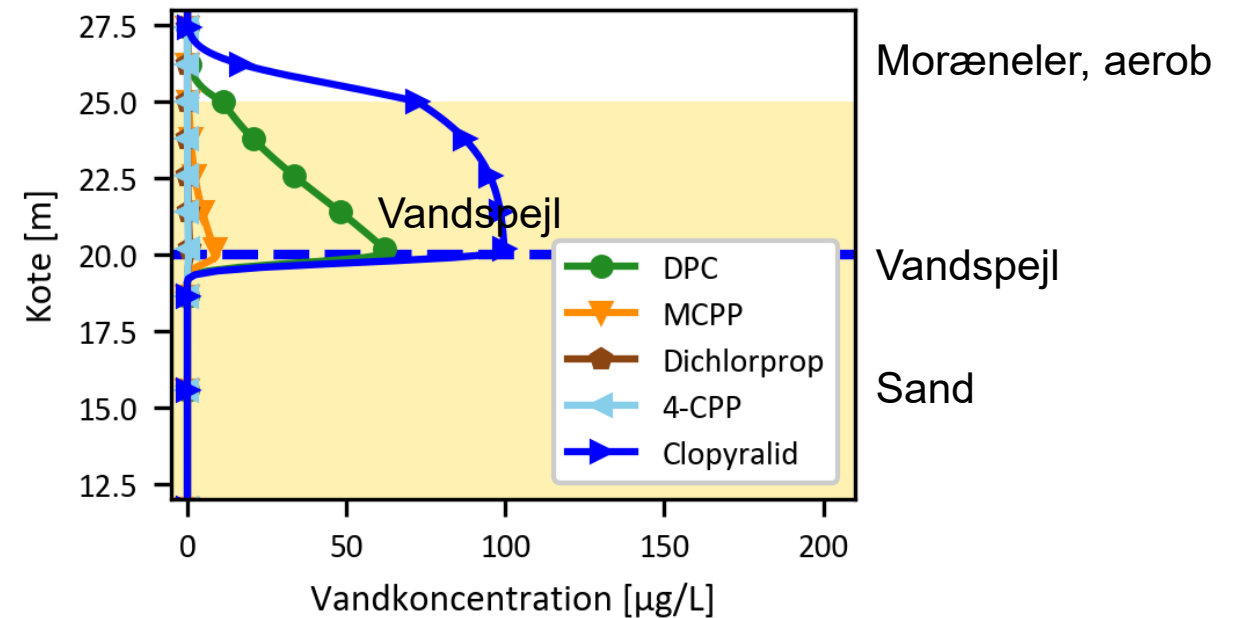
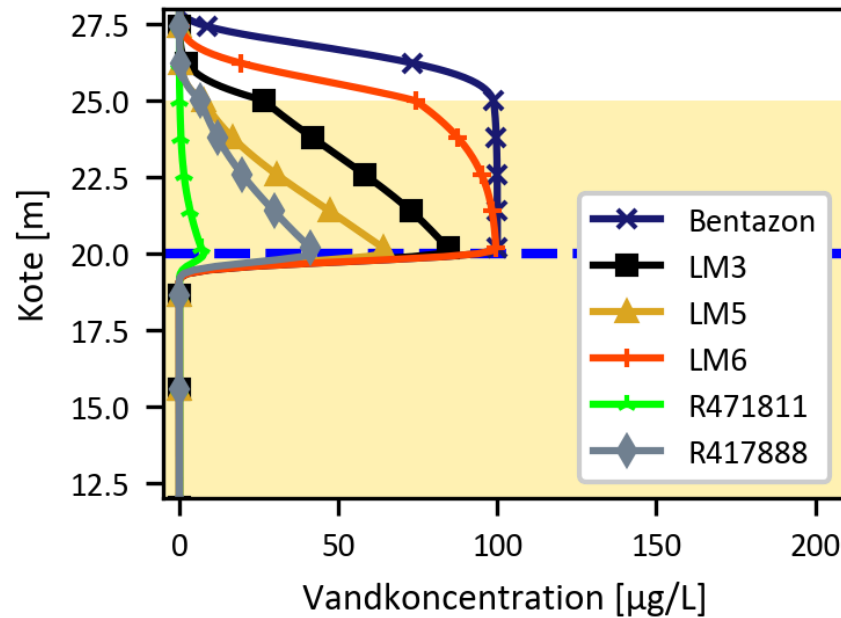


Simuleringer af typologier

- Simulationer med nye stoffer, anvendelsesperiode (90% af salg)
- Output: Vandkoncentrationsprofiler i 2025, med og uden nedbrydning
- LM-X + R-X + Bentazon i en figur (6 stoffer), resten i en anden figur (nedbrydelige stoffer, med og uden nedbrydning)

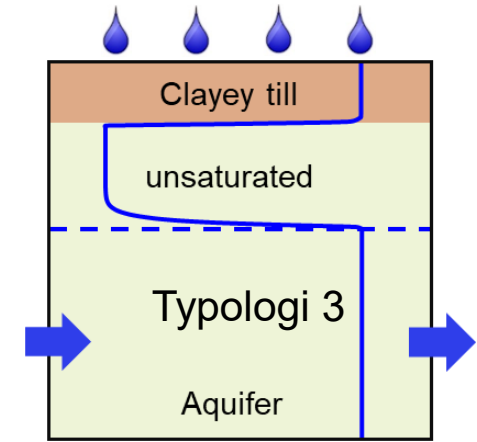


Eksempler fra typologi 3

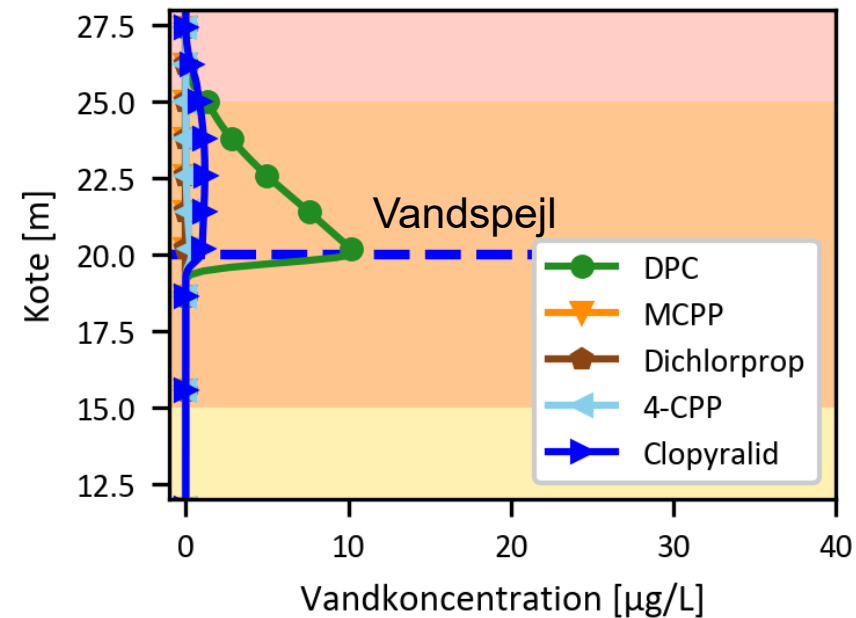
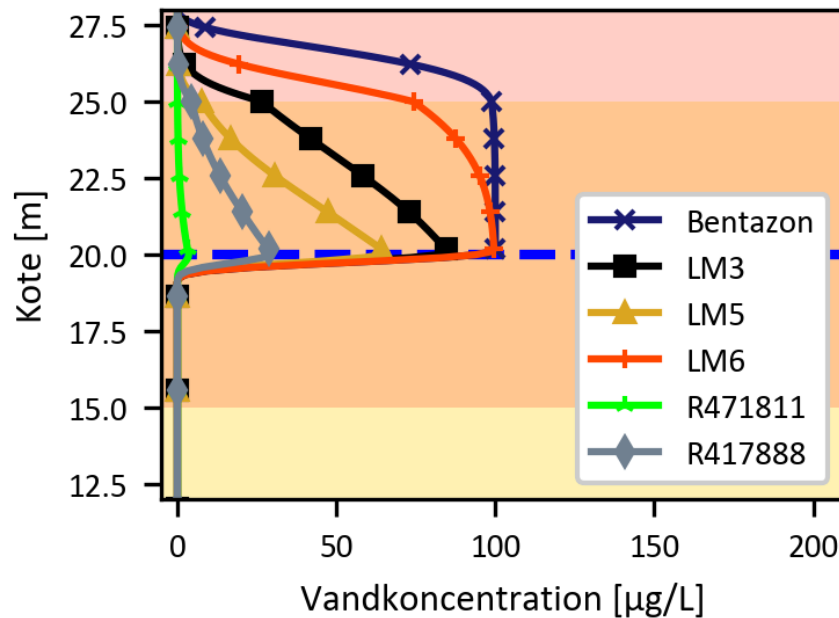


Simuleringer af typologier

- Simulationer med nye stoffer, anvendelsesperiode (90% af salg)
- Output: Vandkoncentrationsprofiler i 2025, med og uden nedbrydning
- LM-X + R-X + Bentazon i en figur (6 stoffer), resten i en anden figur (nedbrydelige stoffer, med og uden nedbrydning)



Eksempler fra **typologi 3** – med nedbrydning



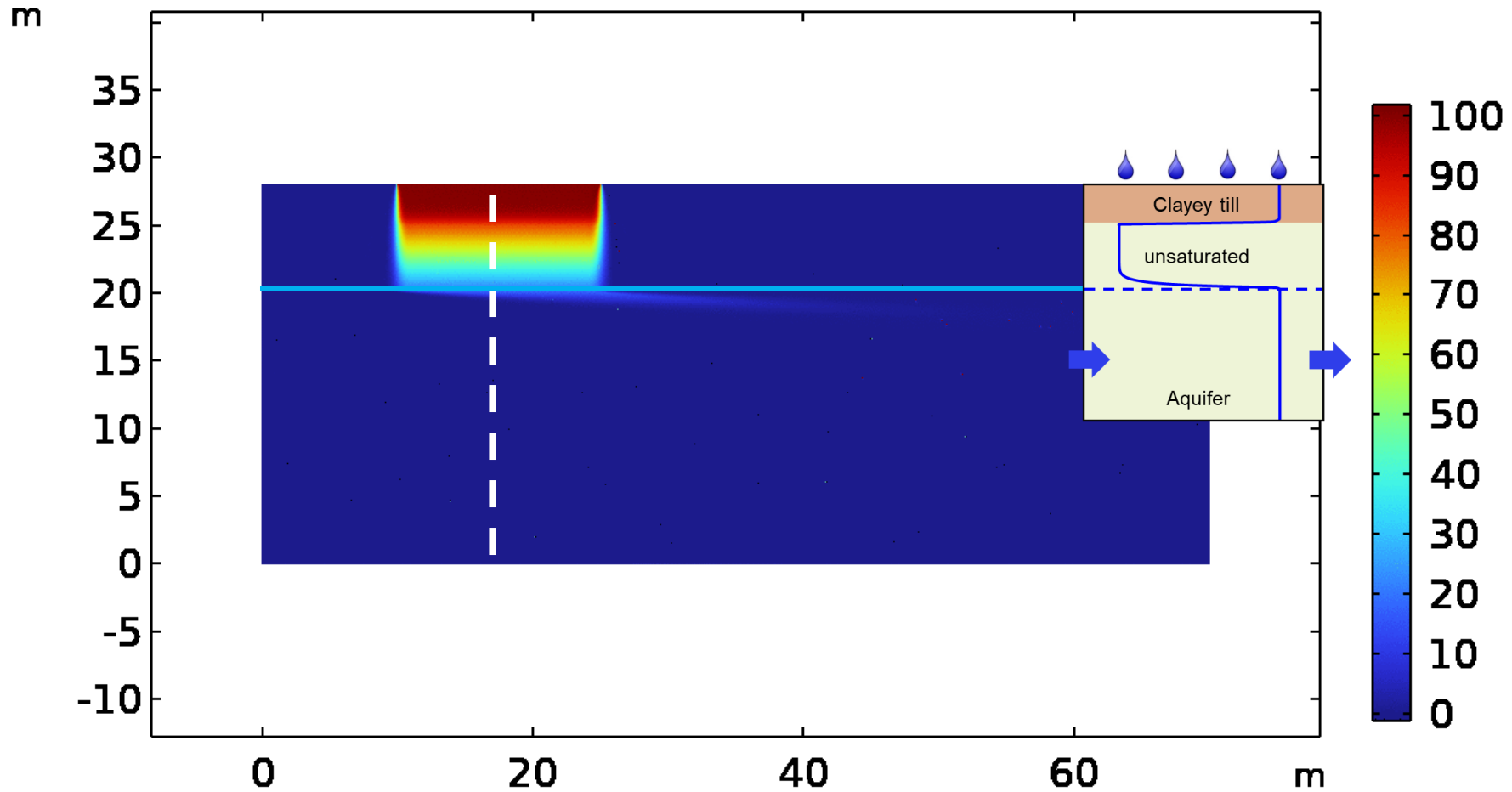
Moræneler, aerob

Sand, aerob (med nedbrydning)

Sand, anaerob (uden nedbrydning)

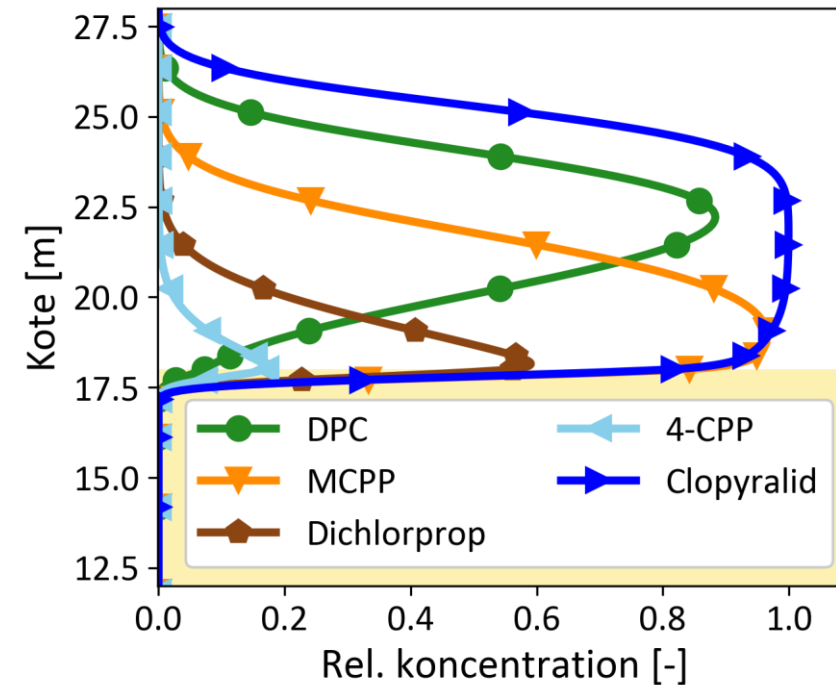
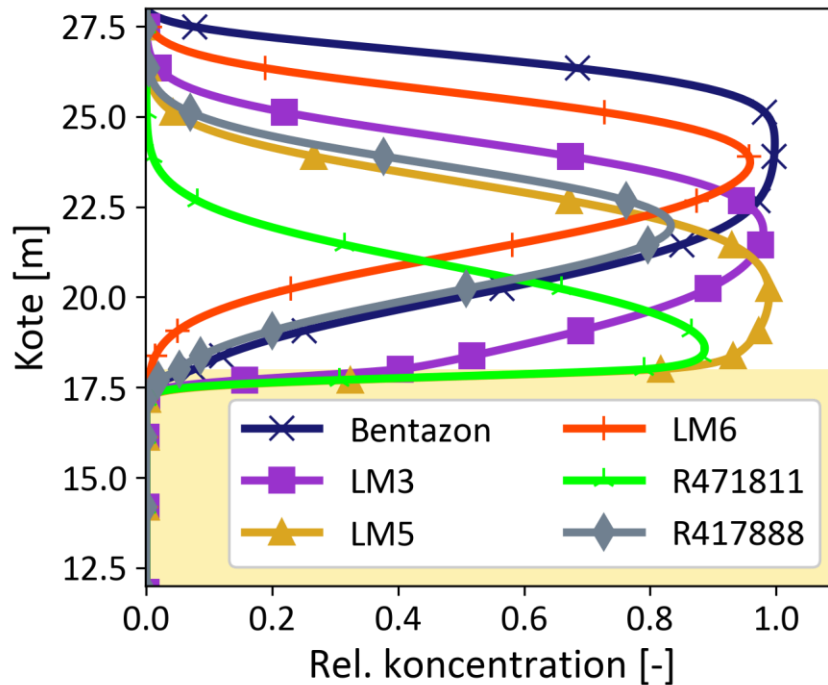
Eksempel LM3 i typologi 3 (umættet)

LM3 Time=1975 a Surface: Mass concentration (ug/L)

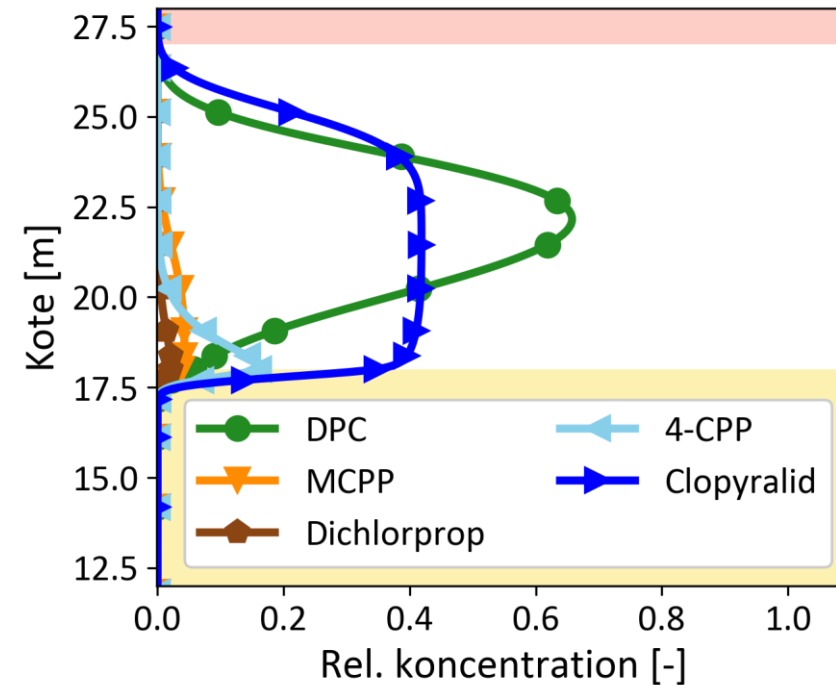
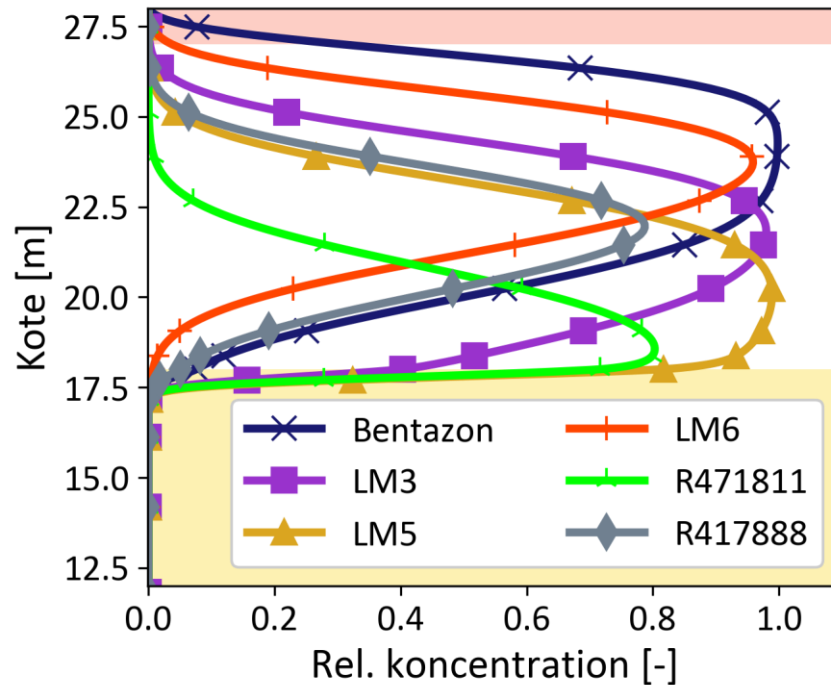


Typologi 1

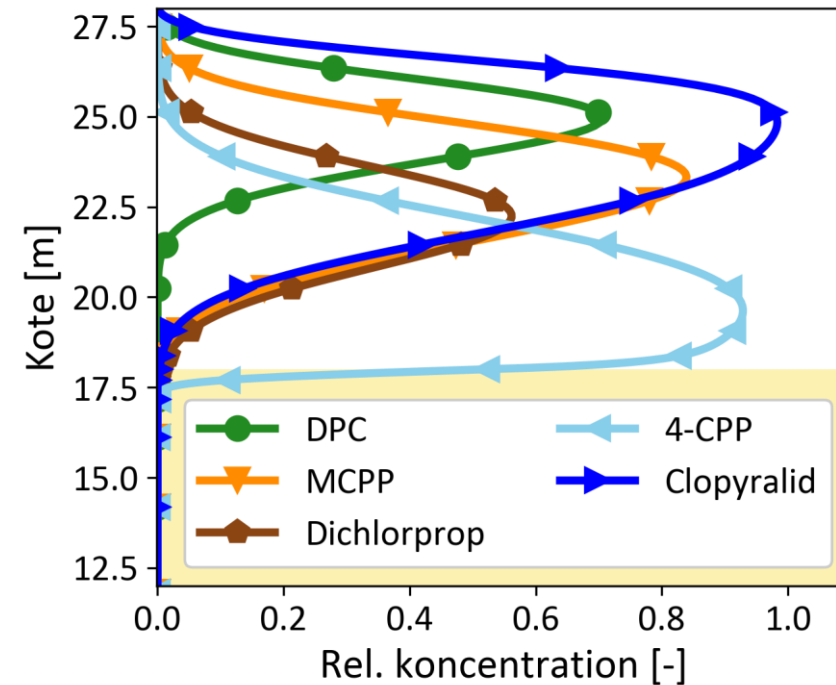
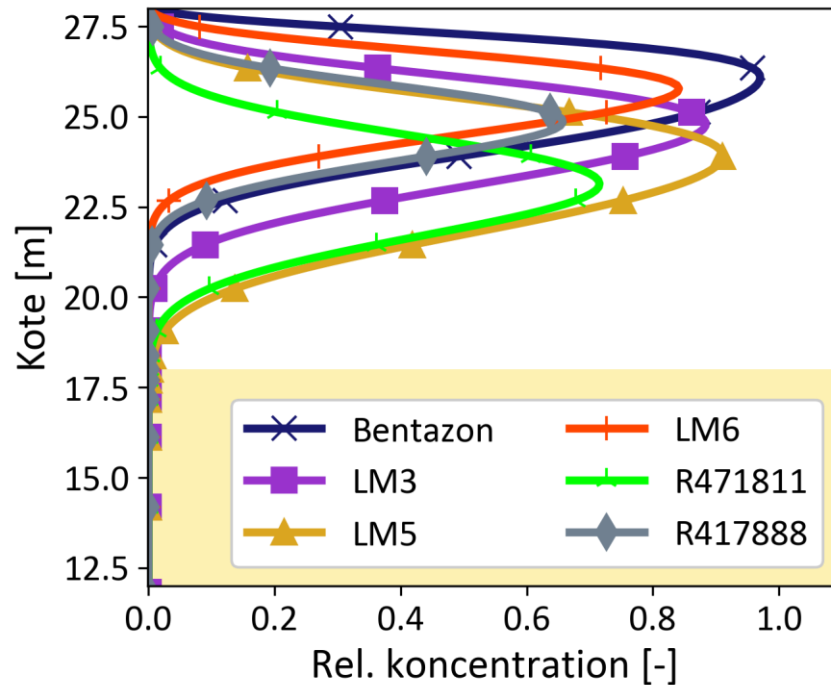
Typologi 1 - 200 mm/år uden nedbrydning



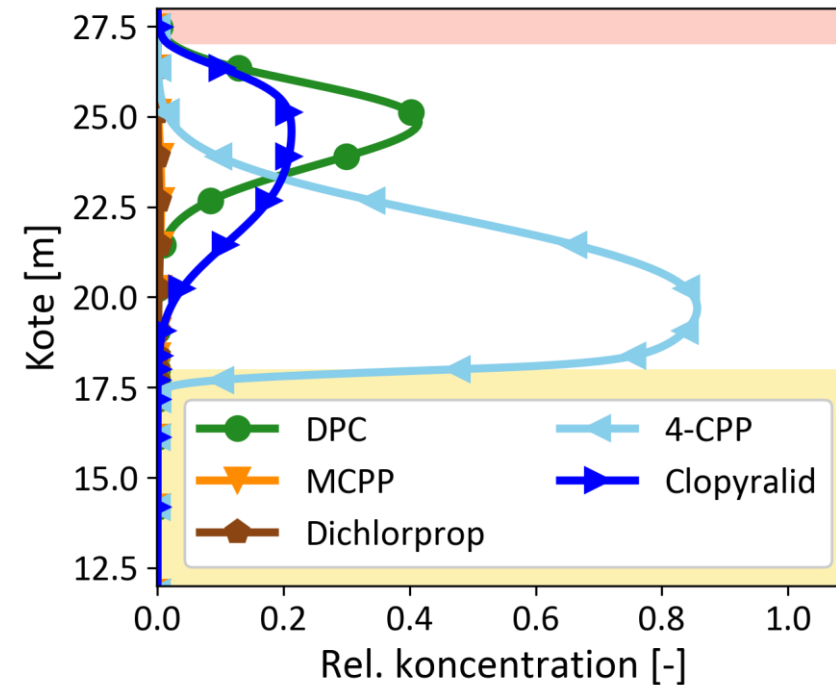
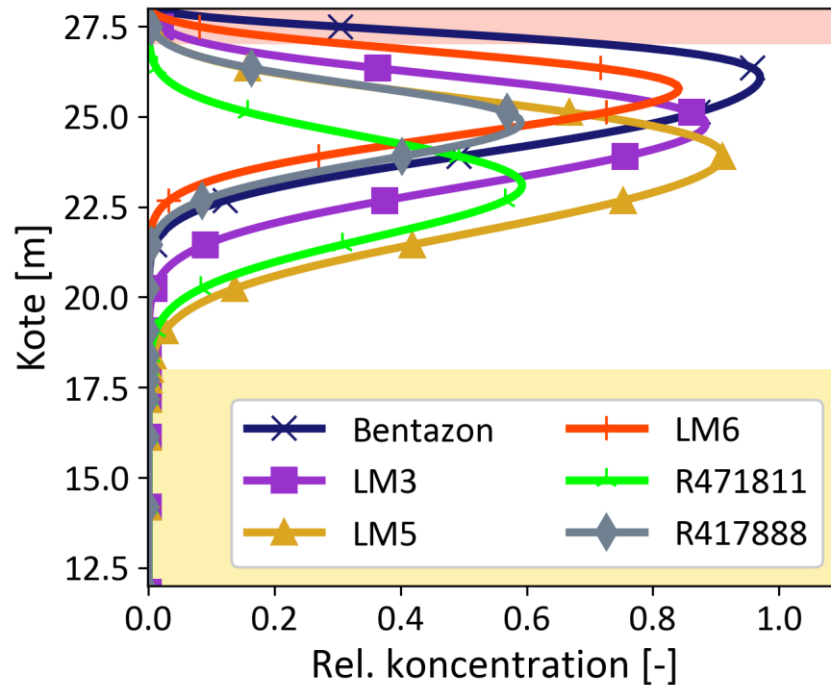
Typologi 1 - 200 mm/år med nedbrydning



Typologi 1 - 100 mm/år uden nedbrydning

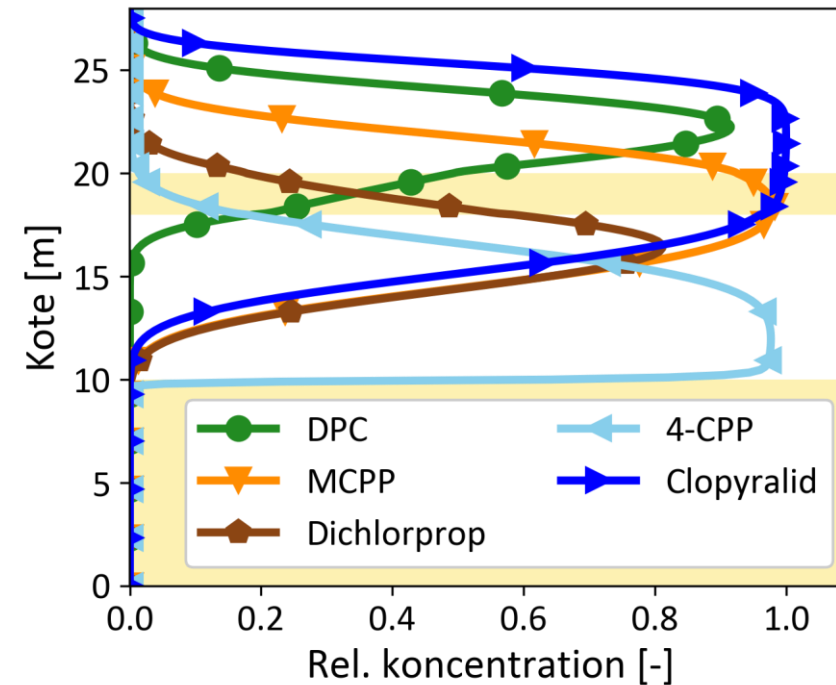
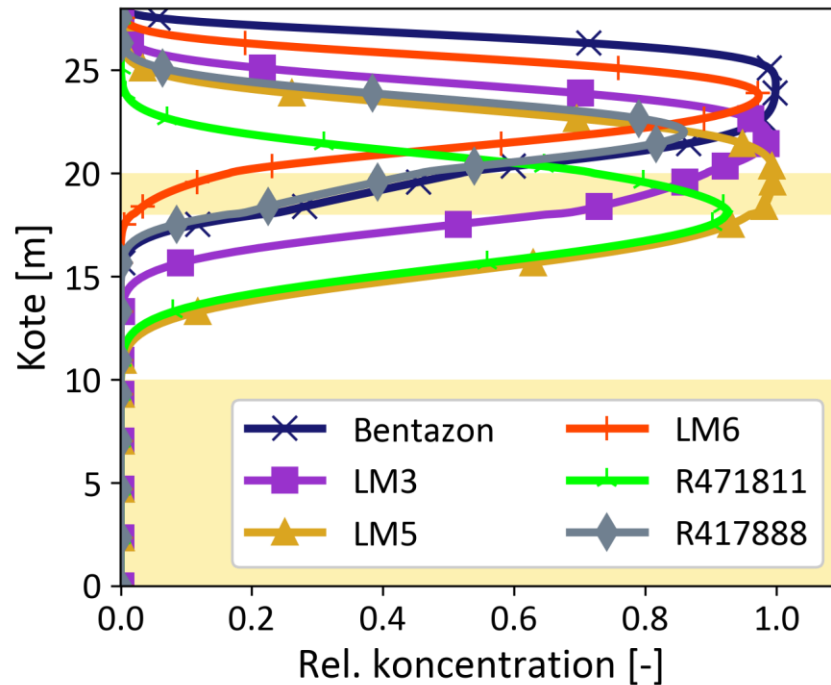


Typologi 1 - 100 mm/år med nedbrydning

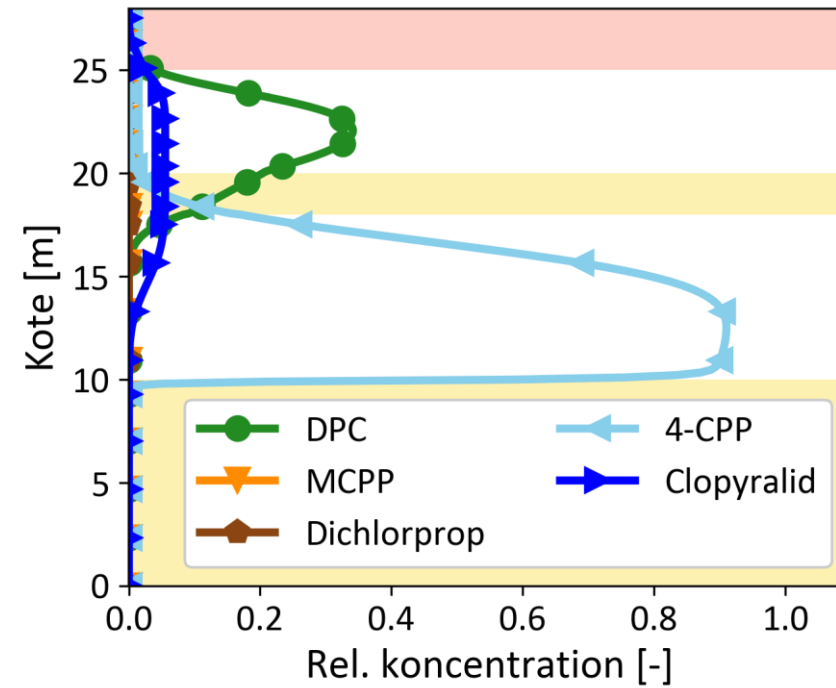
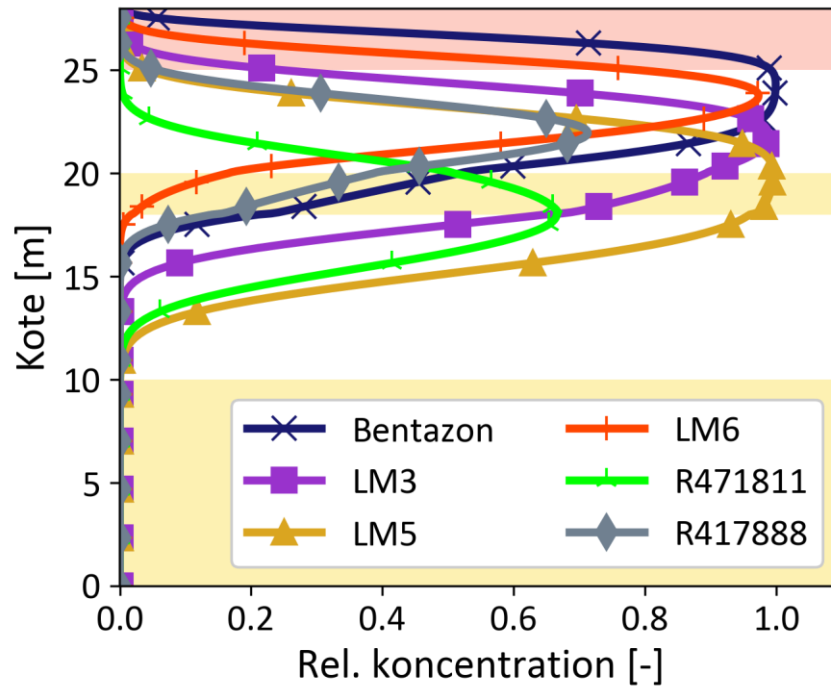


Typologi 2

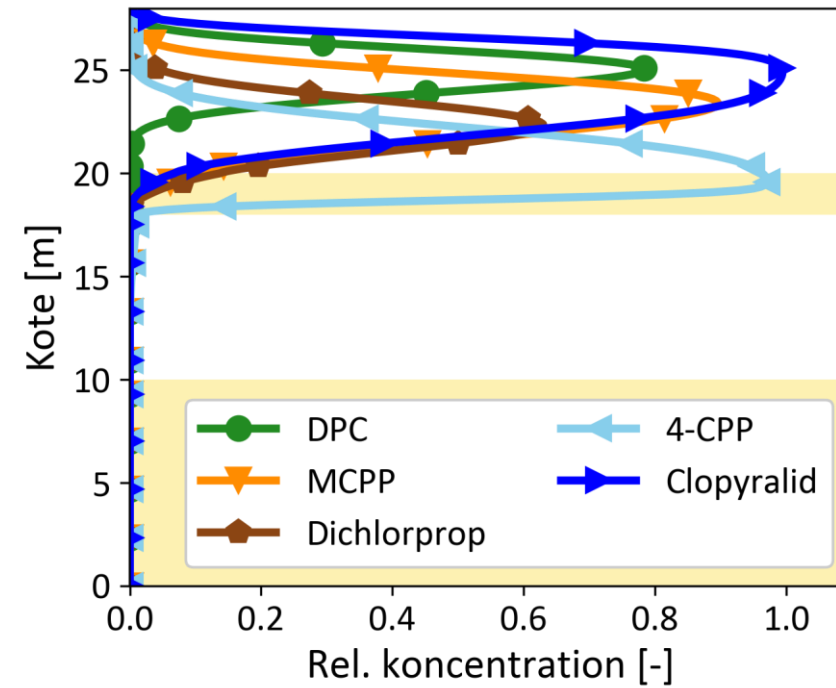
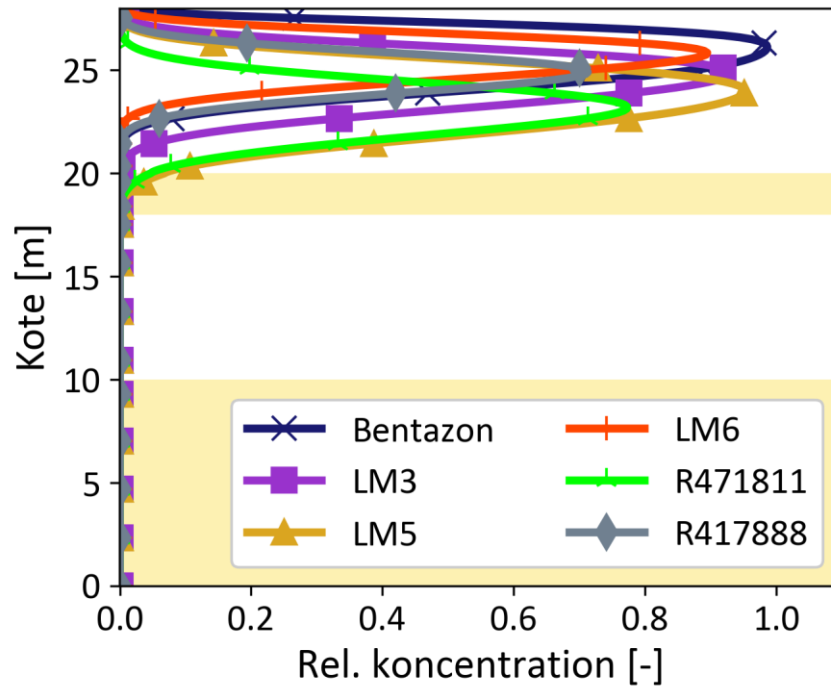
Typologi 2 - 200 mm/år uden nedbrydning



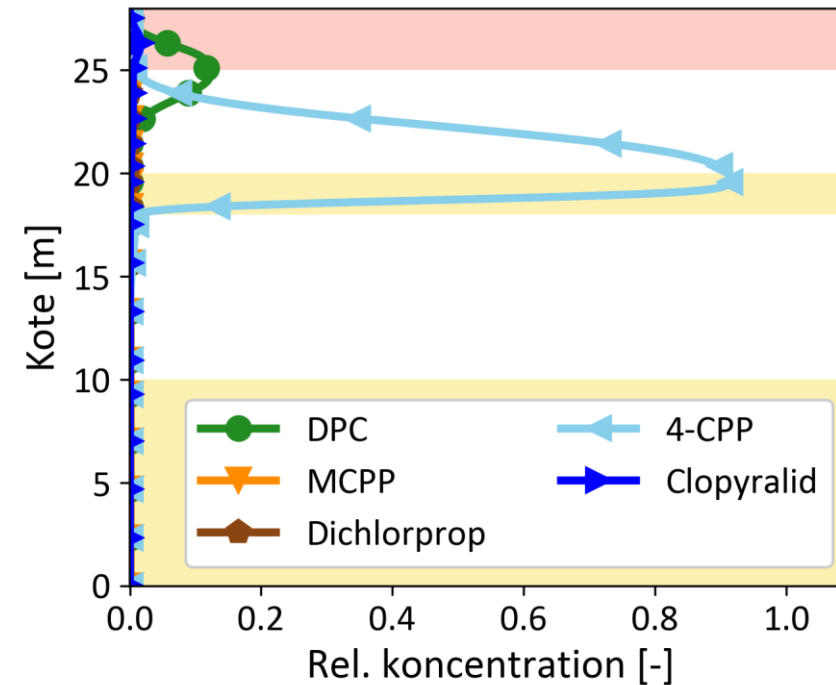
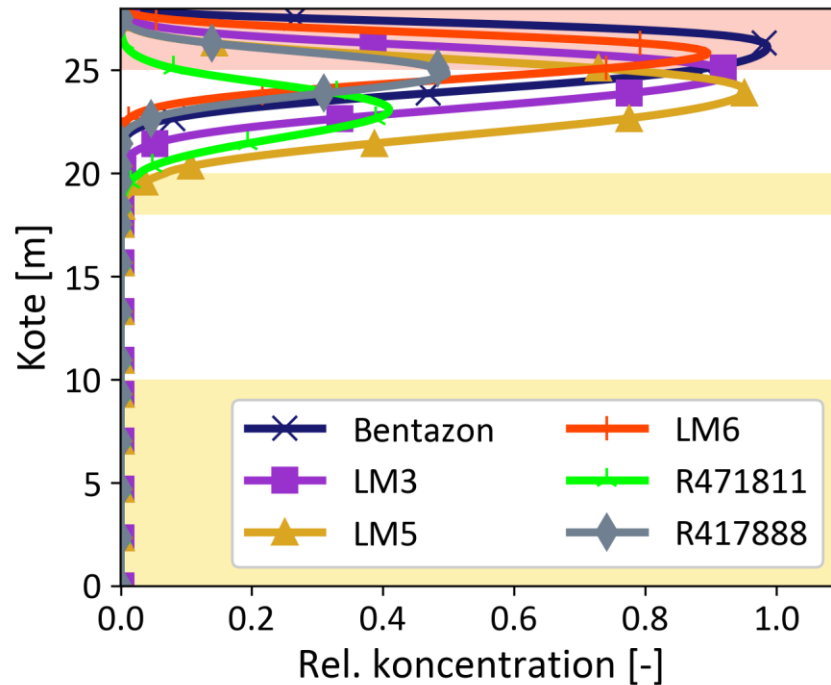
Typologi 2 - 200 mm/år med nedbrydning



Typologi 2 - 100 mm/år uden nedbrydning

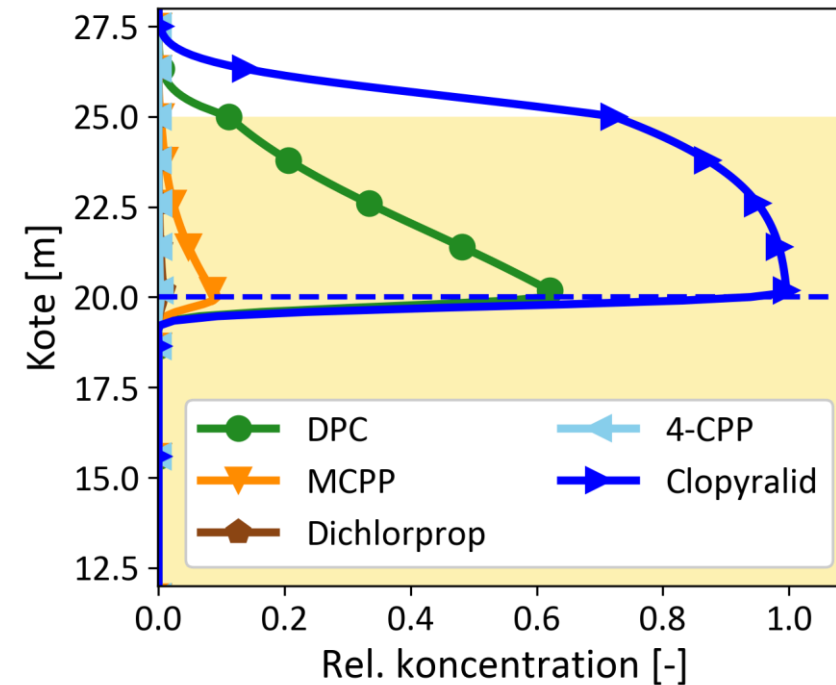
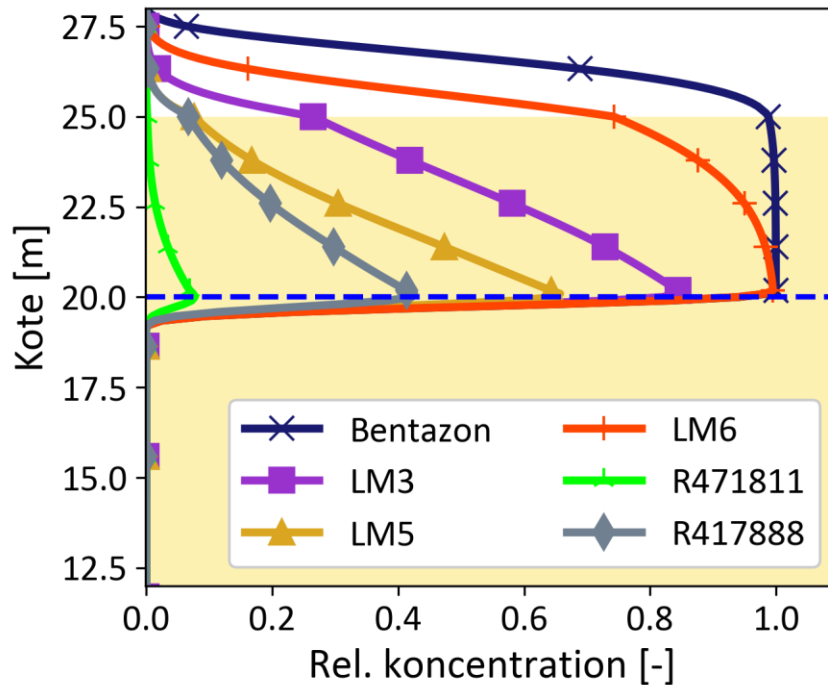


Typologi 2 - 100 mm/år med nedbrydning

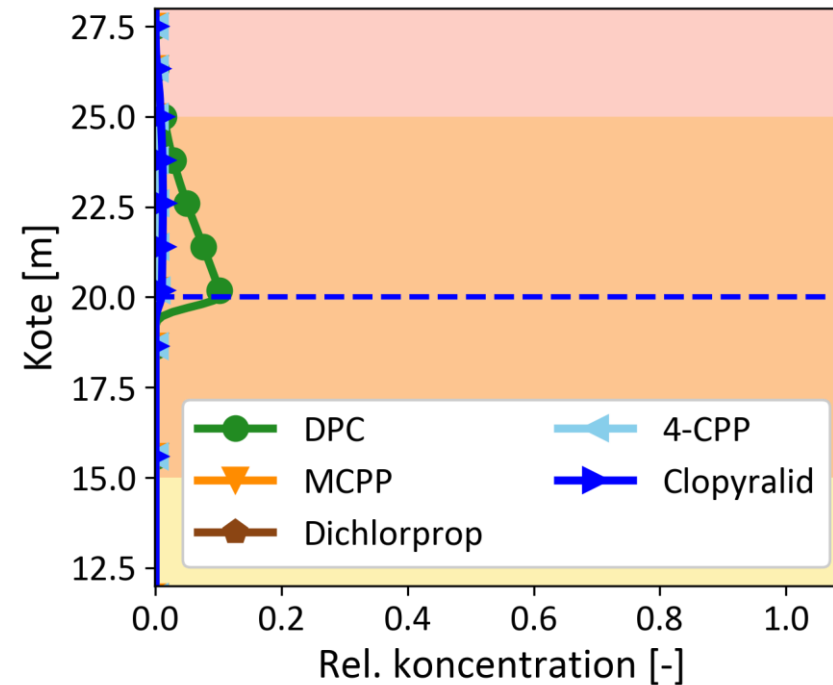
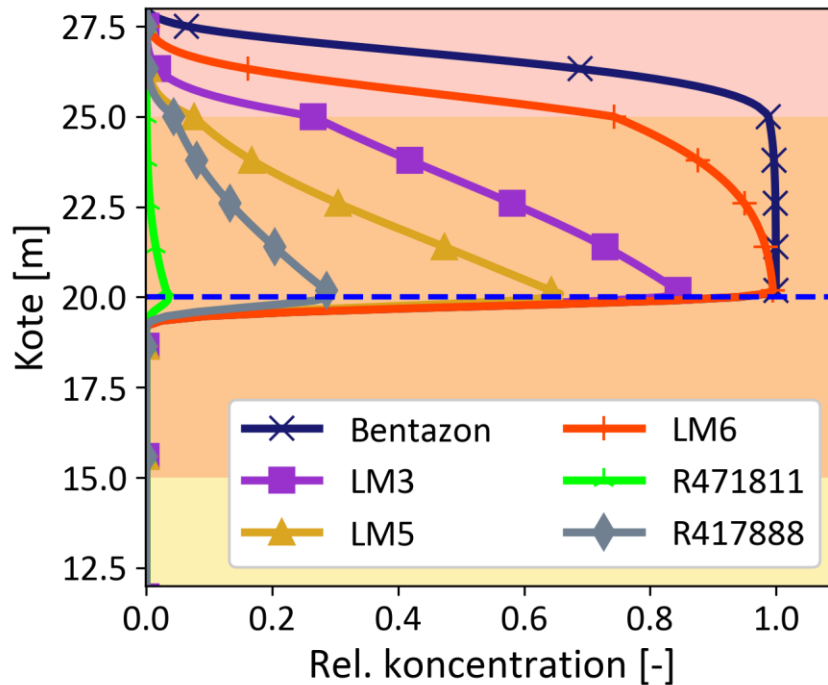


Typologi 3

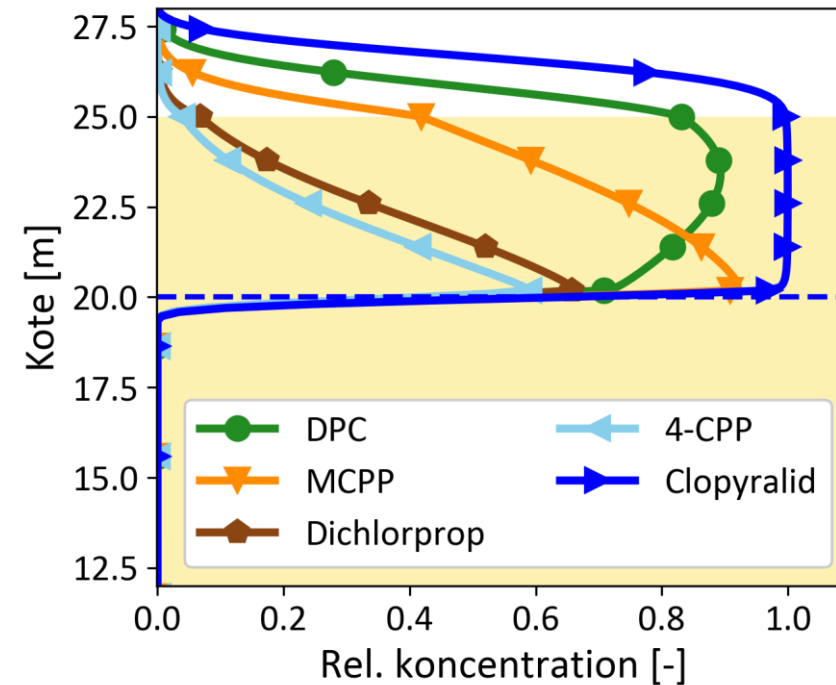
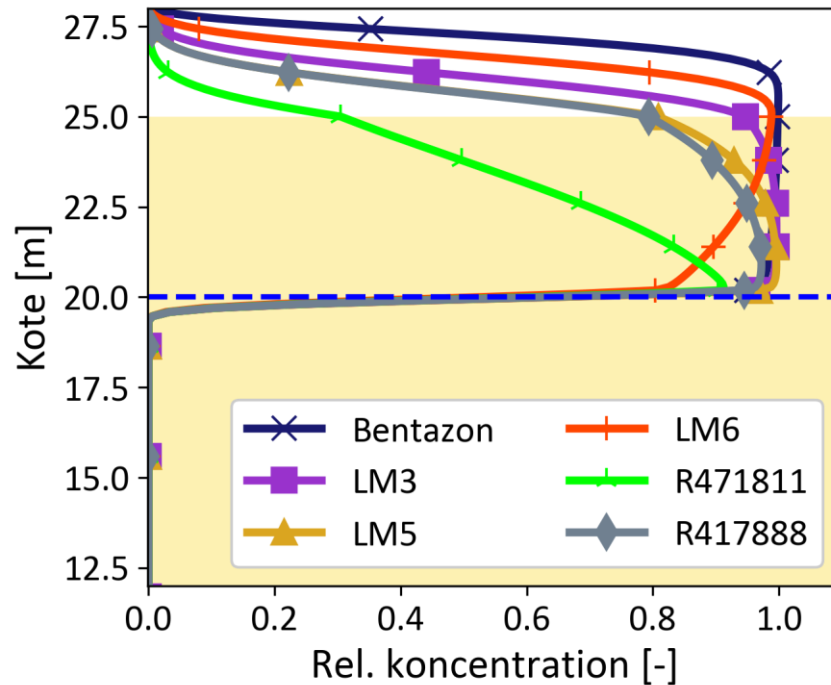
Typologi 3 - 200 mm/år uden nedbrydning



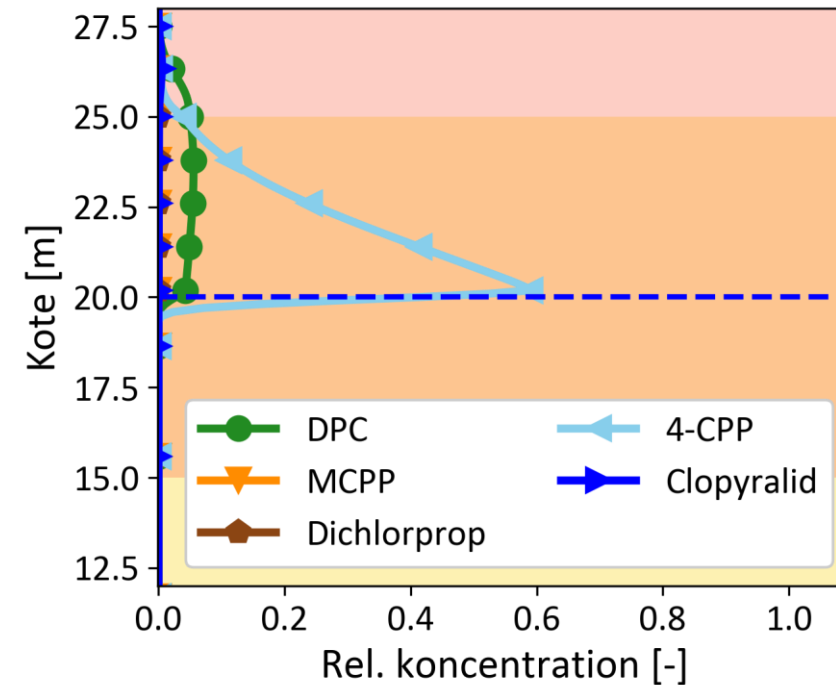
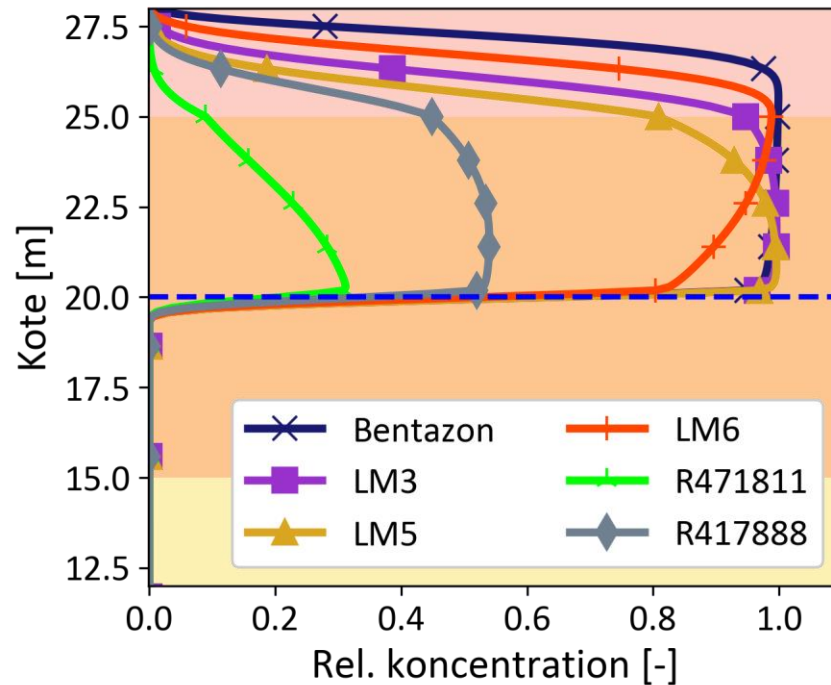
Typologi 3 - 200 mm/år med nedbrydning



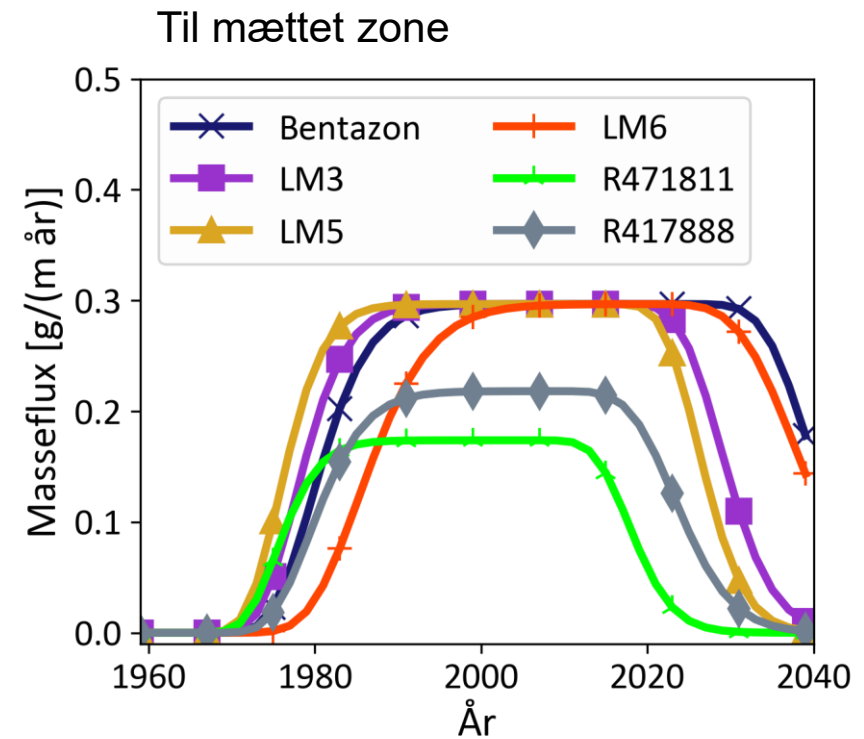
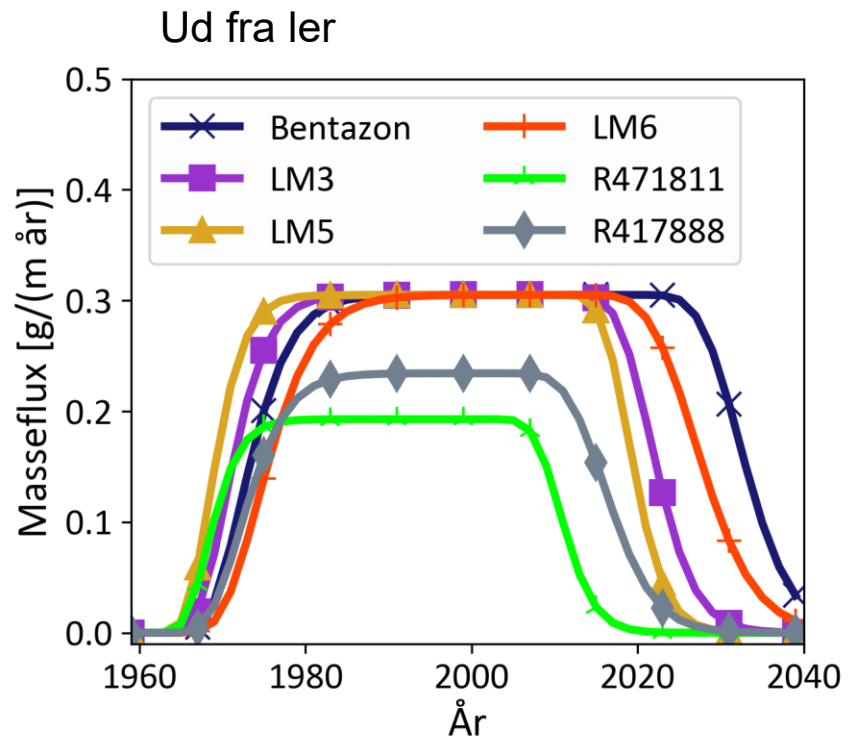
Typologi 3 - 100 mm/år uden nedbrydning



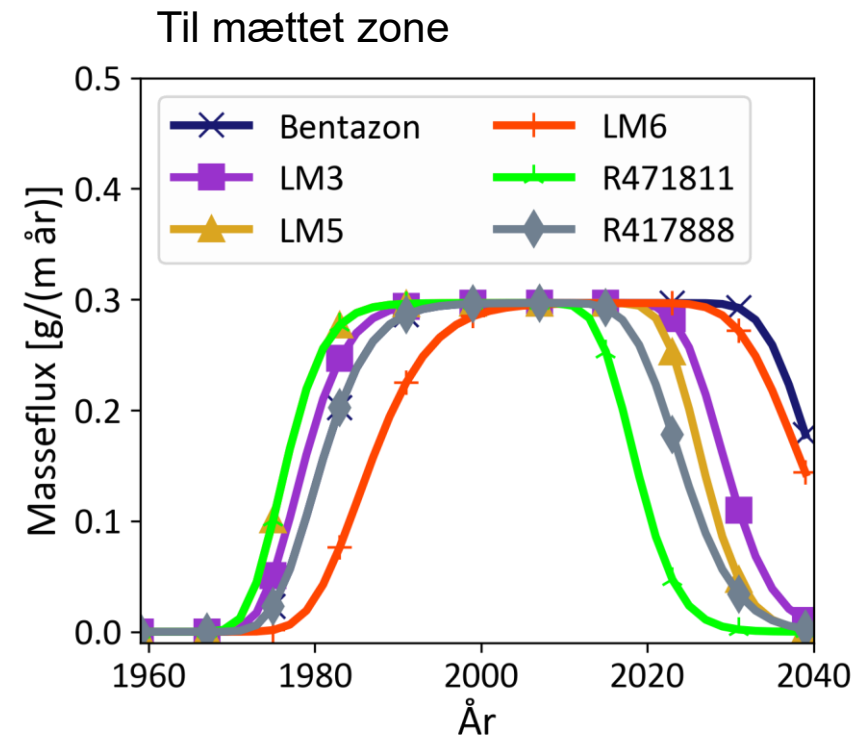
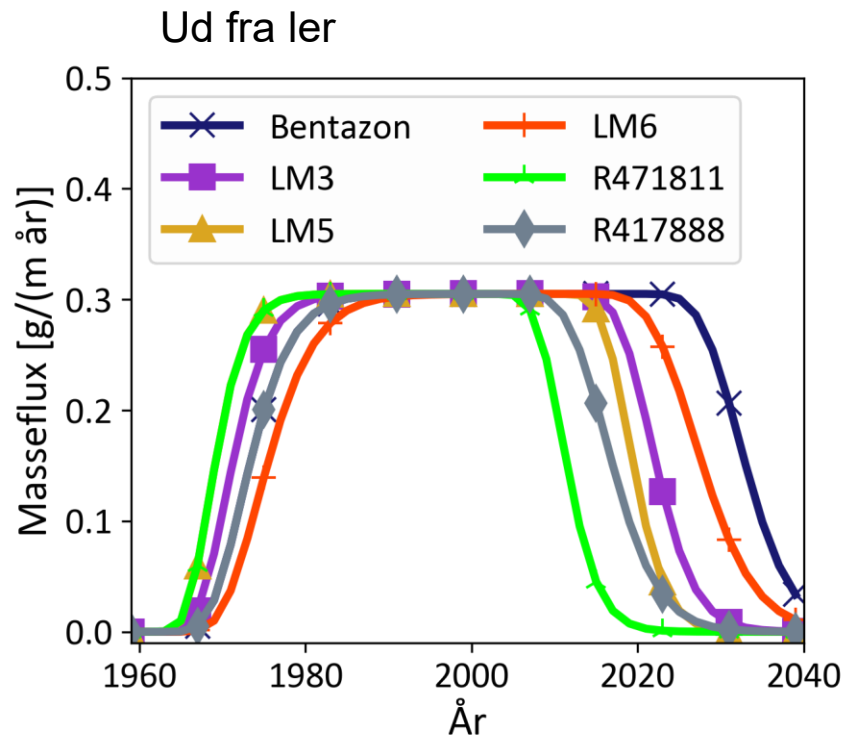
Typologi 3 - 100 mm/år med nedbrydning



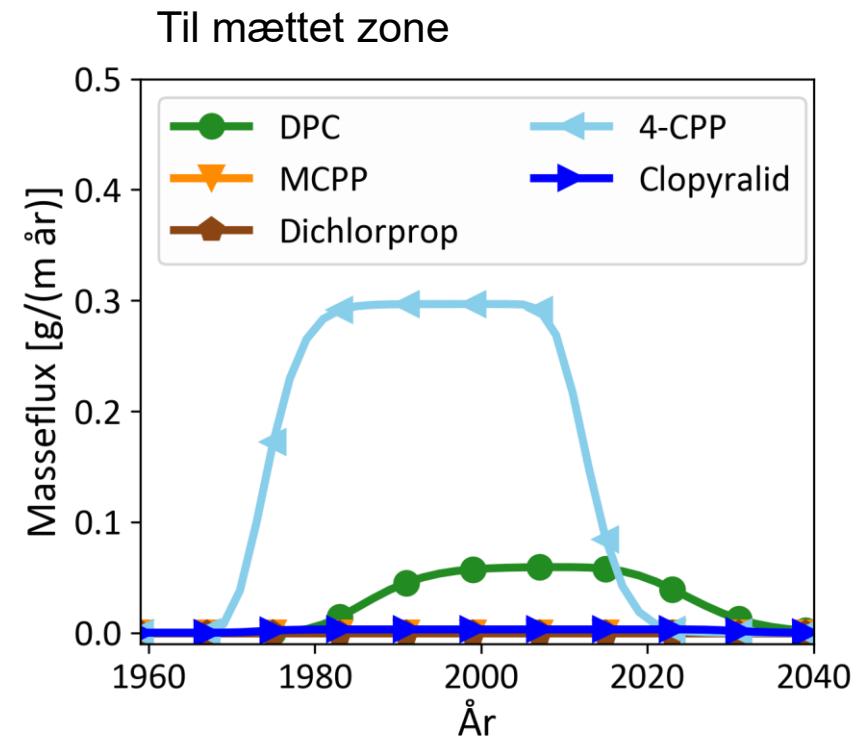
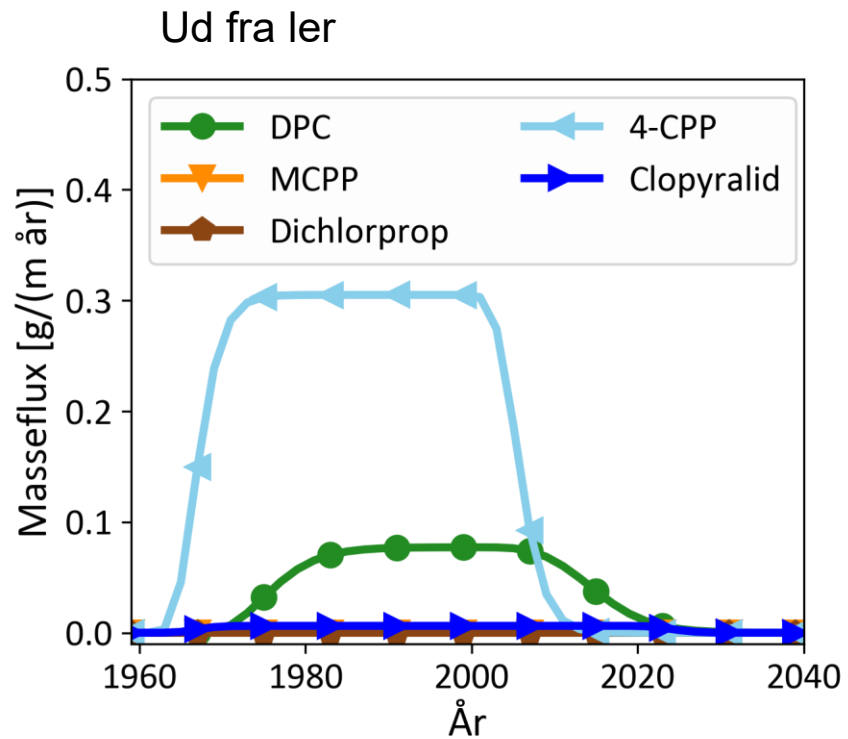
Fluxes T3 - 200 mm/år med nedbrydning



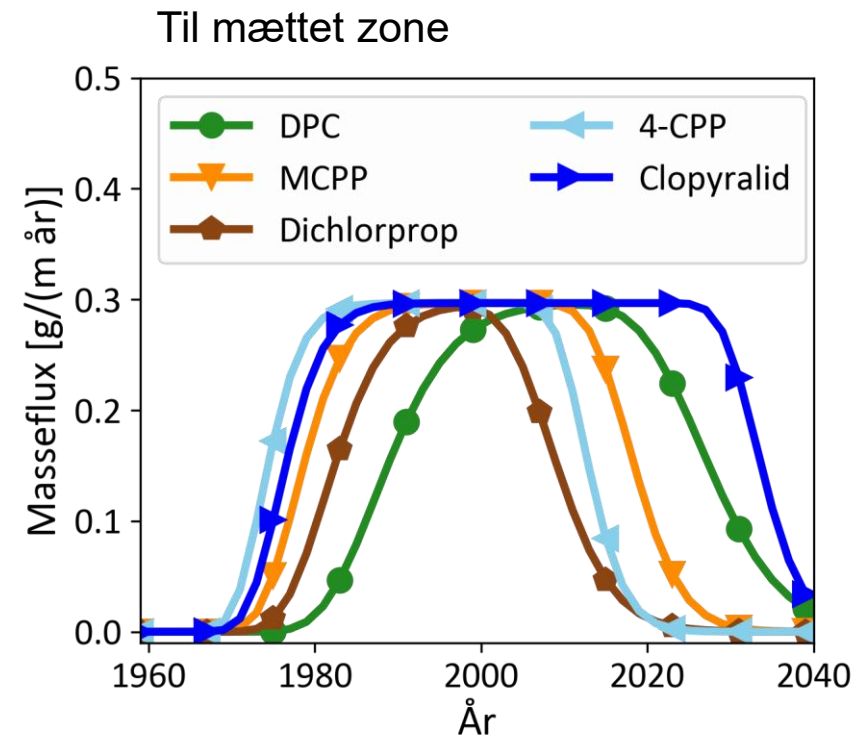
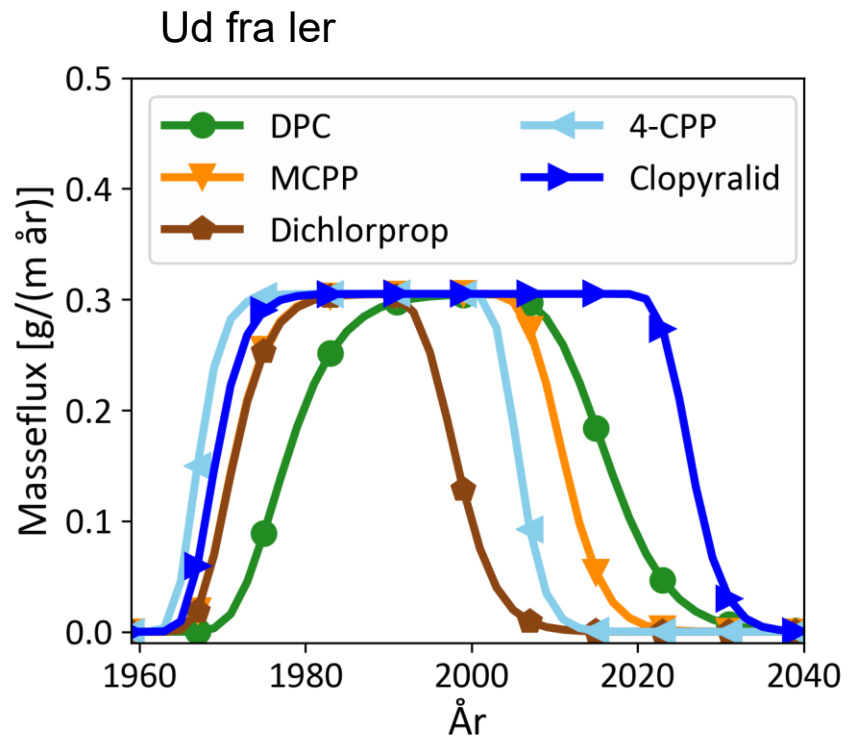
Fluxes T3 - 200 mm/år uden nedbrydning



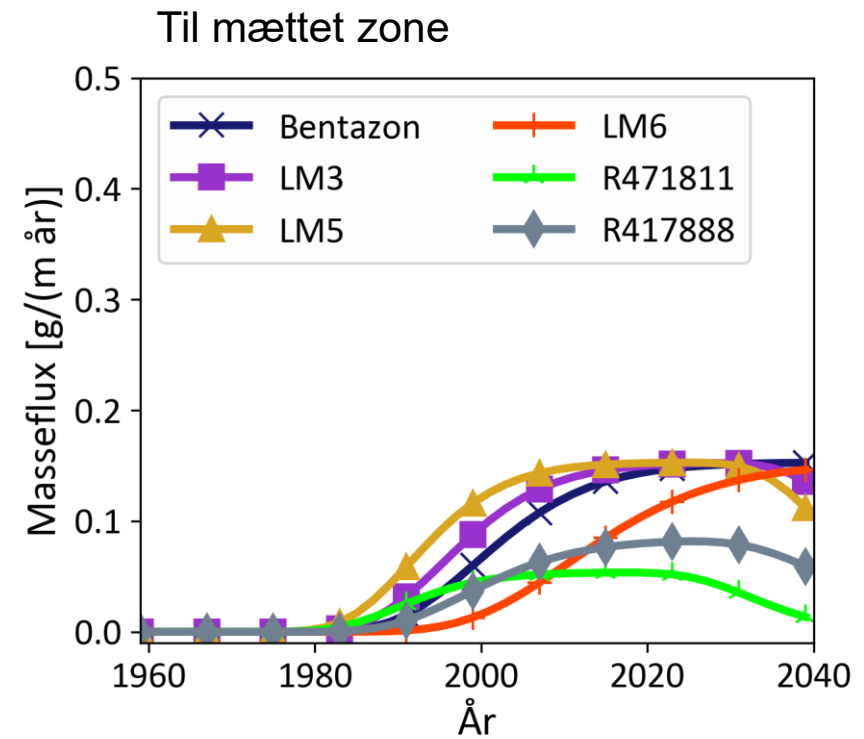
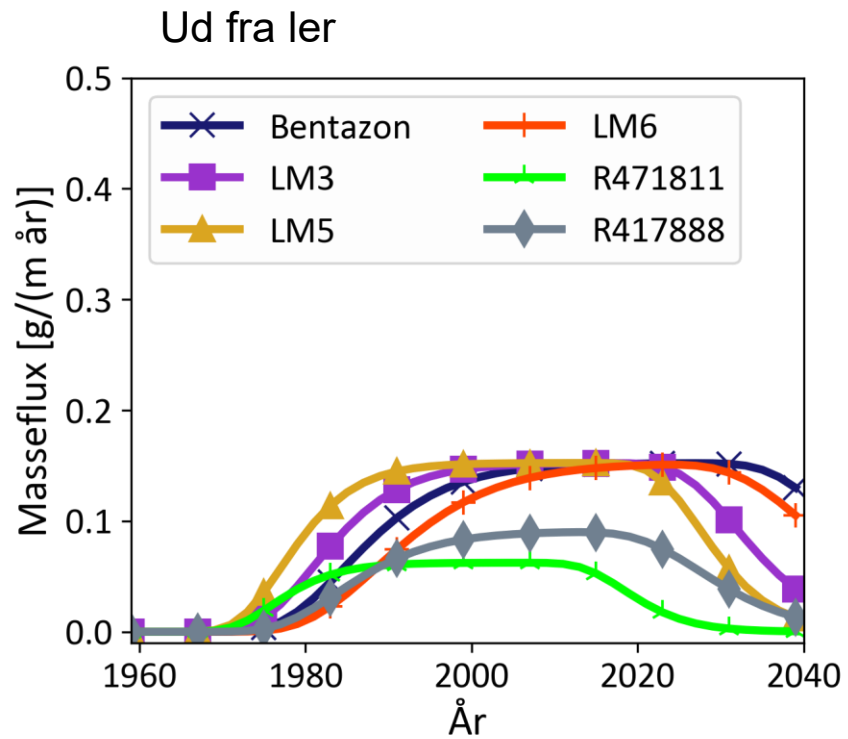
Fluxes T3 - 200 mm/år med nedbrydning



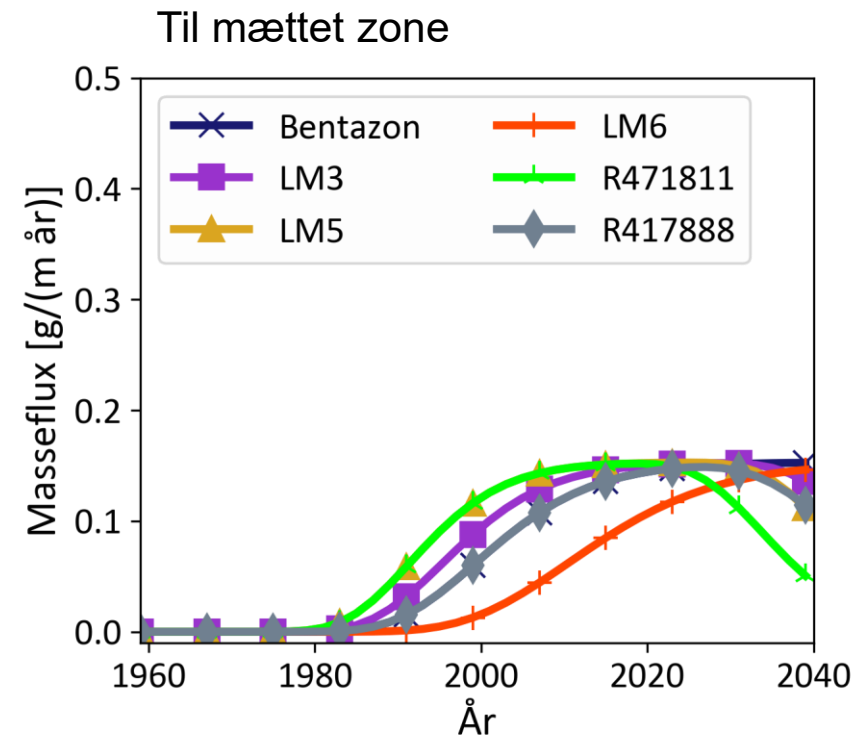
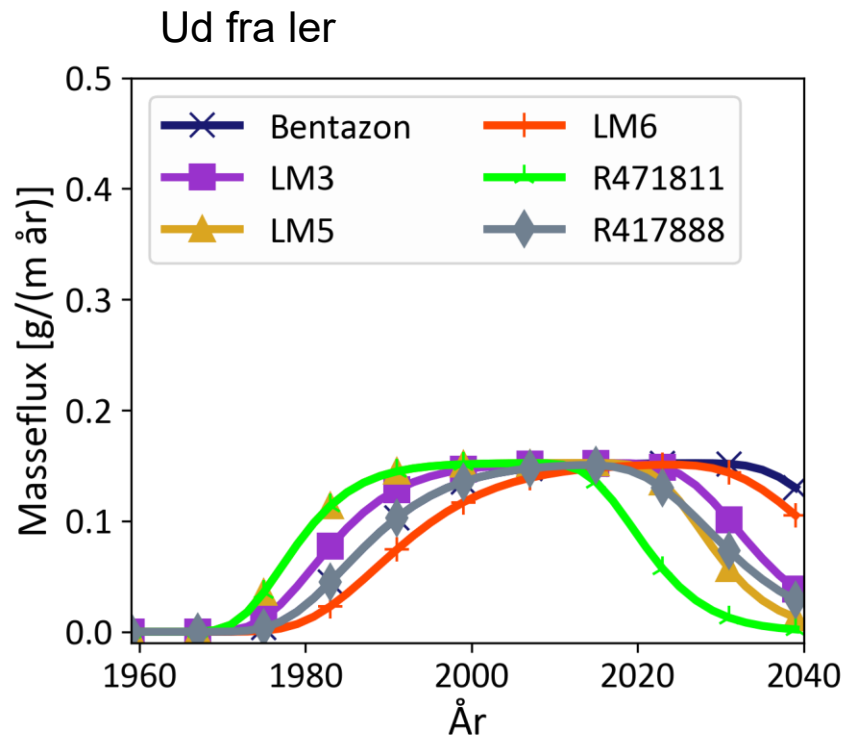
Fluxes T3 - 200 mm/år uden nedbrydning



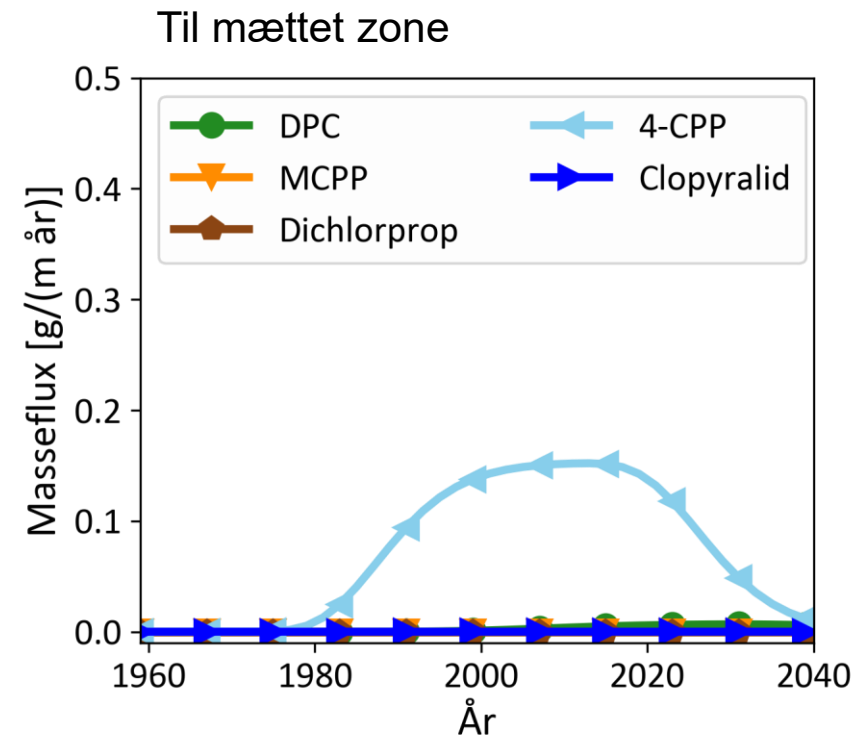
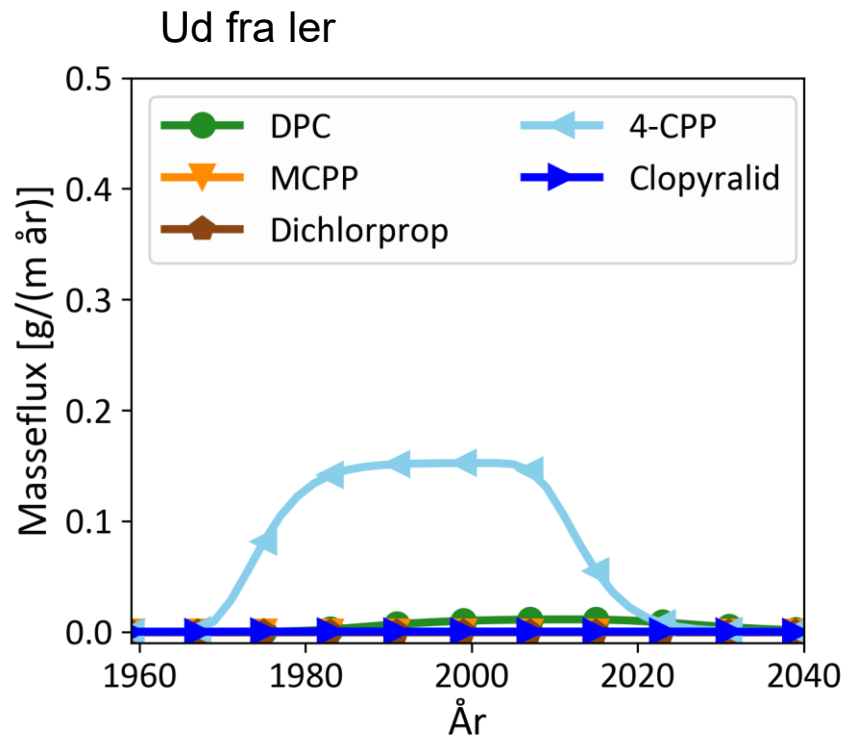
Fluxes T3 - 100 mm/år med nedbrydning



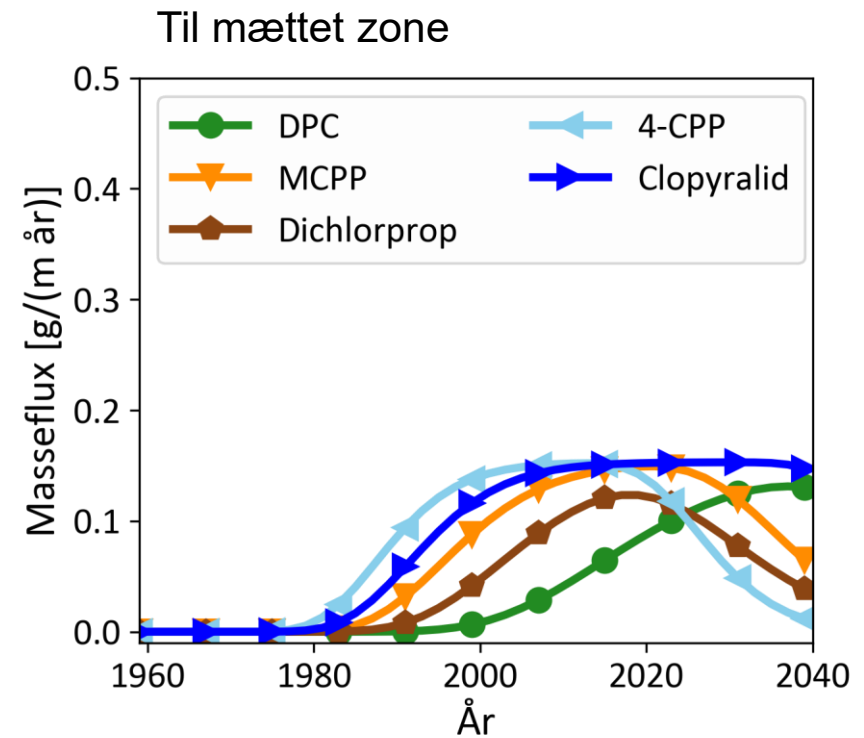
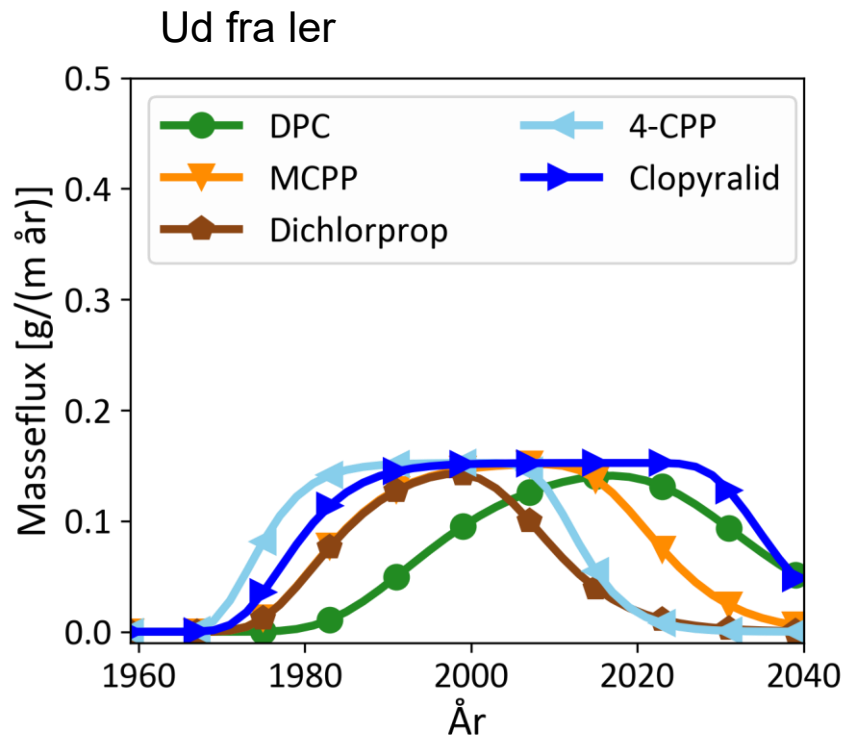
Fluxes T3 - 100 mm/år uden nedbrydning



Fluxes T3 - 100 mm/år med nedbrydning



Fluxes T3 - 100 mm/år uden nedbrydning



CASES

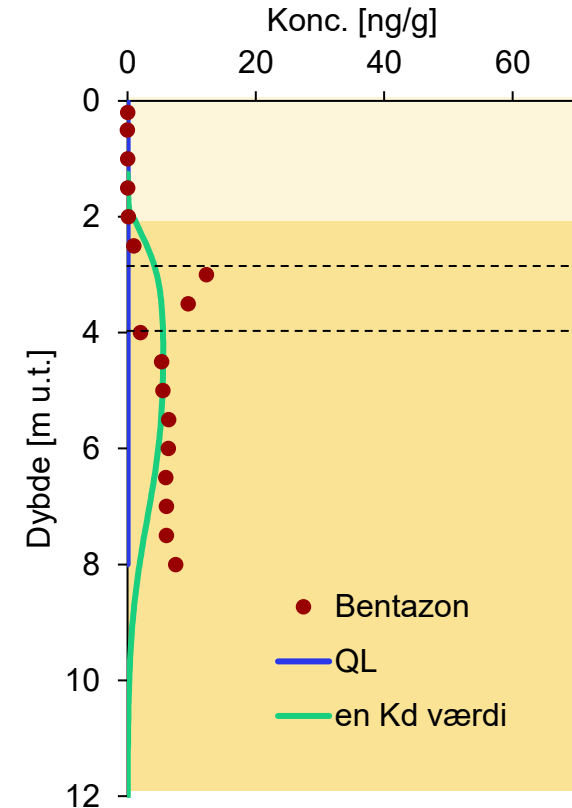
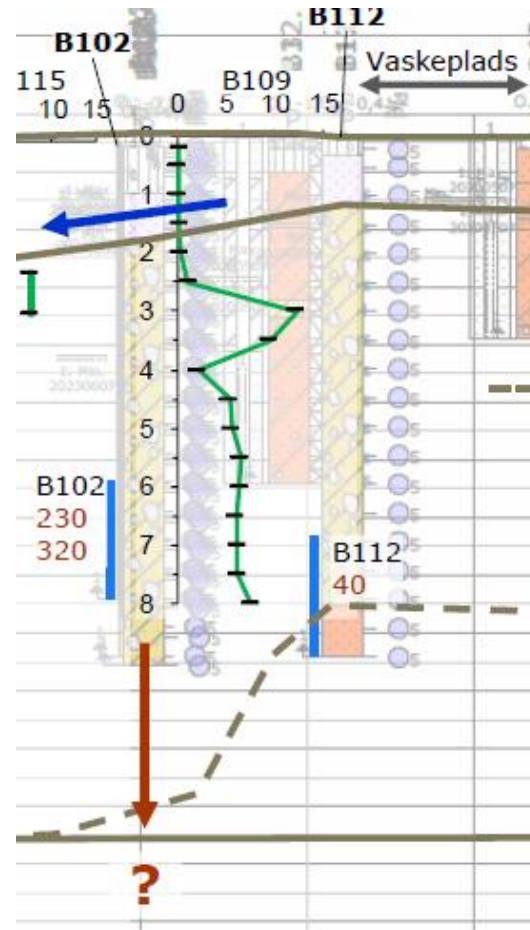
Simulation af cases

- Dejrupvej – ny case, simuleret som typologi 1 med 2 m sand på toppen, fokus på Bentazon
- Præstegårdsvej – som i TUP (typologi 2) simulation med nye stofegenskaber for DPC, Bentazon, MCPP, Dichlorprop
- Volderslevvej – sekventiel nedbrydning af chloridazon med ny nedbrydningsrate for DPC

Case Dejrupvej – Bentazon (Typologi 1)

Karakteristika

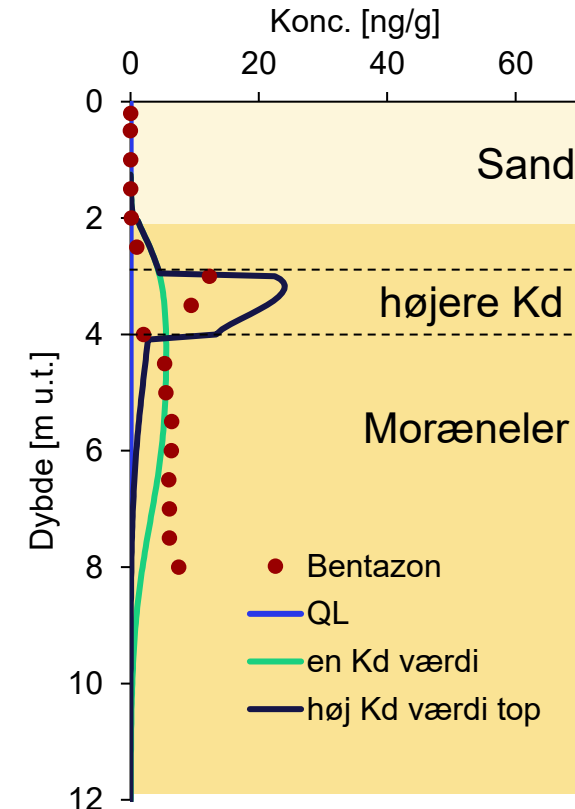
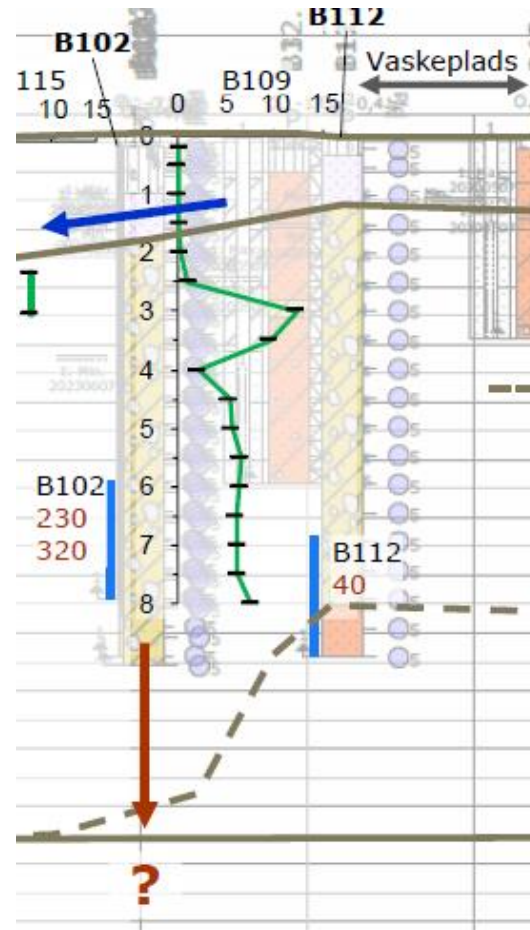
- 150 mm/år nedbør
- 2 m sandlag øverst (model starter 1 m u.t.)
- 10 m ML lag
- 15 m sand (B115)
- C input = 10 µg/L
- Inputperiode 1983 – 2015



Case Dejrupvej – Bentazon (Typologi 1)

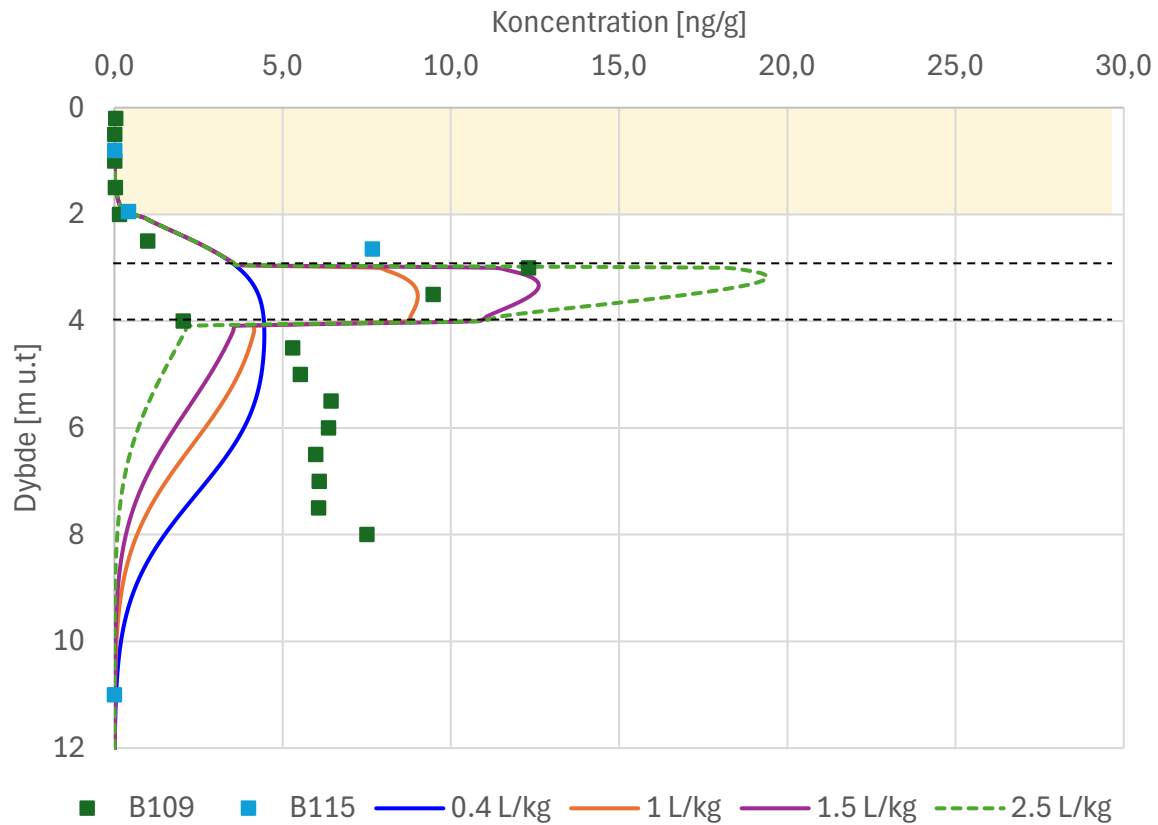
Karakteristika

- 150 mm/år nedbør
- 2 m sandlag øverst (model starter 1 m u.t.)
- 10 m ML lag
- 15 m sand (B115)
- C input = 10 µg/L
- Inputperiode 1983 – 2015
- Ler med (usædvanlig) høje sorptionsværdier for Bentazon i 1 m lag i moræneler (Kd = 2.5 L/kg)

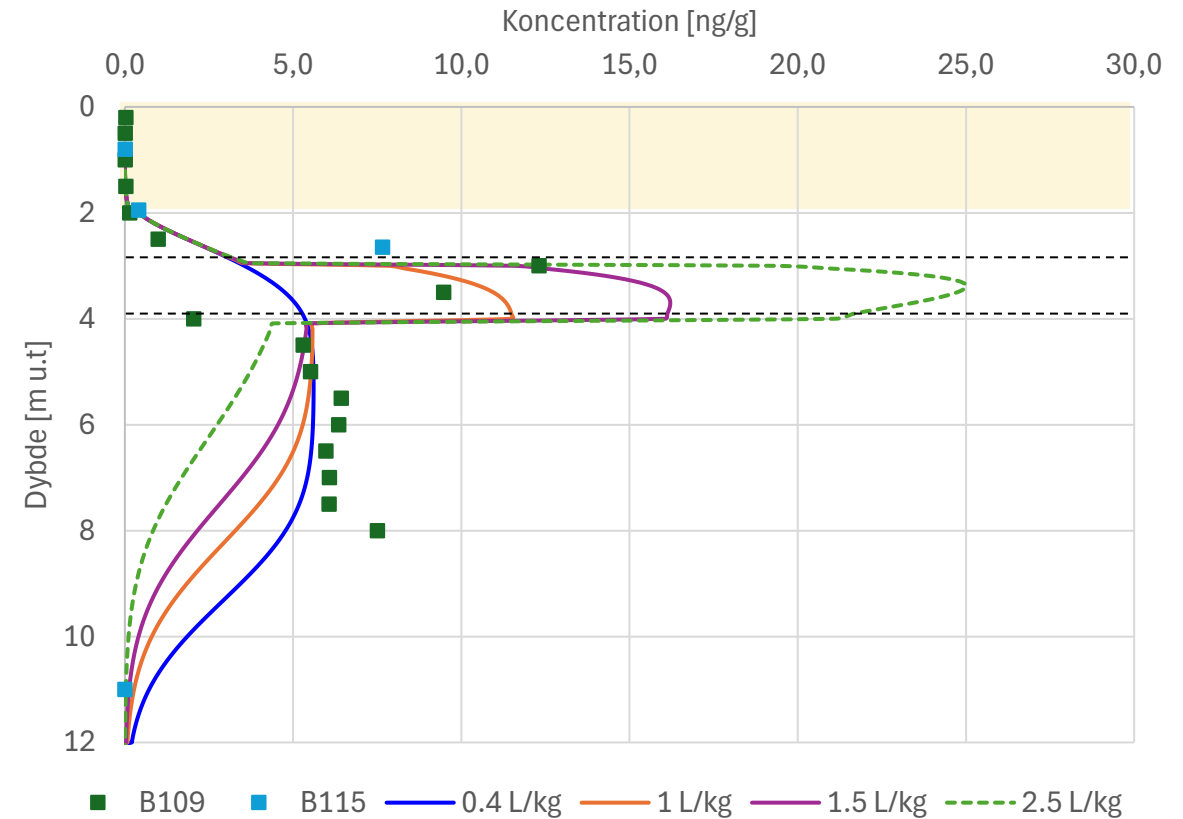


Dejrupsvej – variation af Kd i tyndt ML lag og infiltrationsrate (2025)

DeXXXvej- 150 mm/år tyndt ML lag 1 m

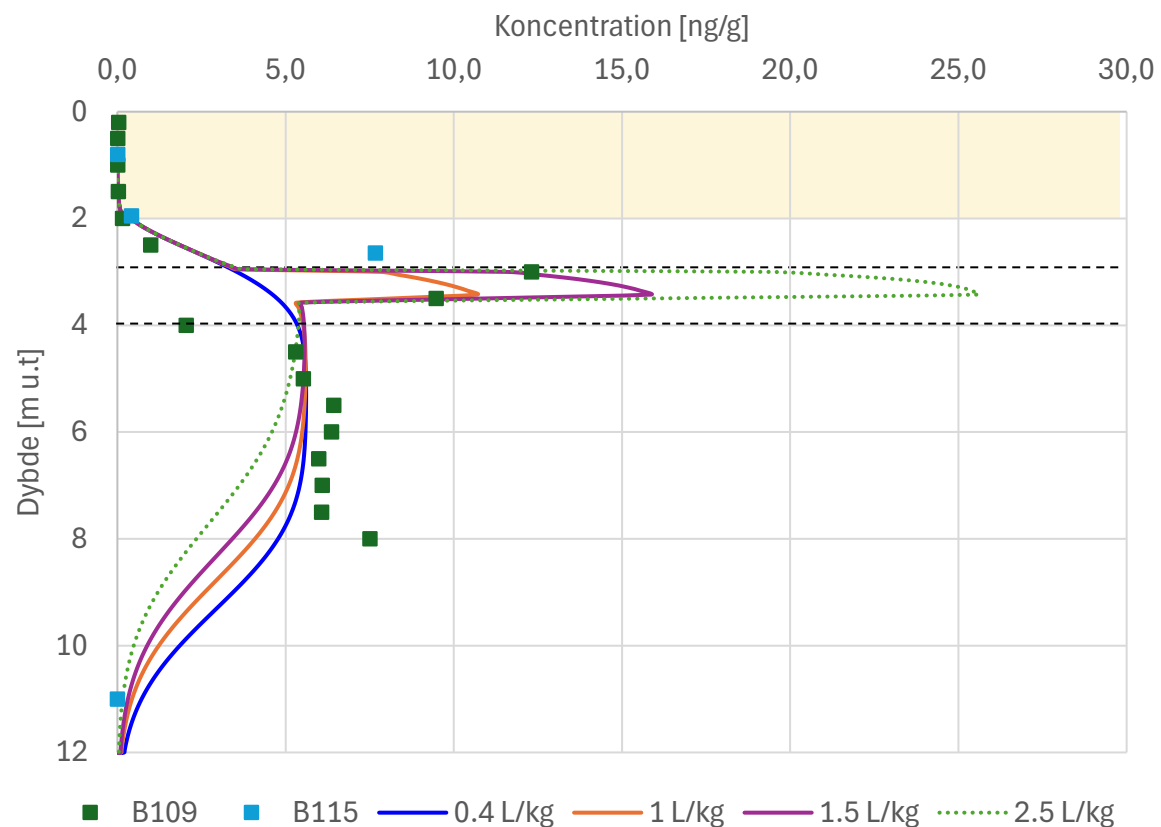


DeXXXvej - 200 mm/år- tyndt ML lag 1 m

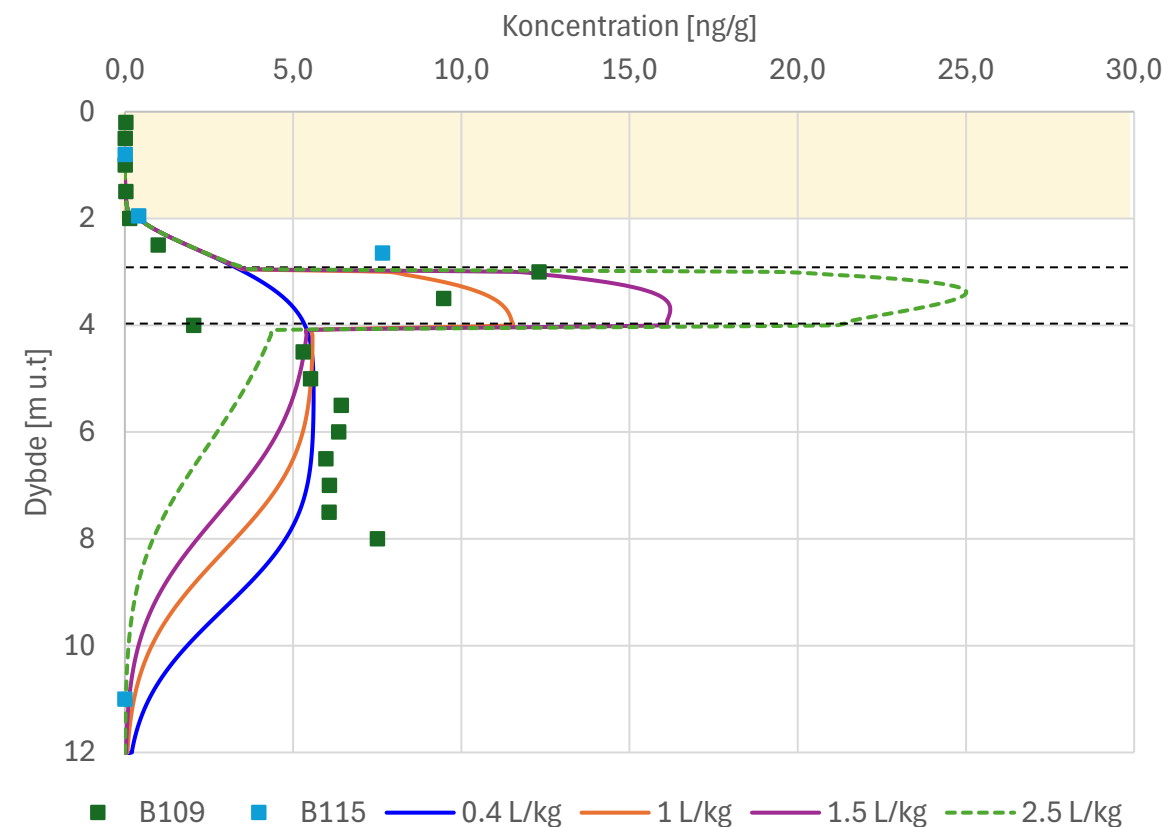


Dejrupsvej – variation af Kd i tyndt ML lag og lagtykkelse 0.5 eller 1 m (2025)

DeXXXvej - 200 mm/år – tyndt ML lag 0.5 m

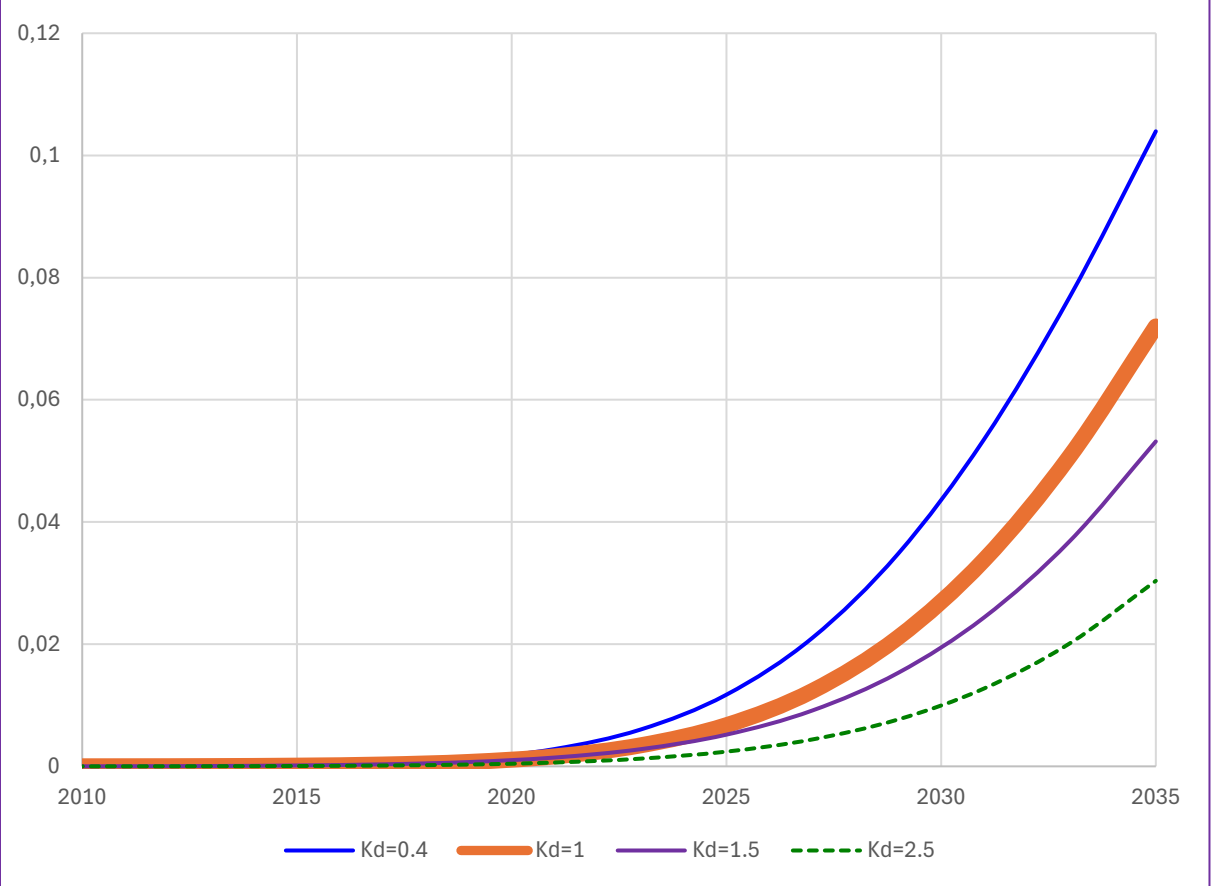


DeXXXvej - 200 mm/år – tyndt ML lag 1 m

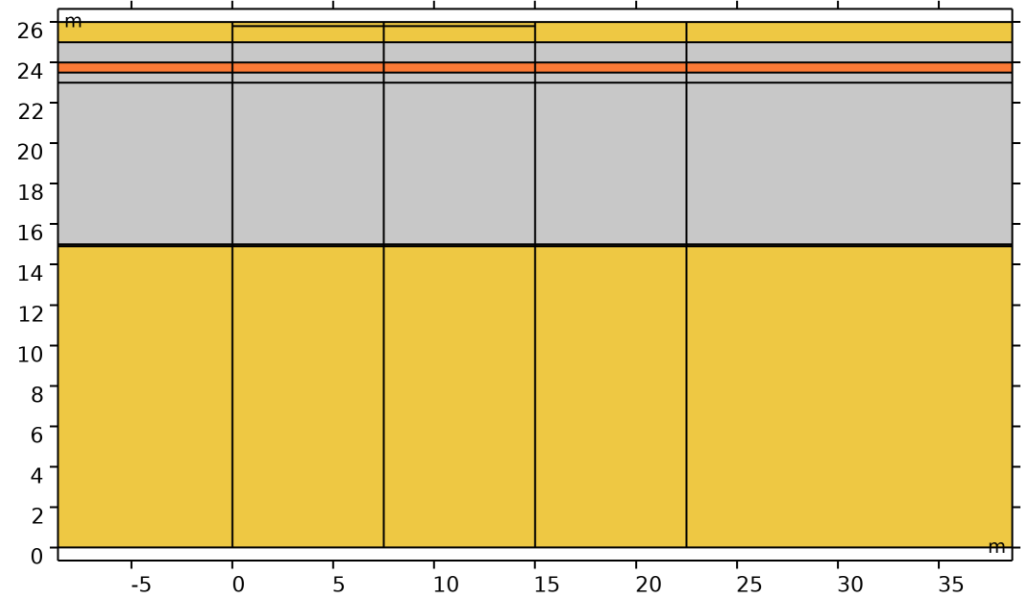


Flux til grundvand

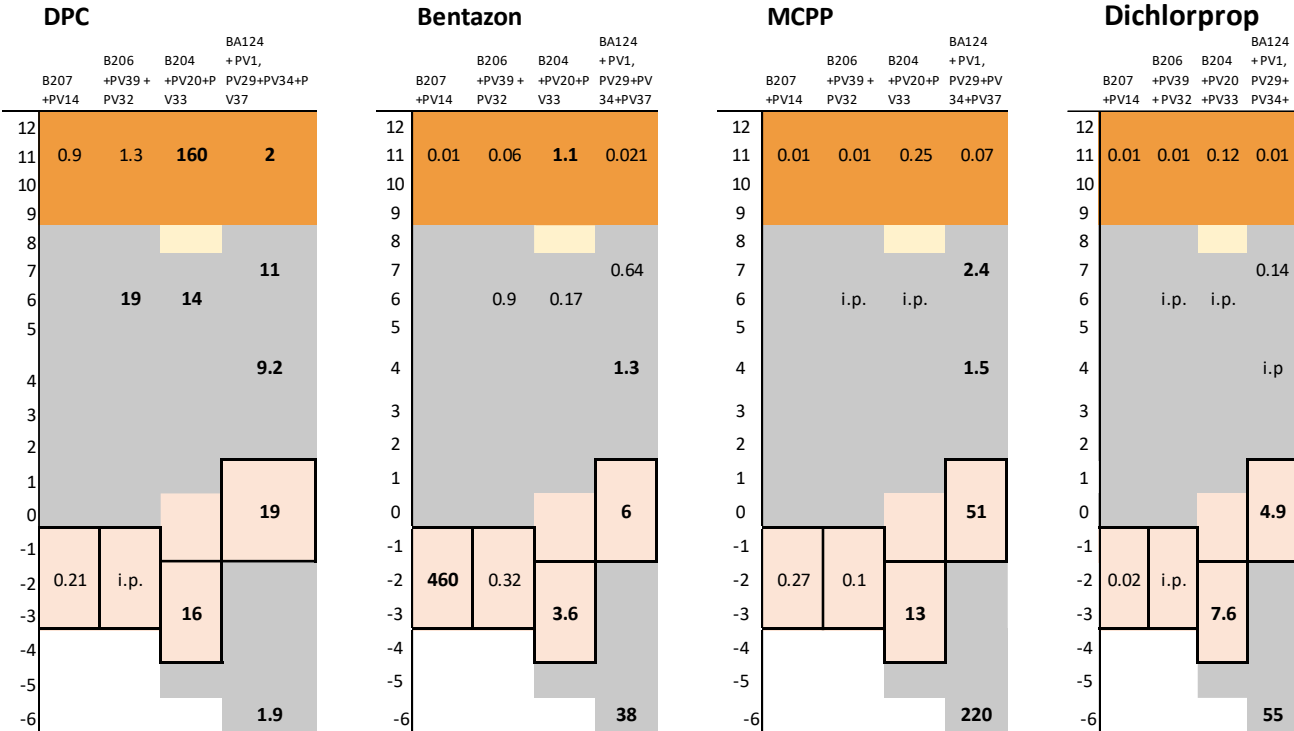
Fluxe til grundvand, DeXXXvej



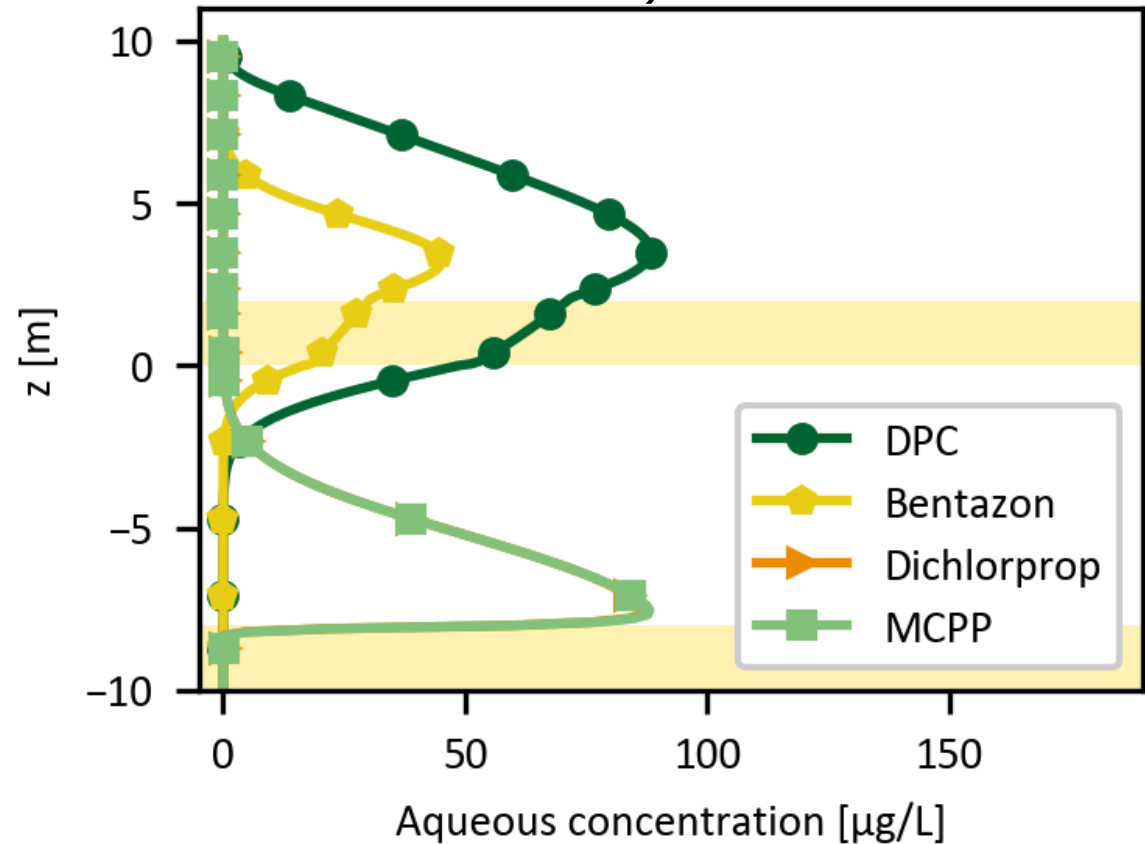
- Simulationer af Bentazon flux til primært grundvand
- Højere Kd værdier i 0.5 m tyk lerlag (orange nedenfor)
- 200 mm/år infiltration



Case: Præstegårdsvej (Typologi 2)

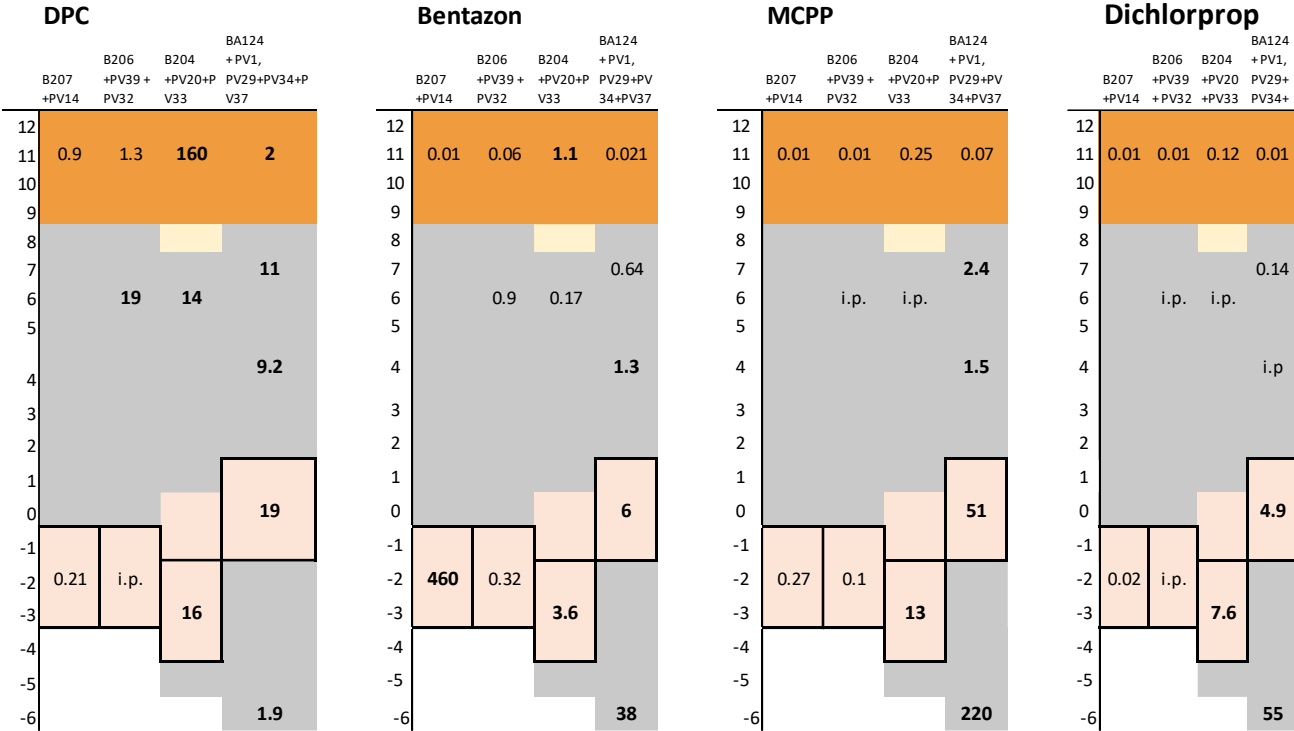


Vandkoncentration (tidligere resultater fra TUP)

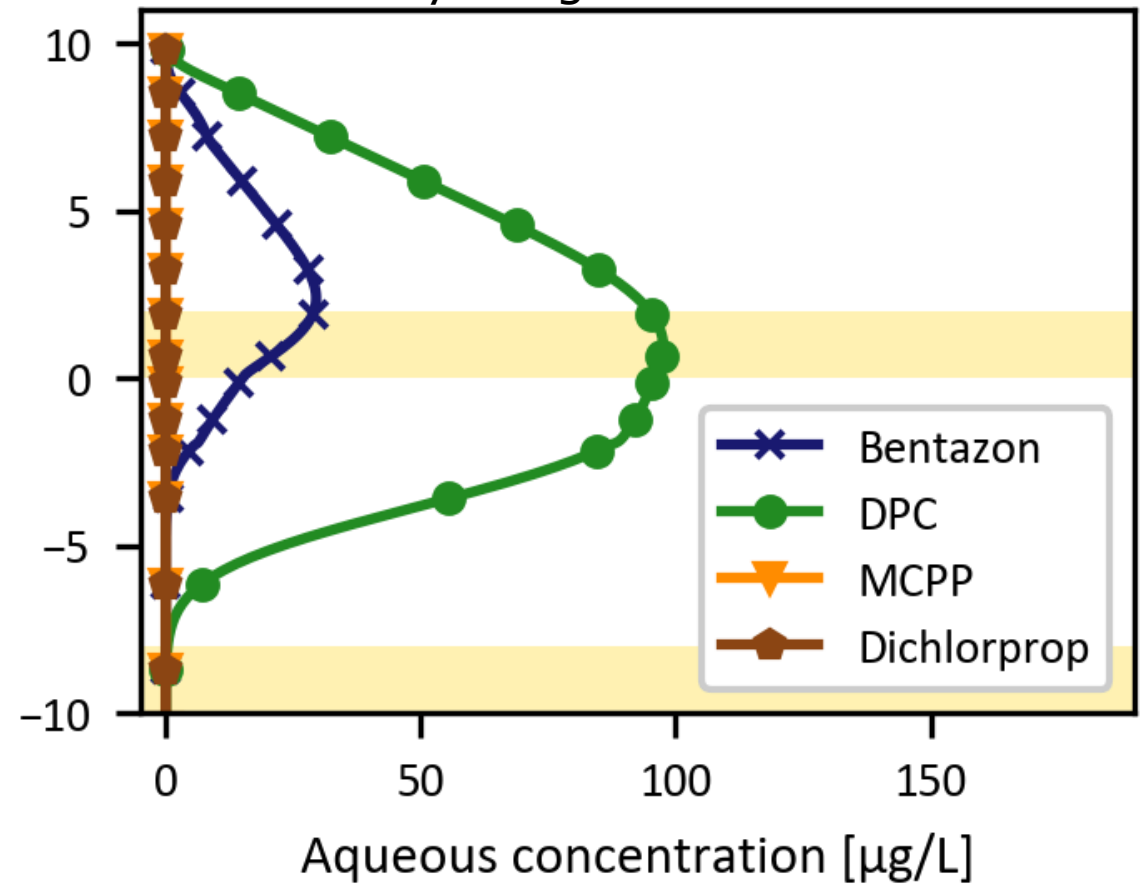


- Simulationer med nye stofdata
- Horisontal strømning i sekundært akvifer

Case: Præstegårdsvej (Typologi 2, igangværende)

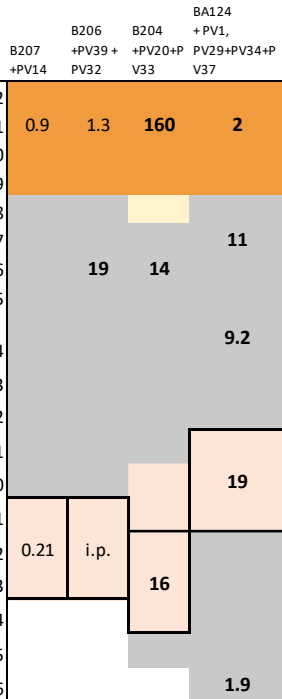


Vandkoncentration med 100 µg/L input med nedbrydning

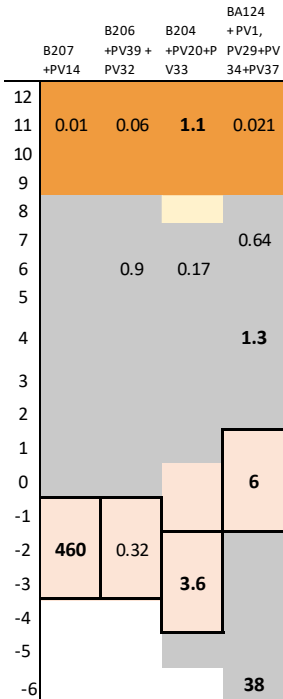


Case: Præstegårdsvej (Typologi 2)

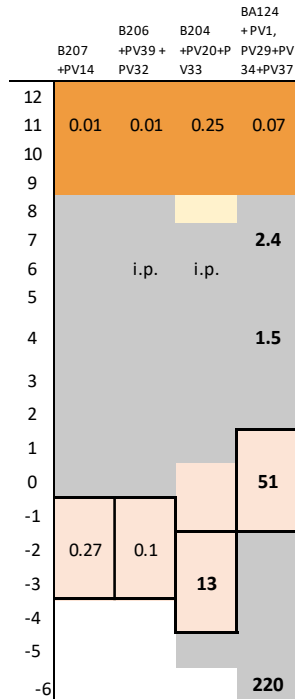
DPC



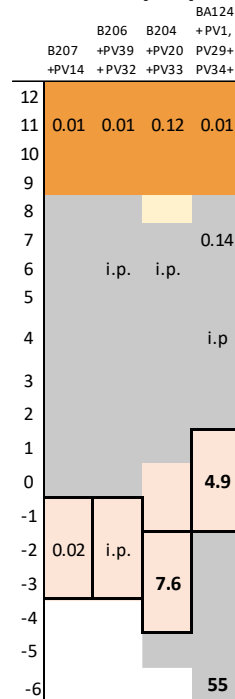
Bentazon



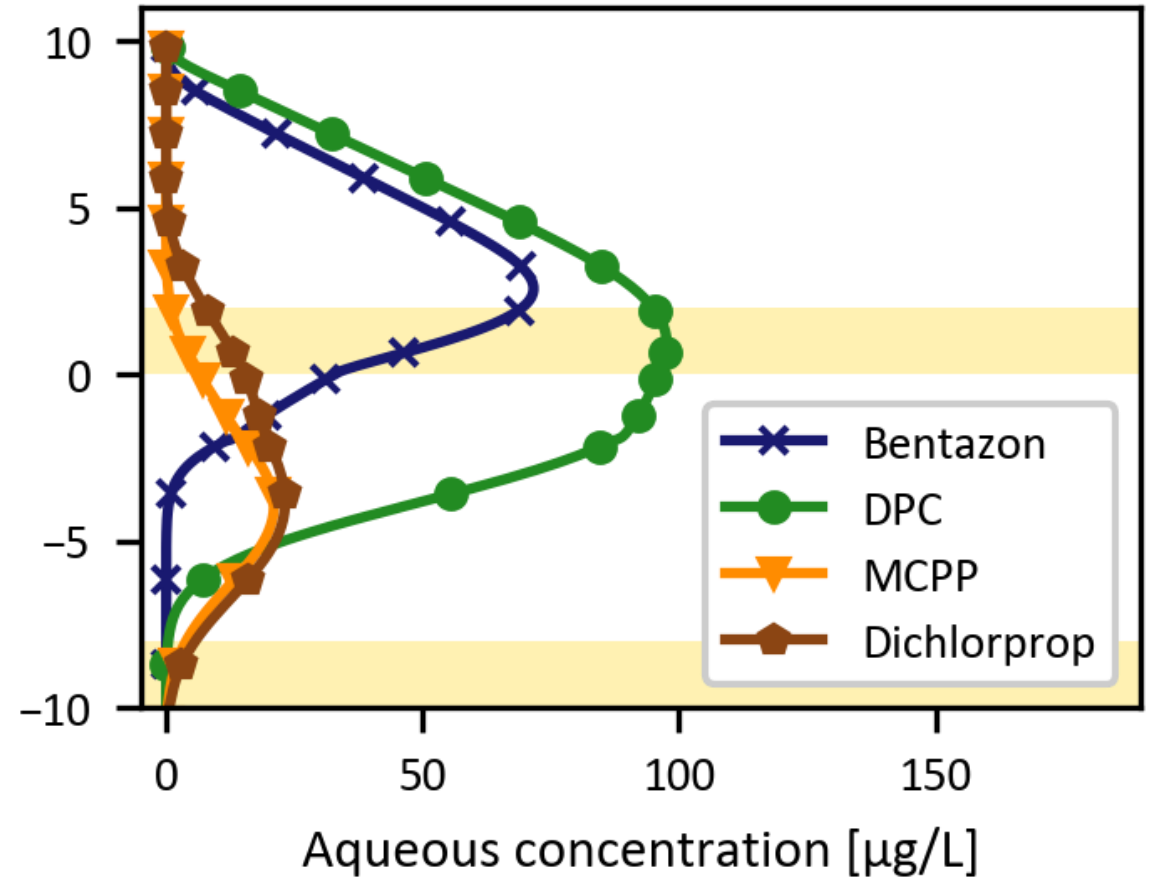
MCPP



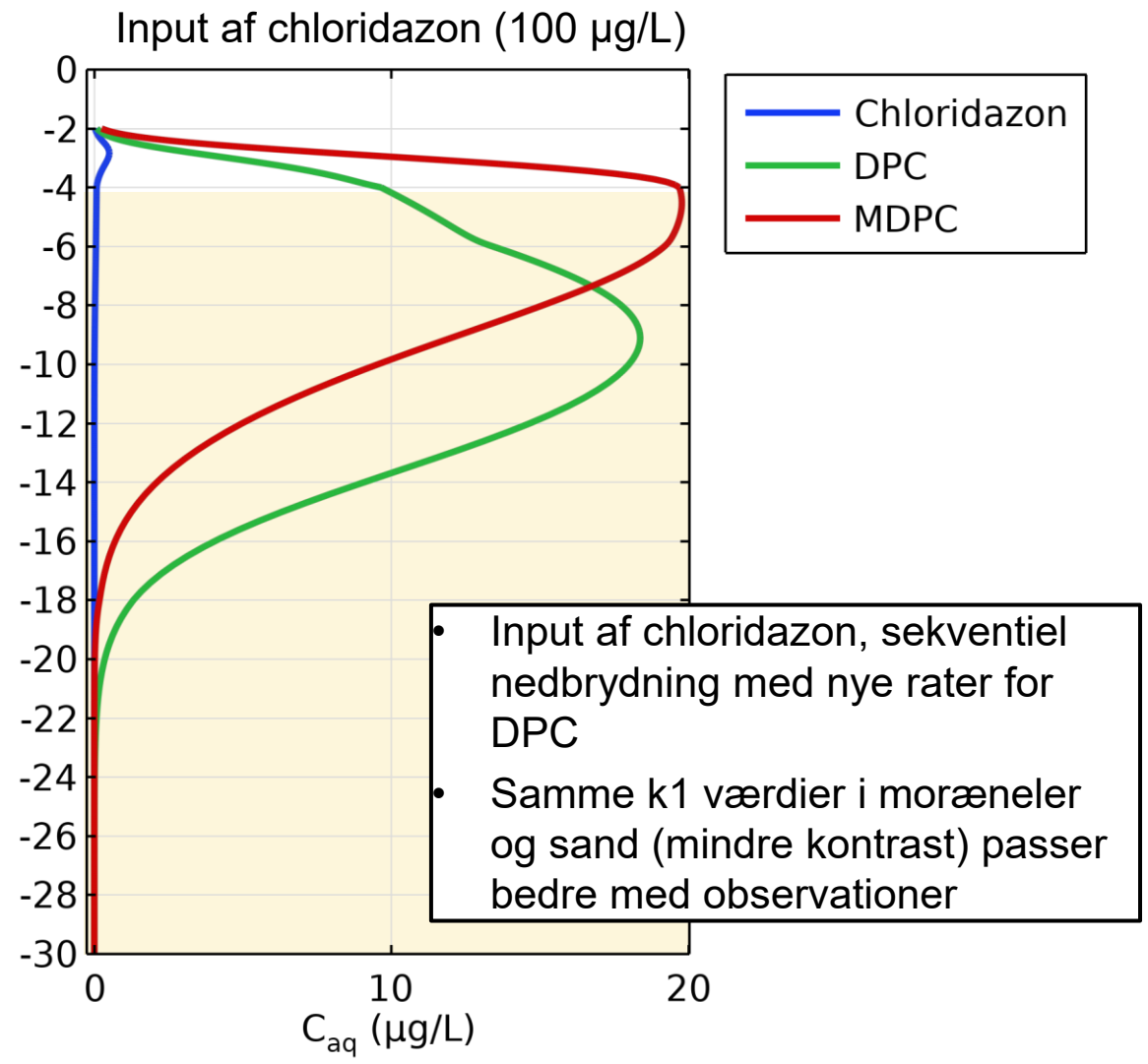
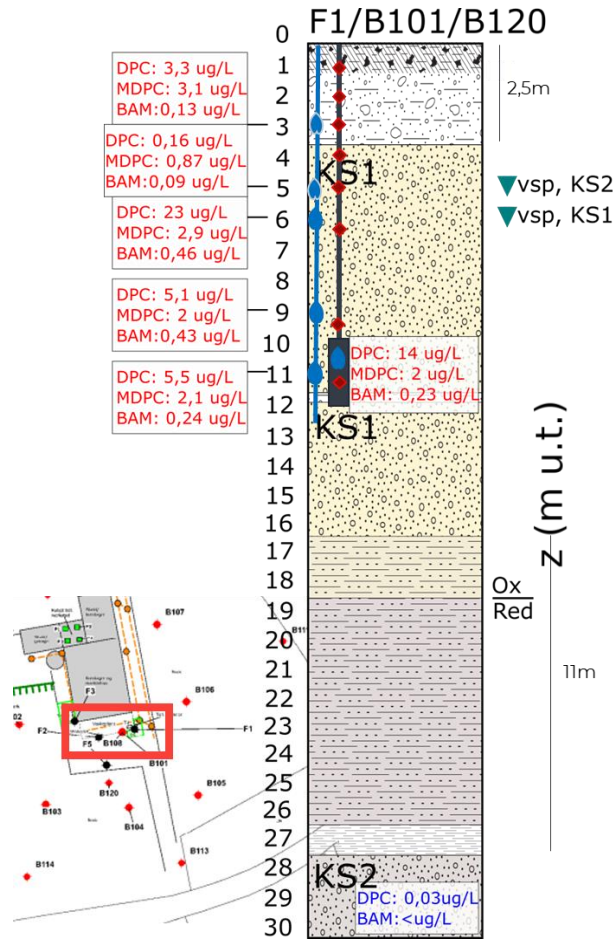
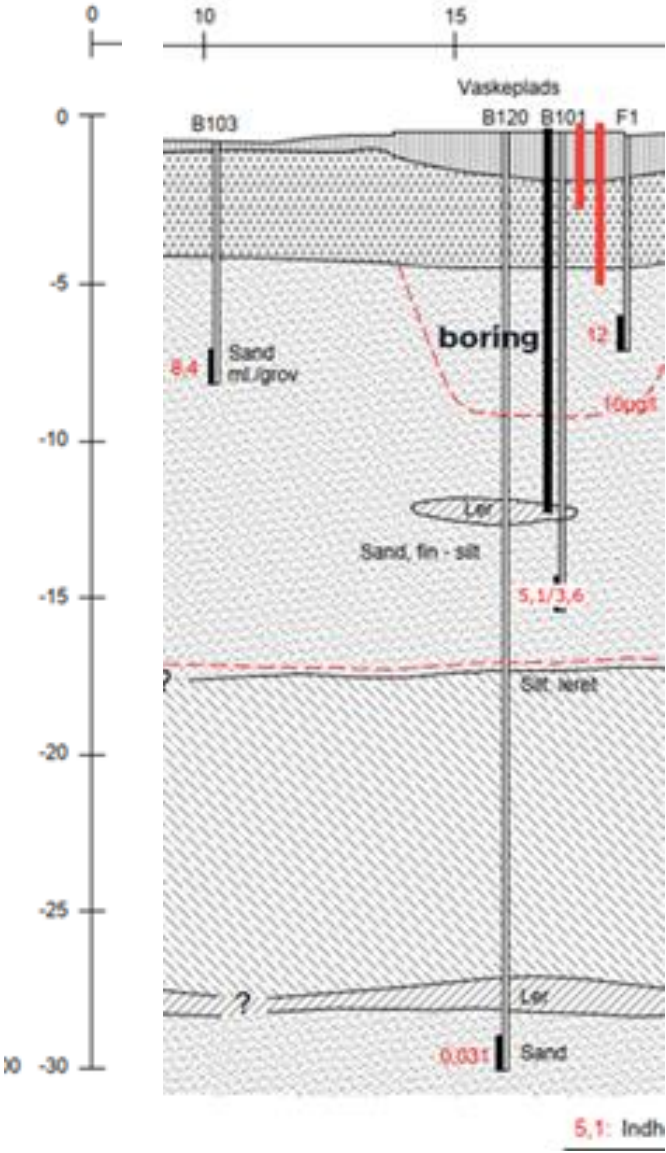
Dichlorprop



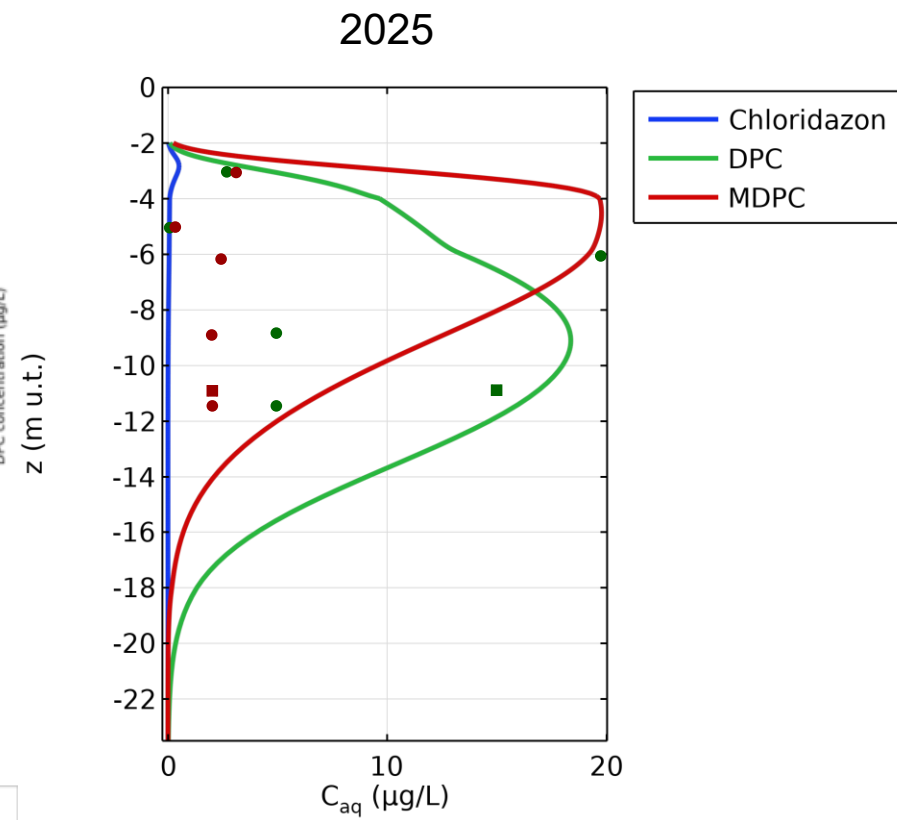
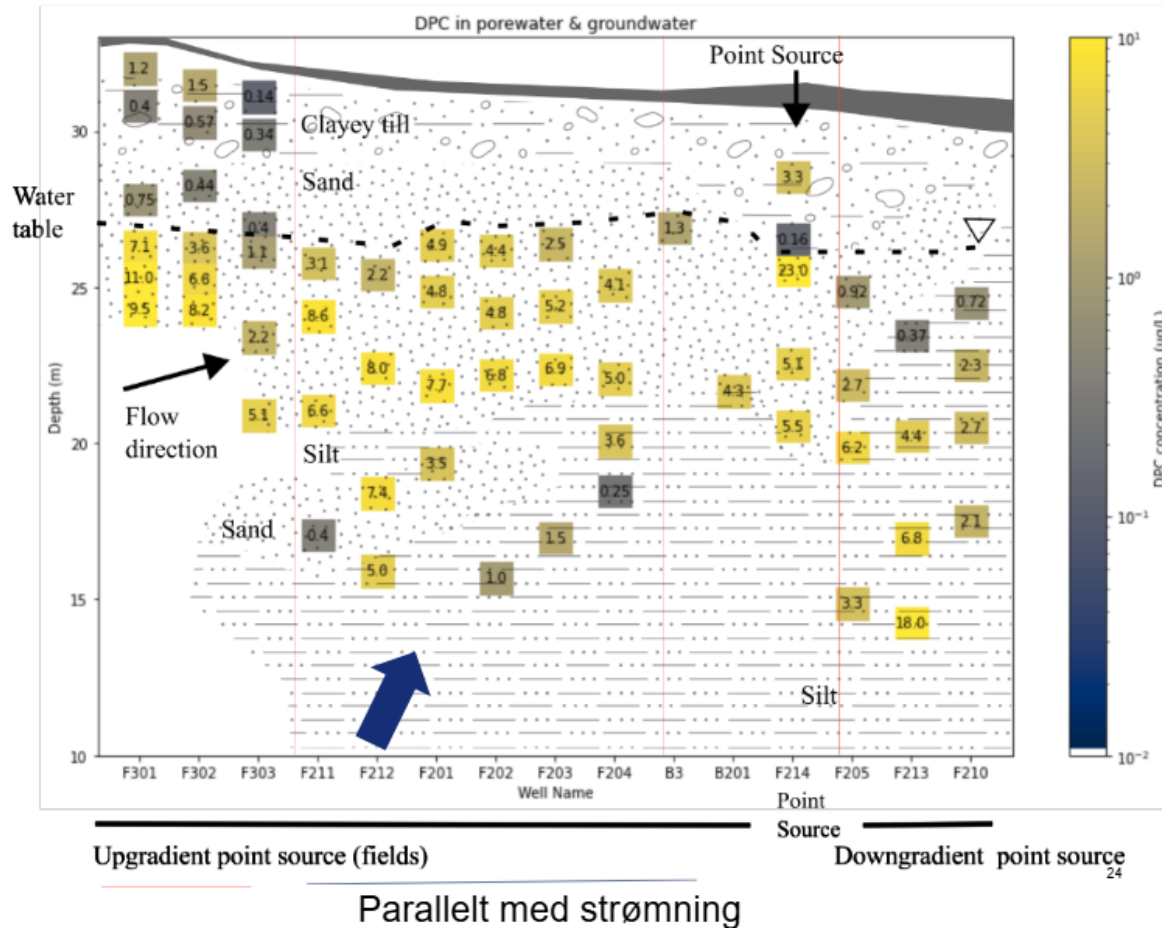
Vandkoncentration med 100 µg/L input
10x lavere nedbrydningsrater



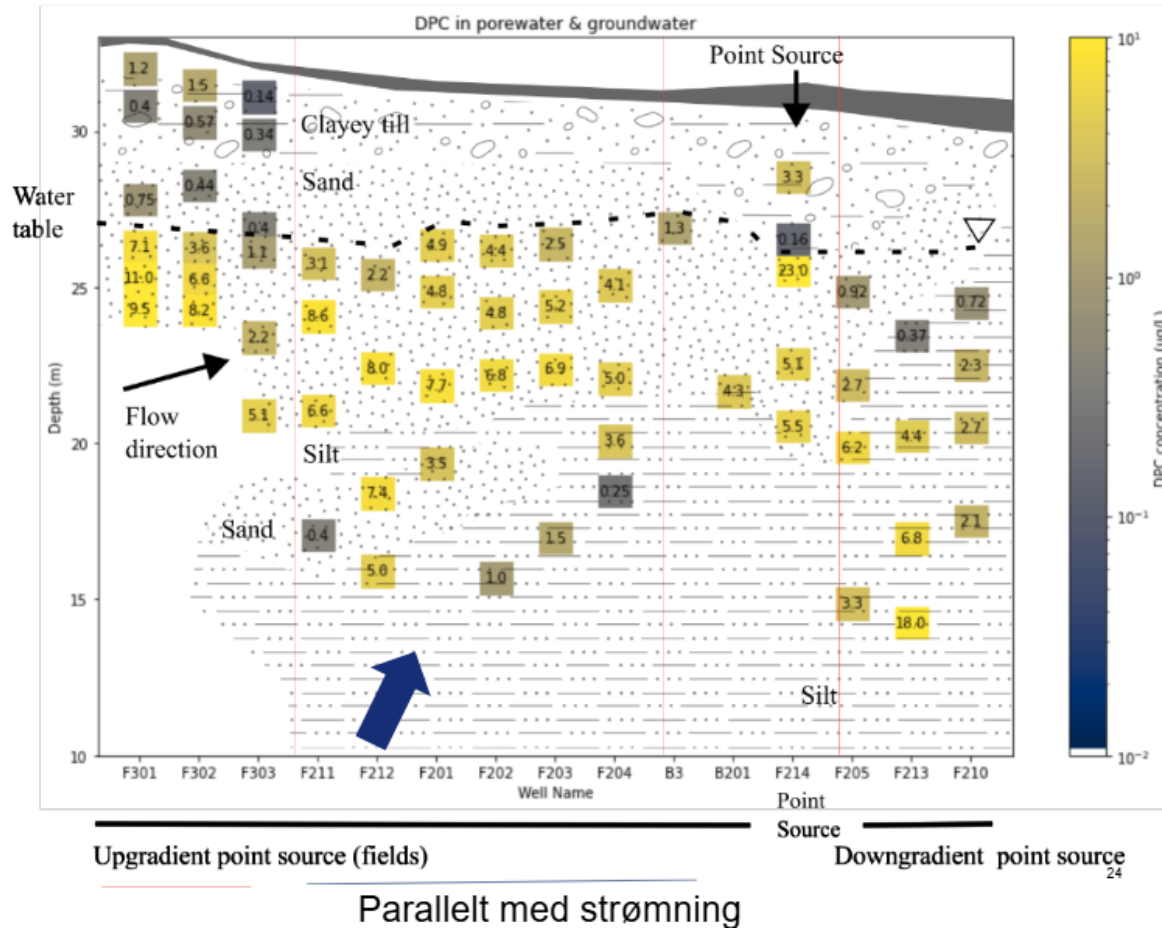
Case: Volderslevvej – typologi 3



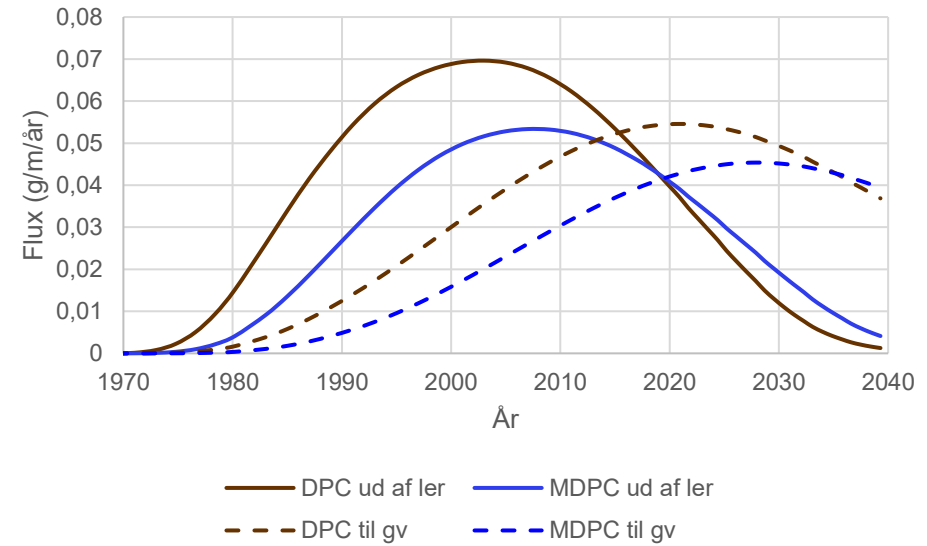
Case: Volderslevvej – typologi 3



Case: Volderslevvej – typologi 3



Fluxe ud af moræneler og til grundvand



Plan for afslutning af modellering

- Typologier med alle stoffer, med og uden nedbrydning
 - Vandkoncentrationsprofiler, fluxe til udvalgte scenarier

 - 3 cases med deres stoffer og hydrogeologi, variation of udvalgte parametre (Kd, infiltrationsrate osv.)
 - Dejrupvej (typologi 1 i TUP)
 - Præstegårdvej (typologi 2 i TUP)
 - Volderslevvej (typologi 3 i TUP)
- Modelarbejde igangværende
- Evtl. supplerende simuleringer efter behov

DTU

