



Brug af TFA som tracer til vurdering af, om pesticidforurening har ophav i flade- eller punktkilder

Den Syddanske Udviklingspulje - Region Syddanmark

August 2026

Udarbejdet af NIRAS af Marianne Willemoes Jørgensen og Søren Rygaard Lenschow

Kvalitetssikring: Maria Louise Gregersen

Projektet er finansieret med puljemidler fra Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord

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

1.	Sammenfatning	4
2.	Indledning	5
2.1.	Baggrund, formål og metode	7
3.	Trifluoreddikesyre (TFA)	8
3.1.	Kilder til TFA	8
3.1.1.	TFA fra kølemidler og drivmidler	9
3.1.2.	TFA fra pesticider	10
3.2.	Fund af TFA i grundvand.	13
4.	Fase 1 – gennemgang af data for analyser af TFA.....	17
4.1.	Udvælgelse af data	17
4.2.	Metode	18
4.3.	Test for normalfordeling for TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark	18
4.4.	Test for normalfordeling for TFA i vandværks- og monteringsboringer i Region Syddanmark.....	20
4.5.	Fund af TFA ift. boringsdybde i vandværks-, monitorings- og undersøgelsesboringer ...	21
4.6.	Præsentation af udvalgt data.....	23
4.7.	Sammenhæng mellem fund af TFA og specifikke pesticider	23
4.7.1.	Desphenyl-chloridazon (DPC).....	24
4.7.2.	Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)	25
4.7.3.	N,N-dimethylsulfamid (DMS)	26
4.7.4.	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	26
4.7.5.	1,2,4-triazol	27
4.7.6.	Bentazon	28
4.7.7.	Metribuzin-desamino-diketo (MDD)	29
4.7.8.	Mechlorprop (MCP)	29
4.7.9.	4-CPP.....	30
4.7.10.	Øvrige stoffer	31
4.7.11.	Samlet vurdering (TFA vs. enkeltstoffer)	31
4.8.	Samlet vurdering af fase 1	32
5.	Fase 2 -gennemgang af cases	33
5.1.	Lokalitet 1	33
5.1.1.	Baggrund	33
5.1.2.	Vurdering af TFA-data i forhold til påviste pesticider	37
5.1.3.	Kan TFA bruges til vurdering lokalitet 1	43
5.2.	Lokalitet 2	43
5.2.1.	Baggrund	43
5.2.2.	Vurdering af TFA-data i forhold til påviste pesticider	47
5.2.3.	Kan TFA bruges som tracer til vurdering lokalitet 2.....	64
6.	Diskussion og anbefalinger	66
7.	Referencer	70

1. Sammenfatning

Projektet, støttet af Den Syddanske Udviklingspulje, har undersøgt om trifluoreddikesyre (TFA) kan anvendes som tracer til at vurdere, om pesticidforurening i grundvand stammer fra punktkilder eller fladekilder. Udgangspunktet har været, at TFA primært forekommer som diffus forurening via atmosfærisk deposition, mens pesticider i forbindelse med regionernes undersøgelser af forurenede lokaliteter typisk antages at have ophav i punktkilder. Projektet er gennemført i to faser: en regional dataanalyse (fase 1) og en praktisk afprøvning på to lokaliteter (fase 2).

I fase 1 er der analyseret data for TFA fra Region Syddanmarks undersøgelser i perioden 2021–2022. TFA blev påvist i 95 % af 604 analyser med indhold fra 0,06 til 5,06 µg/l. Data viser, at TFA generelt er udbredt i det terrænnære grundvand og forekommer som diffus forurening. Fordelingen er overvejende log-normal, men kan fremstå normalfordelt i intervallet 0,1–1,0 µg/l. Omkring 14 % af analyserne viste koncentrationer over 1,0 µg/l, hvilket ifølge nyere viden kan skyldes både atmosfærisk påvirkning og udvaskning fra C-CF₃-pesticider fra fladekilder. Der ses generelt faldende TFA-koncentrationer med dybden, hvilket gør sammenligning med pesticider dybdeafhængig. Der er desuden ikke fundet systematiske sammenhænge mellem TFA, og en række hyppigt påviste pesticider.

I fase 2 er metoden afprøvet på to lokaliteter. Lokalitet 1 (tidligere gartneri), hvor desphenylchloridazon (DPC) forekommer bredt og vurderes at stamme fra en fladekilde. TFA er log-normalfordelt og viser faldende koncentrationer med dybden. TFA's vertikale fordeling er ikke sammenfaldende med DPC, og understøtter ikke vurderingen af, at DPC har ophav i fladekilde, og metoden kan ikke anvendes ved lokalitet 1.

Lokalitet 2 (tidligere landbrug), hvor metribuzin-desamino-diketo (MDD) stammer fra en punktkilde, mens flere andre pesticider bl.a. DPC stammer fra fladekilder. TFA er normalfordelt og viser faldende koncentrationer med dybden. Der ses ingen systematiske sammenhænge mellem TFA og pesticider (MDD, DPC, DMS, PeCB, dinoterb), og TFA kan ikke anvendes til at skelne mellem punkt- og fladekilder for lokalitet 2.

Begge cases viser, at TFA-fordelingen primært afspejler grundvandets alder og vertikale transport, snarere end pesticidernes ophav.

Projektet konkluderer samlet, at TFA ikke kan anvendes som tracer til at afgøre, om pesticidforurening stammer fra punkt- eller fladekilder. Stigende baggrunds niveauer af TFA i terrænnært grundvand, vertikale koncentrationsgradienter samt manglende sammenfald med pesticidernes anvendelseshistorik begrænser metodens anvendelighed.

Det anbefales, at TFA ikke rutinemæssigt indgår i pesticidanalysepakker ved regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder. TFA-analyser kan dog have værdi i særlige tilfælde, eksempelvis til at supplere konceptuel forståelse herunder vurdering af spredningsveje, og som indikator for grundvandets alder bl.a. til vurdering af påbudsmulighed ved nyere forureninger.

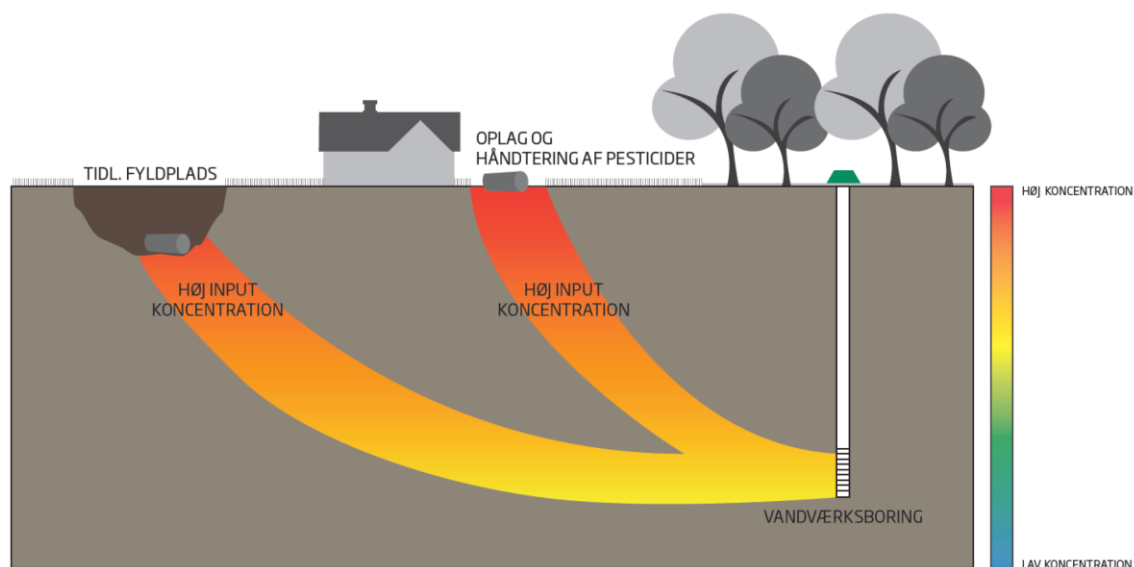
2. Indledning

Forurening med pesticider og nedbrydningsprodukter heraf (herefter under ét benævnt ”pesticider”) kan have ophav i enten punktkilder eller fladekilder (inkl. linjekilder). Punktkilder kan f.eks. være lossepladser med deponeret affald fra pesticider, vaskepladser o.l. mens fladekilder er den jordbrugsmæssige anvendelse af pesticider på marker, langs jernbaner (linjekilde) og lignende. Det har betydning, at man kan skelne mellem, om en påvist forurening har ophav i punkt- eller fladekilde, eftersom ”jordbrugsmæssig anvendelse” ikke er omfattet af Jordforureningsloven, hvorfor lovens bestemmelser om kortlægning, offentlig indsats og påbudsmuligheder, hvad angår pesticider, alene omfatter punktkilder.

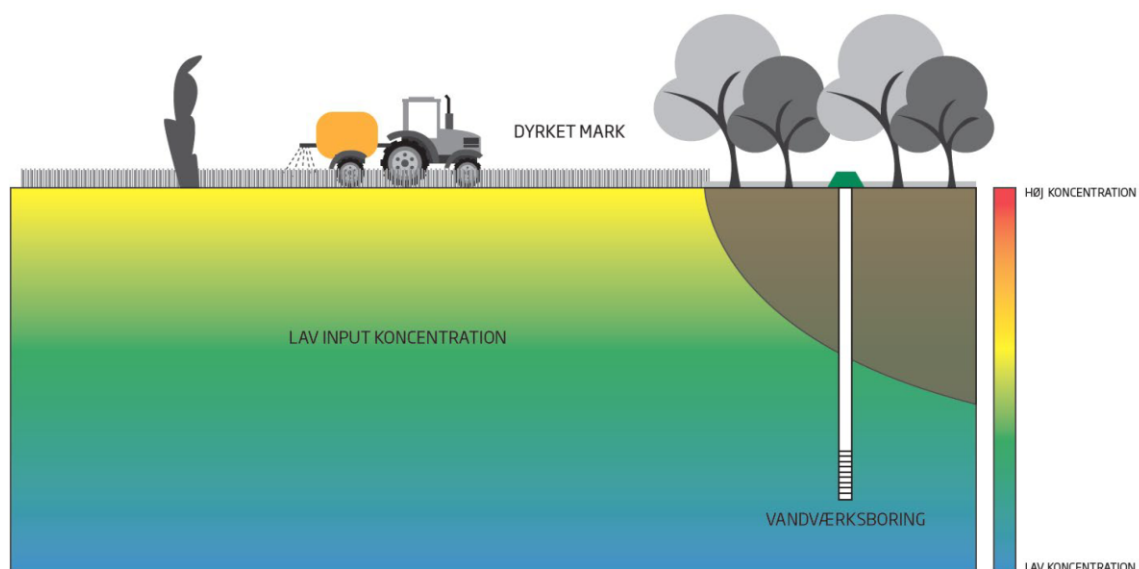
Punktkilder og fladekilder kan bestemmes ud fra et teknisk perspektiv, hvor punktkilder generelt karakteriseres ved høje koncentrationer på mindre arealer med større koncentrationsgradienter (forskelle i koncentrationer), mens fladekilder er karakteriseret ved relativt lave koncentrationer og lave koncentrationsgradienter fordelt på store arealer. Herimellem findes gråzoner, som eksempelvis et større antal mindre punktkilder indenfor et samlet område, som får karakter af fladekilde, når de udvaskes til grundvandet, eller linjekilder, der opstår som følge af sprøjtning langs jernbaner, vej- og stiarealer m.fl. (Miljøstyrelsen, 2021). I praksis er det ikke altid muligt at skelne mellem punkt og fladekilder.

I Figur 2.1 ses en konceptuel illustration af forureningsudbredelse fra henholdsvis en punktkilde og en fladekilde (Region Syddanmark 2018).

Konceptuel skitse af punktkilde



Konceptuel skitse af fladekilde



Figur 2.1: Konceptuel skitse af en punktkilde og en fladekilde (Region Syddanmark, 2018)

Som nævnt ovenfor, kan det erfaringsmæssigt være en udfordring at skelne, om påviste pesticider, ved undersøgelser af punktkilder har ophav i punkt- eller fladekilder. Eksisterende værktøjer (Miljøstyrelsen, 2022) er udviklet til vurdering af ophav ved fund af pesticider i indvindingsboringer og dybere monitoringsboringer, så disse retningslinjer kan ikke bruges til vurdering af fund i undersøgelsesboringer ved punktkilder. Derfor mangler der værktøjer til at vurdere, om en påvist forurening kan have ophav i en punkt- eller en fladekilde. På denne baggrund er der opstået en nysgerrighed omkring, hvorvidt analyseresultater for trifluoreddikesyre (TFA) kan anvendes til at skelne fund af pesticider ved undersøgelser af formodede punktkilder.

Trifluoreddikesyre (TFA) er en kortkædet PFAS (TFA forkortes PF_{Et}A ved PFAS-nomenklatur), som kan have ophav i flere moderstoffer og kilder, bl.a. nedbrydningsprodukter fra pesticider, kølemedler og drivmidler samt medicinalstoffer.

Ved undersøgelser samt grund- og drikkevandsovervågning, udført af staten, regioner og vandforsyninger, er der siden 2020 påvist TFA i det terrænnære yngre grundvand. Miljøstyrelsen har vurderet, at den overvejende kilde til de generelle fund i grundvand er nedbrydning af fluorerede kølemedler i atmosfæren, hvormed TFA spredes som diffus forurening via nedbør (Miljøstyrelsen 2021). Derfor vil TFA forventeligt være jævnt fordelt med en generel udbredelse i det terrænnære grundvand og således have samme signatur som udbredelse for en fladekilde. Dermed kan TFA tænkes at fungere som en tracer, der kan bruges til vurdering af, om andre påviste pesticider har ophav i punkt- eller fladekilde.

I 2021 og 2022 udførte de danske regioner, herunder Region Syddanmark, generelt analyser for trifluoreddikesyre (TFA) i forbindelse med undersøgelser af pesticidpunktkilder.

2.1. Baggrund, formål og metode

På baggrund af mange fund af TFA med stor geografisk udbredelse i Miljøstyrelsens masse-screening 2020, hvor TFA blev påvist i 219 af 247 analyserede indtag (boringer/filtre), vurderer Miljøstyrelsen, at hovedkilden til TFA i grundvandet ikke stammer fra pesticidanvendelser, som tidligere antaget. Det vurderes i stedet, at den generelle forekomst af TFA i terrænnært grundvand har ophav i diffus forurening fra nedbør som følge af nedbrydning af kølemedler fra klimaanlæg (Miljøstyrelsen, 2021).

Det er desuden NIRAS' erfaringer fra gennemførelse af en række forureningsundersøgelser af pesticidpunktkilder i perioden 2021 - 2022, at forekomsten af TFA ved undersøgelserne ligger i intervallet 0,1 – 1,0 µg/l, og at udbredelsen ikke har en tydelig sammenhæng med forekomsten af pesticider fra punktkilder. Dette kan dog bedre belyses ved at betragte større datasæt for analyse af TFA ifm. undersøgelser af pesticidpunktkilder.

Den diffuse forurening fra nedbør medfører en generel forurening i det terrænnære grundvand, således at TFA forekommer i et jævnt niveau uden store koncentrationsgradienter, som det ellers ville være tilfældet, hvis TFA havde ophav i en punktkilde. Med dette projekt undersøges det derfor, om fund af TFA, i forbindelse med undersøgelser ved formodede pesticidpunktkilder, kan bruges til at vurdere om fund af pesticider stammer fra en punkt- eller en fladekilde.

Projektets formål er at:

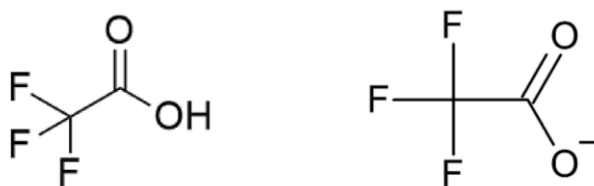
Vurdere om TFA kan bruges som "tracer" til støtte i vurderinger af, om fund af pesticider og metabolitter har ophav i flade- eller punktkilde.

Projektet er inddelt i to hoveddele/faser:

1. Udtræk af data fra GeoGIS2020/Jupiter
Systematisering af data
Statistiske vurderinger af data for TFA og påviste pesticider (primære forureningskomponenter)
2. Gennemgang og udvidet databehandling af cases (2 udvalgte lokaliteter)

3. Trifluoreddikesyre (TFA)

Trifluoreddikesyre (TFA) er et lille perfluoreret organisk molekyle, det mindste i PFAS-stofgruppen PFCA (perfluorcarboxylsyre). Det er en kraftig organisk syre med pKa på omkring 0,5, hvilket betyder, at stoffet altid er fuldt dissocieret i form af trifluoracetat (deraf navnet TFA), når det er i vand. Det er et meget polært stof, som foretrækker vandfasen (negativ logP), og kan dermed ikke forventes at binde sig nævneværdigt til organisk stof, herunder sorption til jord. Tidligere studier har vist, at TFA opfører sig konservativt i overjord (Berger et al., 1997), og binder meget dårligt til aktivt kul (Scheurer et al., 2017). Et enkelt studie har peget på, at TFA sorberer til højorganiske jorde med lav pH, men dette kunne ikke genfindes ved forsøg, udført i forbindelse med pesticidgodkendelser, med typiske europæiske landbrugsjord (Alberts, 2024a).



Figur 3.1: Til venstre ses trifluoreddikesyre og til højre trifluoracetat (Albers, 2024a)

TFA anses for persistent og fuldt mobilt i miljøet (Albers, 2024a). Dette betyder, at koncentrationen af TFA i grundvand (mættet zone), kun vil reduceres ved opblanding med TFA-frit vand. I øvre umættet zone, vil fluxen mod grundvandet, kunne reduceres ganske betydeligt via planteoptag (Boutonnet et al., 1999; Zhang et al., 2019).

På baggrund af at Miljøstyrelsen vurderer, at TFA primært har ophav i diffus forurening fra nedbrydning af kølemidler, som spredes med nedbør, er der fastlagt en grænseværdi for drikkevand på 9 µg/l, og TFA vurderes ikke at være omfattet af kravværdi på 0,1 µg/l gældende for pesticider og metabolitter. Den fastsatte grænseværdi for TFA på 9 µg/l for drikkevand skal måles i ledningsført vand (afgang vandværk) jf. drikkevandsbekendtgørelsen.

3.1. Kilder til TFA

TFA i miljøet kan stamme fra en række forskellige kilder, som nævnt herunder (Adlunger et al, 2022; Albers, 2024a):

- Køle- og drivmidler (HFC- og HFO- gasser)
- Pesticider
- Biocider
- Farmaceutiske stoffer (human og veterinær)
- Brug af TFA i kemisk industri
- Fluorerede kemikalier i produkter
- Naturlige kilder (geologiske processer primært termiske kildevæld i havet)

I tysk studie (Adlunger et al, 2022) vurderes det, at den primære kilde til TFA i Tyskland er (opgjort i mængde TFA):

- Kølemidler (2.361 ton/år)
- Pesticider (457 ton/år)
- Farmaceutiske stoffer, human (29 ton/år)

Der foreligger ikke data for de øvrige kilder, udover naturlige kilder, som er estimeret til 6 ton/år på verdensplan, men det vurderes, at kølemidler er den væsentligste kilde. Brug af TFA som kemikalie vurderes at være yderst begrænset (Adlinger et al, 2022).

3.1.1. TFA fra kølemidler og drivmidler

Fluorerede kølemidler, HFC-gasser blev i 1990'erne introduceret som alternativ ved udfasning af de ozonlags nedbrydende CFC-gasser. Kilder til TFA omfatter både HCFC-, HFC- og HFO-gasser, som alle bruges i kølesystemer, aircondition og som drivmidler.

Ved brug sker der tab af gasser, som afdamper til atmosfæren, hvor stofferne nedbrydes til TFA. TFA opløses i nedbør og bliver en diffus kilde til forurening i forbindelse regn mv. Tabel 3.1 indeholder en liste over gasser, som er kilde til TFA. Listen indeholder også gasser som anvendes til bedøvelse (farmaceutiske stoffer).

Tabel 3.1: Fluorerede gasser som kan danne TFA i atmosfæren, (Albers, 2024a)

Navn	Kemisk navn	Stof-gruppe	Primær anvendelse	TFA-fraktion (%)	Forbrug start	Nuværende status ^a
Halothan	2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane	HCFC	Bedøvelse	Høj	Ca. 1970	Tidligere mest anvendte fluorbedøvelsesmiddel. Bruges i dag mest i udviklingslande
Isofluran	2-Chloro-2-(difluor-methoxy)-1,1,1-trifluoroethan	Ether	Bedøvelse	95	Ca. 1980	Stigende veterinært forbrug
Sevofluran	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-(fluoromethoxy)propan	Ether	Bedøvelse	7	Ca. 1990	Hyppigt anvendt humant bedøvelsesmiddel
HCFC-123	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethan	HCFC	Kølemiddel	98	1990'erne	Udfases under Montreal-protokollen. Ca. 1 pptv i atmosfæren.
HCFC-124	1-Chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethan	HCFC	Kølemiddel og flamme-hæmmer	100	1990'erne	Op til et par pptv i atmosfæren.
HFC-125	Pentafluoroethan	HFC	Kølemiddel og flamme-hæmmer	<10	Ca. 2000	Stigende atmos. indhold (pt. 35 pptv)
HFC-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethan	HFC	Kølemiddel	7-40	Ca. 1990	Under udfasning pga. høj GWP, men fortsat stigende atmos. indhold (pt. 120 pptv)
HFC-143a	1,1,1-Trifluoroethan	HFC	Kølemiddel	<10	Ca. 1990	Stigende atmos. indhold (pt. 25 pptv)
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Hep-tafluoropropane	HFC	Flamme-hæmmer	94	Ca. 2000	Stigende atmos. indhold (pt. 2 pptv)
HFO-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	>99	Ca. 2010	Kraftigt stigende forbrug. Få dages levetid, så regional kilde.
HFO-1234ze	1,3,3,3-Tetrafluorpropen	HFO	Kølemiddel	<2	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1225ye	1,2,3,3,3-Pentafluorpropene	HFO	Kølemiddel	>99	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.
HFO-1336mzz	1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-buten	HFO	Kølemiddel	4-20	Ca. 2020	Potentielt stor fremtidig anvendelse.

^aKoncentrationer i den nordlige hemisfære fra NOAA, hvis tilgængelige.

HFCF- og HFC-gasser har en lang atmosfærisk levetid (1-100 år), hvorfor disse er globale TFA-kilder, mens HFO-gasser har en kort atmosfærisk levetid (dage til uger), hvorfor emission af HFO-gasser giver ophav til regionale TFA-kilder. HFC-gasser er pga. deres potentiale som klimagasser under udfasning med substitution med bl.a. HFO-gasser, som danner mere TFA på grund af stoffernes strukturer og hurtigere nedbrydning i atmosfæren. Som følge heraf forventes der at ske en stigning af TFA-bidrag fra atmosfæren via nedbør i den nære fremtid. Det vurderes dog, at evt. udfasning af fluorerede kølemidler i forbindelse med EU-direktiv på sigt kan medføre et fald i bidraget af TFA fra nedbør i Europa herunder Danmark (Albers, 2024a).

Det vurderes, at nedbrydning af fluorerede gasser er den primær kilde til TFA i nedbør (Albers, 2024a).

Der er i Danmark i 2021 og 2023 udført målinger af TFA i nedbøren på forskellige lokationer på Sjælland. Resultaterne viser indhold fra 0,1 – 11,6 µg/l. Højeste indhold af TFA er generelt påvist i kystnære målinger ved Tisvilde Hegn på Nordkysten, hvor høje indhold er opsamlet under nåletræer. Indholdet af TFA i regnvand opsamlet i København ligger i intervallet 0,1-4,0 µg/l (Alberts, 2024a). Det er ukendt, om TFA kan spredes via aerosoler fra havet, som det er observeret for længere kædede PFAS, bl.a. på Fanø (Region Syddanmark, 2023a) og Husby Plantage (Miljøstyrelsen, 2025a).

På baggrund af gennemsnitlige TFA-koncentrationer på 0,2-0,5 µg/l i nedbør estimeres det, at kilden til TFA fra atmosfæren via nedbør (årsnedbør 760 mm) i Danmark er mellem 7 og 16 tons/år (Albers, 2024a).

3.1.2. TFA fra pesticider

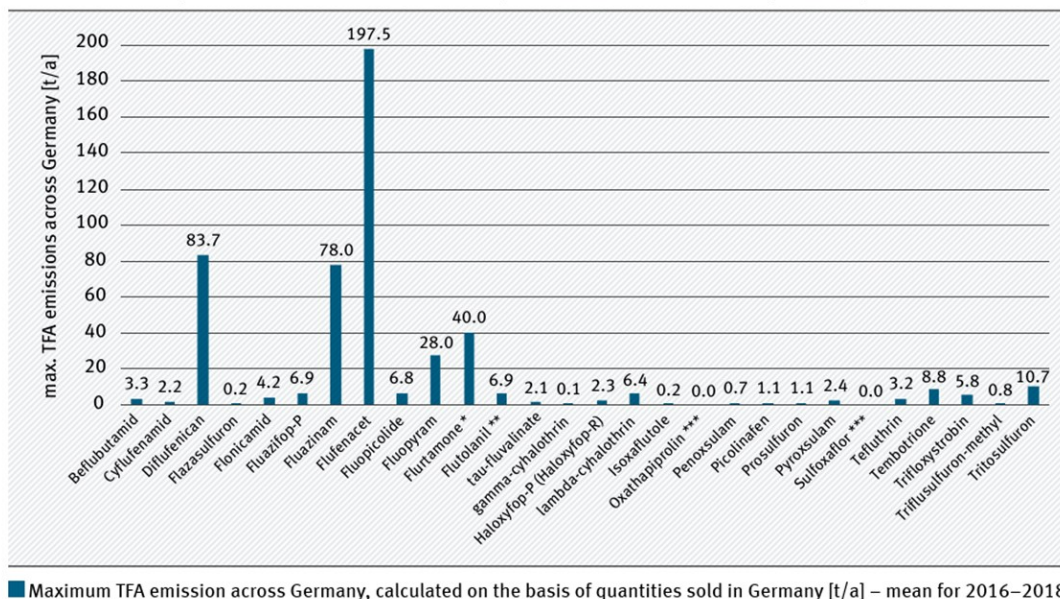
Generelt har udviklingen af nye pesticider siden år 2000 primært været aktivstoffer med CF-, CF₂- og CF₃-grupper i dele af molekylet med henblik på, at aktivstoffet nedbrydes langsomt, således der opnås en bedre virkning. Ofte er der taget udgangspunkt i kendte naturlige organiske stoffer, som modificeres med fluorgrupper (Alexandrino et al, 2022).

Der er registreret 24 pesticider, som på baggrund af deres kemiske struktur (der indgår trifluormethyl-gruppe: C-CF₃), vurderes potentielt at kunne være moderstoffer til TFA, og som er registreret solgt i Danmark (Miljøstyrelsen, 2024). Endvidere er der tilsvarende registreret salg af seks biocider med en trifluormethyl-gruppe. I det følgende er den primære fokus på C-CF₃ pesticider, da denne anvendelse er større end anvendelse af C-CF₃ biocider.

Tyske studier vurderer, at en række pesticider teoretisk ved nedbrydning kan være kilde til TFA, illustreret ved Figur 3.2 (Adlunger et al, 2021). Figur 3.2 viser beregnede teoretiske maksimale TFA-bidrag baseret på mængden af anvendte C-CF₃ pesticider (gennemsnit af forbrug i årene 2016-2018).

Maximum possible TFA emission from plant protection products in Germany by the 28 active substances that can theoretically form TFA

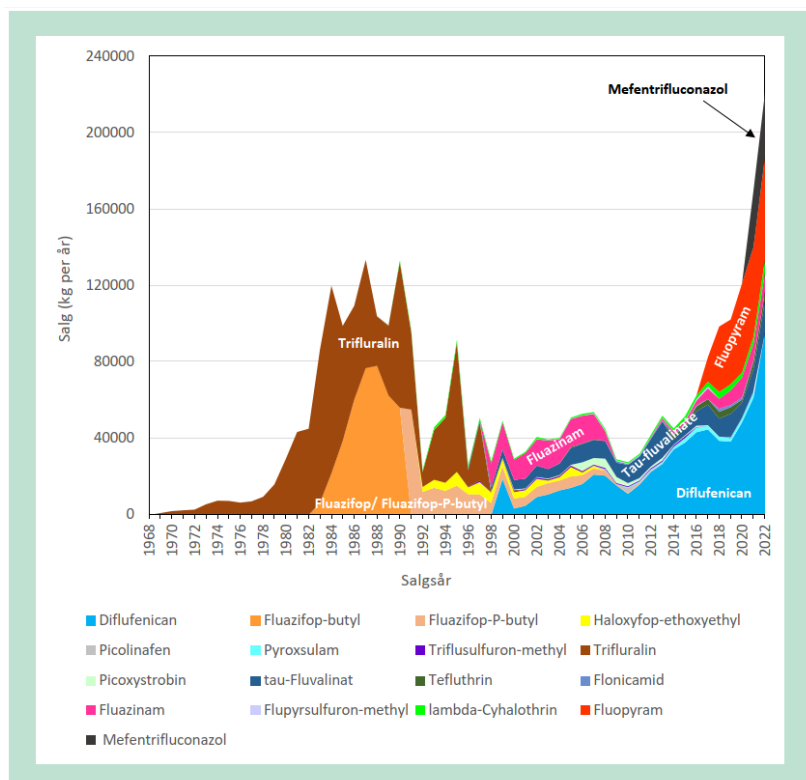
On the basis of the quantities of the active substance sold, taken as a mean for the three years 2016, 2017 and 2018.



■ Maximum TFA emission across Germany, calculated on the basis of quantities sold in Germany [t/a] – mean for 2016–2018

Figur 3.2: Teoretisk maksimal TFA-emission baseret på salg af C-CF₃ pesticider i Tyskland (Adlunger et al, 2021)

Salget af C-CF₃ pesticider, der potentielt kan give anledning til TFA i Danmark, er fremstillet i Figur 3.3. Stofferne, som er angivet i figuren, indeholder en eller flere C-CF₃ grupper, der teoretisk kan nedbrydes til TFA.



Figur 3.3: Salg af C-CF₃ pesticider i Danmark på baggrund af Miljøstyrelsens årlige bekæmpelsesmiddelstatistikker. Figuren indeholder kun stoffer med samlet salg > 1.000 kg (Miljøstyrelsen, 2024).

Figur 3.3 viser, at C-CF₃ pesticider blev introduceret omkring 1970. Der ses stigende forbrug frem til 1982, hvor der ses et højt forbrug frem til ca. 1992 primært trifluralin og fluzifop/fluzifop-P-butyl, hvorefter der er et lavere forbrug i perioden ca. 1992-2015. Fra 2015 stiger forbruget igen, med det højeste salg i 2022, primært på grund af aktivstofferne diflufenican, tau-fluvalinat, fluopyram og mefentrifluconazol.

Et nyt dansk studie, "TriFluPest", dokumenter, at TFA kan dannes ved nedbrydning fra en række pesticider med C-CF₃ gruppe, som anvendes i Danmark. Studiet omfatter laboratorieforsøg med de 7 aktivstoffer trifluralin, fluzifop-P-butyl, fluzinam, tau-fluvalinat, diflufenican, fluopyram og mefentrifluconazol, hvor det dokumenteres, at alle 6 stoffer omdannes til TFA i landbrugsjord. Der er dog stor forskel på, hvor hurtigt TFA bliver dannet. Test blev udført på 3 jordtyper over 52 uger. Højeste omsætning til TFA viste fluopyram (op til 10,7 %) mens tau-fluvalinat viste lavest omsætning (0,4-1,1 %) (Miljøstyrelsen, 2024).

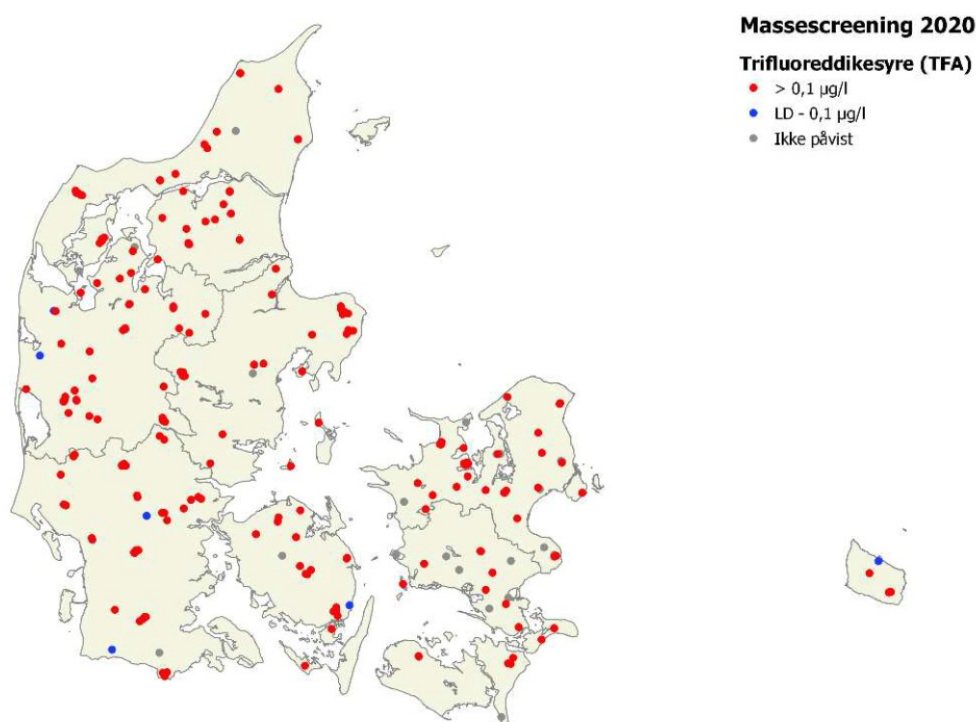
På baggrund af TFA-dannelsen ved de udførte laboratorieforsøg omfatter studiet estimater for udvaskning af TFA fra marker, der er sprøjtet med de enkelte aktivstoffer. Estimaterne afhænger desuden af afgrøder og sprøjtepraksis. Beregningerne viser et bredt spænd fra påvirkning af porvand med TFA under drikkevandskriteriet for pesticider (0,1 µg/l) for stofferne mefentrifluconazol og tau-fluvalinat til diflufenican omkring kriteriet (estimer på 0,05-0,12 µg/l) til trifluralin, fluzifop-P-butyl, fluzinam og fluopyram som alle gav estimater over drikkevandskriteriet. Alle estimater er under den fastsatte grænseværdi for drikkevand for TFA på 9 µg/l (drikkevandsbekendtgørelsen). Det vurderes, at estimaterne er konservative, og at der kan ske større

påvirkning, hvis det er arealer, som sprøjtes med C-CF3 pesticider flere år i træk og/eller hvis stofferne vaskes af afgrøderne ved regn umiddelbart efter sprøjtning (Miljøstyrelsen, 2024).

På baggrund af forskningsprojektet "TriFluPest" (Miljøstyrelsen, 2024) og anden faglig viden bl.a. fra igangværende EU-vurderinger, har Miljøstyrelsen i juli 2025 truffet afgørelse om at trække godkendelsen af 23 pesticidmidler tilbage (hvoraf ni midler på daværende tidspunkt markedsføres i Danmark). De 23 midler omfatter 6 aktivstoffer: Fluazinam, fluopyram, diflufenican, mefentrifluconazol og tau-fluvalinat, samt flonicamid. Miljøstyrelsens afgørelse medfører, at sidste frist for anvendelse/besiddelse af disse midler er 31.12.2025 eller 31.12.2026 afhængigt af, om der findes alternative midler på markedet (Miljøstyrelsen, 2025b).

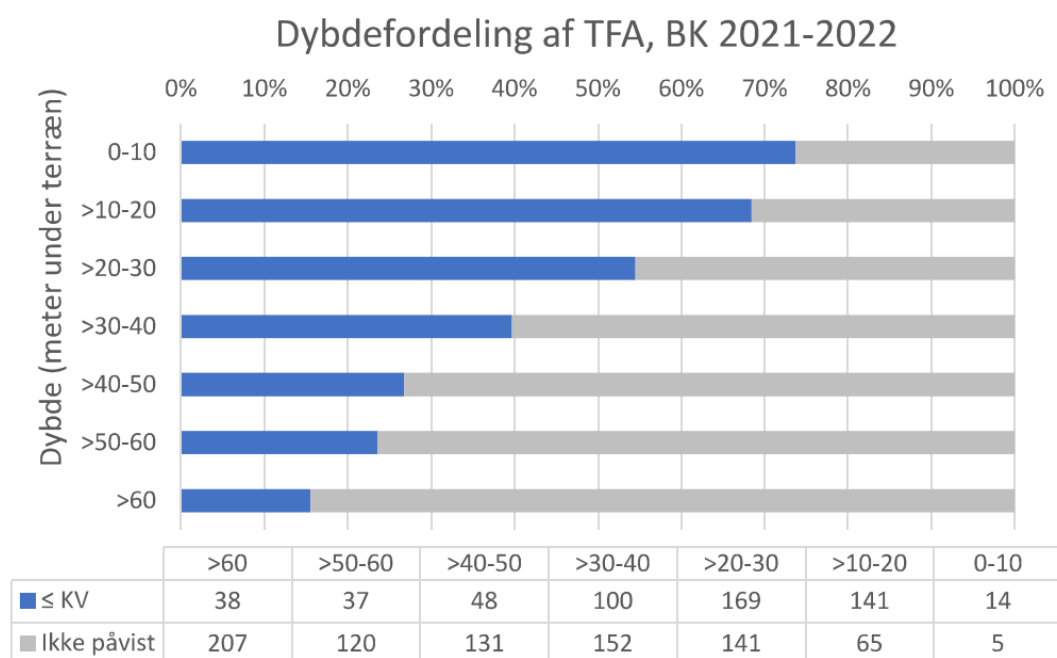
3.2. Fund af TFA i grundvand.

I 2020 blev TFA inddraget ifm. Miljøstyrelsens massescreening af boringer der indgår statens grundvandsovervågning (GRUMO). Ved prøvetagning af 250 indtag blev der påvist TFA i 219 indtag (svarende til 89 %), hvor størstedel er fund over 0,1 µg/l (Miljøstyrelsen 2021). Geografisk fordeling af fund fremgår af Figur 3.4.



Figur 3.4: Fund af TFA ifm. Miljøstyrelsens massescreening 2020 (Miljøstyrelsen 2021)

I perioden 2021-2022 blev der indberettet 1.456 TFA-analyser i grundvand, prøvetaget ifm. analyse af vandforsyningsboringer, hvoraf der blev påvist TFA i 591 indtag, svarende til 41 % (Alberts, 2024a). For dybdefordeling henvises til Figur 3.5 og for geografisk fordeling henvises til Figur 3.6.



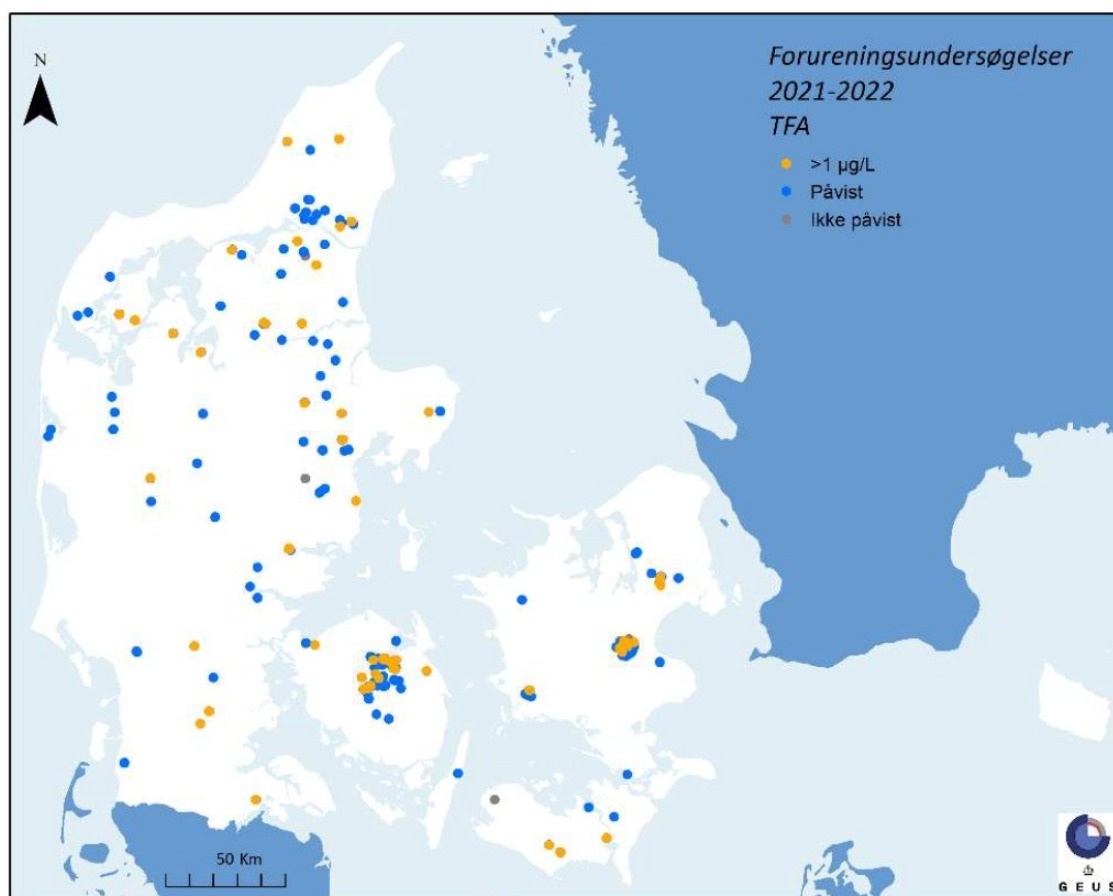
Figur 3.5: Dybde fordeling af TFA i indtag for drikkevandsboringer i perioden 2021-2022 (Albers, 2024a). KV = Krav Værdi (9 µg/l).



Figur 3.6: Forekomst af TFA i indtag til almen vandforsyning i perioden 2021-2022 (Albers, 2024a).

Fund af TFA i indvindingsboringer aftager med dybden af indvindingsboringernes indtag, hvilket vurderes at være sammenhængende med grundvandets alder i forhold til en stigende TFA-belastning af grundvandet over de seneste årtier (Albers 2024a).

I 2021 og 2022 blev der indberettet 989 TFA-analyser af grundvand i forbindelse med forureningsundersøgelser. Der blev påvist TFA i 90 % af analyserne, hvoraf 12 % viste indhold over 1,0 µg/l. Fund af TFA i forbindelse med forureningsundersøgelser er højere end fund for GRUMO og vandforsyningsboringer. I enkelte analyser er der påvist indhold af TFA > 3,0 µg/l, hvilket indikerer, at TFA i nogle tilfælde kan stamme fra punktkilder herunder spild af pesticider (Albers, 2024a). Geografisk fordeling af fund fremgår af Figur 3.63.7.



Figur 3.8: Forekomst af TFA i forbindelse med forureningsundersøgelser (Albers, 2024a).

I forbindelse med forureningsundersøgelserne ses en sammenhæng med dybde og indhold af TFA, hvilket vurderes at være forårsaget af grundvandets alder. En stor del af TFA-fundene ved forureningsundersøgelser ligger omkring 0,5-1,0 µg/l i det helt terrænnær grundvand, hvilket tolkes som diffus forurening via atmosfærisk bidrag via nedbør (Albers 2024a).

Senest er der i slutningen af 2024 publiceret en artikel med målinger af TFA i dansk grundvand i kombination med aldersdatering. Studiet omfatter analyse af grundvand fra 128 boringer i Danmark (boringer der indgår i den nationale grundvandsovervågning GRUMO) med analyse for indhold af TFA og analyse for aldersdatering ved analyser for tritium og Helium-3 (^3H - ^3He metoden).

Studiet viser, at der siden 1960'erne er sket en ophobning af TFA over tid i grundvand i områder med menneskelig aktivitet. Således er indholdet af TFA højest i ungt grundvand. Data viser, at der er en sammenhæng mellem grundvandet alder (^3H - ^3He) og indhold af TFA. Undersøgelsen viser bl.a., at der ikke er påvist TFA i grundvand, som er dannet før 1960, samt at der er lavt indhold af TFA i grundvand dannet efter 1960-1980, og at grundvand dannet efter 1980 har indhold af TFA på $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$, hvor der ses stigende indhold frem til meget ungt grundvand med dannelse efter år 2020. Vandprøver dateret mellem 1980 og 2000 har en median koncentration på ca. $0,35 \mu\text{g/l}$, mens vandprøver dateret efter år 2000 har et medianindhold på ca. $0,55 \mu\text{g/l}$. Data viser, at der ikke er nogen forskel i indhold af TFA på tværs af Danmark (selv om der er forskel i nettedbør mv.). Det vurderes, at indholdet af TFA ikke kan bruges til direkte datering af TFA i grundvand, men som en indikation af grundvandets alder, herunder forekomsten af ungt grundvand. Således er indhold af TFA $> 0,2 \mu\text{g/l}$ alene påvist i grundvand dannet efter 1985. Analyser for TFA kan derfor blive et billigt supplerende alternativ til eksisterende metoder (Albers, 2024b).

Studiet viser desuden, at der er forskel i indhold af TFA i grundvandet ift. arealanvendelsen. Studiet indeholder analyser fra 15 GRUMO-boringer, som er placeret i et opland med skov, som viser indhold af TFA fra $0,20$ til $0,73 \mu\text{g/l}$ med et gennemsnitligt indhold på $0,32 \mu\text{g/l}$. Målingerne betragtes som baggrundsniveau for påvirkning for diffus påvirkning fra nedbøren (ingen yderligere oplagte kilder), mens der generelt påvises højere indhold på arealer med andre kilder som f.eks. landbrug, erhverv og generel bebyggelse, hvor der er påvist et gennemsnitligt indhold af TFA på $0,60 \mu\text{g/l}$. Det vurderes deraf, at anvendelsen af C-CF₃ pesticider kan være en betydelig kilde til TFA i grundvandet ud over atmosfærisk deposition (Albers, 2024b).

4. Fase 1 – gennemgang af data for analyser af TFA

Projektet er baseret på udtræk af data fra Jupiter og Region Syddanmarks GeoGIS2020 database for alle analyser, hvor der er udført analyser for TFA i Region Syddanmark i 2021 og 2022. Udtrækkene, der omfatter alle data for kortlagte lokaliteter, hvor der er påvist TFA, er fra GeoGIS, mens data for vandforsyningsboringer og GRUMO (Statens grundvandsovervågning) er trukket fra Jupiter. Data er systematiseret og grupperet, og der er foretaget statistiske vurderinger af fund af TFA ved test for normalfordeling/log normalfordeling og QQ-plots med henblik på at vurdere evt. statistisk sammenhæng. Desuden er der lavet vurderinger af, om der er sammenhæng mellem fund af TFA og fund af pesticider, hvilket kan indikere overvejende ophav i fladekilder, eller ingen sammenhæng, hvilket kan indikere, at andre pesticider overvejende har ophav i punktkilder.

4.1. Udvalgelse af data

I dette afsnit beskrives udvælgelsen af data, herunder antagelser i forbindelse med datavask m.v.

Fund defineres for TFA, som koncentrationer over detektionsgrænsen.

Det er valgt at slette rækker, hvor "NULL" er angivet som koncentration, idet NULL er analyser, der ikke er analyseret for TFA eller formentligt er dublet. Under alle omstændigheder vurderes det mere sikkert at frasortere en del af evt. datamængde, end at risikere at generere falske data. Indledningsvist blev tallet 0, som det er noteret i Jupiter, sat lig detektionsgrænsen for TFA, men dette genererede et stort peak i histogrammet/data, som dermed vurderes at skævvride data. I stedet for at give analyser med resultatet "0" en værdi (som måske er falsk), er det valgt at undlade disse data i videre dataanalyse. Der er i dataudtræk valgt at frasortere data, hvor indhold af TFA er angivet som "under detektionsgrænsen". Der er regnet på det, der i dette projekt kaldes "fund", hvis der er påvist indhold over detektionsgrænsen. Dataanalyser er dermed udført for påviste indhold over detektionsgrænsen.

I datasæt fra Jupiter er boreddybden opgivet, men ikke filterdybder. Derfor er boreddybden anvendt for Jupiterdata og på denne baggrund er det valgt, at regne med bund af filter i data fra GeoGIS.

Udtræk fra GeoGIS indeholder i alt 9.093 sæt analyser. Heraf indeholder 8.488 værdien NULL for TFA, hvorfor disse er fjernet ved datavask. Generelt forekommer "NULL" for TFA på lokaliteter, der ikke har relation til pesticider f.eks. renseri, brandøvelsesplads og autoværksted.

Der er udført 604 analyser for TFA, hvoraf 31 viser indhold mindre end detektionsgrænsen (generelt 0,05 µg/l med enkelte med højere detektionsgrænser op til 0,5 µg/l). Indhold under detektionsgrænsen udgør ca. 5 % af de udførte analyser. I 574 analyserede vandprøver er der påvist indhold af TFA på mellem 0,06 µg/l og 5,06 µg/l. Gennemsnitkoncentrationen i vandprøver hvor der er påvist TFA, er 0,66 µg/l (standardafvigelse 0,56 µg/l). Af de 604 vandprøver viser 85 indhold af TFA over 1 µg/l svarende til 14 %.

4.2. Metode

Databehandling efter datavask med frasortering af TFA-indhold på "NULL" er gennemført i følgende trin:

1. Usorteret data fra forureningsundersøgelser af pesticidpunktkilder (data fra Region Syddanmarks GeoGIS): Tjek for normalfordeling ved histogram, QQ-plot (naturel, log og ln), jf. afsnit 4.3.
2. Usorteret data fra vandværks- og monitoringsboringer (Jupiter): Tjek for normalfordeling ved histogram, QQ-plot (naturel, log og ln), jf. afsnit 0.
3. Data sorteret ift. dybde og type (GRUMO etc.), tjek af sammenhæng. Udvælgelse af passende datainterval til videre undersøgelser: Få høje data ($>1 \mu\text{g/l}$). Ved indhold over $1 \mu\text{g/l}$ forventes risiko for påvirkning fra en punktkilde, jf. afsnit 4.5.

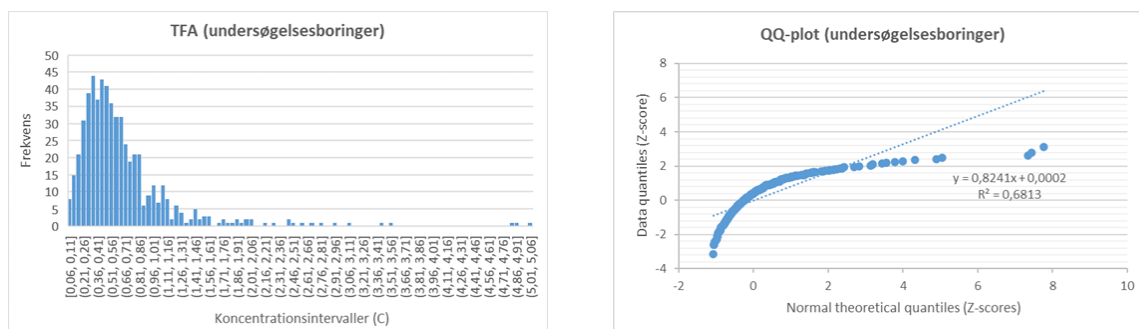
Herefter sorteret data fra forureningsundersøgelser (GeoGIS RSD) i koncentration TFA $< 1 \mu\text{g/l}$ i terrænnære boringer til max 20 m u.t. Sorteret data tjekkes for normalfordeling ved histogram og QQ-plot, jf. afsnit 4.6.

4. Plot: Koncentration af TFA plottet mod følgende pesticider og nedbrydningsprodukter, jf. afsnit 4.7:
 - Desphenyl-chloridazon (DPC)
 - Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)
 - n,n-dimethylsulfamid (DMS)
 - 2,6-dichlorbenzamid (BAM)
 - 1,2,4-triazol
 - Bentazon
 - Metribuzin-desamino-diketo (MDD)
 - Mechlorprop (MCP)
 - 4-CPP
 - Atrazin
 - Desethyl-atrazin
 - DEIA
 - CGA62826
 - CGA108906:

4.3. Test for normalfordeling for TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark

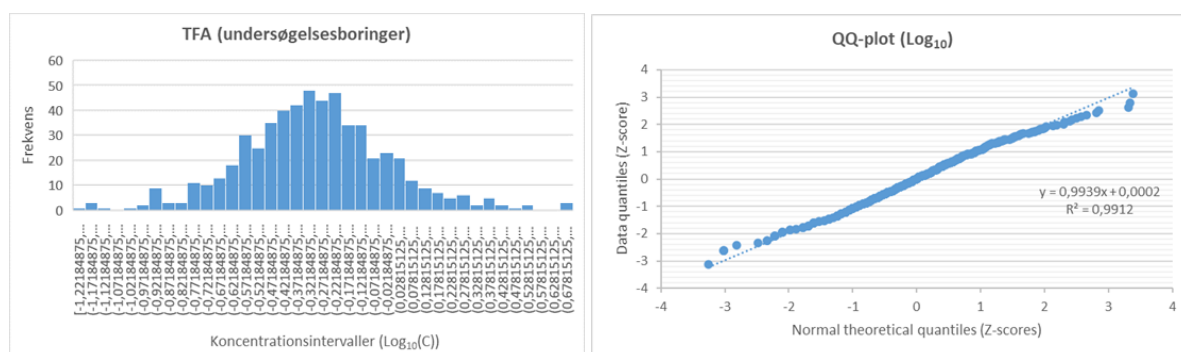
Nedenfor er data fra Region Syddanmarks GeoGIS database (overvejende forholdsvis terrænnære boringer, etableret ifm. forureningsundersøgelser af formodede pesticidpunktkilder) præsenteret i histogram, for at illustrere om data er normalfordelt. Ved normalfordeling vil data danne et klokkeformet histogram. Herudover er der foretaget QQ-plot, for at kvantificere en eventuel sammenhæng i data.

Nedenfor, i Figur 4.1, ses histogram og test for normalfordeling ved QQ-plot for fund af TFA i vandprøver udtaget ifm. forureningsundersøgelser i Region Syddanmark.

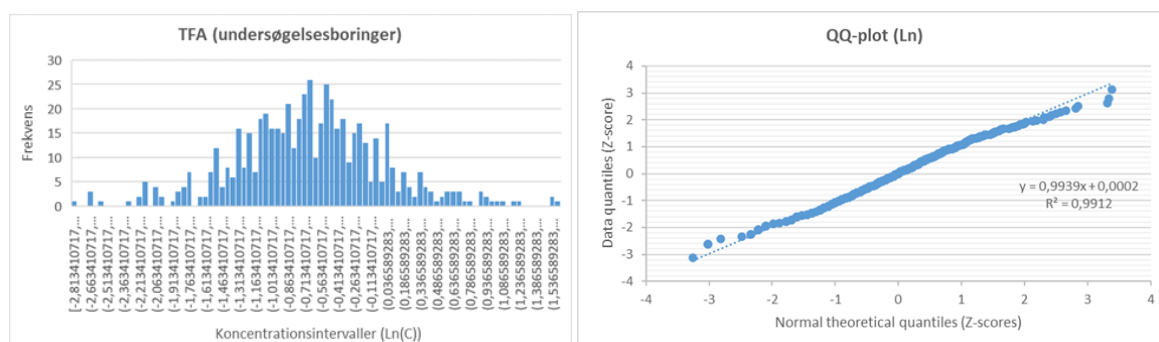


Figur 4.1: Histogram tv. og QQ-plot th. for fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).

Ud fra formen på histogrammet, vurderes fund af TFA ikke at være normalfordelt, idet der ikke fremkommer et klokkeformet histogram. QQ-plottet viser ikke lighed med normalfordeling ($R^2 = 0,6813$). Derimod ses der klokkeformede histogrammer for både $\log(C)$ og $\ln(C)$, Figur 4.2 og Figur 4.3, begge med QQ-plot med en R^2 -værdi på $R^2=0,9912$.



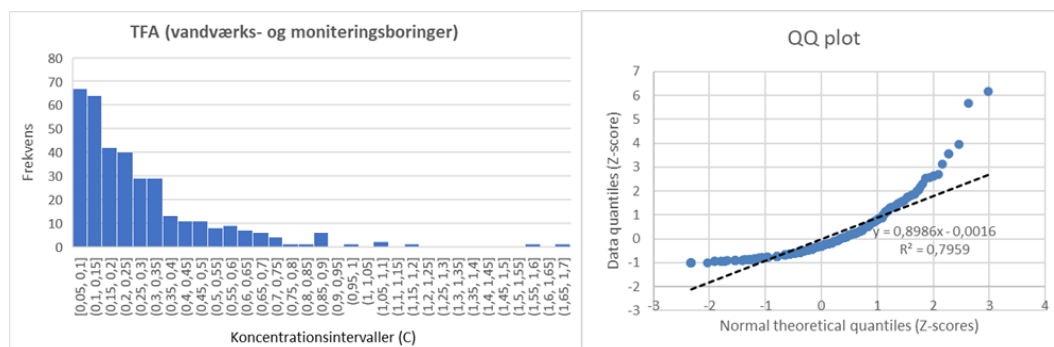
Figur 4.2: Histogram tv. og QQ-plot th. for 10-talslogaritme (Log) til fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).



Figur 4.3: Histogram tv og QQ-plot th. for naturlige logaritme (Ln) til fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).

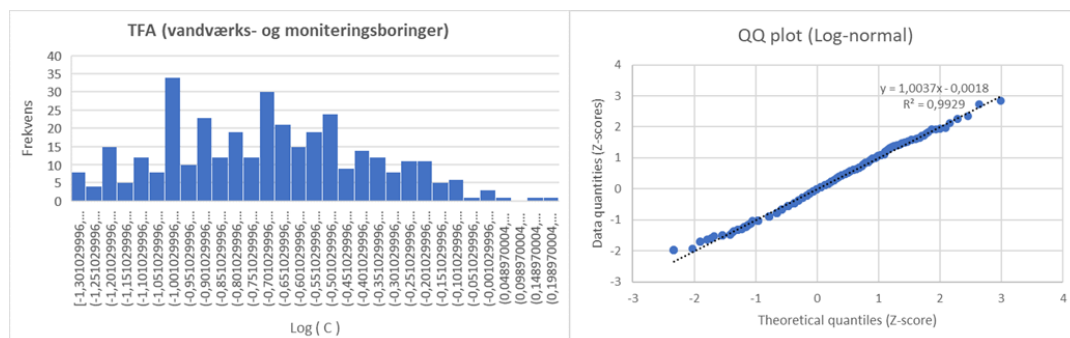
4.4. Test for normalfordeling for TFA i vandværks- og monteringsboringer i Region Syddanmark

Nedenfor er i data, hentet i Jupiter (overvejende dybe boringer, idet det primært drejer sig om vandværks- og monteringsboringer), præsenteret i histogram, for at illustrere om data er normalfordelt. Ved normalfordeling vil data, som tidl. beskrevet, danne et klokkeformet histogram. Herudover er der foretaget QQ-plot, for at kvantificere en eventuel sammenhæng i data. I Figur 4.4 ses histogram og test for normalfordeling ved QQ-plot for fund af TFA i vandværks- og monteringsboringer.

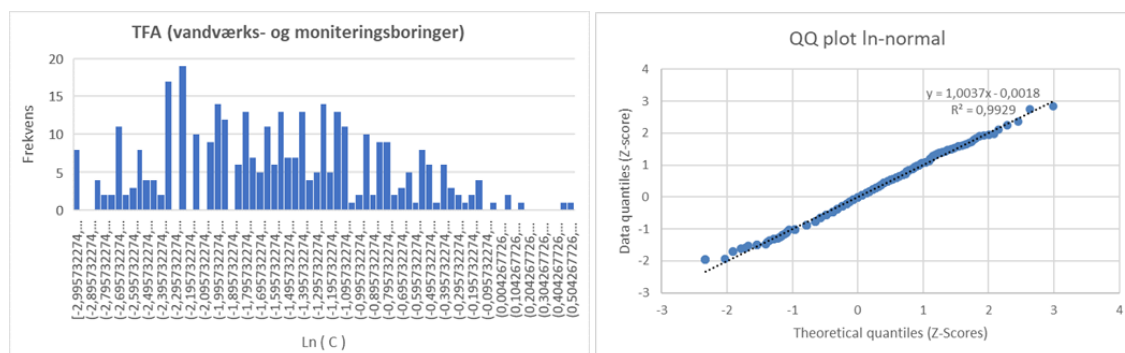


Figur 4.4: Histogram tv. og QQ-plot th. for fund af TFA i vandværks- og monteringsboringer

Ud fra formen på histogrammet, vurderes fund af TFA ikke at være normalfordelt, idet der ikke fremkommer et klokkeformet histogram. QQ-plottet viser ligeledes ikke indikation af normalfordeling ($R^2 = 0,7959$). Derimod ses der klokkeformede histogrammer for både $\log(C)$ og $\ln(C)$, Figur 4.5 og Figur 4.6, begge med QQ-plot med $R^2=0,9929$.



Figur 4.5: Histogram tv. og QQ-plot th. for 10-tals logaritmen til fund af TFA i vandværks- og monteringsboringer (fremgår også af bilag 1).



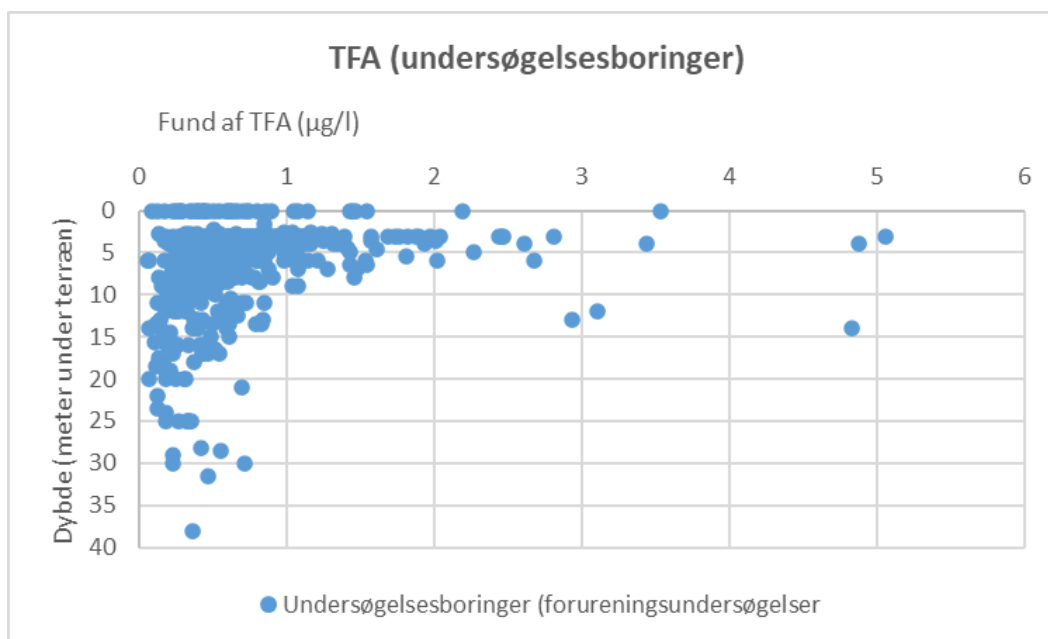
Figur 4.6: Histogram tv. og QQ-plot th. for den naturlige logaritme til fund af TFA i vandværks- og monitoringsboringer (fremgår også af bilag 1).

4.5. Fund af TFA ift. boringsdybde i vandværks-, monitorings- og undersøgesboringer

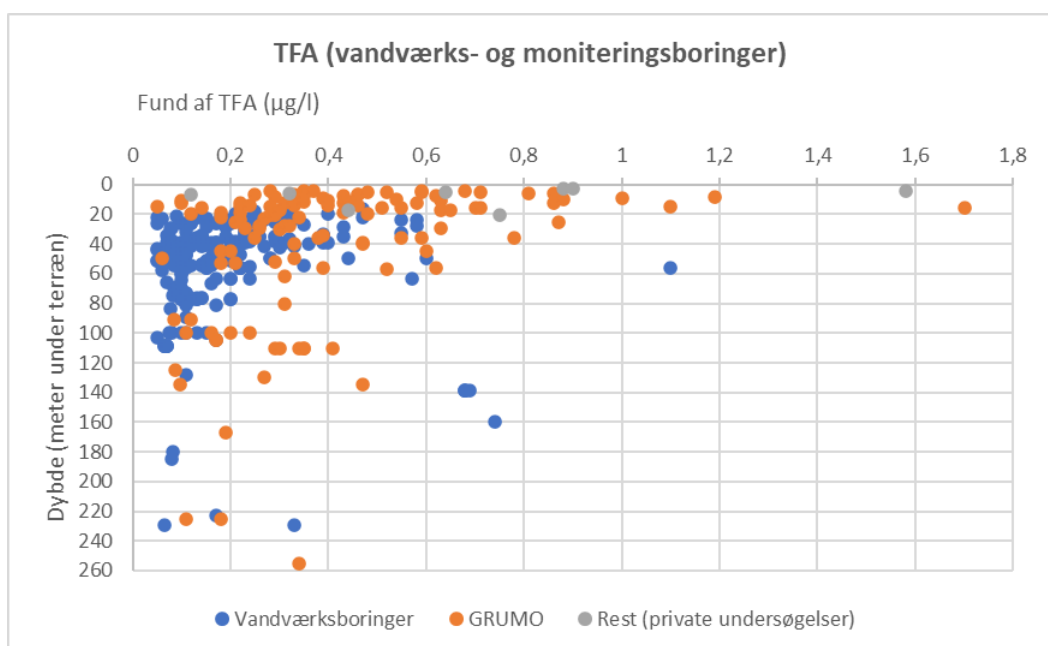
Nedenfor, i Figur 4.7 og Figur 4.8, er dybden for fund af TFA vist for hhv. undersøgesboringer samt for vandværks- og monitoringsboringer. Data kan ikke umiddelbart sammenholdes, da undersøgesboringer generelt udføres terrænnært, sammenholdt med særligt vandværksboringer.

Højeste fund af TFA ses i undersøgesboringer (Figur 4.7), hvilket stemmer overens med teorien om, at TFA primært er en fladekilde, som tilføres via deposition. Høje fund af TFA, defineres her som fund $> 1 \mu\text{g/l}$ og kan være udtryk for en punktkilde. Fund af TFA i dybe boringer, her defineret som dybde $> 20 \text{ m}$ u.t., ses primært i vandværks- og monitoringsboringer.

Fund af TFA i større dybde (primært $> 20 \text{ m}$) i forbindelse med indvindingsboringer (Jupiter) vurderes at kunne skyldes vandindvinding (oppumpning), hvorved der skabes en nedadrettet gradient (sænkningstragt) i området ved indvindingsboringen som, afhængig af lokal geologi herunder forekomst af lerlag over magasinet, kan medføre nedadrettet strømning og forureningsspredning, hvor terrænnært vand med TFA trækkes ned til filteret. Desuden kan fund af TFA i dybere boringer være forårsaget af ”boringsbetinget forurening”, hvor terrænnært vand med TFA trænger ind i boringskonstruktionen via utætte samlinger, manglende afpropning mv. og er således ikke udtryk for fund af TFA i grundvandsmagasinet. Evt. forekomst af boringsbetinget forurening er ikke vurderet.



Figur 4.7: Fund af TFA sammenholdt med bund af filter (meter under terræn) i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).

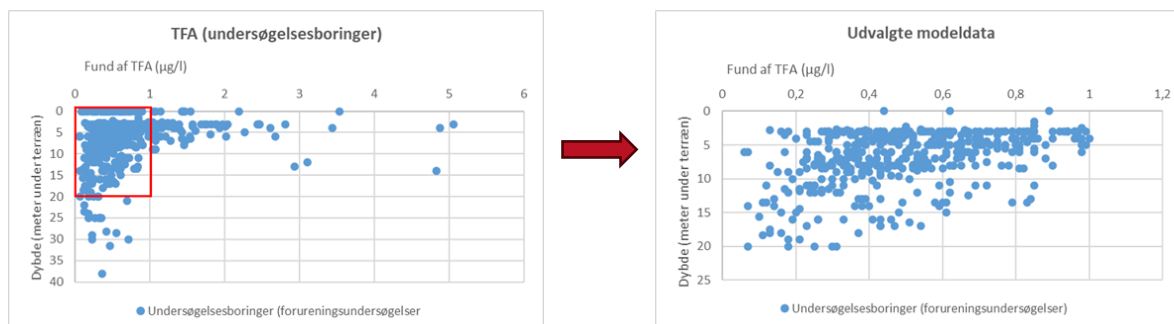


Figur 4.8: Fund af TFA sammenholdt med boreddybde (meter under terræn) i vandværks- og GRUMO-monitoringsboringer samt i et lille (ubetydeligt) antal af privat udførte undersøgelser af varierede art ("rest") (fremgår også af bilag 1).

Generel viser fordeling af TFA over dybden, samme fordeling som beskrevet i (Albers, 2024a). For undersøgelsesboringer ses dog en del påviste indhold af TFA mellem 0-1 µg/l i det helt terrænnære grundvand. Det vides ikke, om der forekommer vertikal aftagende gradienter i det terrænnære grundvand på lokalitetsniveau. Såfremt dette er tilfældet, kan det være en begrænsende faktor for metodens anvendelse til at skelne mellem flade- og punktkilder.

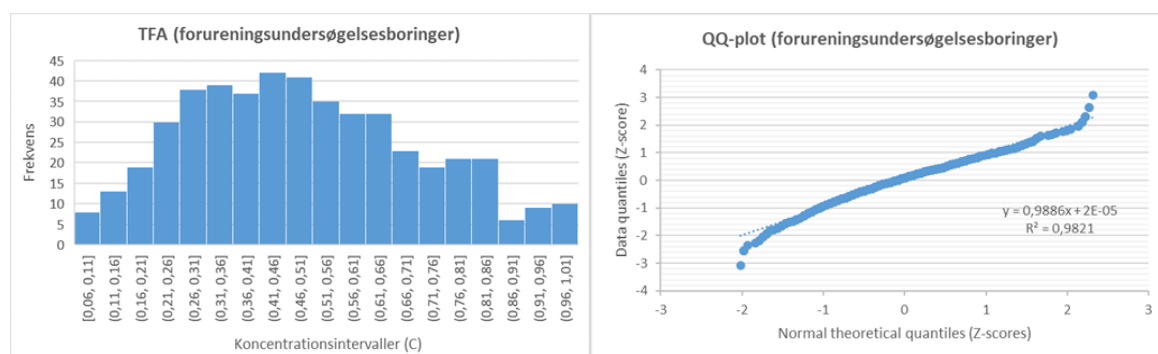
4.6. Præsentation af udvalgt data

Det vurderes, at forekomst af TFA primært er forekommende 0-20 m u.t. På denne baggrund er der kigget yderligere på data fra regionens undersøgelser for boringer med filtersætning 0-20 m u.t. med indhold af TFA fra 0,1 til 1,0 µg/l. Det antages, at indhold af TFA på mindre end 1 µg/l har ophav i diffus forurening via nedbør (nedbrydning fra fluorerede kølemedier). Illustration af udvælgelse af data fremgår af Figur 4.9.



Figur 4.9: Udvælgelse af data med fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).

For de udvalgte data er der lavet test for normalfordeling fremstillet i Figur 4.10.



Figur 4.10: Histogram tv. og QQ-plot th. for udvalgte fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser (fremgår også af bilag 1).

Indhold af TFA på 0,1-1,0 µg/l for undersøgelsesboringer med filtersætning 0-20 m u.t. viser, at data er normalfordelte. QQ-plot viser dog en afvigelse på den højre hale som repræsenterer den højeste målte indhold i datasættet. Forøget hyppighed af de højeste indhold ses også yderst til højre i histogram for datasættes. Dette indikerer, at indhold tæt på 1 µg/l trækker fordelingen mod log-normalfordeling.

4.7. Sammenhæng mellem fund af TFA og specifikke pesticider

På baggrund af analyser fra undersøgelser udført af Region Syddanmark (GeoGIS), er der udført en sammenstilling af data for sammenhængende fund af TFA og en række udvalgte pesticider. Stofferne er udvalgt på baggrund af de mest hyppigt fundne pesticider i grundvand, drikkevand og i forbindelse med analyser af grundvand ved regionernes undersøgelse af punktkilder samt ved grundvandsovervågning og vandanalyser af almene vandindvindingsboringer. Gennemgangen omfatter følgende udvalgte stoffer:

- Desphenyl-chloridazon (DPC)
- Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)
- N,N-dimethylsulfamid (DMS)
- 2,6-dichlorbenzamid (BAM)
- 1,2,4-triazol
- Bentazon
- Metribuzin-desamino-diketo (MDD)
- Mechlorprop (MCP)
- 4-CP
- Atrazin
- Desethyl-atrazin
- DEIA
- CGA62826
- CGA108906

Ved vurdering af datasæt fra GeoGIS er datasæt med værdi "NULL" fjernet, da det er usikkert, om dette betyder "ikke påvist", eller der ikke er udført analyse for det pågældende stof. Værdier "< detektionsgrænse" er sat til 0,01 µg/l svarende til detektionsgrænsen.

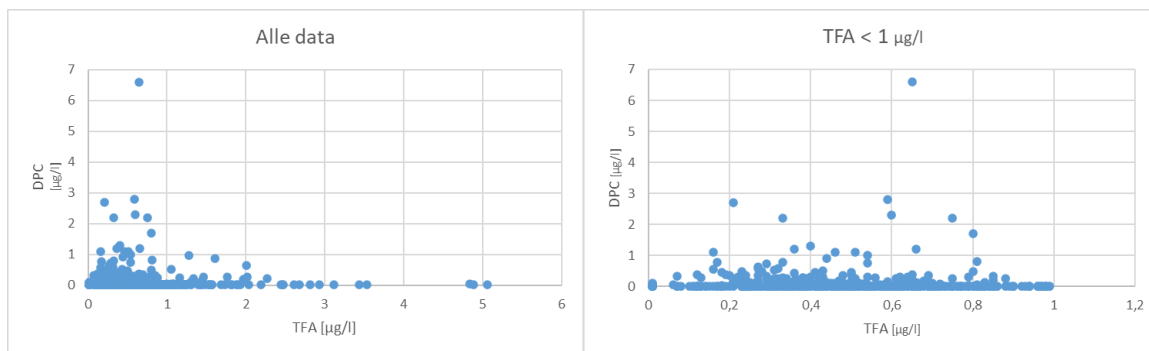
I de følgende afsnit 4.7.1-4.7.10 vil de påviste indhold af de enkelte pesticider blive gennemgået og sammenholdt med samhørende påviste indhold af TFA.

4.7.1. Desphenyl-chloridazon (DPC)

Desphenyl-chloridazon (DPC) er et nedbrydningsprodukt af chloridazon, som er et herbicid anvendt i perioden 1964-1996 (besiddelsesforbud 2012). Chloridazon er anvendt til dyrkning primært af roer og i mindre omfang rødbeder og løg/blomsterløg (Miljøstyrelsen, 2021b). DPC er et af de mest hyppige nedbrydningsprodukter påvist i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder samt blandt de hyppigst forekommende nedbrydningsprodukter i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både DPC og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af DPC fra under detektionsgrænsen op til 6,6 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 3 µg/l. En analyse viste et indhold af DPC på 230 µg/l, hvilket vurderes at være ukarakteristisk højt, og dermed sandsynligvis en fejl. Det er derfor valgt at sortere denne værdi fra. Det gennemsnitlige indhold af DPC i datasættet er 0,12 µg/l (efter at værdien på 230 µg/l er sorteret fra). Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,65 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og DPC fremgår af Figur 4.11 herunder. Figuren til venstre viser alle fund (ekskl. fund af DPC på 230 µg/l), mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.11: Sammenhæng mellem indhold af TFA og DPC (fremgår også af bilag 1). [Text]

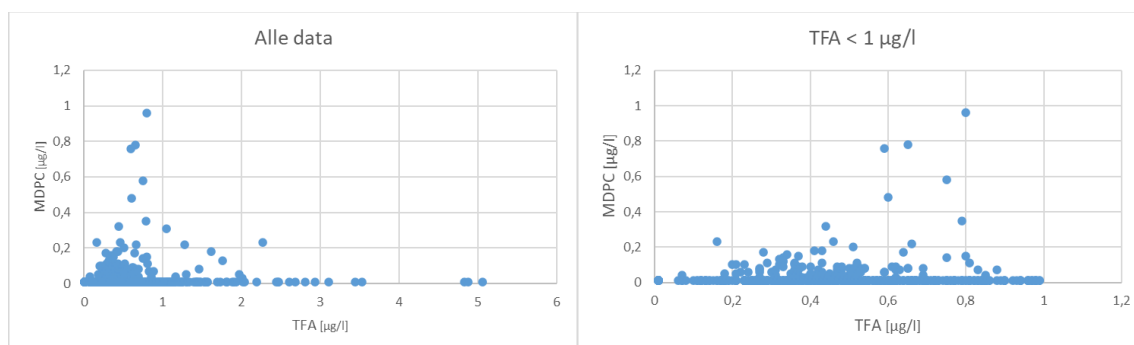
Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA-indhold op til 1 µg/l. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og DPC.

4.7.2. Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)

Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC) er nedbrydningsprodukt af chloridazon, som er et herbicid anvendt i perioden 1964-1996 (besiddelsesforbud 2012). Chloridazon er anvendt til dyrkning af primært l roer og i mindre omfang rødbeder og løg/blomsterløg (Miljøstyrelsen, 2021b). MDPC er et nedbrydningsprodukt, som ofte påvises i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder og er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021). Det er NIRAS' erfaring, at der ved fund af MDPC oftest påvises DPC, som generelt forekommer i højere koncentrationer end MDPC.

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både MDPC og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af MDPC fra under detektionsgrænsen op til 0,96 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 0,4 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af MDPC i datasætten er 0,03 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,65 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og MDPC fremgår af Figur 4.12 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.12: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MDPC (fremgår også af bilag 1).

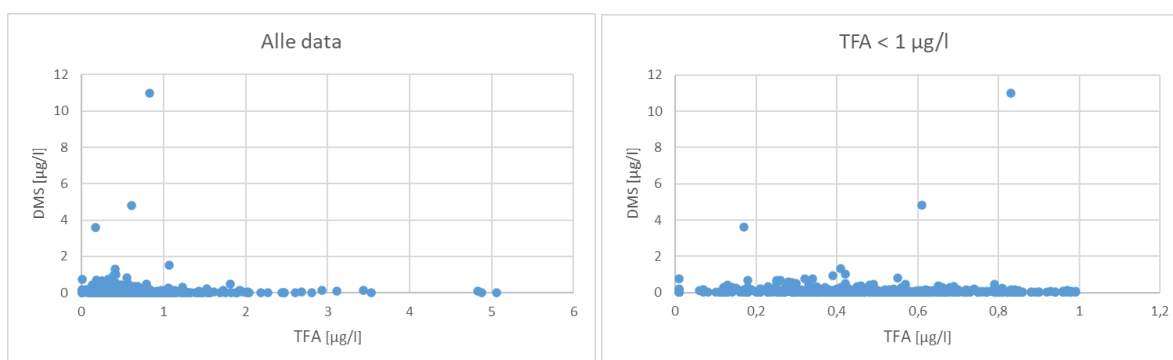
Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til 1 µg/l. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og MDPC.

4.7.3. N,N-dimethylsulfamid (DMS)

N,N-dimethylsulfamid (DMS) er nedbrydningsprodukt af flere pesticider, herunder tolylfluanid og dichlofluanid, som har været anvendt som fungicider i forbindelse planteskoler og gartnerier, herunder friland (bl.a. jordbærmarker). Stofferne blev anvendt som pesticider i perioden 1966-2007. Endvidere viser nye undersøgelser, at DMS også kan stamme fra nedbrydning af cyazofamid, som indtil 2023 har været anvendt som fungicid i landbrug til dyrkning af kartofler (Baldawi et al. 2023). Endvidere kan DMS stamme fra biocider, som er tilsat maling (træbeskyttelse) påført træværk, som efterfølgende udvaskes med nedbør, således at der kan forekomme betydelige indhold af DMS i grundvand i områder med betydelig bebyggelsesgrad (Miljøstyrelsen, 2023b). DMS er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet fra Region Syddanmark omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for DMS og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af DMS fra under detektionsgrænsen og op til 11 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af DMS i datasætter er 0,11 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og DMS fremgår af Figur 4.13 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.13: Sammenhæng mellem indhold af TFA og DMS (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med indhold af TFA op til 1 µg/l. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og DMS.

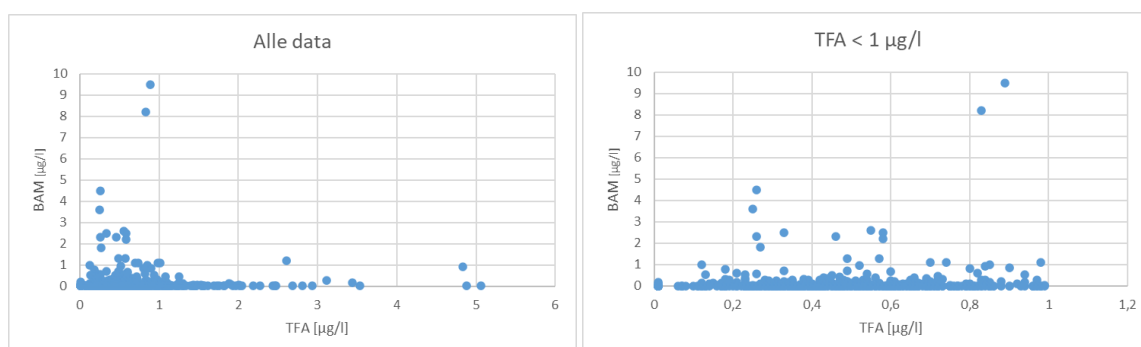
4.7.4. 2,6-dichlorbenzamid (BAM)

2,6-dichlorbenzamid (BAM) er et nedbrydningsprodukt af pesticiderne dichlobenil og chlorthiamid, der blev brugt i perioden fra 1965 til 1997. Dichlobenil og chlorthiamid er blevet anvendt til ukrudtsbekæmpelse på gårdspladser, ved hus og have, stier, offentlige arealer mv. samt ved dyrkning af juletræer. Håndteringen har været udstrøning af granulat, og det har generelt ikke været opblandet i vand og udsprøjtet med sprøjte. Midlerne har generelt ikke været anvendt på fladekilder i forbindelse med dyrkning af afgrøder (juletræer undtaget).

BAM er et nedbrydningsprodukt, som ofte påvises i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder og er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både BAM og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af BAM fra under detektionsgrænsen og op til 9,5 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af BAM i datasættet er 0,15 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og BAM fremgår af Figur 4.14 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.14: Sammenhæng mellem indhold af TFA og BAM (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til 1 µg/l inkl. de højeste BAM-værdier. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og BAM.

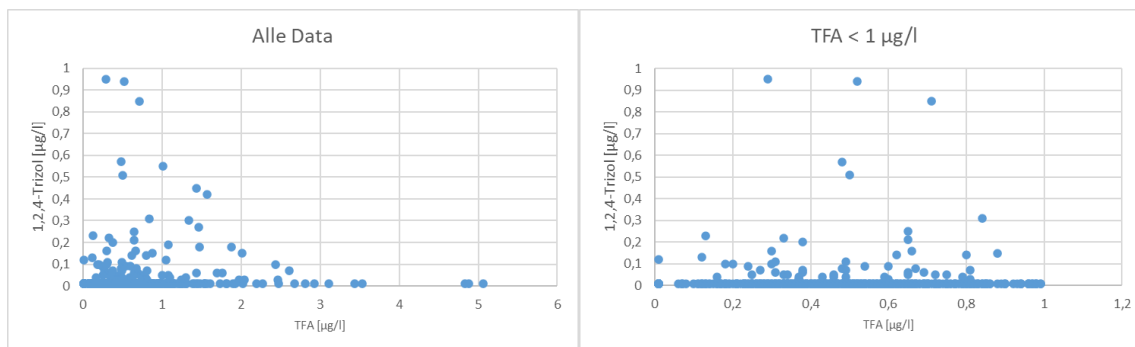
4.7.5. 1,2,4-triazol

1,2,4-triazol er et nedbrydningsprodukt fra en række pesticider bl.a. epoxiconazol, propiconazol og tebuconazol, som primært er anvendt som fungicider i landbrugsafgrøder (korn) og på gartnerier. Midler med moderstoffer til 1,2,4-triazol har været anvendt fra 1958 og frem til i dag. 1,2,4-triazol kan også stamme fra medicinalstoffer samt fra nitrifikationshæmmere anvendt i landbrug.

1,2,4-triazol er et nedbrydningsprodukt, som ofte påvises i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder og er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både 1,2,4-triazol og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af 1,2,4-triazol fra under detektionsgrænsen og op til 0,95 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 0,1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af 1,2,4-triazol i datasættet er 0,03 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og 1,2,4-triazol fremgår af Figur 4.15 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.15: Sammenhæng mellem indhold af TFA og 1,2,4-triazol (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til 1 µg/l inkl. de højeste 1,2,4-triazol værdier. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og 1,2,4-triazol.

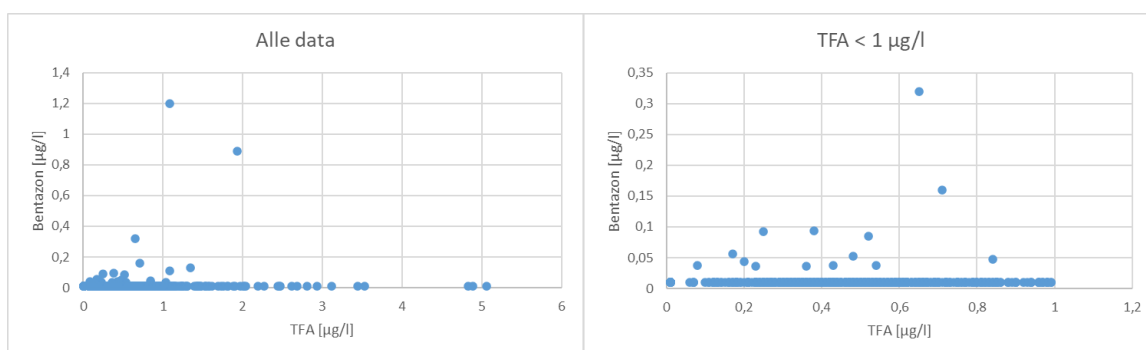
4.7.6. Bentazon

Bentazon er et herbicid, som har været anvendt siden 1974 og frem til i dag (brugen er kraftig reduceret fra 2010) ifm. landbrugsafgrøder som ærter, kløver og kløvergræs, majs m.fl.

Bentazon er et pesticid, som ofte påvises i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder og er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både bentazon og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af bentazon fra under detektionsgrænsen og op til 1,2 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 0,5 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af bentazon i datasættet er 0,015 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og bentazon fremgår af Figur 4.16 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.16: Sammenhæng mellem indhold af TFA og Bentazon (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til 1 µg/l inkl. de højeste fund af bentazon. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og bentazon.

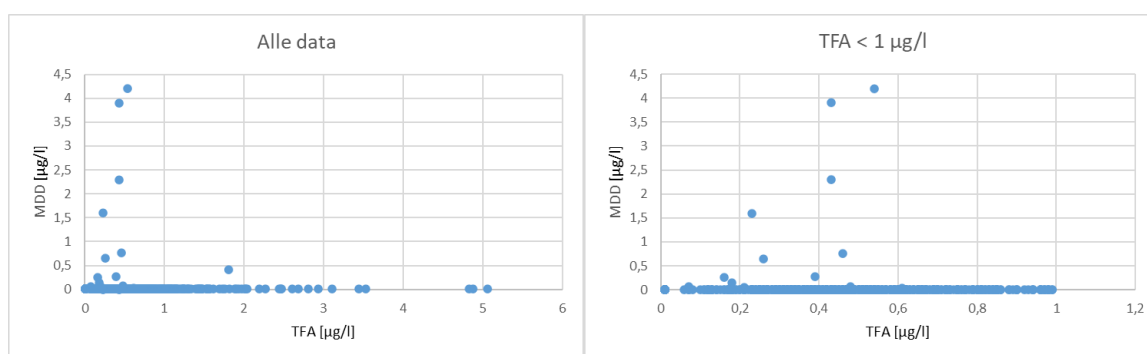
4.7.7. Metribuzin-desamino-diketo (MDD)

Metribuzin-desamino-diketo (MDD) er et nedbrydningsprodukt af metribuzin. Metribuzin er et herbicid anvendt i perioden 1973-2003 primært til dyrkning af kartofler.

MDD er et nedbrydningsprodukt, som regelmæssigt påvises i forbindelse med regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder og er hyppigt forekommende i statens overvågning af grundvand (GRUMO) og ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser hvor der er udført analyse for både MDD og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af MDD fra under detektionsgrænsen og op til 4,2 µg/l, hvor mange data er under detektionsgrænsen. Det gennemsnitlige indhold af MDD i datasættet er 0,03 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og MDD fremgår af Figur 4.17 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.17: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MDD (fremgår også af bilag 1).

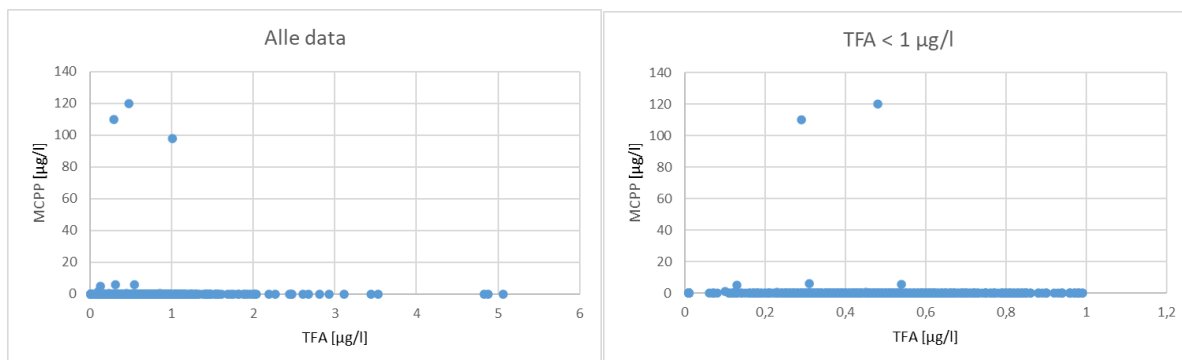
Datasættet viser, at størstedelen analyser med indhold af MDD er beliggende i området med TFA op til 1 µg/l inkl. de højeste MDD-koncentrationer. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og MDD.

4.7.8. Mechlorprop (MCP)

Mechlorprop (MCP) er et herbicid (phenoxysyre) anvendt i perioden 1959-2016 primært til landbrugsafgrøder (korn mv.), på gartnerier og til generel ukrudtsbekæmpelse. MCP er et pesticid, som påvises i forbindelse med nogle af regionernes undersøgelser af pesticid-punktkilder og er forekommende ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for MCP og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af MCP fra under detektionsgrænsen og op til 120 µg/l, hvor hovedparten af datasættet for vandprøverne viser "ikke påvist". Det gennemsnitlige indhold af MCP i datasættet er 0,59 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og MCP fremgår af Figur 4.18 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.18: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MCPP (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til ca. 1 µg/l inkl. de højeste fund af MCPP (98-120 µg/l). Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og MCPP.

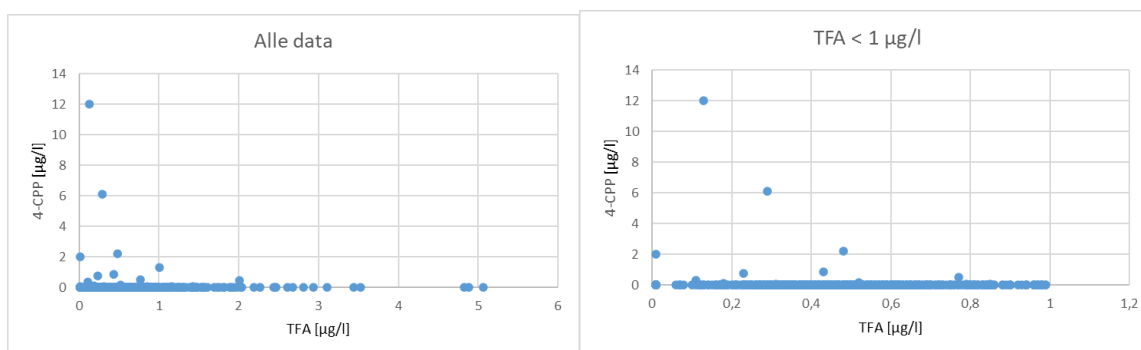
4.7.9. 4-CPP

4-CPP er et nedbrydningsprodukt af dichlorprop (phenoxyse), men kan også være en urenhed i forskellige sprøjtemidler (phenoxyse). Dichlorprop er et herbicid anvendt 1963-2000 primært til traditionelle landbrugsafgrøder (korn og majs) og til generel ukrudtsbekæmpelse.

4-CPP er et pesticid, som påvises af og til i forbindelse med nogen af regionernes undersøgelser af pesticid-punktkilder og er forekommende ved fund i almene drikkevandsboringer (GEUS, 2021).

Datasættet omfatter 604 analyser, hvor der er udført analyse for både 4-CPP og TFA. Datasættet indeholder koncentrationer af 4-CPP fra under detektionsgrænsen og op til 12 µg/l, hvor hovedparten af analyserne viser "ikke påvist". Det gennemsnitlige indhold af 4-CPP i datasættet er 0,05 µg/l. Datasættet viser indhold af TFA på op til 5,06 µg/l, hvor hovedparten er mindre end 1 µg/l. Det gennemsnitlige indhold af TFA er 0,63 µg/l.

Data for sammenhæng mellem TFA og 4-CPP fremgår af Figur 4.19 herunder. Figuren til venstre viser alle fund, mens figuren til højre viser data for alle fund med TFA < 1 µg/l.



Figur 4.19: Sammenhæng mellem indhold af TFA og 4-CPP (fremgår også af bilag 1).

Datasættet viser, at størstedelen af data er beliggende i området med TFA op til ca. 1 µg/l, inkl. de højeste fund af 4-CPP. Datasættet viser, at der ikke er en sammenhæng mellem indhold af TFA og 4-CPP.

4.7.10. Øvrige stoffer

Analysen er udført for yderligere 5 stoffer, hvor datasættet viste meget få fund og/eller meget lave koncentrationer med indhold under eller på niveau med grundvandskvalitetskriteriet:

Atrazin (aktivstof, herbicid): Få fund over detektionsgrænsen, heraf to fund over kriteriet og på maks. 0,14 µg/l. Gennemsnit på 0,01 µg/l. Alle fund ligger inden for TFA-indhold på 0,01 - 1 µg/l.

Desethyl-atrazin (moderstof atrazin): Få fund over detektionsgrænsen, heraf to fund over kriteriet og på maks. 0,12 µg/l. Gennemsnit på 0,01 µg/l. Alle fund ligger inden for TFA-indhold på 0,01 - 1 µg/l.

DEIA (moderstof atrazin): Få fund over kriteriet og på maks. 0,42 µg/l. Gennemsnit på 0,01 µg/l. Alle fund ligger inden for TFA-indhold på 0,01 - 1 µg/l.

CGA108906 (moderstof metalaxyl): Få fund over detektionsgrænsen og ingen fund over kriteriet. Maks indhold på 0,07 µg/l. Gennemsnit på 0,01 µg/l. Fund ligger primært inden for TFA-indhold på 0,01 - 1 µg/l.

CGA62826 (moderstof metalaxyl): Ingen data/fund for fund af CGA62826.

4.7.11. Samlet vurdering (TFA vs. enkeltstoffer)

For stofferne atrazin, desethyl-atrazin, DEIA, CGA62826 og CGA108906 er der relativt få fund over detektionsgrænsen hhv. grundvandskvalitetskriteriet, hvorfor det ikke er muligt at vurdere sammenhæng med TFA.

For de øvrige analyseparametre viser data, at der generelt ikke er en sammenhæng mellem de påviste pesticider og indholdet af TFA. Alle data i analysen stammer fra regionens undersøgelser af pesticidpunktkilder. Fund af de disse pesticider kan have ophav i både punktkilder og fladekilder eller en kombination heraf. Det må dog antages, at fundene overvejende stammer fra punktkilder, da det er hovedformålet med de udførte undersøgelser. Med antagelsen om, at fund af andre pesticider (end TFA) overvejende er fra punktkilder, samt at der ikke er en sammenhæng mellem disse stoffer og indholdet af TFA, vurderes det, at fund af TFA ikke har ophav i punktkilder, og at påviste indhold af TFA derfor er diffus forurening. Dette indikerer, at TFA overordnet kan bruges til at vurdere, om fund af andre pesticider end TFA kan stamme fra en punkt- eller fladekilde, når der kigges på data fra en enkelt lokalitet. I teorien vil forureningsudbredelse fra en punktkilde give et markant anderledes billede af forureningsudbredelse med en fane med horisontale og vertikale koncentrationsgradienter, hvor der ikke er sammenhæng indhold af pesticider fra punktkilde ift. indhold af TFA i grundvandet. Modsat vil forurening fra en fladekilde i teorien give et billede af foreningsudbredelse, som svarer til udbredelse af TFA, hvor der ikke ses horisontale koncentrationsgradienter. Metoden testes i fase 2 (kap 5) på datasæt fra to lokaliteter.

4.8. Samlet vurdering af fase 1

Der forekommer mange fund af TFA i grundvandsprøver fra perioden 2021-2022 fra undersøgelser af punktkilder, hvor der er påvist TFA i 95 % af 604 analyserede vandprøver. Indholdet varierer på mellem 0,06 µg/l til 5,06 µg/l med et gennemsnit på 0,66 µg/l. Der er således evidens for, at TFA generelt påvises i grundvandet ifm. undersøgelser af punktkilder, hvilket giver potentiale for at anvende metoden.

Datasæt for TFA fra punktkildeundersøgelser viser log-normalfordeling. Ses der isoleret på data fra 0-20 m u.t. og med indhold på mellem 0,1-1 µg/l, er det reducerede datasæt normalfordelt, hvilket kan bruges, hvis det forudsættes, at TFA påvist ved grundvandsundersøgelser generelt ligger i koncentrationsintervallet 0,1 – 1,0 µg/l, og at udbredelsen ikke har en betydelig sammenhæng med forekomsten af pesticider fra punktkilder. Datasættet for 0,1-1,0 µg/l indikerer, at indhold tæt på 1 µg/l trækker fordelingen mod log-normalfordeling. Som beskrevet i kapitel 3 viser nye undersøgelser, at TFA kan forekomme i nedbør og terrænnært grundvand i indhold på over 1,0 µg/l, og at denne diffuse forurening kan have ophav i både kølemidler som spredes via nedbør og fra C-CF₃-pesticider udbragt på fladekilder. Datasættet på 604 analyserede vandprøver viser, at 14 % har indhold af TFA over 1,0 µg/l. Højere og stigende indhold af TFA i det terrænnære grundvand, kan være begrænsende for at anvende TFA til at skelne mellem flade- og punktkilder.

Generel viser vertikal fordeling af TFA faldende koncentrationer med dybden, hvilket stemmer med andre nyere undersøgelser. Der er i forbindelse med punktkildeundersøgelser dog en del påviste indhold af TFA mellem 0-1 µg/l i det helt terrænnære grundvand. Forekommer der vertikal aftagende gradienter i det terrænnære grundvand på lokalitetsniveau, kan dette være en begrænsende faktor for metodens anvendelse til at skelne mellem flade- og punktkilder.

Påviste indhold af TFA i forbindelse med punktkildeundersøgelser viser ingen korrelation til en række pesticider påvist ifm. punktkildeundersøgelser. Dette indikerer, at TFA generelt ikke forekommer/påvises som en kilde fra punktkilder, og med antagelsen om, at fund af pesticider overvejende er fra punktkilder, kan TFA overordnet bruges til at vurdere, om fund af andre pesticider kan stamme fra en flade- eller punktkilde.

På denne baggrund kigges der i det efterfølgende fase 2 på specifikke lokaliteter (cases).

5. Fase 2 -gennemgang af cases

Efter den indledende datavurdering er der udvalgt 2 lokaliteter, som vurderes at være relevante i forhold at vurdere, om TFA kan bruges som tracer til vurdering af, om fund af pesticider stammer fra punkt eller fladekilder. Gennemgangen omfatter resume af undersøgelsesrapporter med inddragelse af lokal geologi, hydrogeologi mv., herunder om fund af TFA og specifikke pesticider påvises i forbindelse med undersøgelser af potentielle punktkilder. Gennemgangen omfatter følgende lokaliteter.

- Lokalitet 1 – Vurdering om forurening fra fladekilde
- Lokalitet 2 - Forurening påvist ved punktkilde, men der forekommer også pesticider med ophav i fladekilder.

5.1. Lokalitet 1

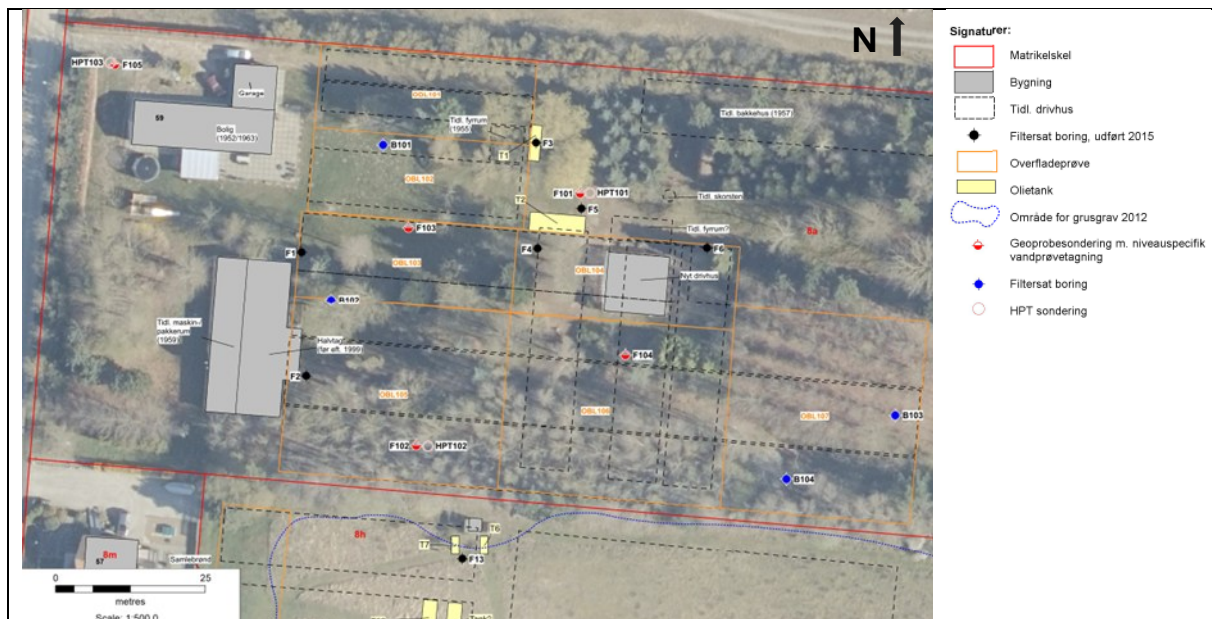
Lokaliteten er beliggende syd for Odense, hvor der tidligere intensivt blev dyrket sukkerroer, og der er påvist forurening med DPC i grundvand inkl. indvindingsboringer til vandværker. Det vurderes, at DPC stammer fra anvendelse af midler med chloridazon ved dyrkning af sukkerroer.

5.1.1. Baggrund

På lokalitet 1 har der været gartneri med væksthuse herunder oplag og håndtering af pesticider i perioden 1952-2002. Gartneriet var et af flere beliggende i en "klynge" af gartnerier. I 2023 var der bolig med have på ejendommen. Ved indledende undersøgelse udført i 2016, blev der påvist forurening med BAM (0,18-3,4 µg/l), mens der på naboejendommen blev påvist indhold af DPC på 0,37-1,2 µg/l i det terrænnære grundvand. Den indledende undersøgelse omfattede ikke analyser for TFA (Region Syddanmark, 2023).

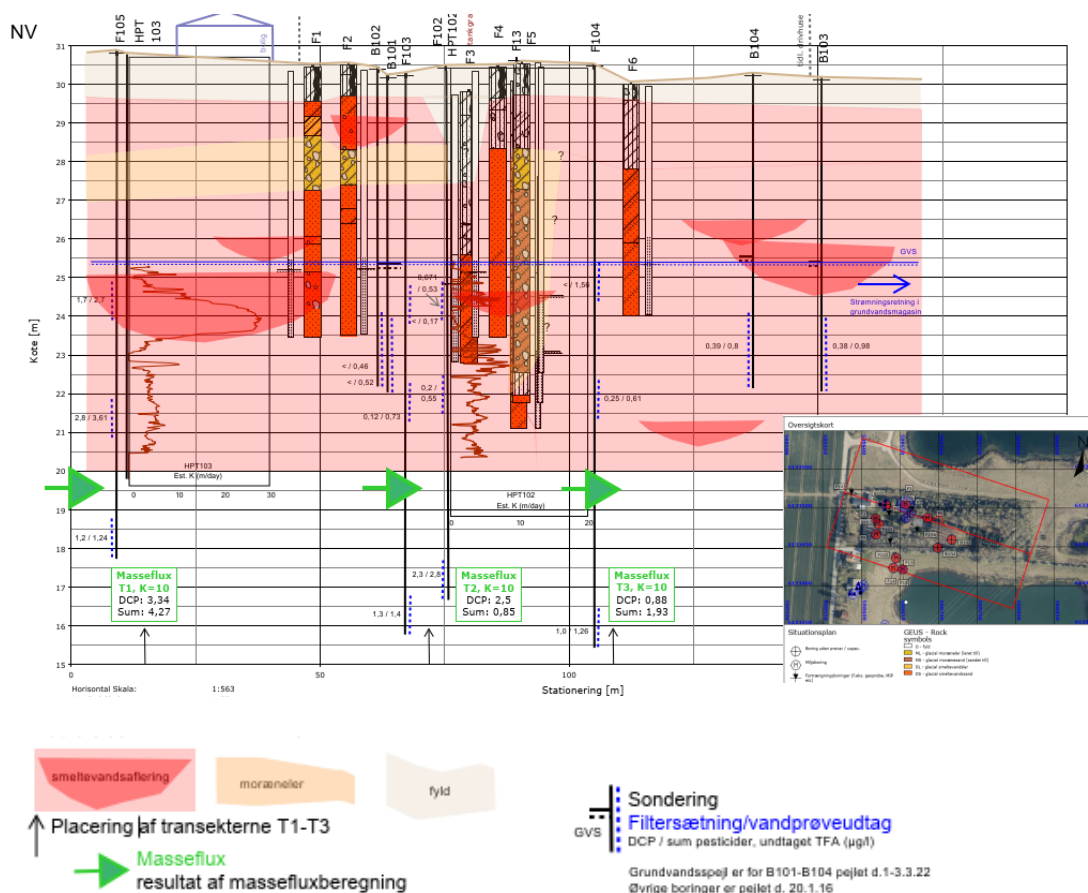
Gennemførelse af videregående undersøgelse i 2022-23 havde som formål at afdække forureningsforhold for pesticider i terrænnært grundvand såvel vertikalt som horisontal. Undersøgelsen omfattede udførelse af 5 stk. Geoprobe® sonderinger ved en kombination af HPT-profiler og niveauspecifikke vandprøver. Der blev desuden med Geoprobe® etableret 4 pejlerør med henblik på fastlæggelse potentialeforhold i det sekundære grundvandsmagasin ved lokaliteten. Vandprøver fra Geoprobe® sonderinger og pejlerør (i alt 19 stk.) blev analyseret for pesticider inkl. nedbrydningsprodukter (stor pakke med 271 stoffer inkl. TFA) (Region Syddanmark, 2023).

Placering af Geoprobe® sonderinger (F101-F105) og pejlerør (B101-B104) fremgår af situationsplan i Figur 5.1 herunder.



Figur 5.1: Situationsplan for lokalitet 1 med placering af prøvetagningspunkter (Region Syddanmark, 2024) (fremgår også af bilag 2).

Konceptuel model for lokaliteten er fremstillet i Figur 5.2. Den konceptuelle model viser er nord-vest-sydøst gående profil langs med strømningsretningen (vest mod øst) (Region Syddanmark, 2023).



Figur 5.2: Konceptuel model for lokalitet 1 (Region Syddanmark, 2023) (fremgår også af bilag 2).

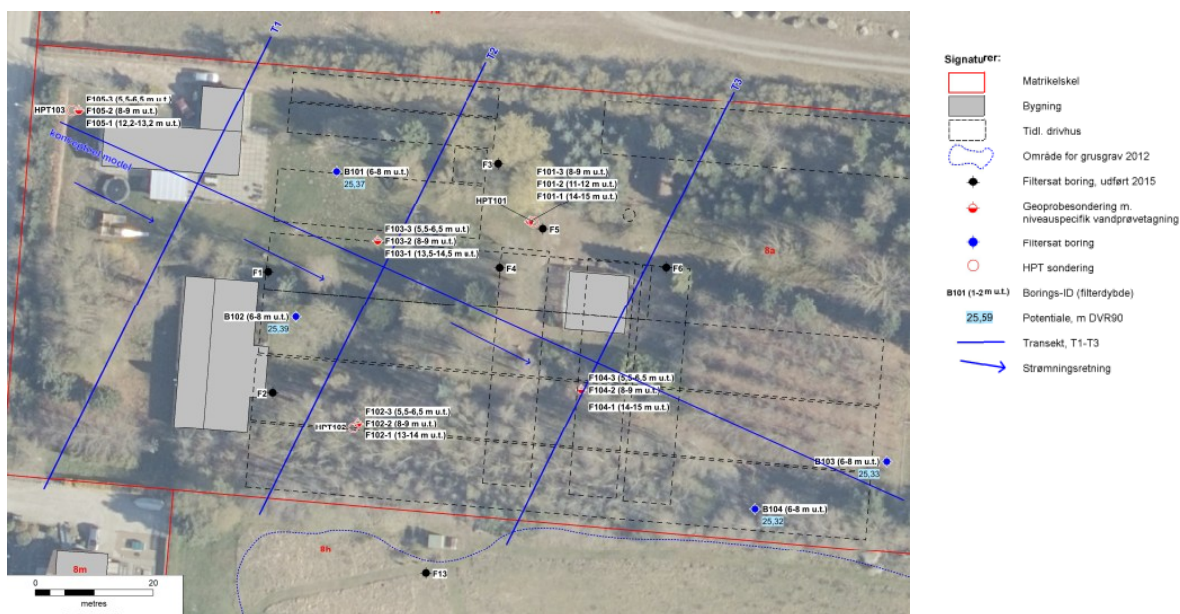
HPT-profiler og generel viden fra undersøgelser i området viser, at de øvre jordlag domineret af smeltevandsaflejringer, som lokalt er afbrudt af moræneler. Moræneler dækket er ikke gennemgående og er fraværende i flere borer. Smeltevandsaflejringerne er lagdelte og sorterede, med både horisontale og vertikale fluktuationer i kornstørrelse, hvilket bl.a. afspejles i en varierende estimeret hydraulisk ledningsevne for sonderingerne HPT101-HPT103. Smeltevandsaflejringerne i den konceptuelle model er derfor illustreret i røde trug, der reflekterer aflejring ved flettede floder, samt de lokale cm-m skala variationer i kornstørrelse indenfor samme aflejnings-miljø. Vandspejl er forekommende i 4,5-4,8 m u.t. (ca. kote 25,4 m DVR90). Det vurderes, at der er en strømning mod sydøst (Region Syddanmark, 2023).

Ved undersøgelsen i 2022-23 er der påvist en række pesticider herunder 2,6-Dichlorbenzamid (BAM), desisopropylatrazin, simazin, desphenyl-chloridazon (DPC), methyl-desphenyl-chloridazon (MDCP), DEIA, imidacloprid, N,N-Dimethylsulfamid (DMS), chlorthalonilamid-sulfonsyre, desamino-metamitron og dimethachlor metabolit. De primære forureningskomponenter er BAM, DPC og DMS. Ved undersøgelsen er der påvist indhold af BAM op til 1,1 µg/l og indhold af DPC op til 2,8 µg/l. DPC er generelt et forureningsproblem i området ved lokaliteten, hvor flere indvindingsboringer er forurenet med DPC (Region Syddanmark, 2023).

De højeste koncentrationer af BAM er påvist i F101-3 i niveauet 8-9 m u.t. og i F104-3 i niveauet 5,5-6,5 m u.t., med aftagende indhold i niveauerne herunder. I de dybeste vandprøver udtaget inden for intervallet 13,5-15 m u.t. er indholdene enten på niveau med eller under grundvandskvalitetskriteriet for enkeltstoffer. Hvor koncentrationen af BAM tilsyneladende aftager med dybden, forholder det sig omvendt for indholdet af DPC. Den primære forureningskomponent er DPC med højest indhold forekommende i de dybeste udtagne prøver. Dette indikerer, at DPC har ophav i opstrøms beliggende fladekilder. Sekundært er der påvist BAM, som forekommer i højeste koncentrationer i de øvre vandprøver, hvorfor det vurderes, at BAM har ophav i driften af gartneriet (Region Syddanmark, 2023).

Trifluoreddikesyre (TFA) er påvist i alle analyserede vandprøver (19 stk.) med indhold på 0,12 - 1,43 µg/l (Region Syddanmark, 2023).

De udførte undersøgelser er udført med henblik på, at prøvetagningspunkter repræsenterer 3 transekter (T1-T3), hvor T1 er placeret opstrøms potentielle punktkilder på lokaliteten, mens T2 og T3 er placeret ved/nedstrøms potentielle punktkilder inkl. tidligere væksthuse. På grund af indhold af pesticider i vandprøver fra F101-F105, samt på baggrund af data fra HPT-sonderingerne (hydraulisk ledningsevne) og målt gradient, er der udført beregning for masseflux for DPC og for sum af pesticider (ekskl. TFA). Da der er stor variation for den hydrauliske ledningsevne (K) er beregninger udført for K-værdier mellem 5 og 10 m/dag. Situationsplan med placering af transekter samt resultater af massefluxberegning er fremstillet i Figur 5.3. De beregnede massefluxe ved K = 10 m/dag er desuden påført den konceptuelle model Figur 5.2.



Masseflux beregning (ved varierende hydraulisk ledningsevne, K):

DPC	J, K = 10	J, K = 7,5	J, K = 5	SUM	J, K = 10	J, K = 7,5	J, K = 5
T1, g/år	3,34	2,50	1,67	T1, g/år	4,27	3,20	2,14
T2, g/år	0,18	0,10	0,32	T2, g/år	0,85	0,22	0,46
T3, g/år	0,88	0,66	0,44	T3, g/år	1,93	1,44	0,96

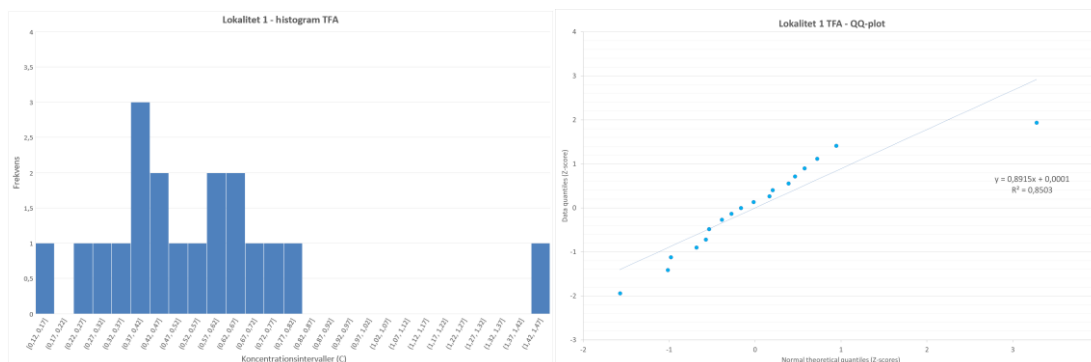
Figur 5.3: Beregning masseflux transekt T1, T2 og T3 (Region Syddanmark, 2023) (fremgår også af bilag 2).

Massefluxberegningerne viser størst flux af DPC i transekt T1 beliggende opstrøms potentielle punktkilder, mens der er estimeret lavere masseflux for transekterne ved/nedstrøms potentielle punktkilder ifm. drift af gartneri (Beregninger af masseflux for T1, T2 og T3 fremgår også af Figur 5.2). Sammen med undersøgelsens øvrige resultater bidrager massefluxberegningerne til en vurdering af, at forureningen med DPC har ophav i opstrøms beliggende fladekilder. Der er dokumentation i form af luftfotos mv., om at der tidligere har været dyrket sukkerroer på markarealer opstrøms lokalitet 1, som derfor vurderes at være fladekilde til den påviste forurening med DPC (Region Syddanmark, 2023).

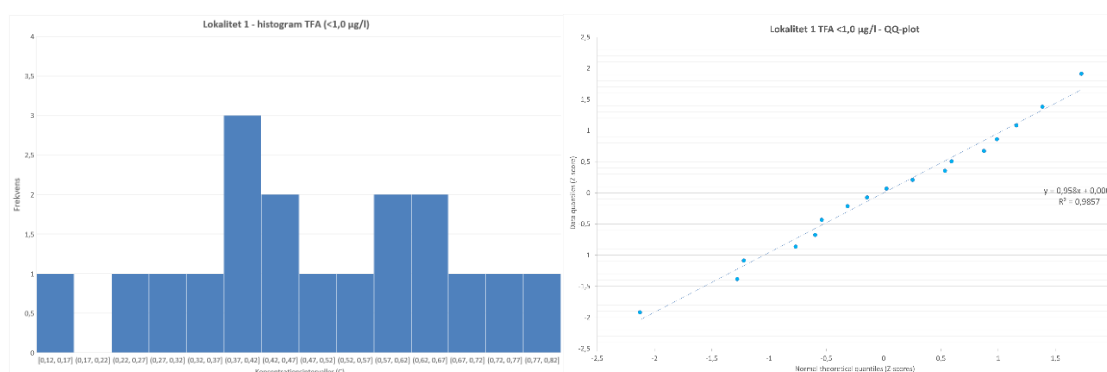
5.1.2. Vurdering af TFA-data i forhold til påviste pesticider

I det følgende kigges der på sammenhænge mellem TFA og DPC, da DPC vurderes at have været den væsentligste forureningskomponent påvist på lokaliteten i forhold til påviste koncentrationer, hyppighed og den generelle risiko for påvirkning af dybere grundvandsmagasiner og indvindingsboringer i området. For prøver hvor der ikke er påvist DPC ($<0,01 \mu\text{g/l}$) er der indsat et indhold på 0,01 svarende til detektionsgrænsen.

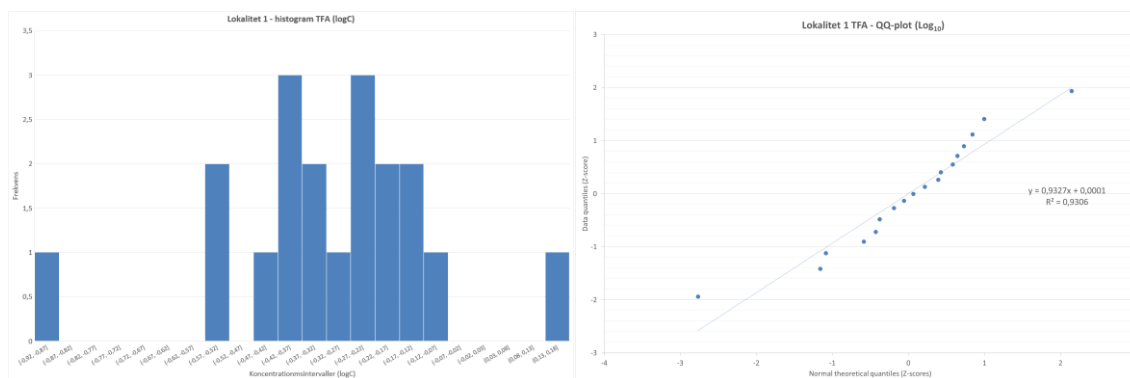
Figur 5.4, Figur 5.5 og Figur 5.6 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. TFA, TFA ($<1,0 \mu\text{g/l}$) og TFA (LogC).



Figur 5.4: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA, lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2). [Text]



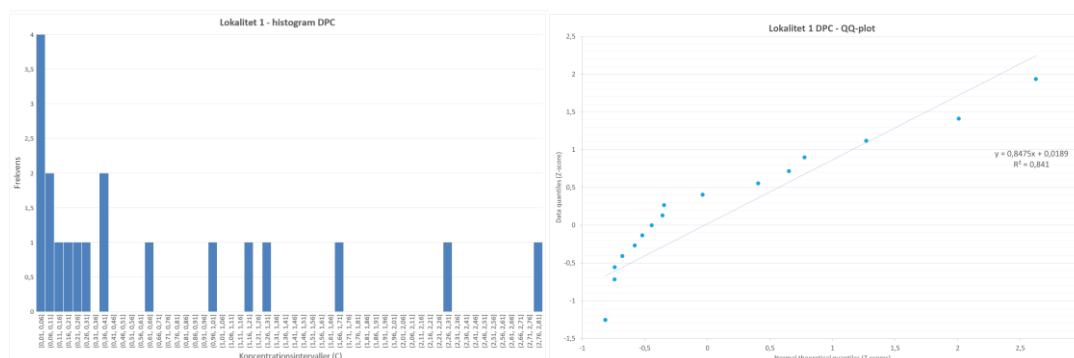
Figur 5.5: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (<1 µg/l), lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).



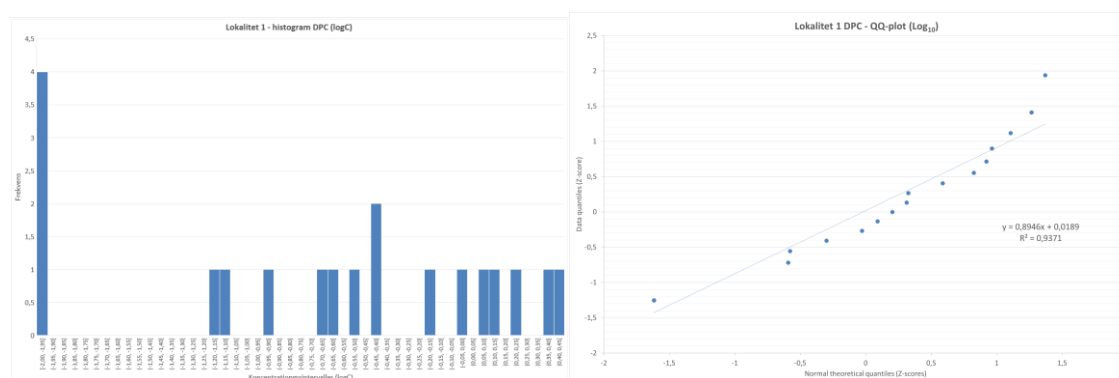
Figur 5.6: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (logC), lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).

På baggrund af den statistiske analyse vurderes det, at TFA-indholdet ved lokalitet 1 er log-normalt fordelt. Når der ses isoleret på TFA-koncentrationer under 1 µg/l, fremstår data imidlertid normalt fordelte. Den statistiske vurdering understøtter dermed det samme billede, som observeret i det generelle TFA-datasæt fra Region Syddanmarks undersøgelser, jf. afsnit 4.3 og 4.6 ovenfor.

Figur 5.7 og Figur 5.8 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. DPC, og DPC (logC).



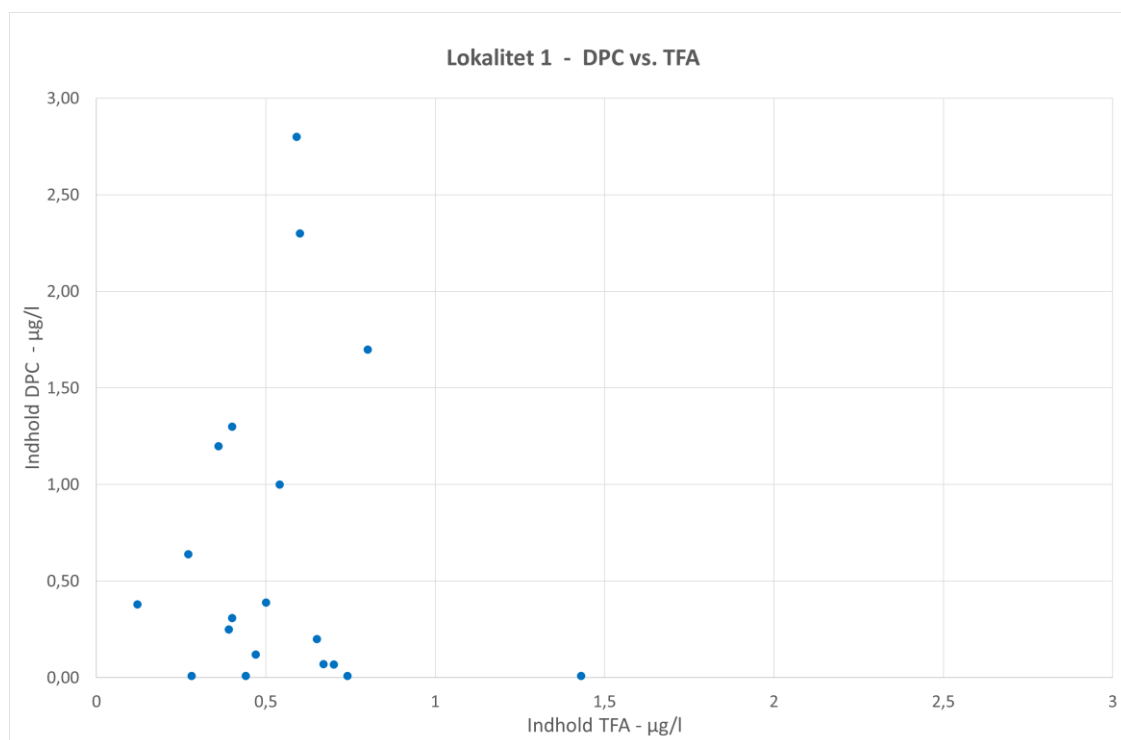
Figur 5.7: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC, lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).



Figur 5.8: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC (LogC) lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).

Data for DPC viser ingen lighedstræk med en normalfordeling. Datasættet passer bedre til en log-normalfordeling, men denne er heller ikke ideel. Det skyldes, at data-sættet er præget af venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), hvilket påvirker både fordeling og modeltilpasning. De lave værdier (under detektionsgrænsen) stammer fra prøver i toppen af grundvandsmagasinet, hvor DPC ikke er påvist i flere prøver.

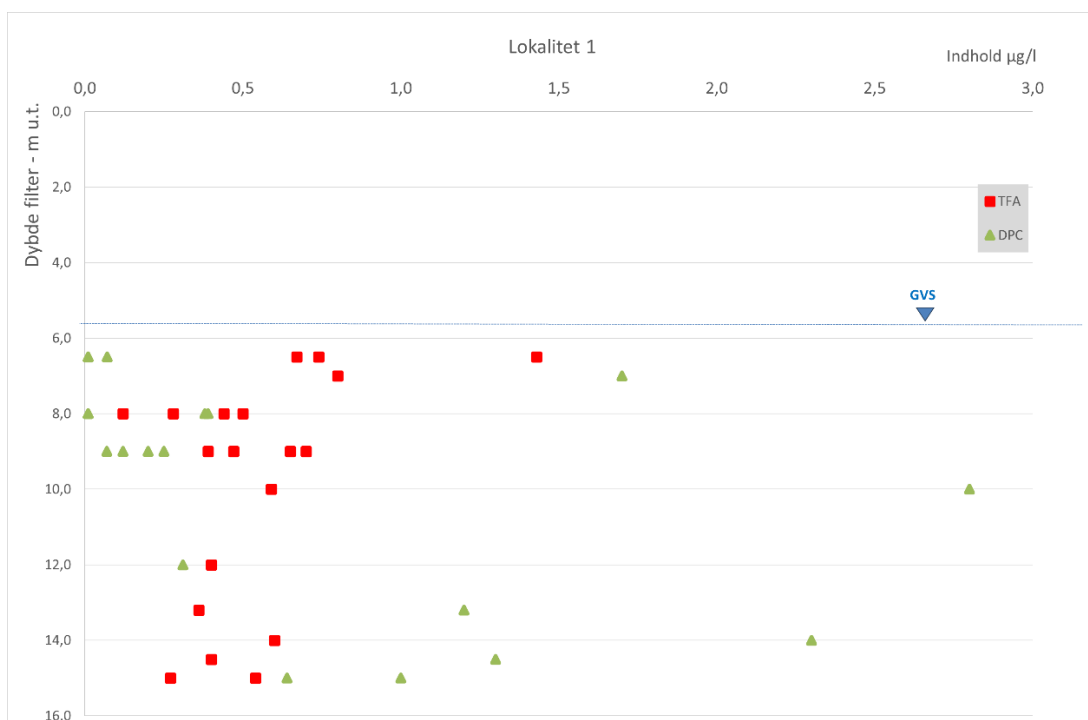
Af Figur 5.9 ses forholdet mellem indhold af TFA og DPC.



Figur 5.9: Forhold mellem indhold af TFA og DPC, lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).

Figur 5.9 viser, at der ikke er nogen sammenhæng mellem indhold af TFA og indhold af DPC i de enkelte vandprøver.

Af Figur 5.10 ses indholdet af TFA og DPC i forhold til dybden

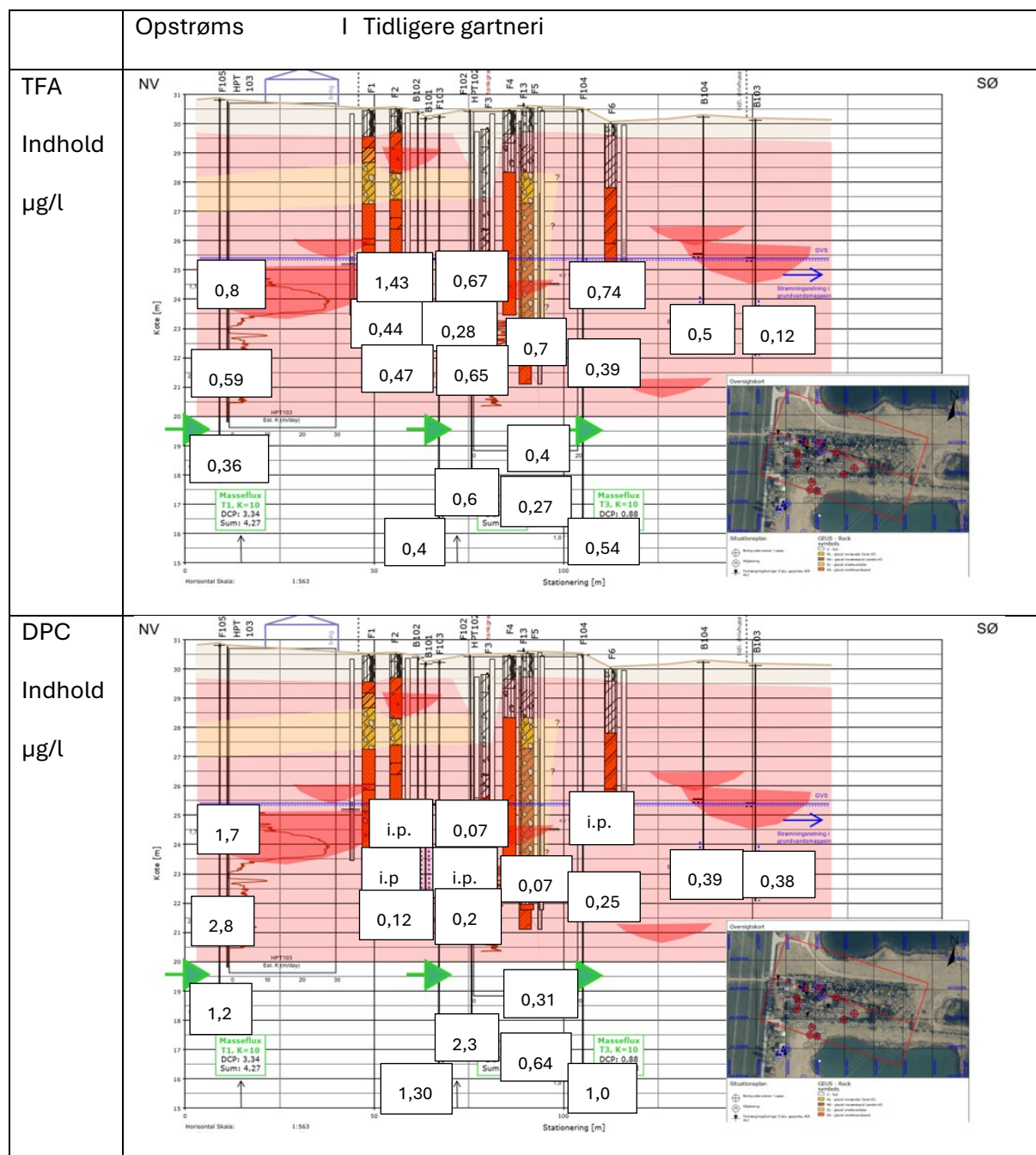


Figur 5.10: Indhold af TFA og DPC i forhold til dybde samt grundvandsspejl (GVS), lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).

Figur 5.10 viser, at de højeste indhold af TFA (0,7 – 1,4 µg/l) forekommer i toppen af grundvandsmagasinet, primært i de øverste 1,5 m, men også ned til ca. 3 m under grundvandsspejlet (9 m u.t.) er der påvist indhold op til 0,7 µg/l. Fra 4 m under grundvandsspejlet (10 m u.t.) er der indhold lavere end 0,6 µg/l.

For DPC ses det, at højeste indhold generelt forekommer i den dybere del af grundvandsmagasinet fra under 4 m under grundvandsspejlet (10 m u.t.), hvor der er påvist indhold af DPC fra ca. 0,3 – 2,8 µg/l. I toppen af grundvandsmagasinet (over 10 m u.t.) er der generelt påvist et lavere niveau af DPC fra "ikke påvist" til ca. 0,4 µg/l. Der er dog et fund af DPC på 1,7 µg/l i toppen af grundvandsmagasinet (7 m u.t.).

Af Figur 5.11 ses indholdet af TFA og DPC plottet på konceptuel model fra undersøgelsesrapport (Region Danmark, 2023).



Figur 5.11: Indhold af TFA (øverst) og DPC (nederst) plottet på konceptuel model lokalitet 1 (fremgår også af bilag 2).

Figur 5.11 viser, at der er påvist betydelige koncentrationer af både TFA og DPC i sonderingen placeret opstrøms (F105) det tidligere gartneri. Dette viser, at de påviste indhold af TFA og DPC ikke har ophav i drift af gartneriet. TFA vurderes at have ophav i diffus forurening fra nedbør og evt. fladekilder beliggende opstrøms (vest for) lokaliteten, mens DPC vurderes at have ophav i fladekilde opstrøms (vest for) lokaliteten.

Som Figur 5.10 viser Figur 5.11, at de højeste indhold af TFA forekommer primært i toppen af grundvandsmagasinet (kote 22 - 25,5 m DVR90), mens DPC generelt er påvist i høje koncentrationer dybere i grundvandsmagasinet (under kote 22 m DVR90). Der er dog påvist et højere indhold af DPC (1,7 µg/l) i toppen af grundvandsmagasinet (kote 24,5 m DVR90) i vandprøve udtaget opstrøms det tidligere gartneri. Prøven repræsenterer vand som er dannet på områder umiddelbart vest for lokaliteten, hvor der er marker, hvor der tidligere er blevet anvendt midler med chloridazon til dyrkning af sukkerroer.

5.1.3. Kan TFA bruges til vurdering lokalitet 1

Generelt viser evalueringen i afsnit 5.1.2, at data for TFA ikke bidrager til og understøtter vurdering af, at forurening med DPC har ophav i fladekilde. Der er ingen sammenhæng mellem indhold af TFA og DPC, hvor TFA-indhold aftager med dybden i magasinet, men DPC generelt forekommer med højere indhold dybere i magasinet. Forekomst af vertikalt aftagende koncentrationsgradient i magasinet er en begrænsning for metodens anvendelse ved denne lokalitet, hvor anvendelse og distribution af DPC på fladekilder generelt er ældre (perioden 1964-1996 – primært 1964-1982), mens bidrag af TFA fra nedbør og fra i C-CF3 pesticider på fladekilder primært er startet i 1980'erne med stigende bidrag efter år 2000.

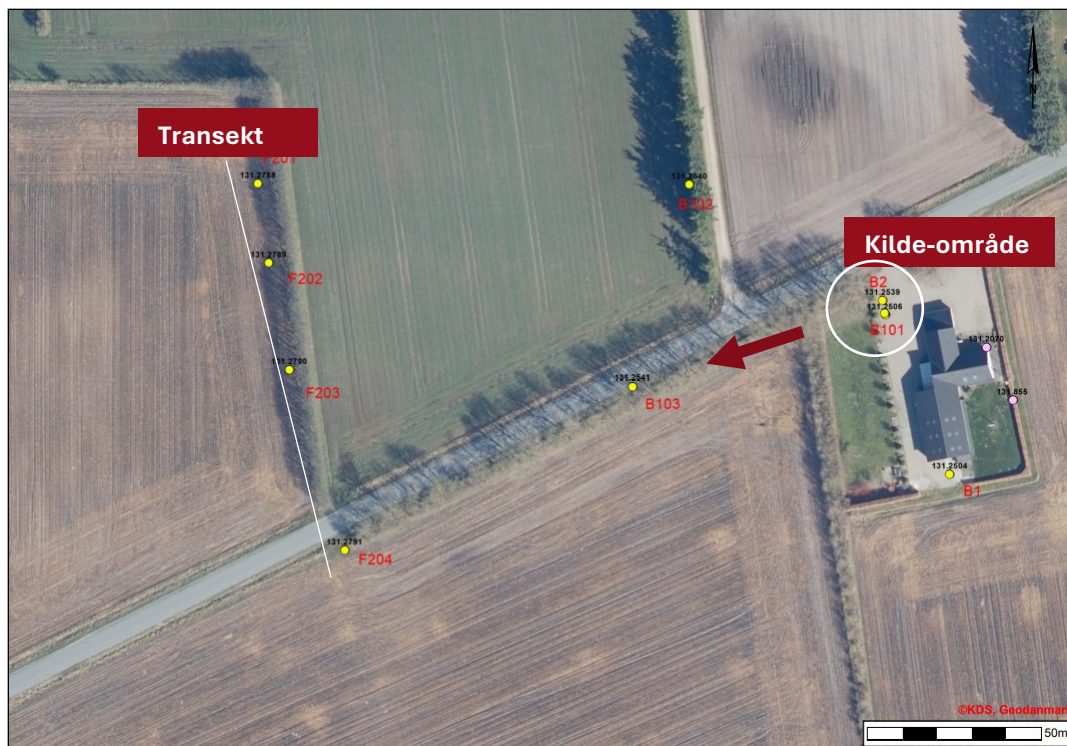
5.2. Lokalitet 2

Lokalitet 2 er beliggende ca. 20 km øst for Esbjerg i et område med primært landbrug. Der er påvist en række forskellige pesticider i området, og der er forurening i flere indvindingsboringer til vandværk, primært DPC. Det vurderes, at DPC stammer fra tidligere anvendelse af midler med chloridazon ved dyrkning af roer til dyrefoder. Ved lokalitet 2 er der påvist forurening med flere pesticider ved/nedstrøms punktkilder primært nedbrydningsprodukter af metribuzin (anvendt til kartofler), men der er også påvist DPC (Region Syddanmark, 2024).

5.2.1. Baggrund

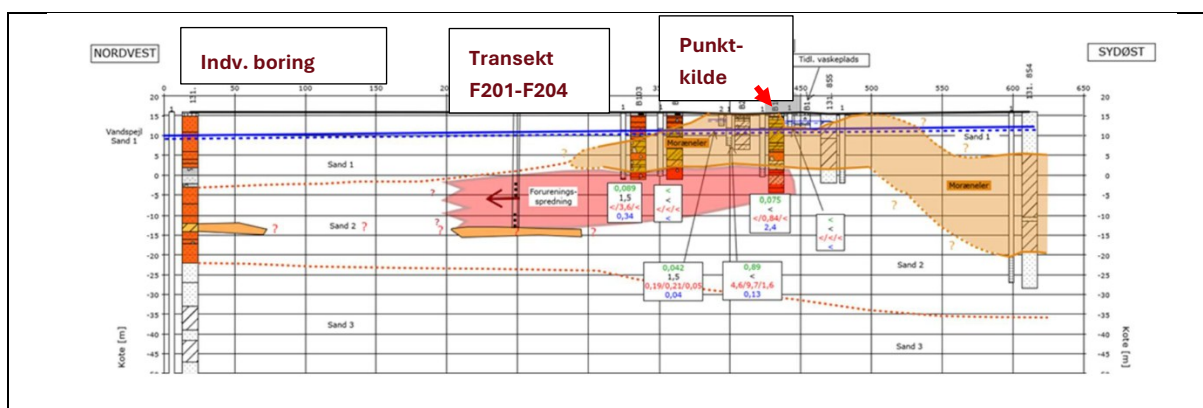
På lokalitet 2 har der været landbrug fra før 1954 til 2010. Ejendommen anvendes i dag til beboelse. Landbrugsejendommen havde egen sprøjte. Ved indledende undersøgelse, udført i 2018, blev der påvist forurening ved tidligere oplag af pesticider i senere nedrevet bygning (B2), primært metribuzin-desamino-diketo (MDD), som er nedbrydningsprodukter af metribuzin, men der blev også påvist forurening med DPC og BAM. Ved undersøgelsen blev der påvist indhold af pesticider på op til 8,7 µg/l primært MDD (7,0 µg/l). Den indledende undersøgelse omfattede ikke analyser for TFA (Region Syddanmark, 2024).

Ved en supplerende undersøgelse udført 2021 blev der udført 3 boringer (B101-B103) med henblik på vertikal og horisontal kortlægning af forureningen nedstrøms lokaliteten. Der blev udtaget vandprøver 2 gange samt suppleret prøvetagning af en boring fra den indledende undersøgelse (B2). Der blev efterfølgende gennemført flere monitoringsrunder med prøvetagning af udvalgte boringer (Region Syddanmark, 2024). I 2023 blev der udført supplerede undersøgelser ved prøvetagning fra transekt nedstrøms lokaliteten ved 4 Geoprobe® sonderinger med HPT-sonderinger (Hydraulic Profiling Tool) og i alt 24 niveauspecifikke vandprøver fra flere dybder fra 5 til 24 m u.t. Vandprøver fra filtersatte boringer og Geoprobe® sonderinger (i alt 32 stk.) blev analyseret for pesticider inkl. nedbrydningsprodukter (stor pakke med 271 stoffer inkl. TFA) (Region Syddanmark, 2024). Placering af boringer (B2-1, B101, B102 og B103) og Geoprobe® sonderinger (F201-F204) fremgår af situationsplan i Figur 5.12 herunder.



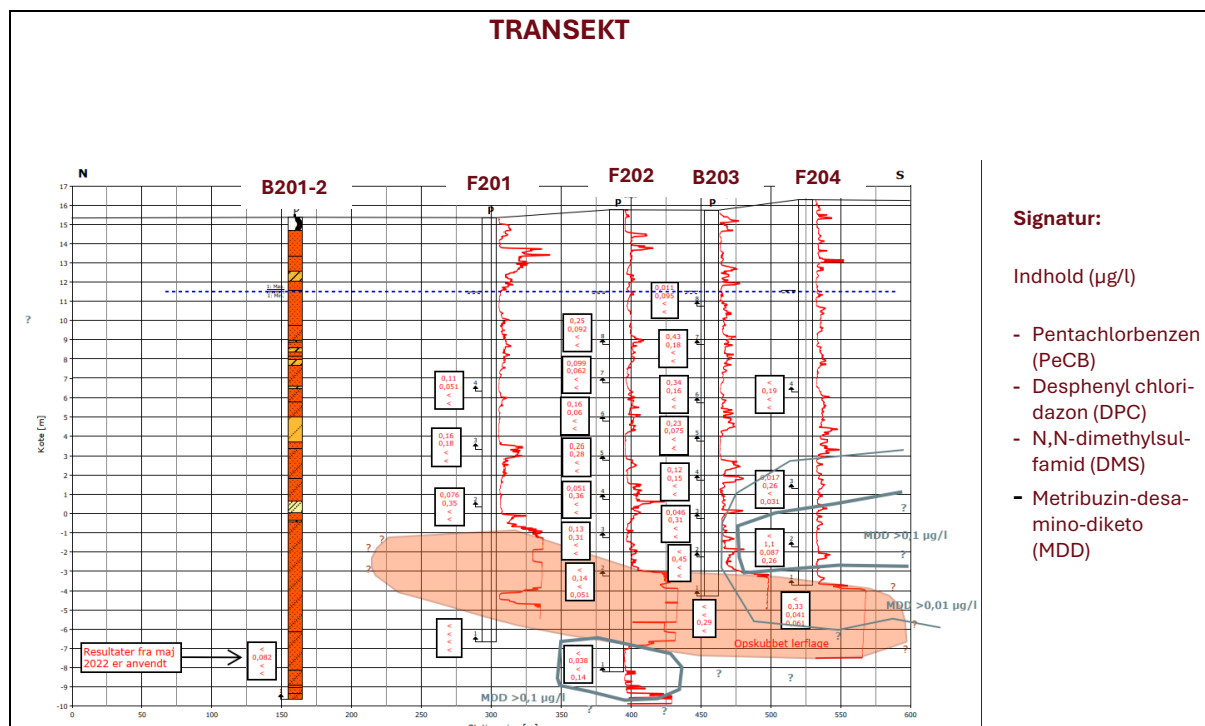
Figur 5.12: Situationsplan lokalitet 2 med placering af prøvetagningspunkter, luftfoto forår 2023, ©SDFE (fremgår også af bilag 3).

Konceptuel model for lokaliteten er fremstillet i Figur 5.13. Den konceptuelle model viser et syd-øst-nordvest gående profil langs med den potentielle strømningsretning (SØ mod NV) mod indvindingsboring.



Figur 5.13: Konceptuel model for lokalitet 2 – profilsnit på langs af strømningsretning (Region Syddanmark, 2024) (fremgår også af bilag 3).

Af Figur 5.14 ses konceptuel model med nord-syd gående profilsnit langs transekt (på tværs af strømningsretning) beliggende ca. 170 m nedstrøms kildeområde/punktkilde (tidligere oplag). I transektet er indtegnet Geoprobe® HPT-profiler, som viser variationer i jordens permeabilitet (hydraulisk ledningsevne). I transektet indgår boring B201-1, som er blevet etableret til undersøgelse/overvågning af forurening fra en anden nærliggende punktkilde (Region Syddanmark, 2024).



Figur 5.14: Konceptuel model for lokalitet 2 – profilsnit på langs transekt af strømningsretning (Region Syddanmark, 2024) (fremgår også af bilag 3).

I boring B101 ved punktkilde, se placering af Figur 5.12, er der under det øverste fyld- og muldlag truffet sand og silt til 1,4 m u.t. og herunder et sandet lerlag til 9,1 m u.t. med våde og tørre sandslirer inden for de nederste 8,5-9,1 m. Under lerlaget er der truffet vekslende lag af fin-gruset sand, ler og silt med kulstykker til boringens bund 20 m u.t. I B102 (afgrænser fane mod nord) er der sand og sandet ler med sandstriber til 13,8 m u.t. og herunder truffet mellem-grov-kornet, gruset og stenet sand til boringens bund 16 m u.t.. I boring B103 (i fane nedstrøms lokalitet) er der sand til 6,8 m u.t. og herunder sandet moræneler til 15,2 m u.t. med sandlag/sandstriber. Under moræneleret er der truffet fint-groft sand til boringens bund 17 m u.t. (Region Syddanmark, 2024).

Ved lokalitet 2 forekommer der et lerdække med underliggende spændt grundvandsmagasin.

Overordnet forekommer lerdækket ved punktkilden og generelt har lerdækket en større udbredelse i lokalområdet. Vest for lokaliteten ved det udførte transekt ophører lerdækket, og der forekommer sandede aflejringer med frit grundvandsmagasin. Ved transektet forekommer der sandede aflejringer til ca. 18 m ut., hvor der træffes lavpermeable aflejringer (tolkes som en opskudt lerflage). Under lerflage træffes fra ca. 23 m u.t. aflejringer tolket som sand (Region Syddanmark 2024).

Lokalitet 2 er beliggende på kanten af en begravet dalstruktur som forekommer mod vest, hvor bunden består af tertiære aflejringer. Nærliggende vandværk har flere indvindingsboringer, som indvinder fra sand- og grusaflejringer i dalstrukturen (Region Syddanmark, 2018).

Ved undersøgelse og monitoring udført 2018-2023 er der påvist en række pesticider. Der er ved punktkilden påvist nedbrydningsprodukter af metribuzin primært metribuzin-desamino-diketo

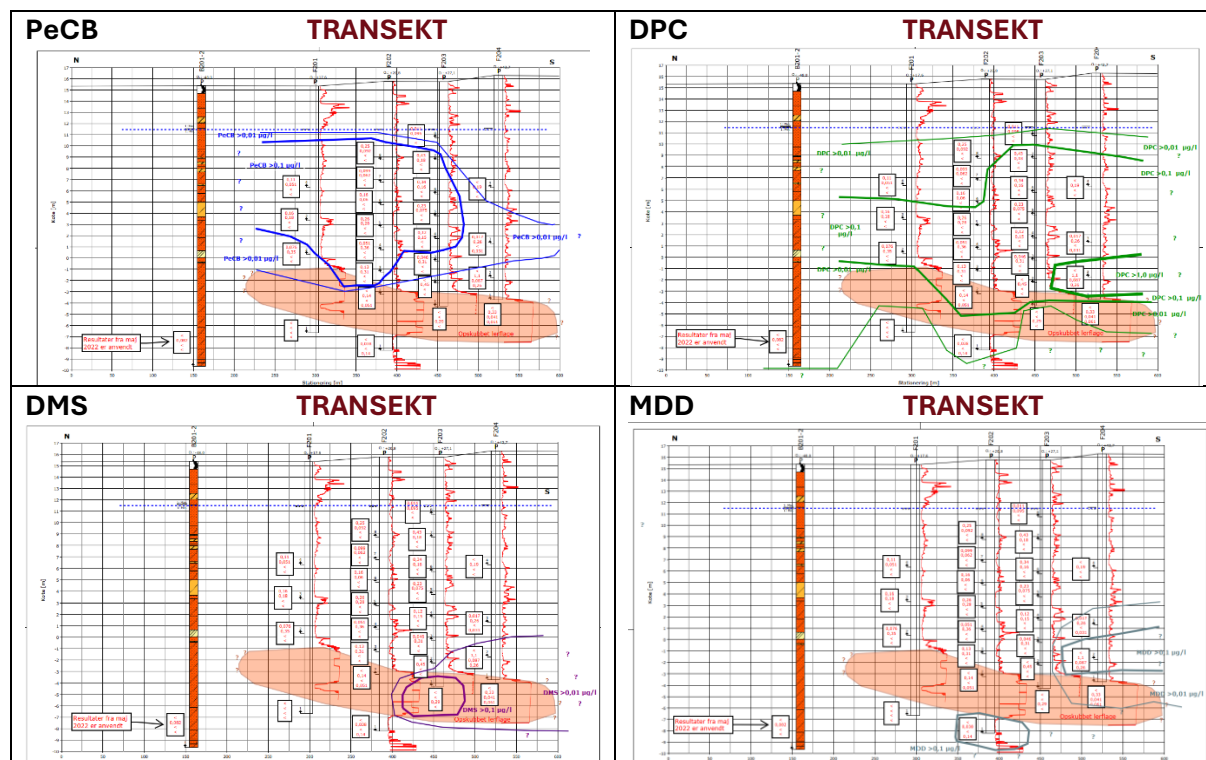
(MDD). I boring B2-1, filtersat i vandførende horisonter i lerdække 6-8 m u.t., er der påvist indhold af MDD op til 38 µg/l, samt indhold af metribuzin-desamino op til 1,9 µg/l og metribuzin-diketo op til 2,7 µg/l. I boring B101, placeret i samme område, men filtersat i det underliggende grundvandsmagasin, er der påvist indhold af MDD på op til 5,4 µg/l. I boring B103, placeret nedstrøms punktkilden, er der påvist indhold af MDD på op til 11 µg/l. MDD er ikke påvist i boring B102 placeret nordvest for lokaliteten, og boringen vurderes at afgrænse fanen fra punktkilden mod nord.

BAM forekommer ved kildeområdet ved B101 i koncentrationer op til 2,5 µg/l og i den nedstrøms boring B103 på op til 0,39 µg/l.

DPC er påvist i kildeområdet (B2-1/B101) og nedstrøms i B103 i koncentrationer på op til 1 µg/l.

Endvidere er der ved og nedstrøms kildeområdet påvist indhold af 4CPP, bentazon, DMS samt nedbrydningsprodukter af metalaxyl (CGA 109806 og N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine). Indhold af disse stoffer varierer fra lige over detektionsgrænse og op til 0,7 µg/l. Ikke alle analyser/resultater fra borerne har samtidige analyser for TFA, mens der forekommer to sæt data med TFA for B2-1, B101, B102 og B103 (udtræk GeoGIS data + Region Syddanmark 2024).

Transektet ved Geoprobe® sonderingerne er placeret med henblik på at afdække fanen fra punktkilden (primært MDD), hvis denne har retning mod nærliggende indvindingsboring. I vandprøver fra transektet er der påvist en række pesticider, hvor indhold af pentachlorbenzen (PeCB), DPC, DMS og MDD er illustreret ved Figur 5.15 (MDD er også vist i Figur 5.14).



Figur 5.15: Udbredelse af påviste indhold af PeCB (ø. tv.), DPC (ø. th.), DMS (n. tv.) og MDD (n. th.) i transekt (Region Syddanmark, 2024) (fremgår også af bilag 3).

Figur 5.15 (n. th) viser, at indhold af MDD er forekommende i den sydlige del af transektet (F204), hvor MDD ikke er afgrænset mod syd. MDD forekommer dybt i magasiner over lerflage, men er også påvist under lerflage. Det vurderes, at MDD kan være sammenhængende med fane ved Lokalitet 2 og derfor kan have ophav i punktkilde. Højeste indhold af MDD påvist i transekt er 0,26 µg/l (Region Syddanmark. 2024).

Figur 5.15 (n. tv) viser, at indhold af DMS alene er påvist i få vandprøver i den sydligere del af transektet. Højeste indhold er 0,29 µg/l. DMS er generelt sammenfaldende med udbredelsen af MDD (Region Syddanmark. 2024).

Figur 5.15 (ø. th) viser, at indhold af DPC er påvist med få undtagelser i hele transektet og er ikke afgrænset horisontalt mod både nord og syd. Højeste indhold (1,1 µg/l) er sammenfaldende med udbredelse af MDD (Region Syddanmark. 2024). Den store udbredelse indikerer, at DPC primært har ophav i fladekilde, men sammenfald med MDD indikerer at der også kan være påvirkning af punktkilder (lokalitet 2).

Figur 5.15 (ø. tv) viser indhold af pentachlorbenzen (PeCB) påvist i transektet. PeCB er en teknisk urenhed fra produktion af fungicidet quintozen, som er brugt til bl.a. græs, hvede m.fl. PeCB er primært påvist i den nordlige del af transektet og er ikke afgrænset mod nord. PeCB er ikke påvist ved/umiddelbart nedstrøms lokalitet 2 (prøvetaget/analyseret maj 2022 uden påviste indhold), hvorfor det vurderes, at PeCB ikke har ophav i punktkilde ved lokalitet 2 (Region Syddanmark. 2024). Da PeCB er påvist i flere andre borer i området, har PeCB formentlig ophav i punktkilde. PeCB er ikke med i GeoGIS udtræk, da det ikke defineres som pesticid/metabolit, men data fra undersøgelsen ved nedstrøms lokalitet 2 er tilføjet datasættet fra Jupiter.

Endvidere er dinoterb påvist i de fleste vandprøver i transektet (75 %), heraf er en del indhold over 0,1 µg/l (op til 0,22 µg/l). Dinoterb er ikke påvist ved og nedstrøms punktkilde ved lokalitet 2 (data fra GeoGIS udtræk). Udbredelsen af dinoterb indikerer ophav fra fladekilde.

Udover MDD, DMS, DPC, PeCB og dinoterb er der påvist BAM, 2,6-dichlobenzosyre, 1,2,4-triazol, bentazon, CGA108906, N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine, thiamethoxam og imidacloprid i forskellige vandprøver og sonderinger i transektet (GeoGIS udtræk og Region Syddanmark, 2024).

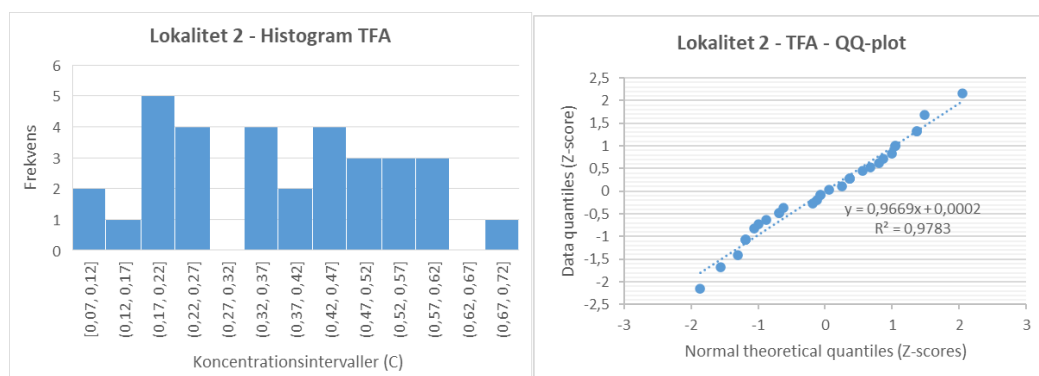
Alle vandprøver fra transekt er analyseret for TFA.

Der er analyseret for TFA og påvist indhold af stoffet i 32 vandprøver inkl. vandprøver fra kildeområdet og transektet med indhold på mellem 0,07 og 0,7 µg/l (GeoGIS udtræk og Region Syddanmark, 2024).

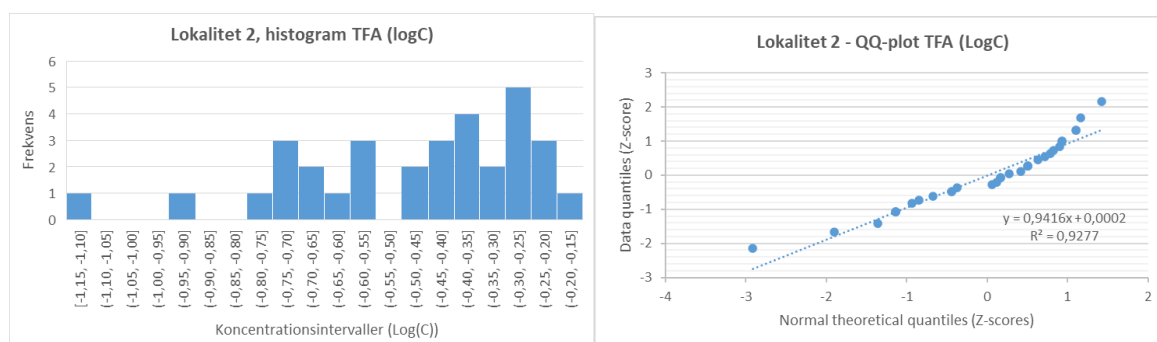
5.2.2. Vurdering af TFA-data i forhold til påviste pesticider

I det følgende kigges der på sammenhænge mellem TFA og MDD. MDD er den væsentligste forureningskomponent påvist med ophav i punktkilde ved lokalitet 2. Endvidere ses der på sammenhænge mellem TFA og stofferne DPC, DMS, PeCB, og dinoterb, som forekommer ved punktkilde og/eller ved transekt, hvor PeCB, DPC og dinoterb vurderes at have ophav i fladekilder. For prøver, hvor der ikke er påvist indhold, er der indsat et indhold på 0,01 µg/l svarende til detektionsgrænsen (0,005 µg/l for PeCB). Datasæt for MDD, DPC, DMS, PeCB og dinoterb er medtaget, hvis vandprøver også er analyseret for TFA, dvs., at analyser uden TFA er udeladt, hvilket medfører at de højeste fund af bl.a. MDD ved og nedstrøms punktkilde er udeladt.

Figur 5.16 og Figur 5.17 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. TFA og TFA (logC).



Figur 5.16: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

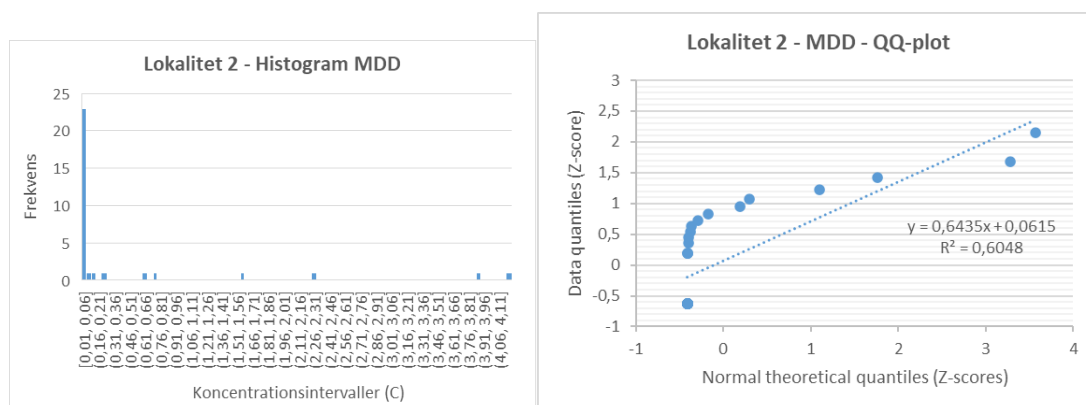


Figur 5.17: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (logC), lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

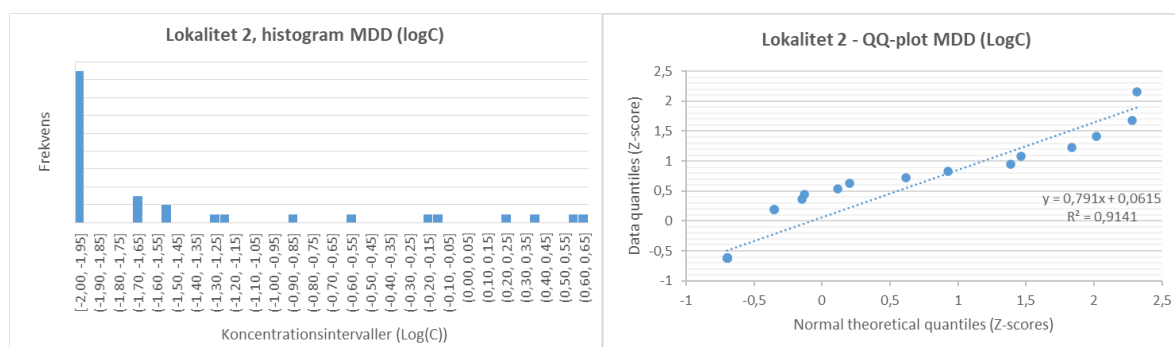
Det ses af figurene, at TFA-data fremstår tilnærmelsesvist normalfordelte. Histogrammet viser en klokkeformet fordeling, og QQ-plottet udviser kun mindre afvigelser fra den forventede normalfordeling, hvilket samlet indikerer, at antagelsen om normalfordeling er rimeligt opfyldt. Data for TFA viser en svagere korrelation i forhold til en log-normal fordeling.

I modsætning til det generelle billede af TFA, påvist ved Region Syddanmarks forureningsundersøgelser (afsnit 4.3) og data for lokalitet 1 (afsnit 5.1), passer data for TFA fra lokalitet 2 bedst med en normalfordeling. Årsagen er, at datasættet for lokalitet 2 ikke indeholder høje TFA-koncentrationer ($> 0,7 \mu\text{g/l}$), og indholdet svarer til påvirkningen af TFA alene fra nedbør (kølemidler) angivet i (Alberts, 2024b), skønt lokalitet 2 ligger i landbrugsområde. Årsagen hertil kan ikke forklares.

Figur 5.18 og Figur 5.19 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. MDD, og MDD (logC).



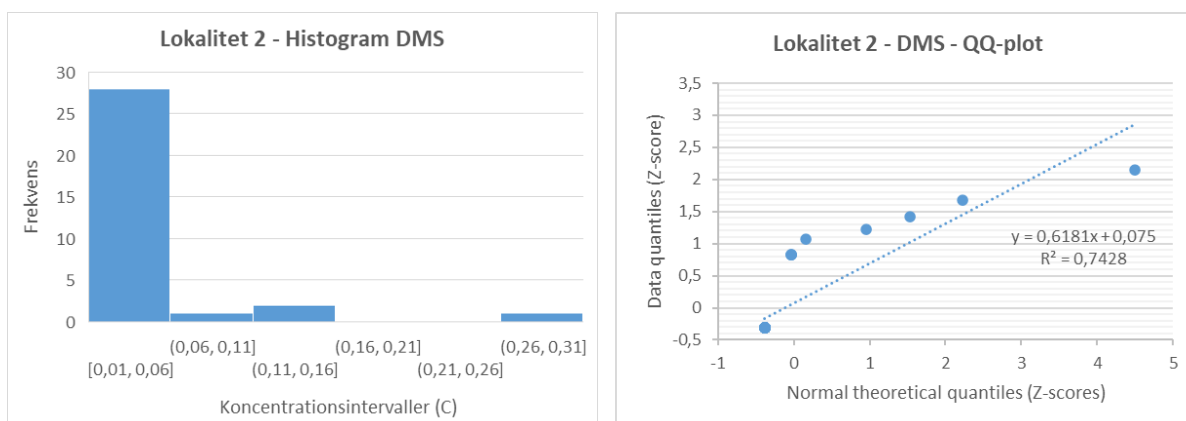
Figur 5.18: Histogram (tv.) og QQ-plots (t.h.), MDD, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).



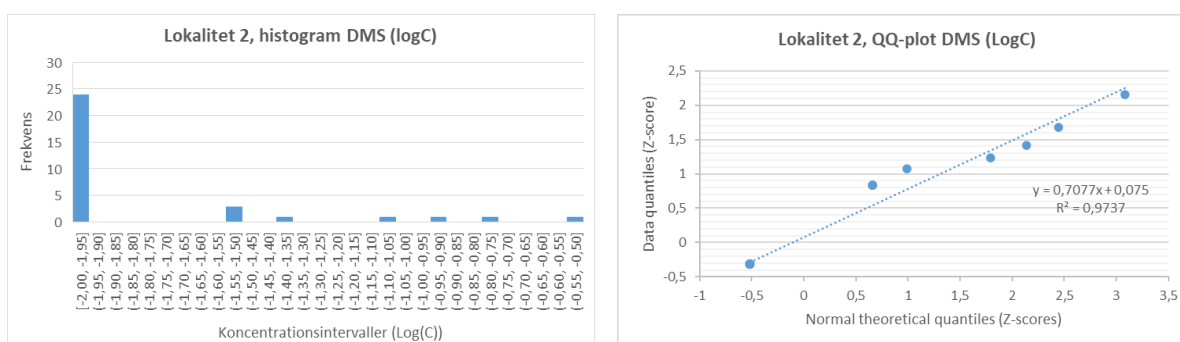
Figur 5.19: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), MDD (LogC), lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

Data for MDD viser en dårlig overensstemmelse med en normalfordeling. Data passer bedre til en log-normalfordeling, men denne er heller ikke ideel. Det skyldes, at datasættet er præget af en høj andel af venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), hvilket påvirker både fordeling og model-tilpasning. De lave værdier (under detektionsgrænsen) stammer fra prøver nordvest for punktkilden (B102) samt fra den nordlige del og de terrænære prøver i det nedstrøms beliggende transekt, hvor MDD ikke er påvist.

Figur 5.20 og Figur 5.21 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. DMS og DMS (LogC).



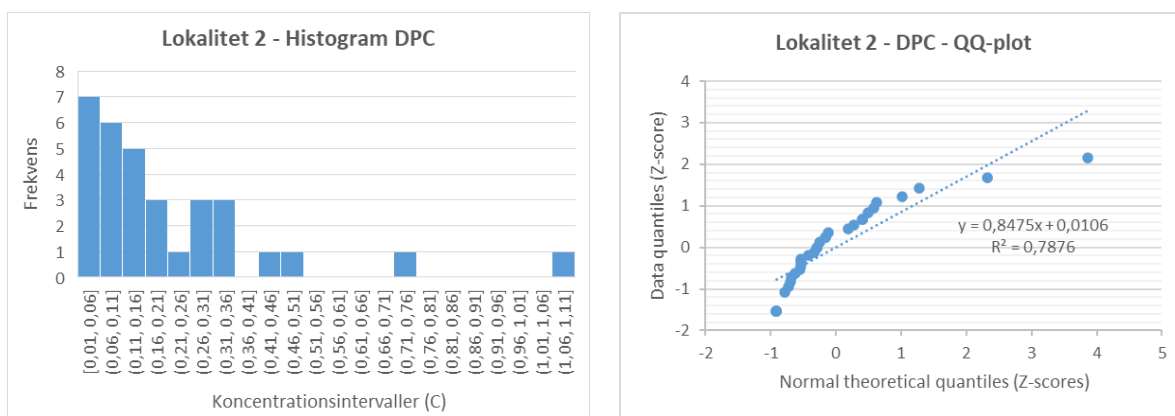
Figur 5.20: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DMS, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3)



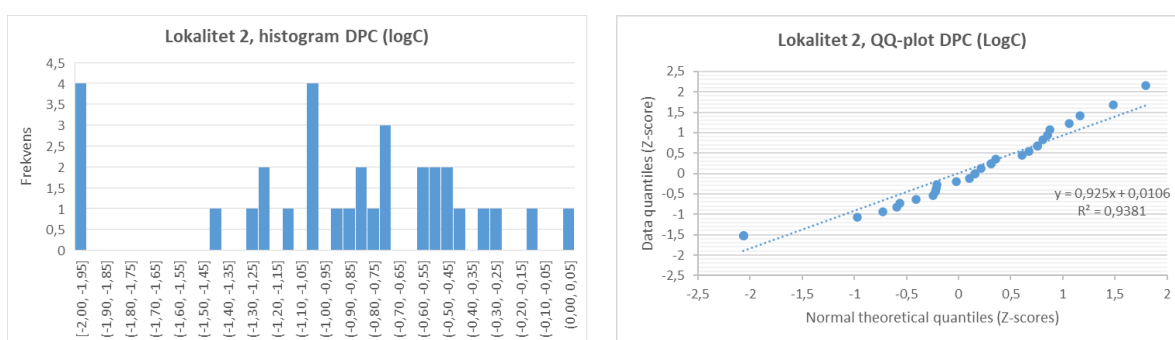
Figur 5.21: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DMS (LogC,) lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

Data for DMS viser en dårlig overensstemmelse med en normalfordeling. Data passer bedre til en log-normalfordeling, men denne er heller ikke ideel. Det skyldes, at datasættet er præget af en høj andel af venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), hvilket påvirker både fordeling og model-tilpasning. De lave værdier (under detektionsgrænsen) stammer fra prøver nordvest for punktkilden (B102) samt fra den nordlige del og de terrænære prøver i det nedstrøms beliggende transekt, hvor DMS ikke er påvist. Billedet ligner datasættet for MDD.

Figur 5.22 og Figur 5.23 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. DPC og DPC (logC).



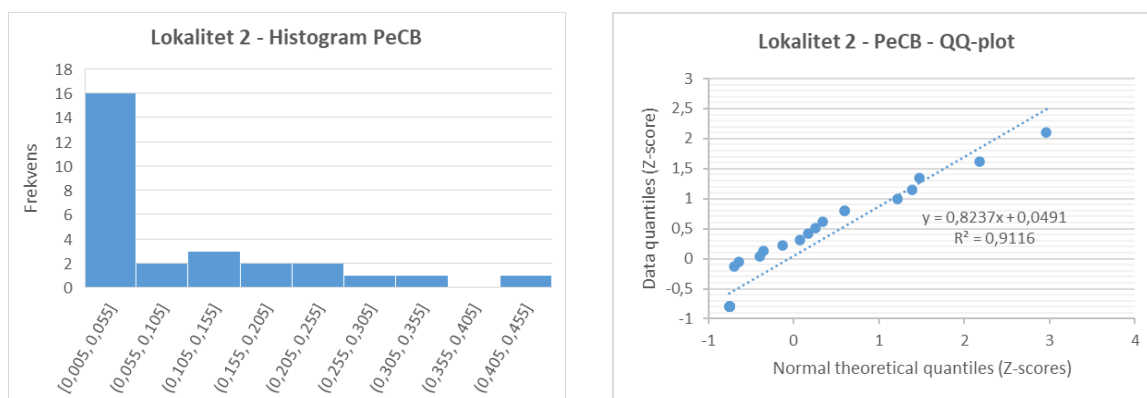
Figur 5.22: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3)



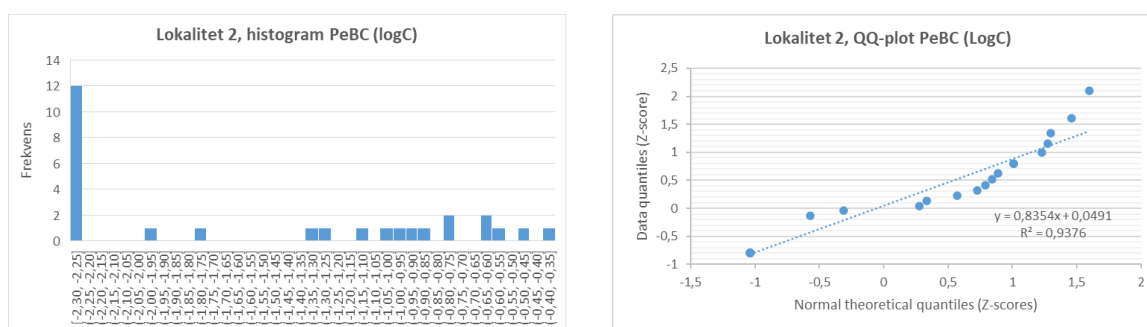
Figur 5.23: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC (LogC) lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3)

Data for DPC viser en dårlig overensstemmelse med en normalfordeling. Data passer bedre til en log-normalfordeling, men datasættet er præget af en mindre andel venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), hvilket i mindre grad påvirker både fordeling og modeltilpasning. Der er ikke et signifikant billede af, hvor DPC ikke er påvist (under detektionsgrænsen).

Figur 5.24 og Figur 5.25 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. PeCB og PeCB (logC).



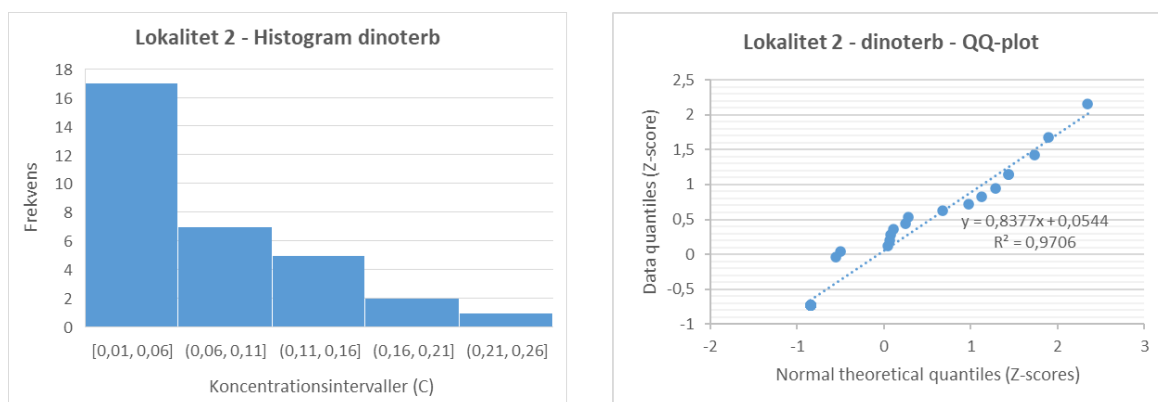
Figur 5.24: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), PeCB, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).



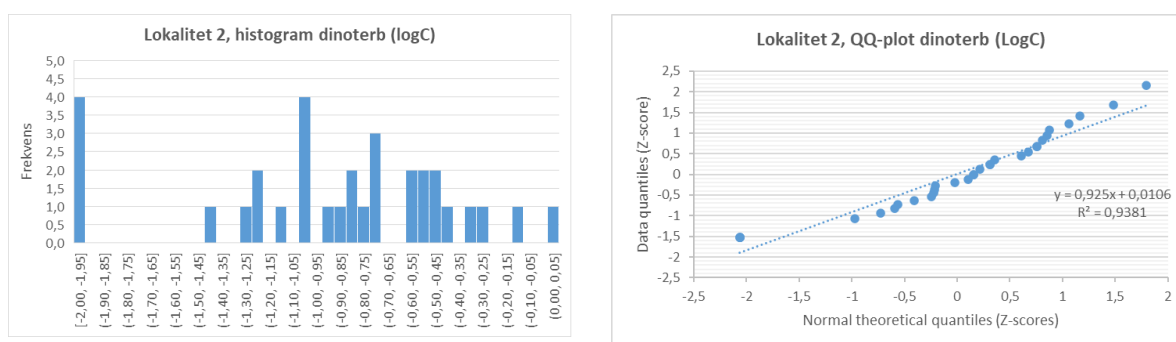
Figur 5.25: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), PeCB (LogC) lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

Datasættet for PeCB viser visse lighedstræk med både en normal- og en log-normalfordeling, men korrelationen er stærkest i forhold til log-normalfordelingen. Datasættet passer dog ikke ideelt til nogen af de to modeller, hvilket skyldes, at det er præget af en høj andel af venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen). Dette påvirker både fordelingen og modeltilpasningen. De lave værdier (under detektionsgrænsen) stammer fra prøver ved punktkilden samt fra den sydlige del og de dybere niveauer af det nedstrøms beliggende transekt, hvor PeCB ikke er påvist.

Figur 5.26 og Figur 5.27 viser histogrammer og QQ-plots for hhv. dinoterb og dinoterb (logC).



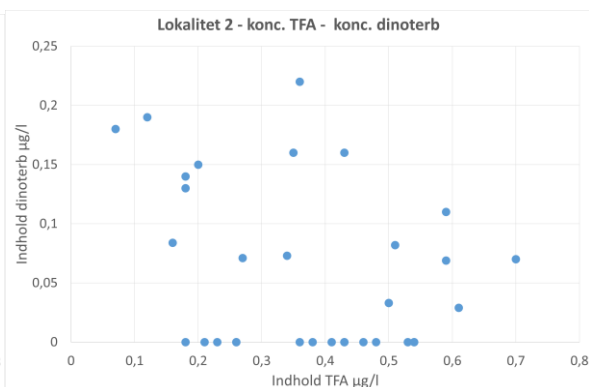
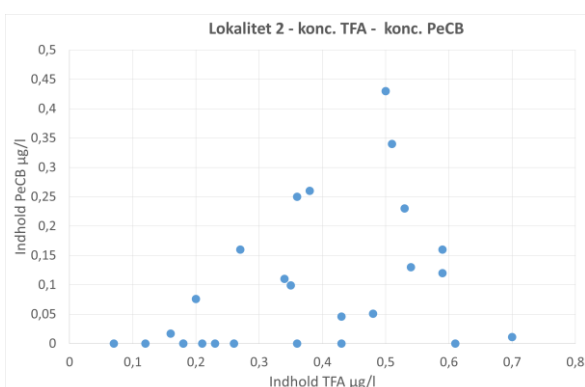
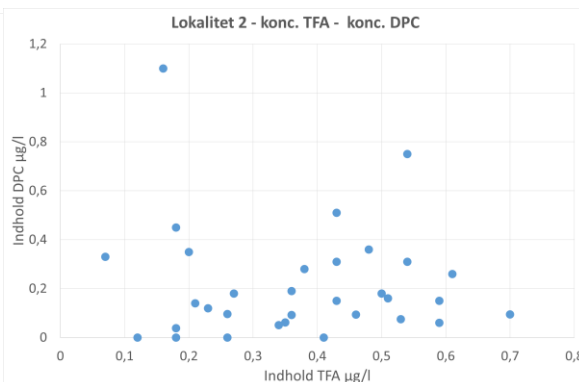
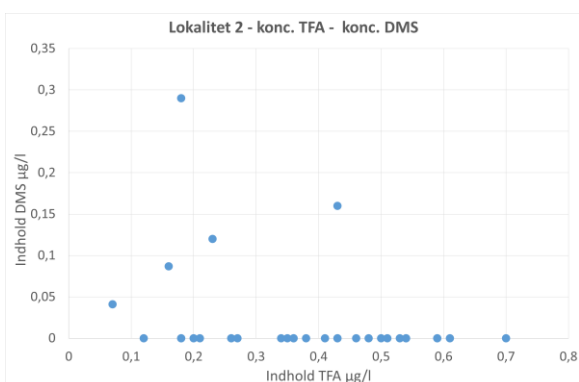
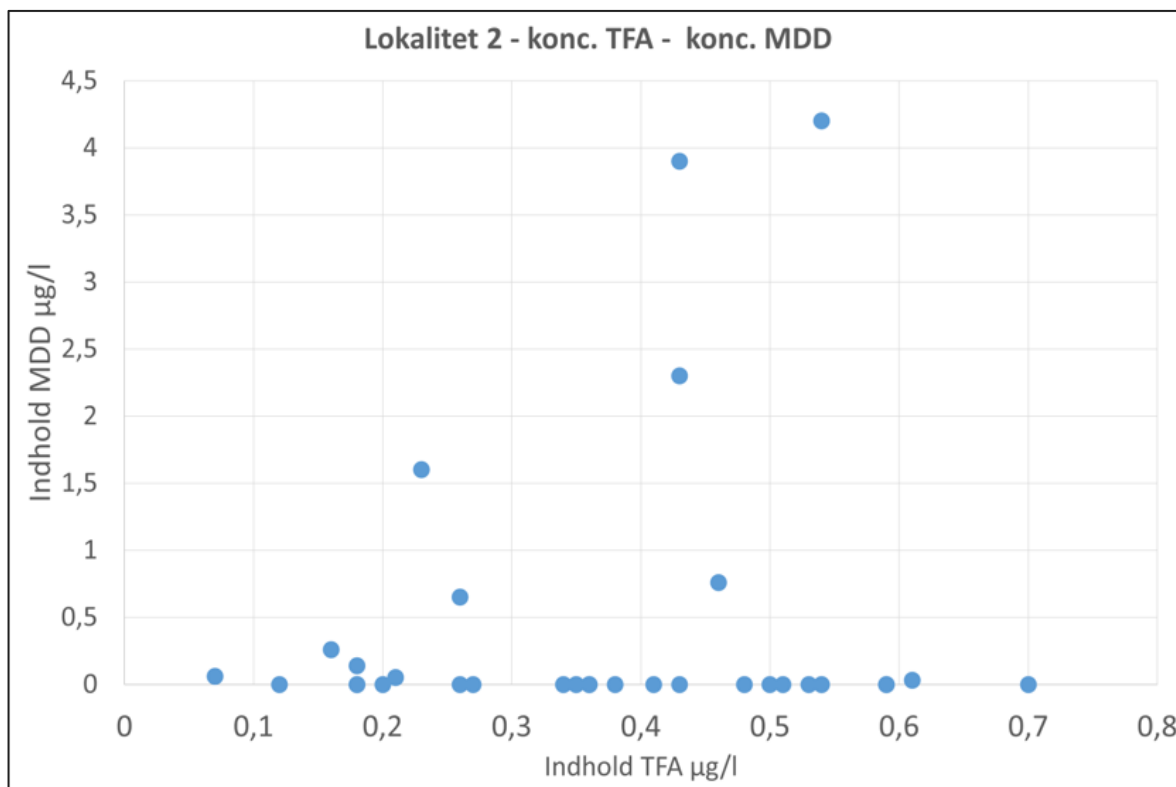
Figur 5.26: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), dinoterb, lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3)



Figur 5.27: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), dinoterb (LogC), lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3)

Datasættet for dinoterb viser visse lighedstræk med både en normal- og en log-normalfordeling. Histogrammet for de log-normaltransformerede data udviser en tydelig klokkeformet fordeling, mens QQ-plottet viser en bedre korrelation med normalfordelingen. Datasættet passer dog ikke ideelt til nogen af de to modeller, hvilket skyldes tilstedeværelsen af en mindre andel af venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), som påvirker både fordeling og modeltilpasning. De lave værdier (under detektionsgrænsen) stammer fra prøver ved punktkilden samt fra vandprøver, primært fra den nordlige del af det nedstrøms beliggende transekt, hvor dinoterb ikke er påvist.

Figur 5.28 viser forholdet mellem indhold af TFA og hhv. MDD (ø.), DMS (m. tv.), DPC (m. th.), PeCB (n. tv.) og dinoterb (n. th.).



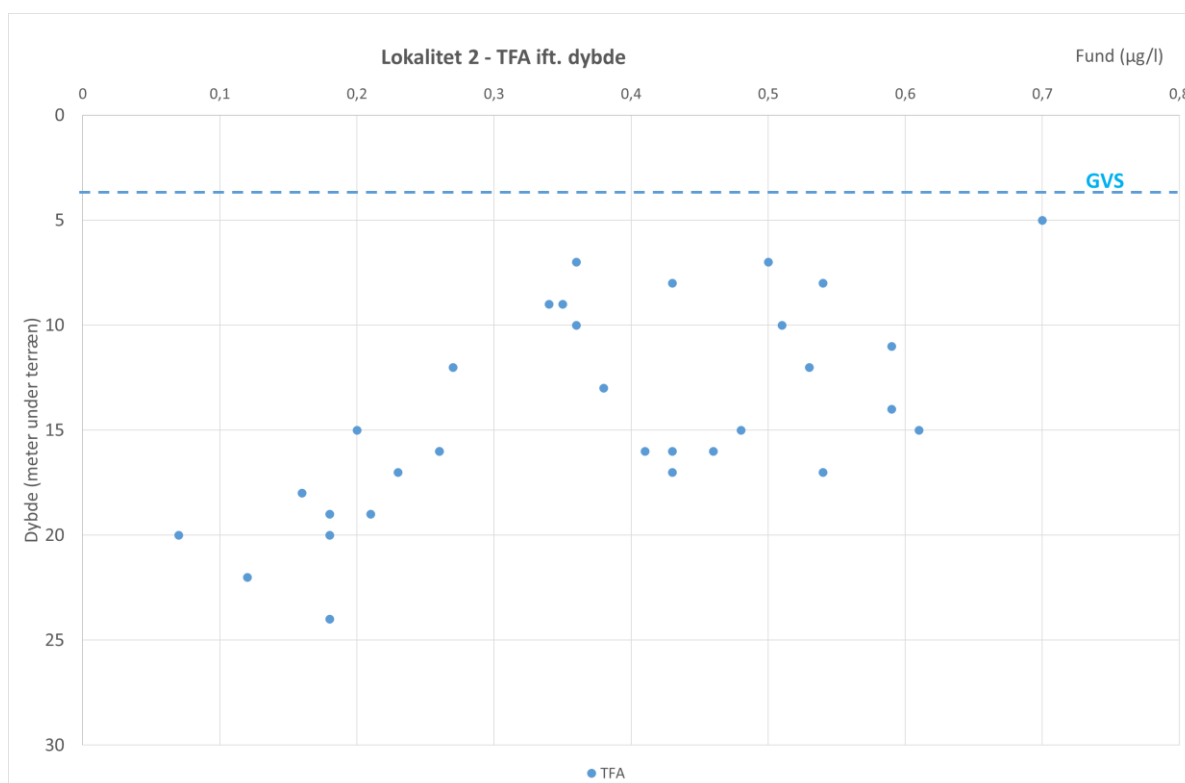
Figur 5.28: Indhold af TFA ift. indhold af hhv. MDD (ø.), DMS (m. tv.), DPC (m. th.), PeCB (n. tv.) og dinoterb (n. th.) (fremgår også af bilag 3).

Figur 5.28 (ø.) viser, at der overordnet ikke er sammenhæng mellem indhold af TFA og indhold af MDD. Fjernes data, hvor der ikke er påvist MDD (datapunkter på x-akse) ses svag sammenhæng mellem indhold TFA og MDD, som følge af at det højeste indhold af MDD er påvist relativt terrænnært i og nedstrøms ved punktkilden. Sammenhængen forsvinder, hvis man inddrager høje indhold af TFA i transektets øvre prøver, hvor der ikke er påvist MDD.

For sammenhæng mellem indhold af TFA og DMS (Figur 5.28 – m. tv.) er der overordnet ikke en sammenhæng mellem indhold af TFA og indhold af DMS. Fjernes data, hvor der ikke er påvist DMS (datapunkter på x-akse) ses som for MDD en svag sammenhæng mellem indhold TFA og DMS.

For TFA og DPC (Figur 5.28 m. th.), TFA og PeCB (Figur 5.28 n. tv.) og TFA og dinoterb (Figur 5.28 n. th.) ses ingen sammenhæng mellem TFA og de målte indhold af pesticider.

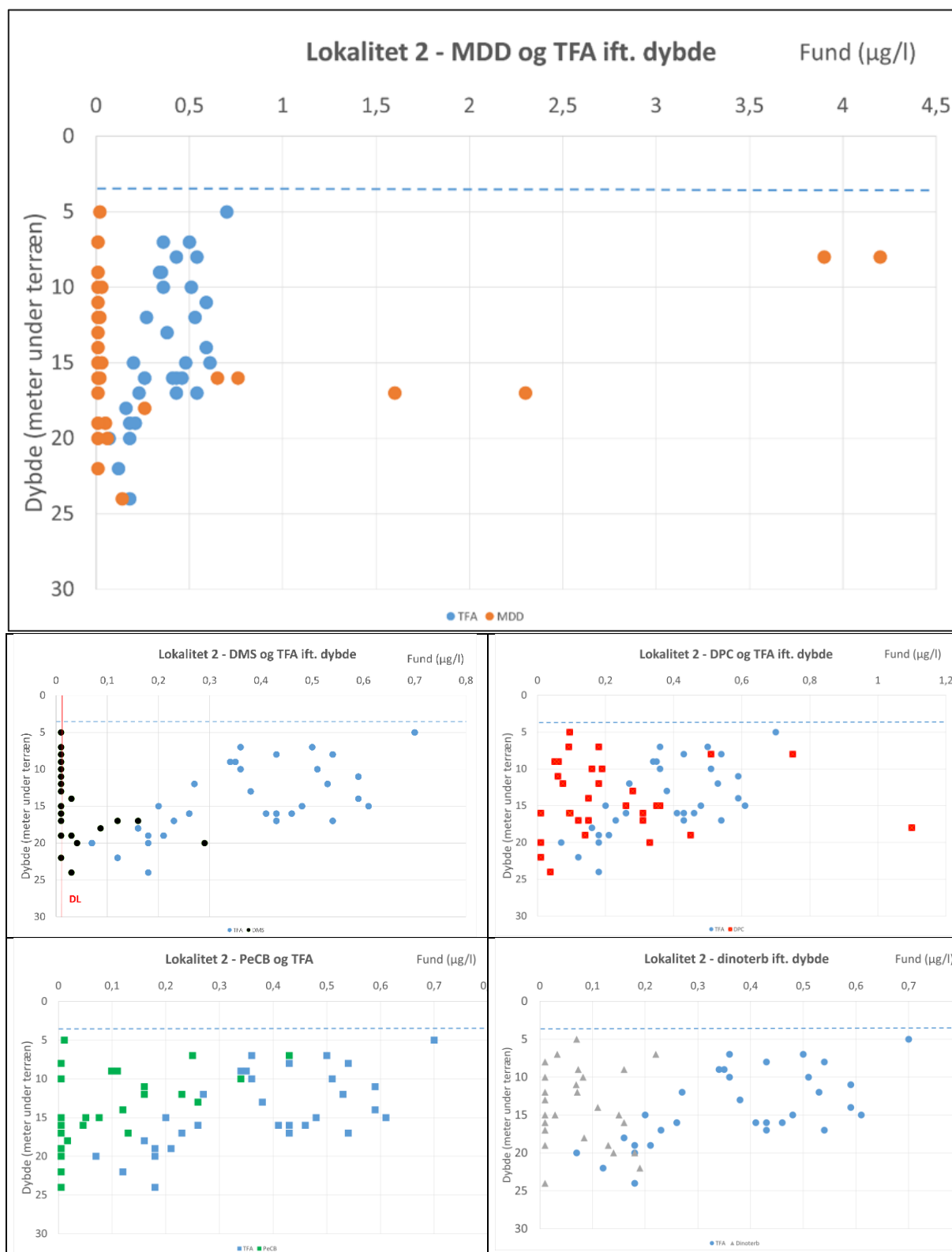
Figur 5.29 viser indhold af TFA i forhold til dybden.



Figur 5.29: Indhold af TFA ift. dybde samt grundvandsspejl (GVS) (fremgår også af bilag 3)

Af Figur 5.29 ses det, at det højeste indhold af TFA (0,7 µg/l) forekommer i toppens af grundvandsmagasinet (5 m u.t.), og at indholdet er faldende med dybden, hvor laveste indhold (0,07-0,2 µg/l) forekommer 15-25 m u.t. Tendensen med de aftagende indhold af TFA med dybden er den samme som observeret for lokalitet 1 (Figur 5.10) og for de overordnede resultater ved undersøgelsesboringer (Figur 4.7) og indvinding- og monitoringsboringer (Figur 4.8) samt for drikkevandsboringer (Figur 3.5) (Albers, 2024a). Ved lokalitet 2 er der dog påvist lavere indhold af TFA i det terrænnære grundvand (indhold TFA ≤ 0,7 µg/l) i forhold til lokalitet 1 og i forhold til det generelle billede for undersøgelsesboringer (Figur 4.7).

Figur 5.30 viser indhold af TFA ift. dybden og ift. hhv. MDD (ø.), DMS (m. tv.), DPC (m. th.), PeCB (n. tv.) og dinoterb (n. th.).



Figur 5.30: Indhold af TFA i forhold til dybde i forhold til MDD (ø.), DMS (m. tv.), DPC (m. th.), PeCB (n. tv.) og dinoterb (n. th.) for lokalitet 2 (fremgår også af bilag 3).

For MDD ses det af *Figur 5.30* (ø), at der ikke er en generelt vertikal sammenhæng mellem fund af TFA og MDD. Fjernes lave værdier, herunder fund under detektionsgrænsen for MDD, ses det, at de højeste værdier af både MDD og TFA påvises i terrænnært grundvand, hvor MDD er udbredt ved og nedstrøms punktkilde. Samme gruppering af data ved punktkilde ses af sammenhæng mellem indhold af TFA og MDD (*Figur 5.28* ø.).

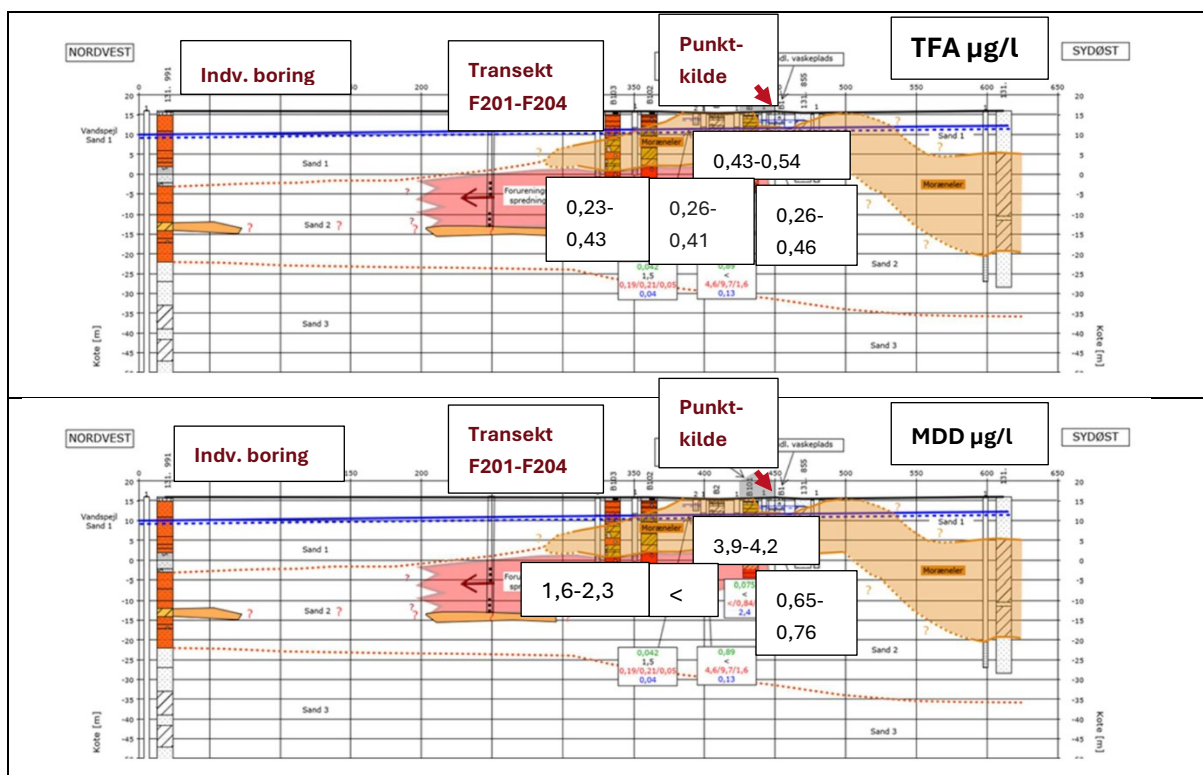
Af *Figur 5.30* m. tv. ses det, at DMS påvises i de dybere dele af grundvandsmagasinet fra 14 m u.t. i modsætning til TFA, hvor de højeste indhold påvises i toppen af magasinet.

Af *Figur 5.30* m. th. ses det, at både høje og lave koncentrationer af DPC er forekommende i forskellige niveauer i magasinet i modsætning til TFA, som aftager med dybden.

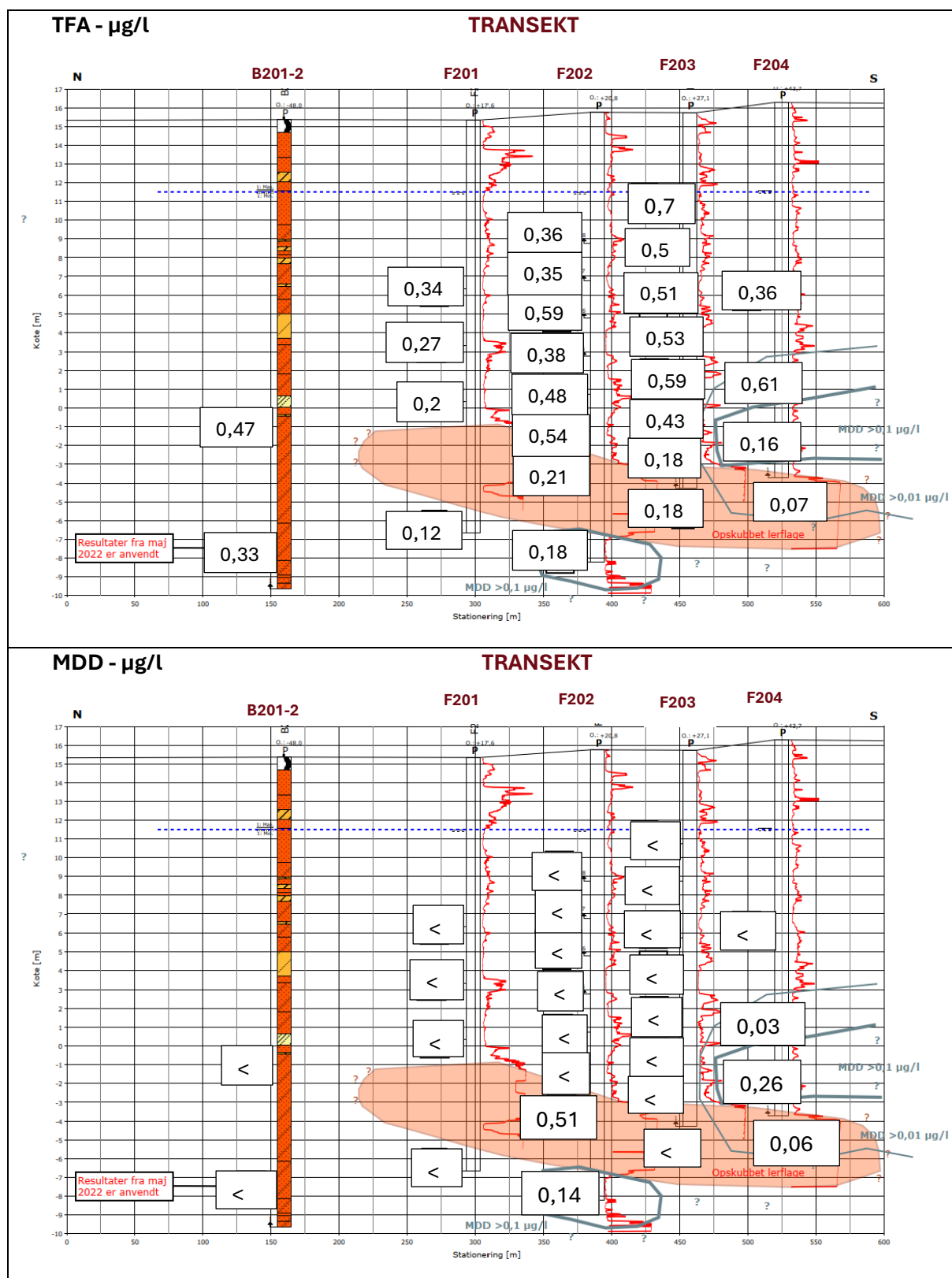
Af *Figur 5.30* n. tv. ses det, at høje indhold af PeCB forekommer i toppen af magasinet, hvor der også er påvist høje indhold af TFA. I toppen af magasinet er der også lave indhold af PeCB inkl. en række fund mindre end detektionsgrænsen fra prøver ved punktkilde og for prøver i den sydlige del af transekt, hvor PeCB ikke er påvist

Af *Figur 5.30* n. th. ses der høje indhold af dinoterb er fordelt ud over hele magasinets dybde (5-25 m u.t.), hvor der ikke ses nogen vertikal koncentrationsgradient i modsætning til TFA der viser faldende indhold med dybden.

Figur 5.31 viser indhold af TFA og MDD plottet på konceptuel model fra undersøgelsesrapport, mens *Figur 5.32* viser indhold på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (Region Danmark, 2024).



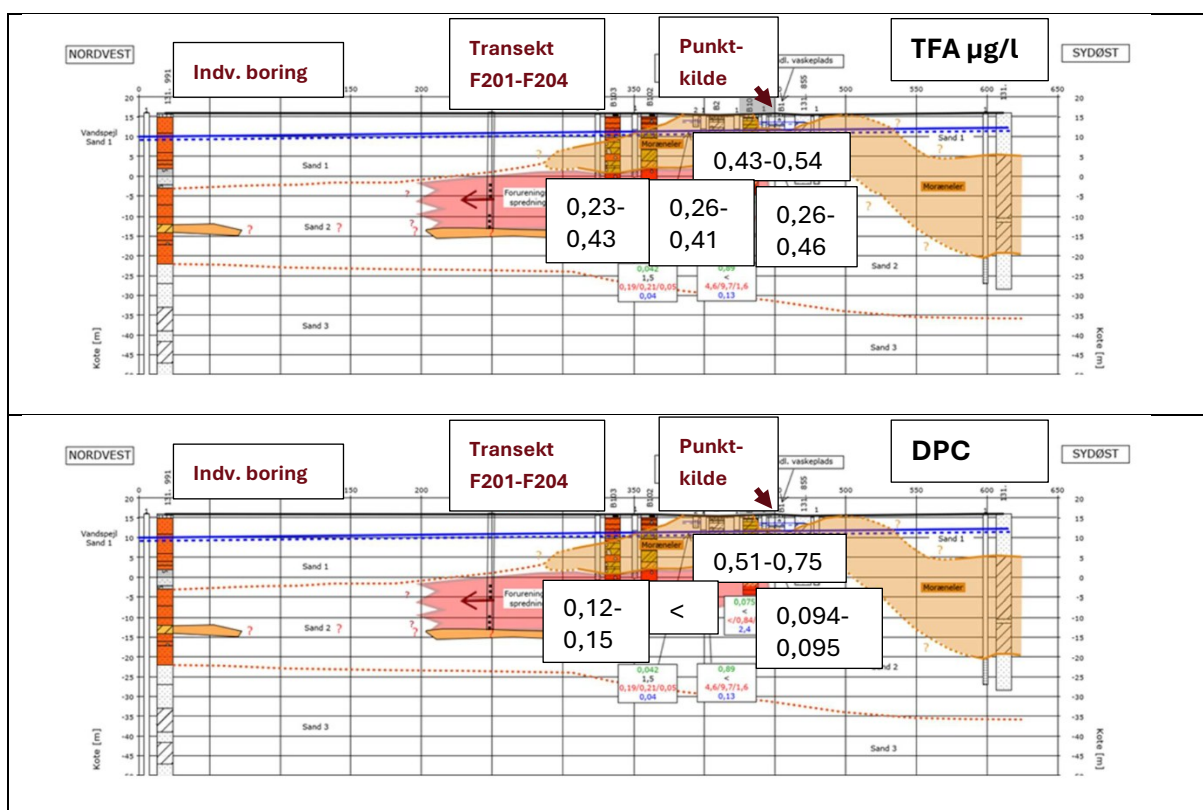
*Figur 5.31: Indhold af TFA (øverst) og MDD (nederst) plottet på konceptuel model for lokalitet 2 (indhold for transekt fremgår af *Figur 5.32*) (fremgår også af bilag 3).*



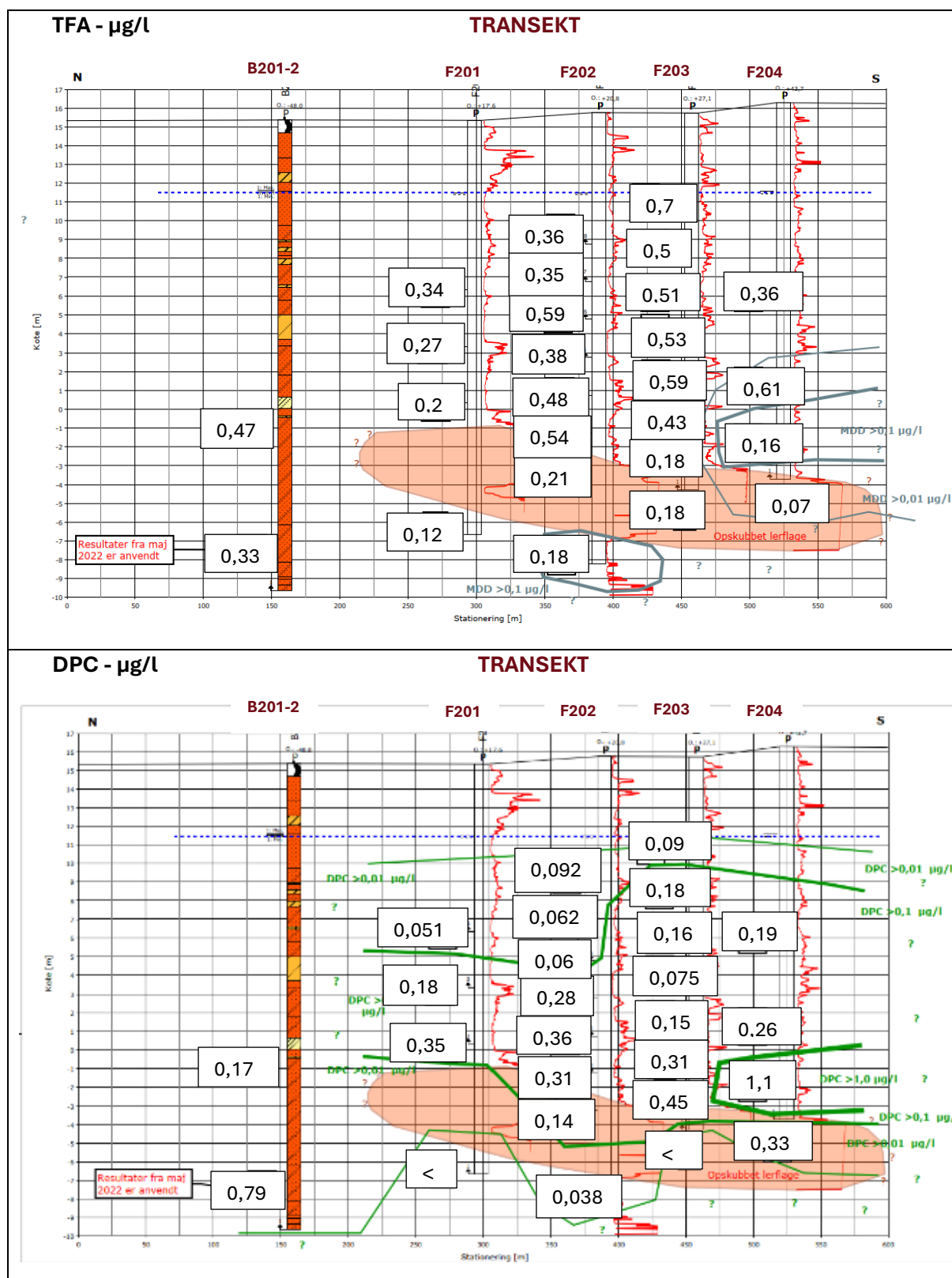
Figur 5.32: Indhold af TFA (øverst) og MDD (nederst) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk) (fremgår også af bilag 3).

Optegning af TFA og MDD på de konceptuelle modeller viser, at der overordnet ikke er sammenhæng mellem indhold af TFA og MDD. I kildeområdet ved punktkilden ses høje indhold af MDD sammen med TFA i den terrænnære vandprøve udtaget i lavtydende aflejringer, mens der nedstrøms ved transektet er en udbredelse af MDD, som er sammenfaldende med lavere indhold af TFA. Der observeres således ikke en sammenhæng mellem MDD og TFA, hvilket falder sammen med, at forurening fra en punktkilde i teorien ikke skal have samme udbredelsesmønster som TFA, hvis TFA skal kunne bruges som tracér ift. at skelne mellem flade- og punktkilder.

Til sammenligning er data for TFA og DPC (primært fladekilde) optegnet på tilsvarende konceptuelle modeller i Figur 5.33 og Figur 5.34 herunder.



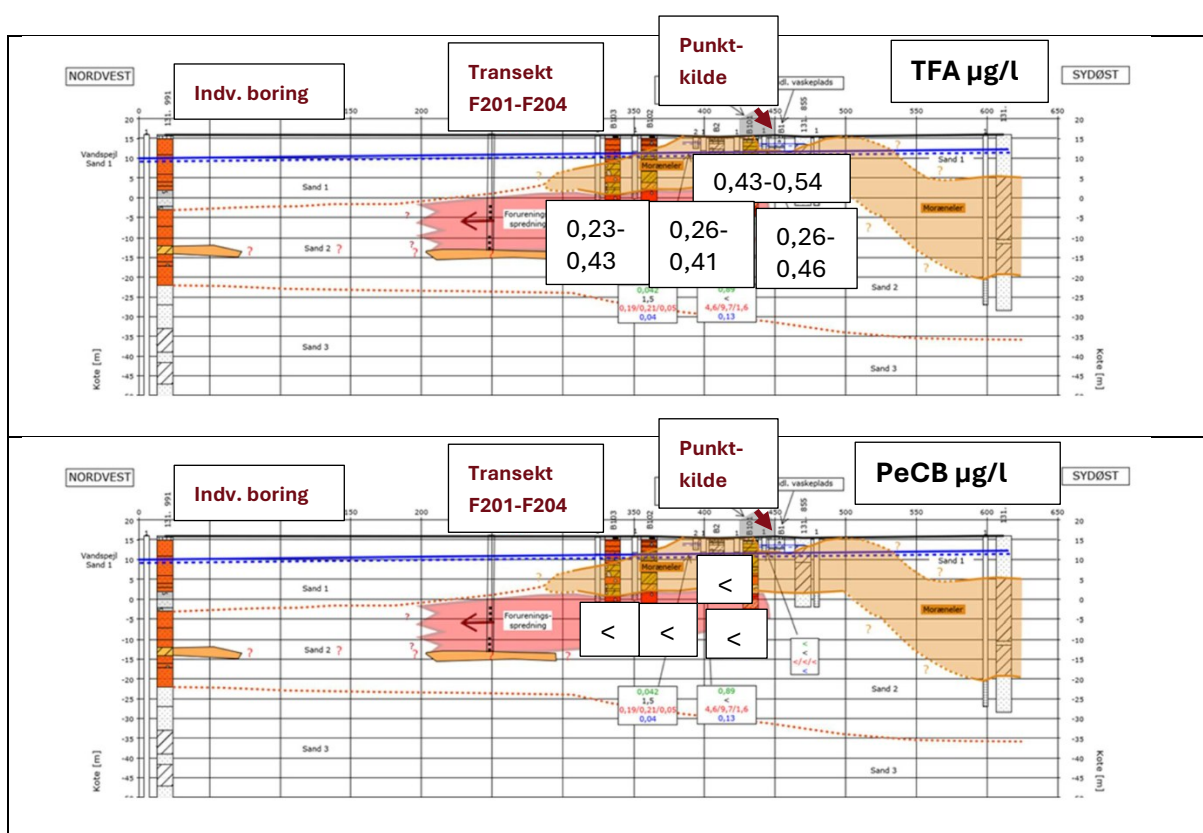
Figur 5.33: Indhold af TFA (øverst) og DPC (nederst) plottet på konceptuel model for lokalitet 2 (indhold for transekt fremgår af Figur 5.34) (fremgår også af bilag 3).



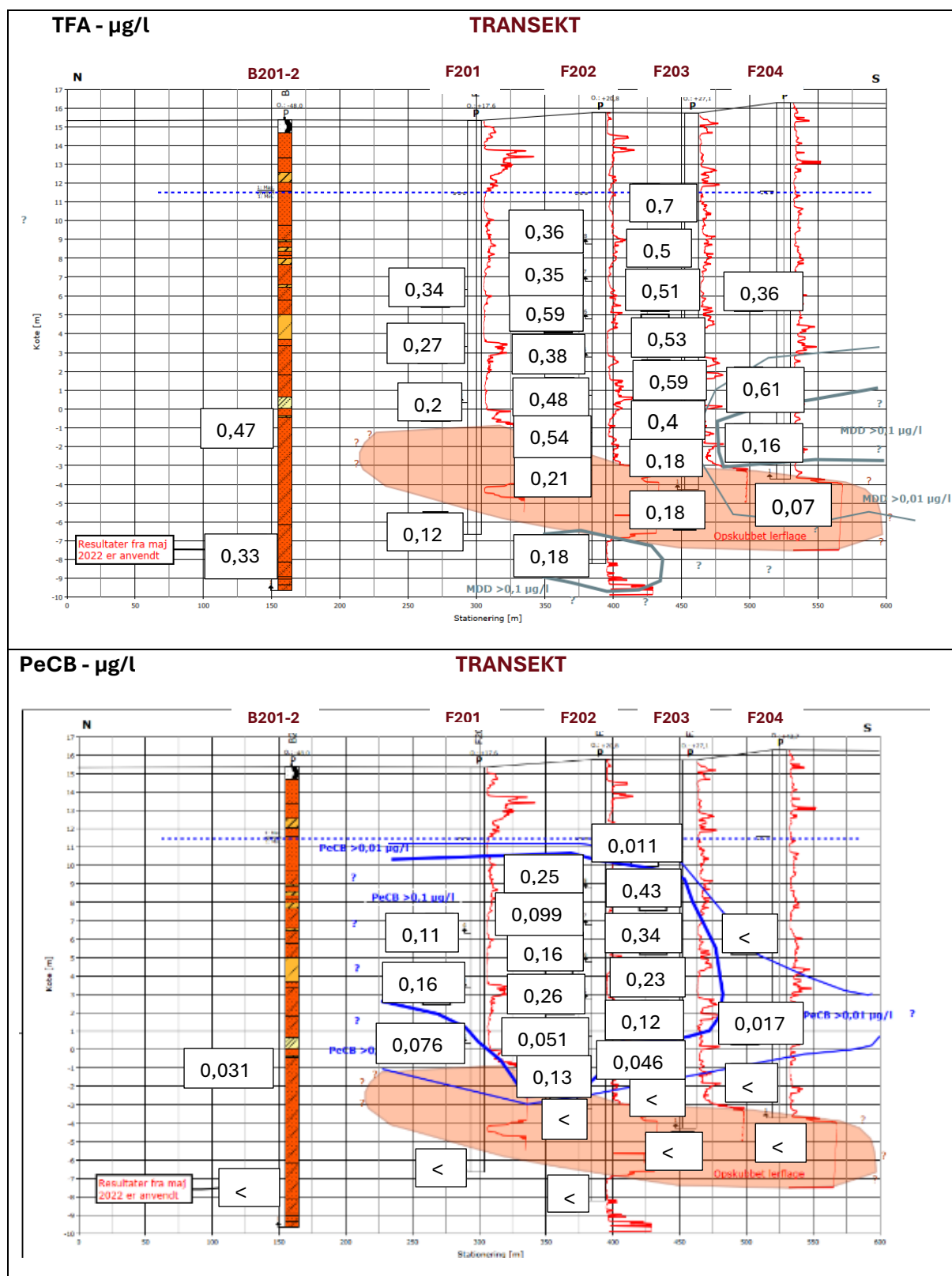
Figur 5.34: Indhold af TFA (øverst) og DPC (nederst) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk) (fremgår også af bilag 3)

Figur 5.33 og Figur 5.34 viser ingen sammenhæng mellem udbredelsen af DPC med indholdet af TFA. Ved punktkilden til MDD, ses det højeste indhold af DPC at være sammenfaldende med det højeste og terrænnære indhold af TFA. I samme boring (B2-1) er der også påvist højt indhold af MDD, hvorfor der evt. også kan være bidrag af DPC fra punktkilde ved lokalitet 2. Nedstrøms ved transektet er højeste indhold af DPC forekommende dybere i magasinet (over lerflage), mens indholdet er lavere i det terrænnære grundvand. Forureningen med DPC ved transektet er ikke afgrænset horisontalt, hvilket også er tilfældet med TFA, hvilket peger på, at de påviste indhold af DPC ved transektet primært er fra fladekilder.

Som supplement til MDD (punktkilde) og DPC (fladekilder) er udbredelse af TFA og PeCB vist på konceptuelle modeller i Figur 5.35 og Figur 5.36.



Figur 5.35: Indhold af TFA (øverst) og PeCB (nederst) plottet på konceptuel model for lokalitet 2 (indhold for transekt fremgår af Figur 5.36) (fremgår også af bilag 3).



Figur 5.36: Indhold af TFA (øverst) og PeCB (nederst) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra GeoGIS udtræk og GEUS Jupiter) (frengår også af bilag 3).

Ved og nedstrøms punktkilde til MDD er der ikke påvist PeCB (*Figur 5.35*), så det vurderes, at PeCB ikke har ophav i punktkilden. For PeCB er der en større sammenhæng med TFA i området ved transekt (*Figur 5.36*) nedstrøms punktkilden, hvor både PeCB og TFA er forekommende med højeste koncentrationer i det terrænnære grundvand. Udbredelsen af PeCB er begrænset i den sydlige del af transektet, hvor TFA forekommer, så sammenhængen er ikke entydig.

5.2.3. Kan TFA bruges som tracer til vurdering lokalitet 2

Generelt viser evalueringen i afsnit 5.2.2, at data for TFA ikke bidrager til vurderinger af forureninger med pesticider ved og nedstrøms lokalitet 2 stammer fra punkt- eller fladekilde. Ved vurdering af sammenhæng mellem TFA og hhv. MDD, DMS, DPC, PeCB og dinoterb ses meget forskellige sammenhænge, som ikke giver entydige mønstre for hhv. ophav i flade eller punktkilde. Sammenhængen mellem TFA og de 5 forureningskomponenter er opstillet i Tabel 5.1 herunder:

Tabel 5.1: Sammenhænge mellem TFA og udvalgte forureningskomponenter

Parameter	Fordeling	Sammenhæng til TFA	Udbredelse ved punktkilde	Udbredelse ved transekt
TFA	Normalfordeling	-	Påvist i alle målepunkter Indhold aftager m. dybden	Påvist i alle målepunkter Indhold aftager m. dybden
MDD	Svag log-normal fordeling med stor andel venstrecensureret værdier (< DL)	Nej – dog sammenfald med høje indhold af MDD ved punktkilde	Ja Høje indhold ved og nedstrøms punktkilde	Mindre udbredelse i transekt – sydlige og dybere del
DMS	Svag log-normal fordeling med stor andel venstrecensureret værdier (< DL)	Nej - ingen sammenhæng	Ikke i kilde – dog påvist nedstrøms	Mindre udbredelse i transekt – sydlige og dybere del
DPC	Log-normalfordeling, men mindre andel venstrecensurerede værdier (< DL)	Nej – ingen sammenhæng	Ja – høje indhold ved punktkilde	Ja – udbredt i hele transekt med højere indhold i dybere del af magasin
PeCB	Lighedstræk med normal- og en log-normalfordeling med en høj andel venstrecensurerede værdier (<DL)	Nej – PeCB forekommer dog ikke ved lave indhold af TFA	Nej – ikke påvist	Høje indhold i toppen af magasin. Aftager mod syd
Dinoterb	Lighedstræk med normal- og log-normalfordeling en mindre andel venstrecensurerede værdier (<DL)	Nej	Nej – ikke påvist	Forekommer i hele det vertikale niveau

Der ses overordnet ingen sammenhæng mellem MDD og TFA, hvilket følger teorien om, at forureningen med MDD stammer fra en punktkilde. Der er dog ved punktkilden et sammenfald mellem indhold af MDD og TFA. Den samlede vurdering er, at MDD stammer fra en punktkilde. Det støttes bl.a. af, at der er mange indhold af MDD under detektionsgrænsen.

For DMS er der ingen sammenhæng med TFA. Der er sammenfald med udbredelse af MDD ved transekt, mens DMS alene er påvist nedstrøms punktkilden, men ikke ved punktkilde. Mange indhold under detektionsgrænsen indikerer, at DMS har ophav i en punktkilde, men kildeområde for MDD ved lokalitet 2 er ikke sammenfaldende med et kildeområde for DMS.

For DPC er der igen sammenhæng med TFA. DPC forekommer i mange prøver og generelt dybt i magasinet ved transektet i modsætning til TFA, der viser aftagende indhold med dybden. Der er sammenhæng mellem udbredelse af DPC og MDD ved punktkilden, hvorfor DPC kan være en kombination af punkt- og primært fladekilde. Den vertikale udbredelse af DPC og TFA indikerer, at DPC-forureningen er ældre end den diffuse forurening med TFA, som er forårsaget af nedbør og evt. C-CF3 pesticider.

For PeCB ses ingen sammenhæng med TFA. Der er dog målt høje indhold af TFA og PeCB i toppen magasinet. Der er en del analyser hvor PeCB er under detektionsgrænsen, hvilket kan indikere en punktkilde, hvorfor det er usikkert om PeCB har ophav i punkt- eller fladekilde. PeCB er dog påvist i flere andre undersøgelses- og monitoringsboringer i området (bl.a. B201 nord for transektet), hvilket indikerer en fladekilde.

For dinoterb er der ingen sammenhæng til indholdet af TFA. Dinoterb er ikke påvist ved punktkilden, og udbredelsen ved transektet indikerer et ophav fra fladekilde.

De meget forskellige sammenhænge mellem udbredelse af TFA og pesticider fra punktkilder og fladekilder, samt den observerede aftagende koncentrationsgradient af TFA med dybden medfører, at metoden ikke kan bruges til at skelne mellem forurening fra flade- eller punktkilde ved og nedstrøms lokalitet 2.

6. Diskussion og anbefalinger

Dette udviklingsprojekt, finansieret af Region Syddanmark under den Syddanske Udviklingspulje, har til formål at teste om analyseresultater for trifluoreddikesyre (TFA) kan bruges til vurdering af, om forurening med pesticider har ophav i punkt- eller fladekilder. TFA er udbredt og meget ofte påvist i det terrænnære grundvand, hvor det ved projektets opstart er forudsat, at TFA stammer fra kølemedler anvendt i aircondition o.l., som nedbrydes i atmosfæren og spredes som diffus forurening med nedbør. Indhold fra indvindingsboringer viser generelt et diffust indhold af TFA på op til 1,0 µg/l, og forureningens udbredelse kan derfor betragtes som fra en fladekilde. Ved projektet undersøges det, om der er en korrelation mellem TFA og flade- eller punktkilder, samt om analyser for TFA ved undersøgelser af punktkilder kan være et ekstra værktøj til at vurdere, om forureninger har ophav i punkt- eller fladekilde.

Indledningsvis er litteratur om og undersøgelser af forekomst af TFA gennemgået, og ”vidensafsnittet” i kapitel 3 er løbende igennem projektet blevet opdateret. Projektet er gennemført i 2 faser, hvor fase 1 omfatter dataanalyse af TFA-analyser udført af Region Syddanmark i perioden 2021-2022 ved udtræk af data fra GeoGIS suppleret med Jupiter. Dataanalysen omfatter systematisering af data, statistiske vurderinger for TFA samt vurdering af udbredelse samt om der er sammenhæng med påviste pesticider. Fase 2 omfatter gennemgang og vurdering af 2 cases, hvor der er udført analyser for TFA sammen med analyser for pesticider.

Fase 1

Generelt ses det, at der forekommer mange fund af TFA i grundvandsprøver ved undersøgelser af punktkilder, hvor der er påvist TFA i 95 % af 604 analyserede vandprøver i perioden 2021-2022. Indholdet varierer mellem 0,06 µg/l til 5,06 µg/l med et gennemsnit på 0,66 µg/l. Der er således evidens for, at TFA generelt er til stede og kan påvises i grundvandet ifm. undersøgelser af punktkilder, hvilket giver mulighed for at anvende metoden.

Datasæt for TFA i forbindelse punktkildeundersøgelser viser log-normalfordeling. Ses der isoleret på data fra 0-20 m u.t. og indhold af TFA på mellem 0,1-1 µg/l, er det reducerede datasæt normalfordelt, hvilket kan bruges, hvis det forudsættes, at TFA påvist ved grundvandsundersøgelser generelt ligger i koncentrationsintervallet 0,1 – 1,0 µg/l og er diffus forurening, som ikke har en tydelig sammenhæng med forekomsten af pesticider fra punktkilder. Datasættet for 0,1-1,0 µg/l indikerer, at indhold tæt på 1 µg/l trækker fordelingen mod log-normalfordeling. Som beskrevet i kapitel 3 viser nye undersøgelser, at TFA kan forekomme i nedbør og terrænnært grundvand i indhold over 1,0 µg/l, og at denne forurening kan have ophav i både nedbør og fra C-CF3-pesticider udbragt på fladekilder. Datasættet på 604 analyserede vandprøver viser, at 14 % af de analyserede vandprøver har indhold over 1,0 µg/l. Højere og en forventning om stigende indhold af TFA i det terrænnære grundvand kan være begrænsende for at anvende TFA til at skelne mellem flade- og punktkilder.

Data fra regionens undersøgelser viser vertikalt faldende TFA-koncentrationer med dybden, hvilket stemmer med andre nye undersøgelser. Der er i forbindelse med punktkildeundersøgelser dog en del påviste indhold af TFA mellem 0-1 µg/l i det helt terrænnære grundvand. Forekommer der vertikal aftagende gradienter i det terrænnære grundvand på lokalitetsniveau, kan det være en begrænsende faktor for metodens anvendelse til at skelne mellem flade- og punktkilder.

Påviste indhold af TFA i forbindelse med punktkildeundersøgelser viser ingen korrelation til en række pesticider påvist ifm. punktkildeundersøgelser. Dette indikerer, at TFA generelt ikke forekommer/påvises særskilt ved punktkilder, og med antagelsen om at fund af andre pesticider overvejende er fra punktkilder, kan TFA overordnet bruges til at vurdere om fund af andre pesticider kan stamme fra en flade- eller punktkilde.

På baggrund af fase 1 vurderes det som udgangspunkt, at TFA kan bruges som indikator for, om pesticider har ophav i punkt- eller fladekilder. En betydelig andel (14 %) af TFA-indholdet over 1 µg/l samt vertikalt aftagende gradienter kan dog være begrænsende for metodens anvendelse.

Fase 2

Fase 2 omfatter gennemgang af 2 lokaliteter, hvor der ved lokalitet 1 er påvist DPC, som vurderes at stamme fra opstrøms fladekilder, mens der ved lokalitet 2 primært er påvist MDD, som vurderes at stamme fra en punktkilde.

Lokalitet 1 er et tidligere gartneri beliggende syd for Odense. Der er tidligere udført undersøgelse, der omfatter prøvetagning af grundvand i flere dybdeniveauer fra Geoprobe® transekter beliggende opstrøms og nedstrøms potentielle punktkilder. DPC forekommer over hele lokaliteten og er ikke afgrænset horisontalt/vertikalt, og det vurderes, at flux ved et opstrøms transekt er højere end ved transekter nedstrøms potentielle punktkilder, hvorfor det vurderes, at DPC har ophav i opstrøms fladekilde. I alt er der analyseret 19 vandprøver, hvor der er påvist TFA i alle vandprøver med indhold fra 0,12 - 1,43 µg/l. Data for TFA er log-normalfordelte og viser desuden, at indholdet er aftagende med dybden svarende til billedet fra fase 1. Udbredelsen af DPC viser lavt indhold i toppen af magasinet med en tendens til stigende indhold med dybden, dvs. den modsatte horisontale fordeling end TFA. Data for DPC viser ingen lighedstræk med normalfordeling, men passer bedre til en log-normalfordeling, selvom denne dog heller ikke er ideel. Det skyldes, at data-sættet har venstrecensurerede værdier (under detektionsgrænsen), hvilket påvirker både fordeling og modeltilpasning. Vestrecensurerede værdier stammer fra prøver i toppen af grundvandsmagasinet, hvor DPC ikke er påvist i flere prøver. Manglende sammenhænge mellem TFA og DPC understøtter ikke vurderingen om, at DPC har ophav i fladekilde, og det vurderes dermed, at metoden ikke kan bruges ved lokalitet 1.

Lokalitet 2 er en tidligere landbrugsejendom ved Esbjerg, som har haft egen sprøjte. Der er påvist forurening med flere pesticider primært MDD ved en punktkilde ifm. tidligere oplag af pesticider. Forureningen er også påvist en boring filtersat i grundvandsmagasinet nedstrøms lokalitet 2. Med henblik på risikovurdering af forureningen er der etableret et transekt med Geoprobe® sonderinger yderligere nedstrøms i retning mod en indvindingsboring. MDD er påvist i transektets sydligste del men er afgrænset mod nord. Der er påvist en række pesticider i transektet. DPC er generelt påvist i hele transektet, og det vurderes, at forureningen primært har ophav i fladekilder. DMS er påvist i den sydlige del af transektet og er sammenfaldende med udbredelsen af MDD, hvorfor DMS kan stamme fra punktkilde, men er dog ved lokalitet 2 ikke påvist centralt i kildeområde for MDD. Pentachlorbenzen (PeCB) er påvist i store dele af transektet ved og nedstrøms kildeområde ved lokalitet 2. Da PeCB også er påvist i flere andre boringer i området vurderes ophav primært at være en fladekilde. Endvidere er der påvist dinoterb udbredt i transektet men ikke ved og nedstrøms punktkilde, og det vurderes derfor, at dinoterb stammer fra en fladekilde.

Ved lokalitet 2 er der påvist TFA i alle 32 analyserede vandprøver med indhold fra 0,06-0,7 µg/l. Indholdet af TFA er normalfordelt og har en vertikal aftagende koncentrationsgradient. Indholdet af MDD fra punktkilde er log-normalfordelt med en stor del venstrecensurerede data, som følge af indhold under detektionsgrænse ved den nordlige afgrænsning af fanen fra punktkilden. Der ses ingen overordnet sammenhæng mellem indholdet af TFA og MDD, bortset fra i kildeområdet, hvor høje indhold af MDD sammenfaldende med høje indhold af TFA fra vandprøver udtaget fra lerdække. Data for DPC (fladekilde) er log-normalfordelte, og der er ingen sammenhæng mellem indhold af TFA og DPC, hvor DPC i forhold til TFA overordnet har højere indhold i vandprøver fra den dybere del af magasinet, modsat TFA, som overordnet set har aftagende koncentrationer med dybden. Generelt viser gennemgang for lokalitet 2, at indhold og udbredelse af TFA meget forskellige sammenhænge i forhold til udbredelse af MDD, DPC, DMS, PeCB og dinitroterb, og der er ikke specifikke strukturer eller signaturer i forhold til om forureningerne har ophav i punkt- eller fladekilde. De manglende sammenhænge samt TFA's aftagende koncentrationsgradient med dybden medfører, at metoden for lokalitet 2 ikke kan bruges til at skelne mellem forurening fra flade- eller punktkilde.

På baggrund af viden fra fase 1 og særligt praktisk afprøvning af metoden i fase 2, vurderes det, at TFA-analyser ikke kan bruges som et støtteværktøj i forhold til at vurdere, om en forurening stammer fra en punkt eller fladekilde. Vurdering af sammenhæng mellem påviste koncentrationer af TFA og påviste pesticider giver ikke signifikante billede af, om pesticidforurening har ophav i punkt- eller fladekilde. Årsagen er følgende:

- Indhold af TFA kan være normalfordelt eller log-normalfordelte afhængig af, om der er påvist indhold af TFA i det terrænnære grundvand i indhold på 1,0 µg/l eller derover.
- 14 % af TFA-analyser udført ifm. Region Syddanmarks undersøgelser af punktkilder 2021-2022 viser indhold større end 1,0 µg/l.
- Ny viden fra andre projekter viser, at der forekommer indhold over 1,0 µg/l i terrænnært grundvand som følge af stigende påvirkning/indhold af TFA fra/i nedbør og C-CF3 pesticider anvendt på fladekilder.
- Brug af statistiske tests for om datasæt er normalfordelte eller log-normalfordelte, giver ikke signifikante billeder af, om indhold for specifikke pesticider har samme fordelingsmodel som TFA afhængig af ophav fra flade eller punktkilde.
- Brug af statistiske tests for normal- og lognormal fordeling vil desuden kræve et minimum antal data i størrelsesorden 15-20 analyser. Metoden kan derfor ikke bruges ved små datasæt for indledende forureningsundersøgelser, hvor der typisk forligger mindre datasæt typisk fra 2-8 borer.
- Forekomst af vertikale aftagende koncentrationsgradienter for TFA, som giver betydelige koncentrationsforskelle over dybden.

Følgende forhold vil yderligere diskvalificere TFA som tracer for pesticider og nedbrydningsprodukter ift. at skelne mellem ophav i punkt- og fladekilder:

- Generelt er der et stigende indhold af TFA i terrænnært grundvand siden 1980'erne og frem til meget ungt grundvand med dannelse efter år 2020. Det stigende indhold skyldes en stigning af TFA-indholdet i nedbør, som følge af stigende brug af fluorholdige kølemidler, samt et stigende forbrug af C-CF3 pesticider, som beskrevet i kapitel

3. Brugen af C-CF₃ pesticider vil dog ophøre med udgangen af 2026, men der er formentlig C-CF₃ pesticider bundet i dyrkningslaget i flere år fremover, som fortsat vil give udvaskning af TFA.

- Det forventes, at der vil komme et stigende indhold af TFA i nedbør, som følge af, at der i de kommende år sker et skifte i anvendelsen af kølemedier fra HFC-gasser til HFO-gasser (HFO nedbrydes hurtigere til TFA end HFC-gasser, hvorfor der forventes en stigning af TFA-koncentrationen i nedbøren). EU-direktivforslag om at stoppe brugen af fluorerede driv- og kølemedier vil på sigt kunne reducere indholdet af TFA i nedbør og nyt grundvand. Udsigten til at fluorholdige kølemedier udfases forventes tidligst at være om 10-15 år, så udsigten til stagnerende/faldende indhold af TFA i det terrænnære grundvand kan være lang.
- Et generelt stigende indhold af TFA i det terrænnære grundvand fra 1980 og frem til 10-15 år fra nu, vil skabe gradienter for indhold af TFA i grundvandet, da det nye/youngste grundvand med højest indhold vil forekomme øverst/terrænnært. Aftagende gradienter er primært vertikale, men der vil også kunne forekomme horisontale gradienter, som følge af at nedsivningstid for nedbør til grundvand vil variere afhængigt af tykkelse af dæklag, umættet zone, befæstelse mv.
- En række pesticider har en brugsperiode, som ikke er sammenfaldende med påvirkning fra TFA i det terrænnære grundvand. Eksempelvis har chloridazon (moderstof til DPC og MDPC) været godkendt/anvendt i perioden 1964-1996 (besiddelsesforbud i 2012), hvor det største forbrug har været i perioden 1965-1982 (Miljøstyrelsen, 2021b), dvs. før der var væsentlige indhold af TFA i det terrænnære grundvand. Dette forhold ses både for lokalitet 1 og 2, hvor DPC primært er forekommende i de dybere vandprøver, mens TFA har en vertikalt aftagende koncentrationsgradient.

Anbefalinger

- Det anbefales som udgangspunkt på grund af meromkostninger ikke at medtage TFA i pesticidanalysepakker med henblik på at vurdere om pesticidforureninger har ophav i flade- eller punktkilder.
- Det vurderes dog, at der kan være lokaliteter og forureningssituationer, hvor analyser for TFA kan bidrage i forhold til konceptuel forståelse og afklaring af specifikke spørgsmål.
- TFA kan i så fald medtages i supplerende prøvetagningsrunder for alle eller udvalgte filtre afhængigt af formål og omfang.
- Formålet med at inddrage analyser for TFA kan være at dokumentere spredningsveje og hydrauliske sammenhænge samt give indikationer på grundvandets alder (som beskrevet i Alberts 2024b).
- TFA kan evt. inddrages ved undersøgelser, hvor påbudsgrundlag iht. Jordforureningsloven (både §40 og §41) overvejes og vurderes, hvor nyere forening efter 2001 vil være sammenfaldende med høje niveauer af TFA.

7. Referencer

Adlunger et al, 2021: Reducing the input of chemicals into waters: Trifluoroacetate (TFA) as a persistent and mobile substance with many sources. Kirsten Adlunger, Julia M. Anke, Gunnar Bachem, Helena Banning, Annegret Biegel-Engler, Katrin Blondzik, Ulrike Braun, Alexander Eckhardt, Daniela Gildemeister, Falk Hilliges, Gabriele Hoffmann, Franziska Jentzsch, Sonda Klitzke, Jochen Kuckelkorn, Kerstin Martens, Alexandra Müller, Christina Pickl, Ulrike Pirntke, Jörg Rechenberg, Daniel Sättler, Uwe Schmidt, Gunther Speichert, Ingo Warnke, Jeannine Wehner, Ronny Wischer. Umweltbundesamt, 2021.

Albers, 2024a: Teknisk rapport: Diffus grundvandsforurening med trifluoreddikesyre (TFA). Albers, C.N. GEUS Rapport 2024/4, 2024.

Albers, 2024b: A 60-Years Increase in the Ultrashort-Chain PFAS Trifluoroacetate and Its Suitability as a Tracer for Groundwater Age. Christian N. Albers and Jürgen Sültenfuss. Environmental Science and Technology Letters, 2024, 11 p. 1090-1095.

Alexandrino et al, 2022: Revisiting Pesticide Pollution: The case of fluorinated pesticides. Diego A.M. Alelexandrino, C. Marisa R. Almedia, Ana P. Mucha, Maria F. Carvalho. Environmental Pollution, 292, 2022.

Baldawi et al. 2023: Ekstraordinær afrapportering af cyazofamid-test på VAP-marken i Jyndevad inklusiv understøttende laboratorieforsøg. GEUS, Afdeling for Geokemi og Aarhus Universitet, Institut for Agroøkologi og Institut for Ecoscience, 2023.

Berger et al., 1997: Berger, T.W., S.L. Tattowski, and G.E. Likens. 1997. Trifluoroacetate retention in northern hardwood forest soil. Environ. Sci. and Technology, 31(7): p. 1916-1921.

Boutonnet et al., 1999: Boutonnet, J.C., P. Bingham, D. Calamari, C. de Rooij, J. Franklin, T. Kawano, J.-M. Libre, A. McCulloch, G. Malinverno, J.M. Odom, G.M. Rusch, K. Smythe, I. Sobolev, R. Thompson and J.M. Tiedje. 1999: Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid. Hum . Ecol. Risk Asses. An Int. J. 5(1): 59-124.

GEUS, 2021: Grundvandsovervågning 1989-2020. Den Nationale Grundvandsovervågning 1989-2020. GEUS, januar 2021.

Miljøstyrelsen, 2013: Miljøprojekt nr. 1502: Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøstyrelsen, 2023.

Miljøstyrelsen 2021: Fagligt notat om resultater af massescreening pesticidstoffer i grundvand 2020. Miljøstyrelsen 23. februar 2021.

Miljøstyrelsen, 2021b: Miljøprojekt nr. 2172: Desphenylchloridazon (DPC) Punktkilde eller fladekilde. Miljøstyrelsen, 2021.

Miljøstyrelsen, 2022: Skelnen mellem pesticidkilder. Roost, Sandra; Tsitonaki, Katerina; Nielsen, Anna Krog; Bjerg, Poul L.; Mosthaf, Klaus; Fjordbøge, Annika Sidelmann; Johnsen, Anders Risbjerg; Thorling, Lærke. Miljøprojekt nr. 2200, Miljøstyrelsen 2022

Miljøstyrelsen, 2023a: Fagligt notat om resultater af massescreening for pesticidstoffer i grundvand 2022. LITAR & SIRAS. J.nr. 2023-30956. Miljøstyrelsen, 2023.

Miljøstyrelsen, 2023b: Biocid eller pesticid som kilde til grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol? FungiSource. Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 216, August 2023.

Miljøstyrelsen, 2024a: TriFluPest. Trifluoreddikesyre (TFA) fra pesticider. Bekæmpelsesmiddel-forskning nr. 230, Miljøstyrelsen, december 2024.

Miljøstyrelsen 2024b: Bekæmpelsesmiddelstatistik 2022 Behandlingshyppighed og pesticidbelastning baseret på salg og forbrug. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 68. Marts 2024.

Miljøstyrelsen, 2025a: PFAS-påvirkning fra hav til land. Del 1. Teknologiprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 2307, August, 2025.

Miljøstyrelsen, 2025b. Miljøstyrelsen forbyder 23 pesticidmidler. Information om at Miljøstyrelsen trækker godkendelsen af 23 pesticidmidler tilbage, da midlerne kan danne og udvaske TFA til grundvand. Miljøstyrelsens hjemmeside (<https://mst.dk/nyheder/2025/juli/miljoestyrelsen-forbyder-23-pesticidmidler>), 7. juli 2025.

Region Syddanmark, 2018: Fund af pesticider i vand fra almene vandværker – Idékatalog til vandværker og myndigheder. Udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark, 2018.

Region Syddanmark, 2023: Lokalitet 1. Lok. 461-81XXX: XX-vej XX, 5260 Odense S, Videregående forureningsundersøgelse. Undersøgelsesrapport udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark, januar 2023.

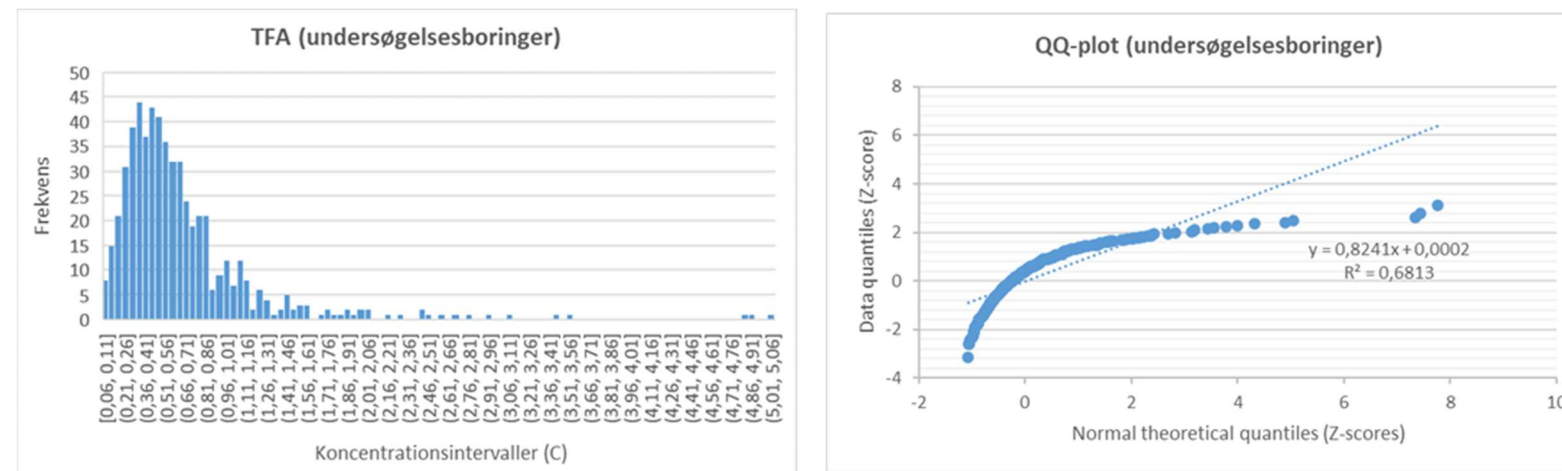
Region Syddanmark, 2024: Lokalitet 2. Lok.nr. 557-32XXX: XXvej XX, 6740 Bramming og 561-81YYY: YYvej YY, 6740 Bramming. Supplerende forureningsundersøgelse - Monitorering og afgrænsende undersøgelser. Rapport udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark, januar 2024.

Scheurer et al., 2017: Scheurer, M., Nödler K, Freeling F, mfl. 2017. Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, Water Research, 126: 460-471. Small, mobile, persistent:

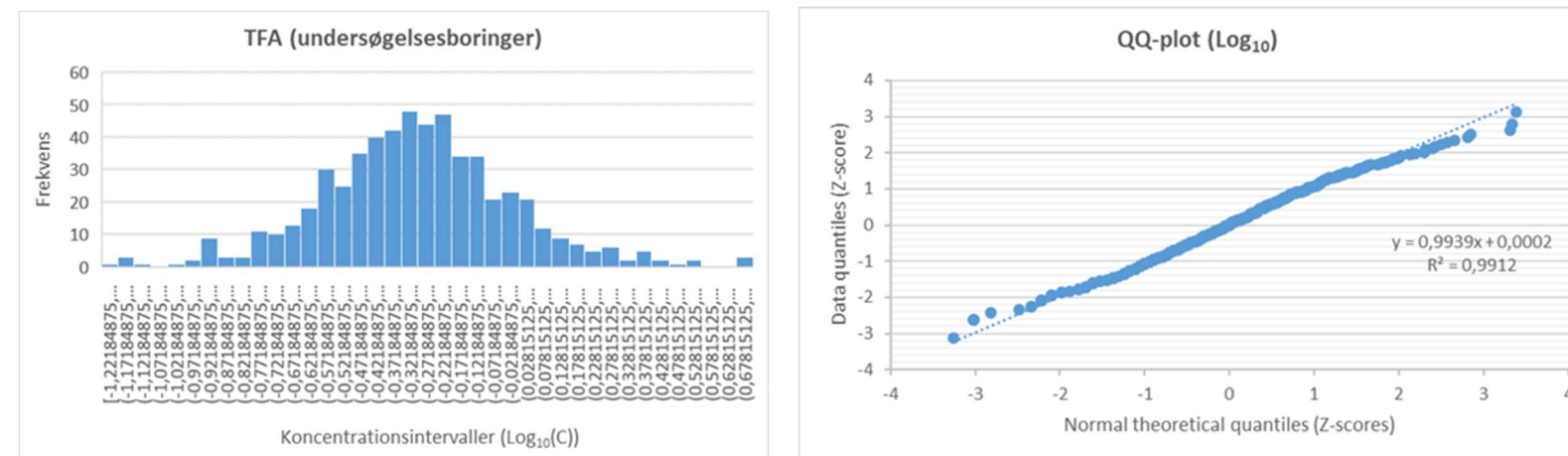
Zhang et al., 2019: Zhang L, Sun H, Wang Q, Chen H, Yao Y, Zhao Z, Alder AC. 2019. Uptake Mechanisms of Perfluoroalkyl Acids with Different Carbon Chain Lengths (C2-C8) by Wheat (*Triticum Aestivum* L.). Sci. Tot. Environ. 654:19–27.

BILAG 1

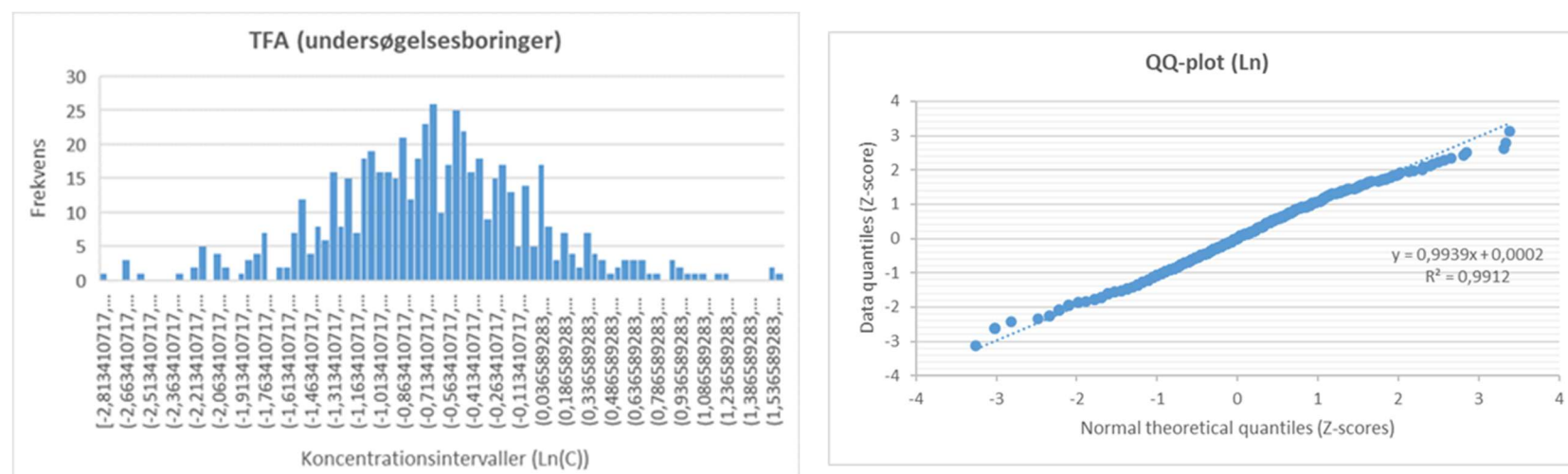
Figurer - kapitel 4



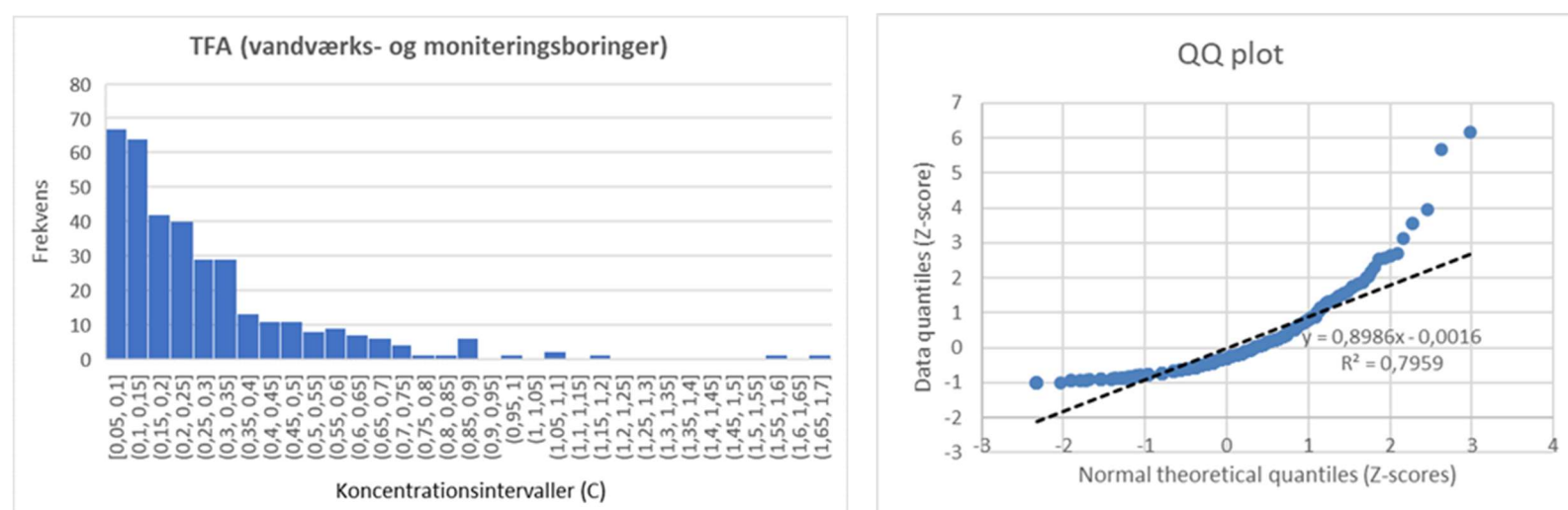
Figur 4.1: Histogram tv. og QQ-plot th. for fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser.



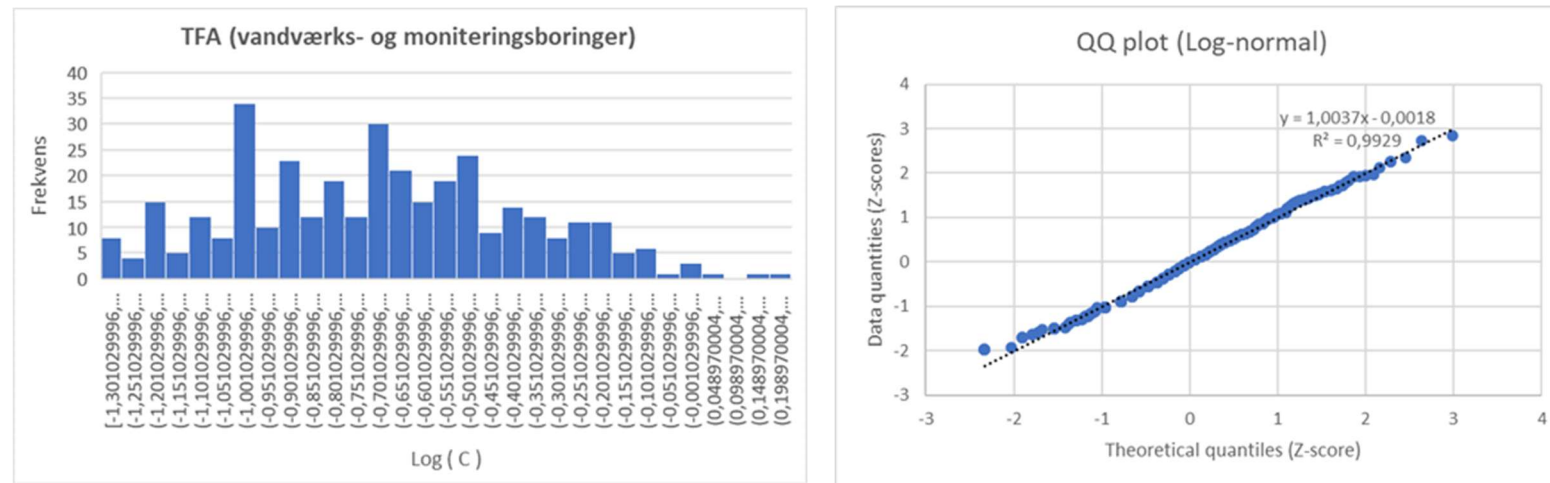
Figur 4.2: Histogram tv. og QQ-plot th. for 10-talslogaritme (Log) til fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser.



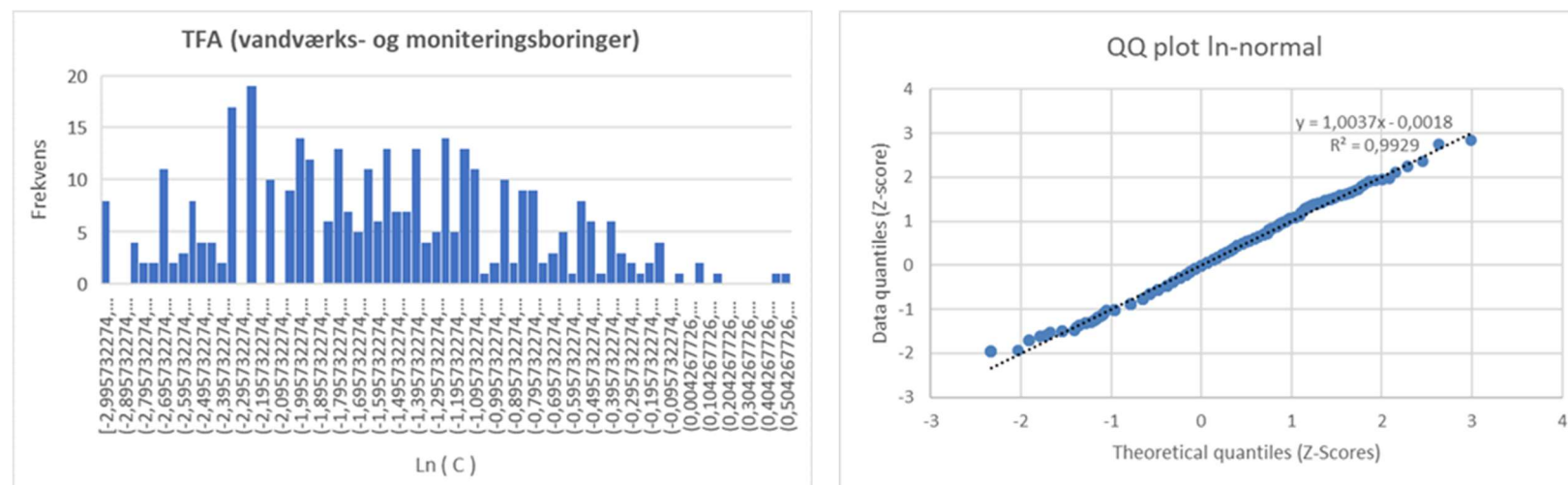
Figur 4.3: Histogram tv og QQ-plot th. for naturlige logaritme (Ln) til fund af TFA i undersølgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser



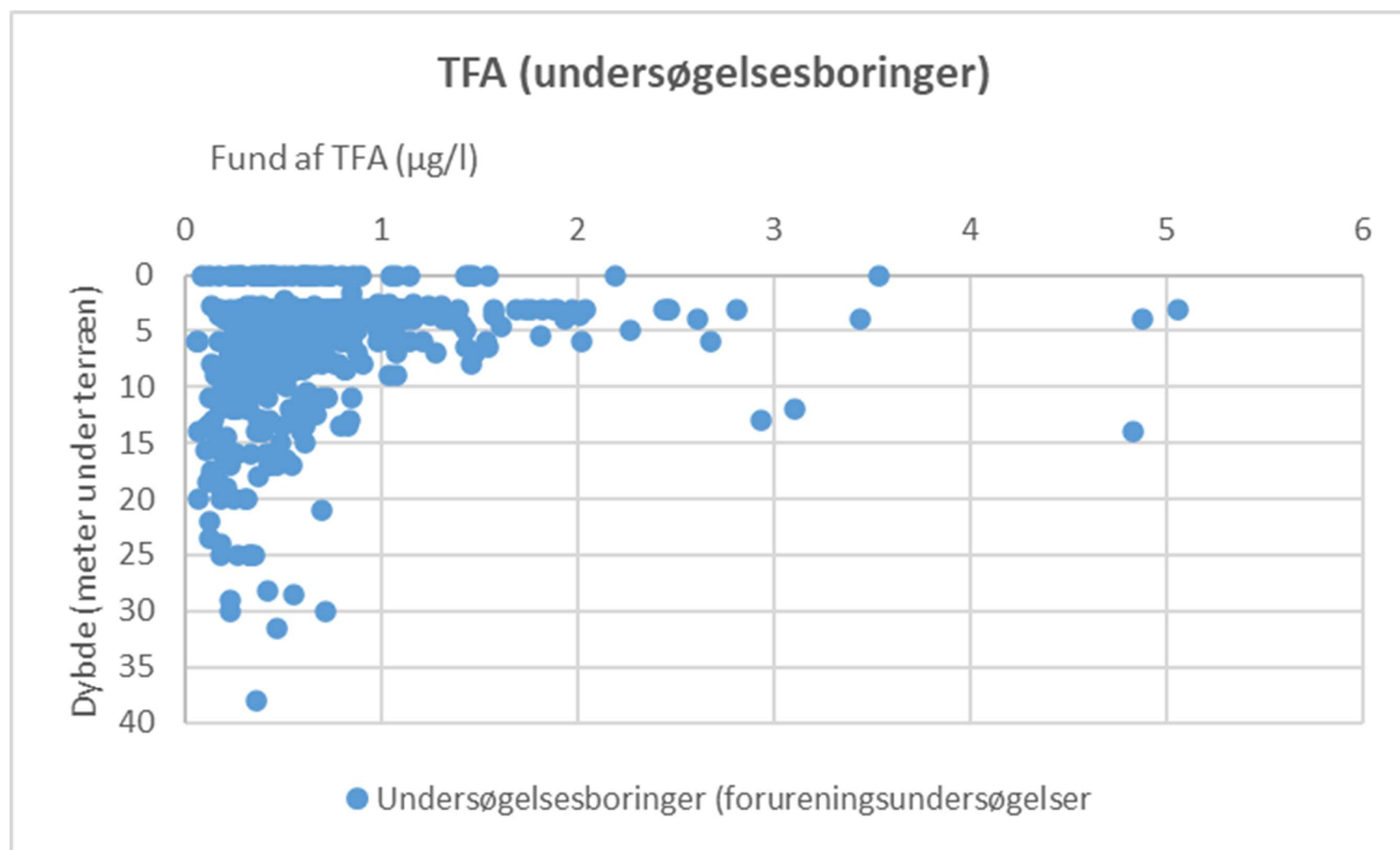
Figur 4.4: Histogram tv. og QQ-plot th. for fund af TFA i vandværks- og monitoringsboringer.



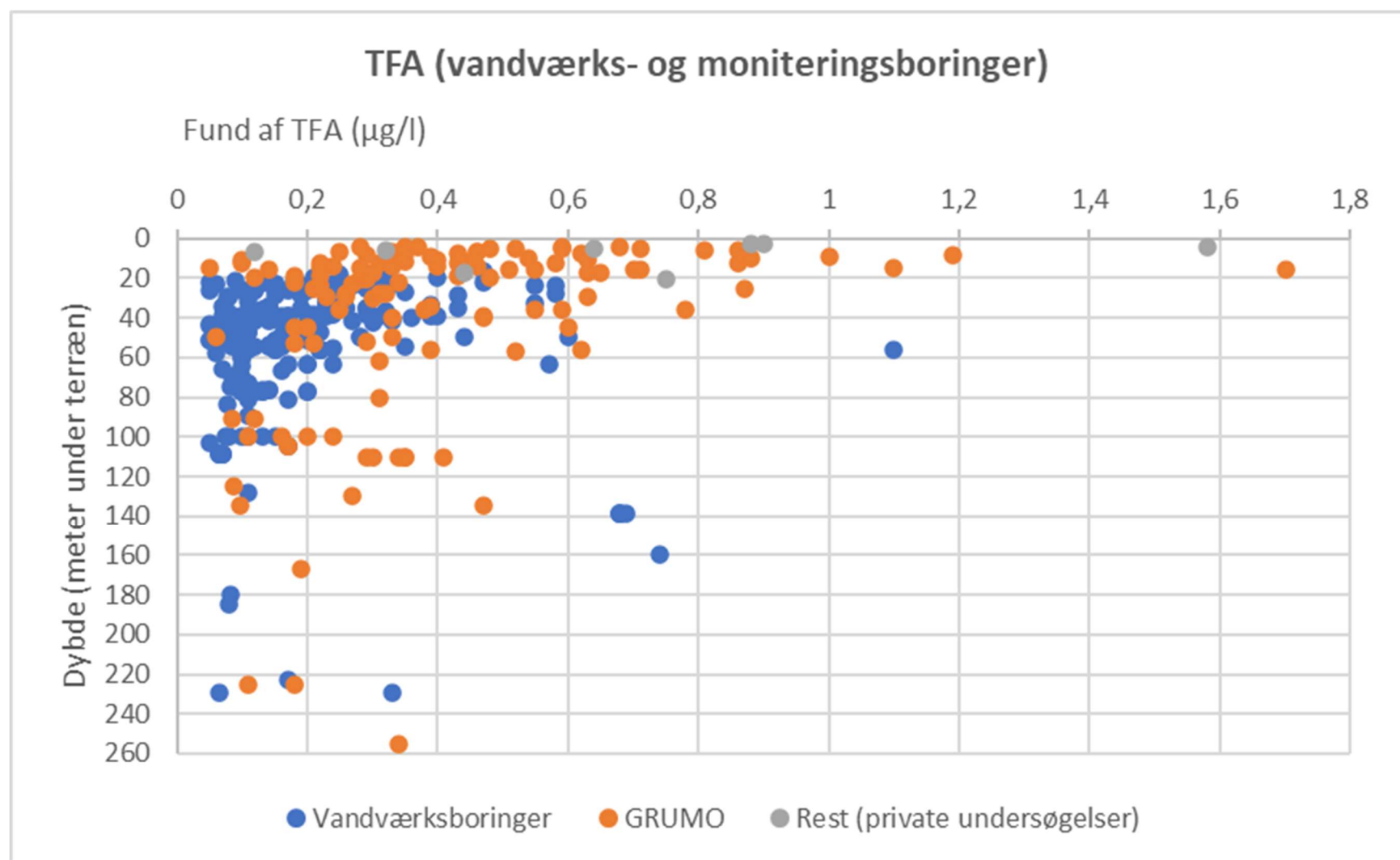
Figur 4.5: Histogram tv. og QQ-plot th. for 10-tals logaritmen til fund af TFA i vandværks- og monitoringsboringer.



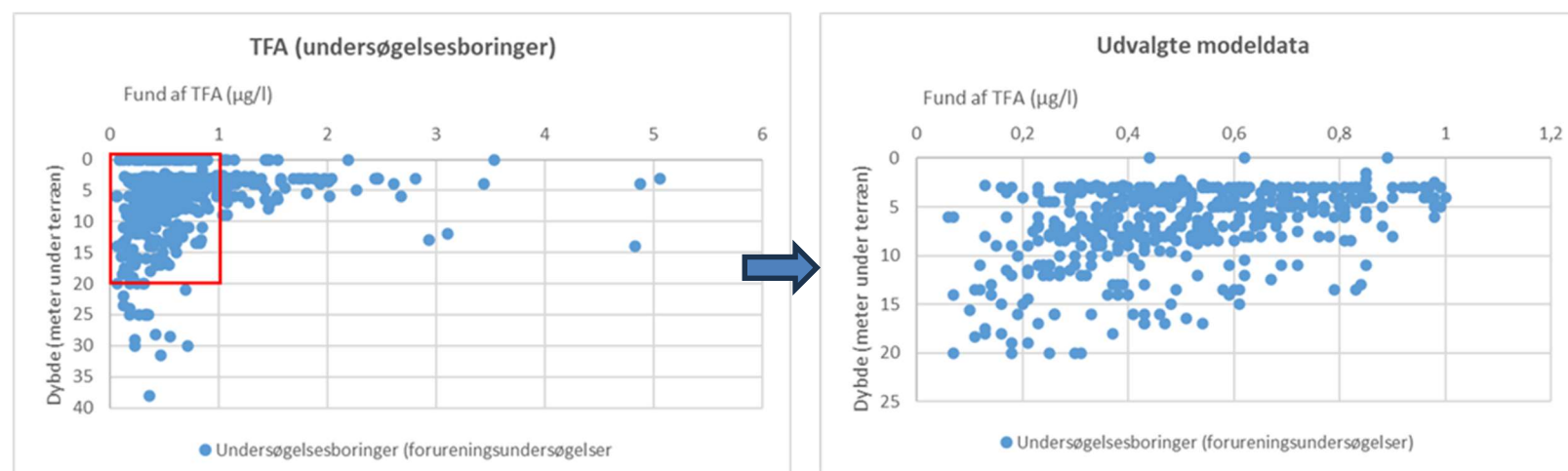
Figur 4.6: Histogram tv. og QQ-plot th. for den naturlige logaritme til fund af TFA i vandværks- og monitoringsboringer.



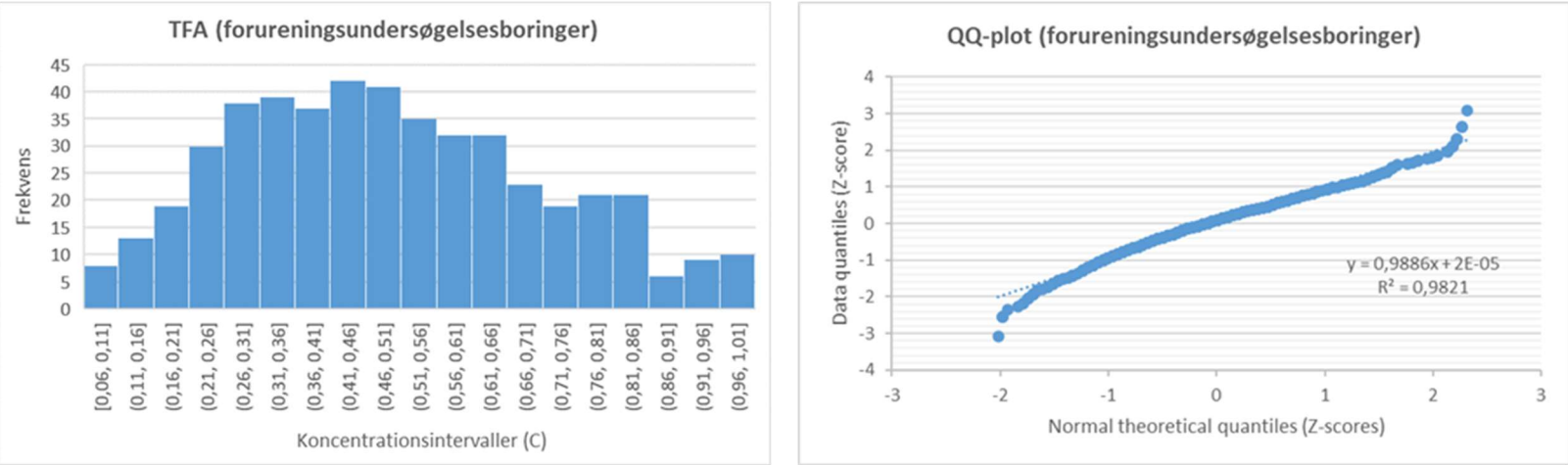
Figur 4.7: Fund af TFA sammenholdt med bund af filter (meter under terræn) i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser.



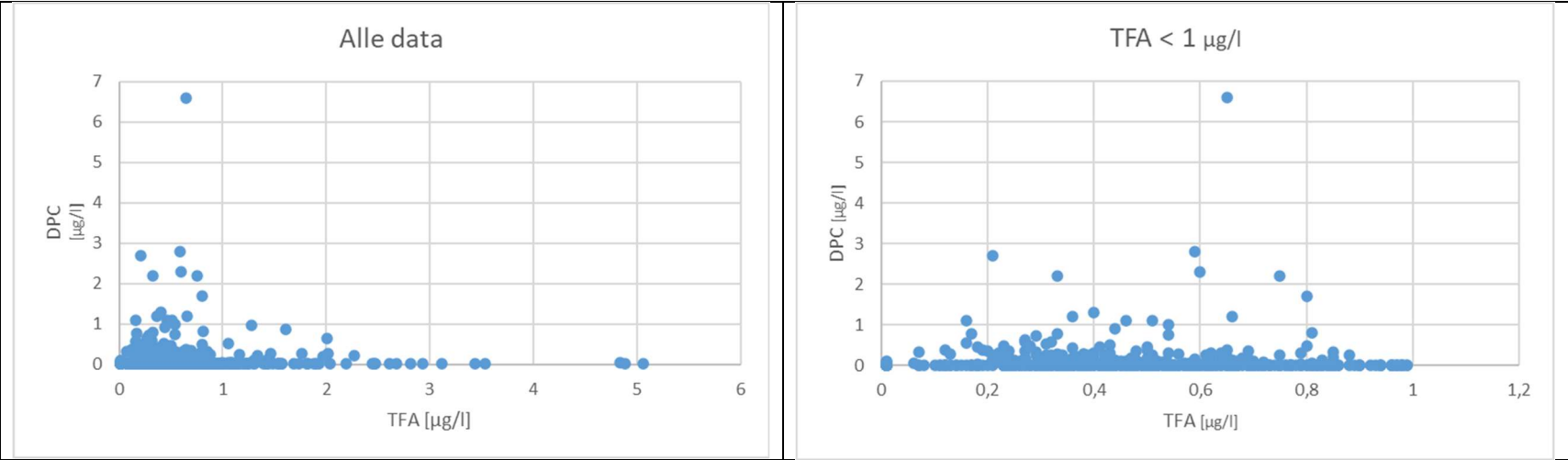
Figur 4.8: Fund af TFA sammenholdt med boreddybde (meter under terræn) i vandværks- og GRUMO-monitoringsboringer samt i et lille (ubetydeligt) antal af privat udførte undersøgelser af varierede art ("rest").



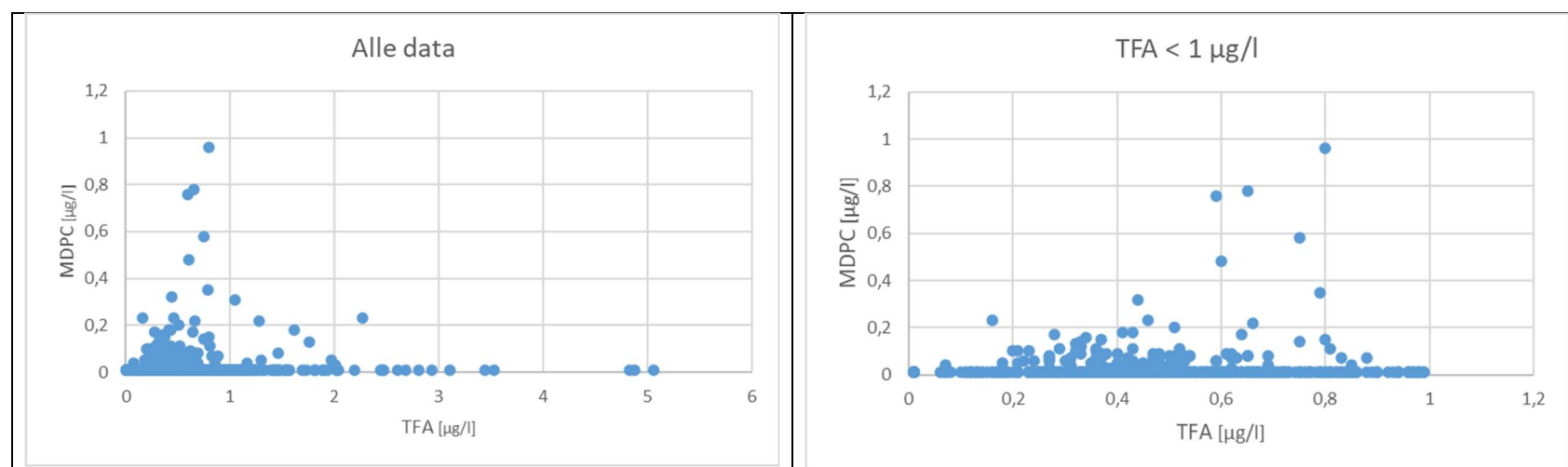
Figur 4.9: Udvælgelse af data med fund af TFA i undersøgelses i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser.



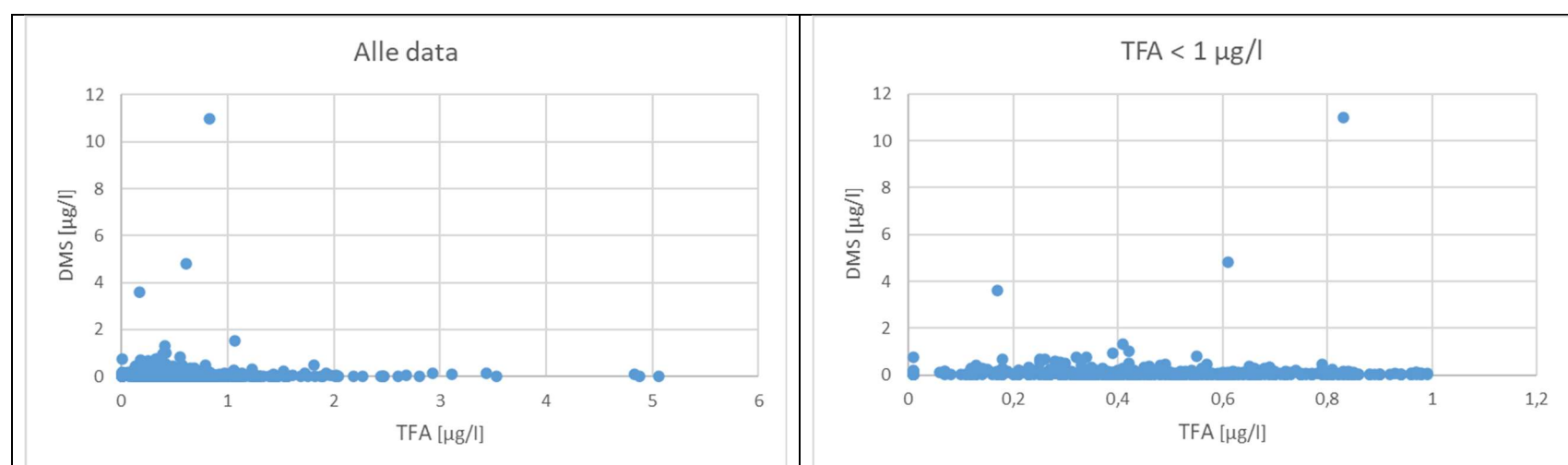
Figur 4.10: Histogram tv. og QQ-plot th. for udvalgte fund af TFA i undersøgelsesboringer i Region Syddanmark ifm. forureningsundersøgelser.



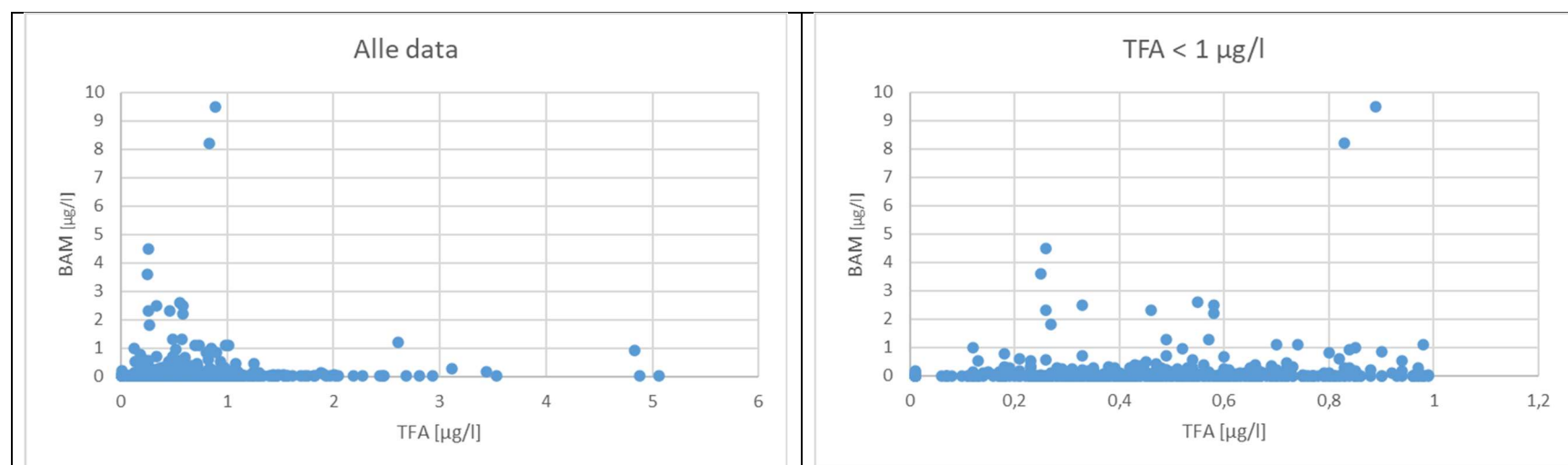
Figur 4.11: Sammenhæng mellem indhold af TFA og DPC.



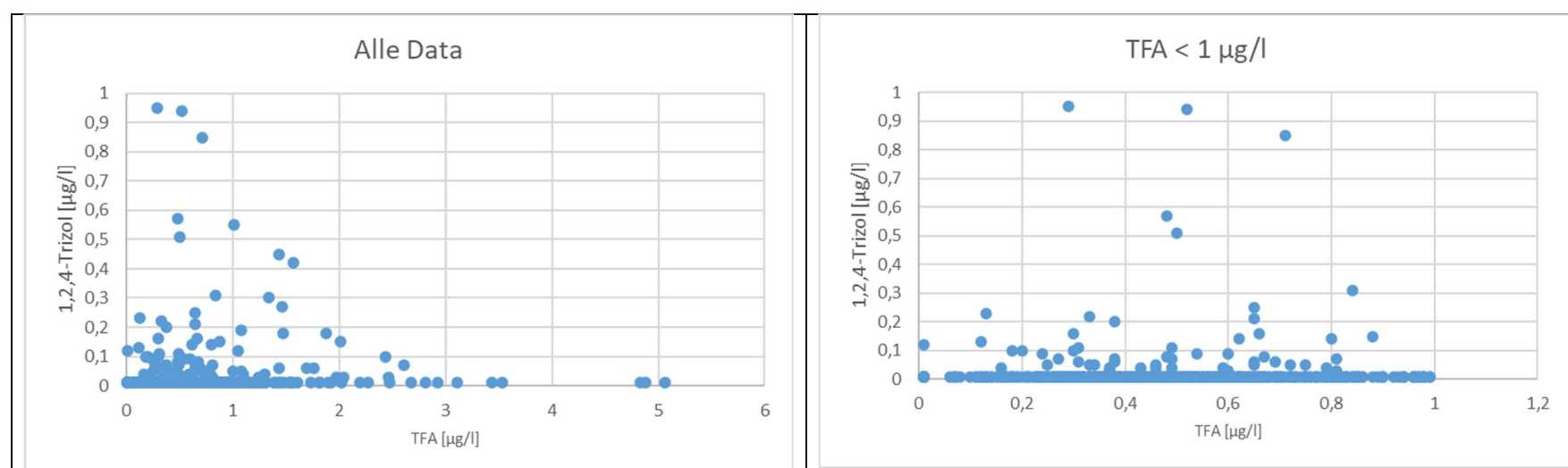
Figur 4.12: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MDPC.



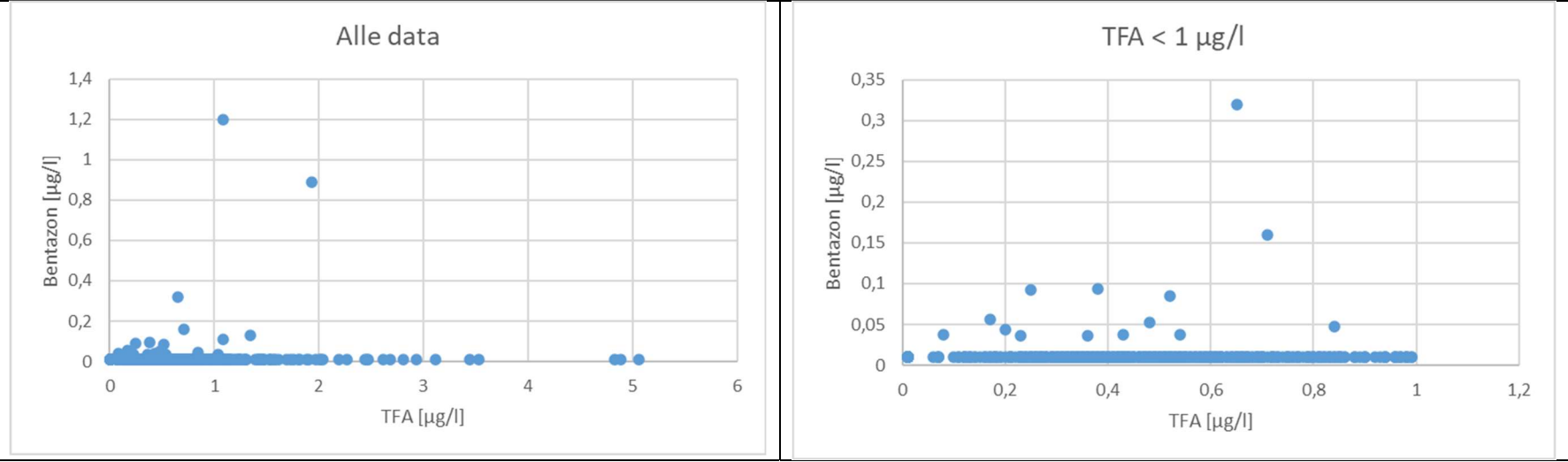
Figur 4.13: Sammenhæng mellem indhold af TFA og DMS.



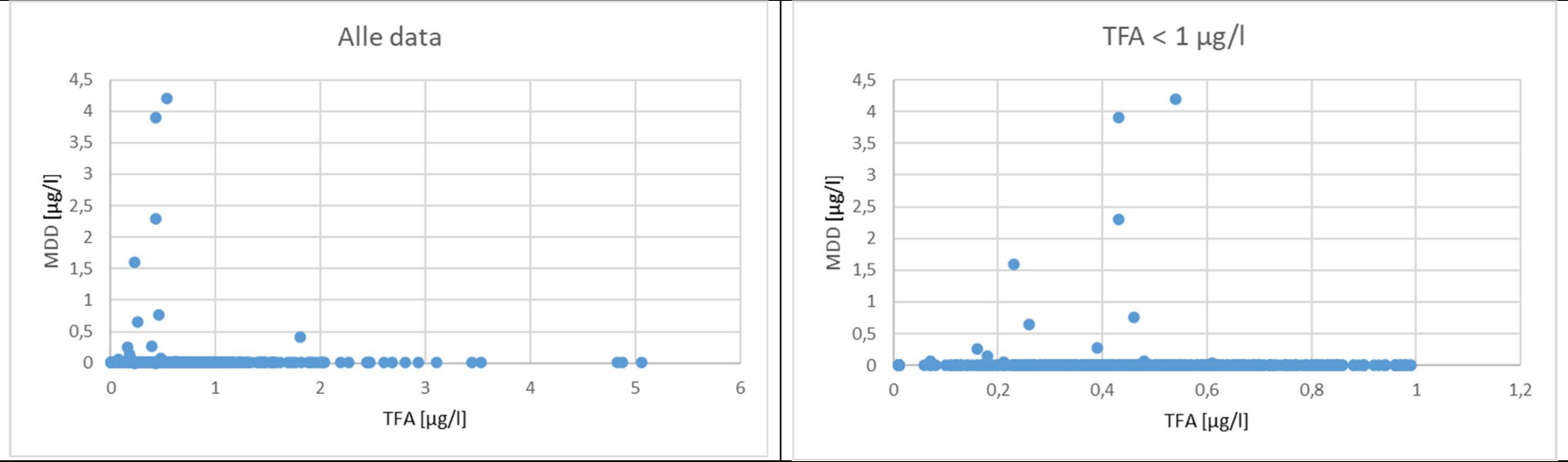
Figur 4.14: Sammenhæng mellem indhold af TFA og BAM.



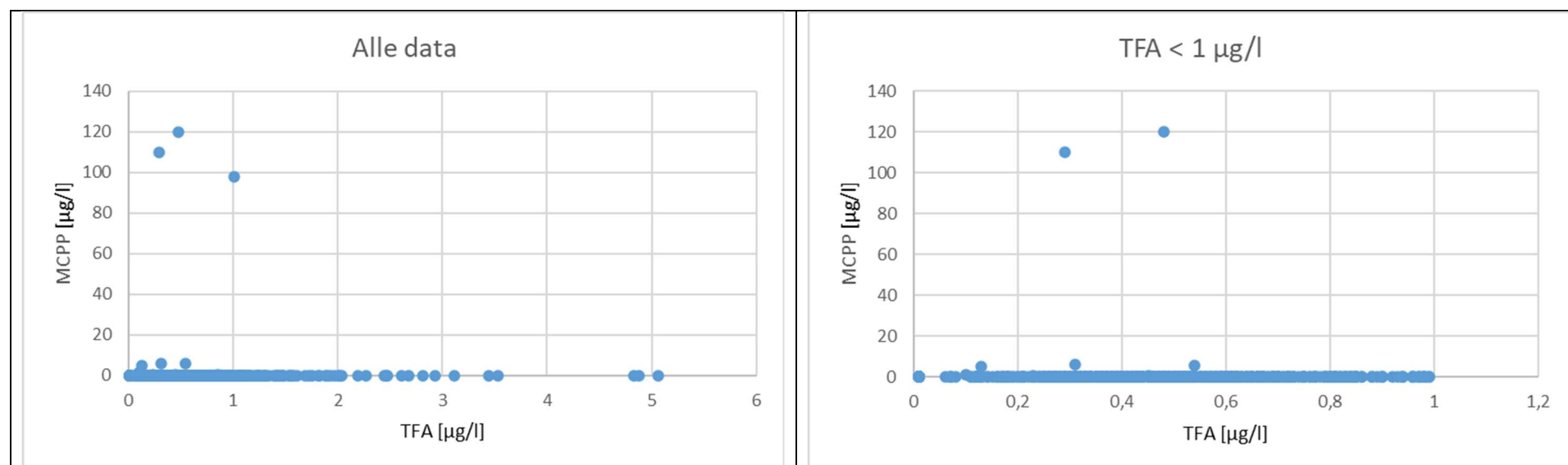
Figur 4.15: Sammenhæng mellem indhold af TFA og 1,2,4-triazol.



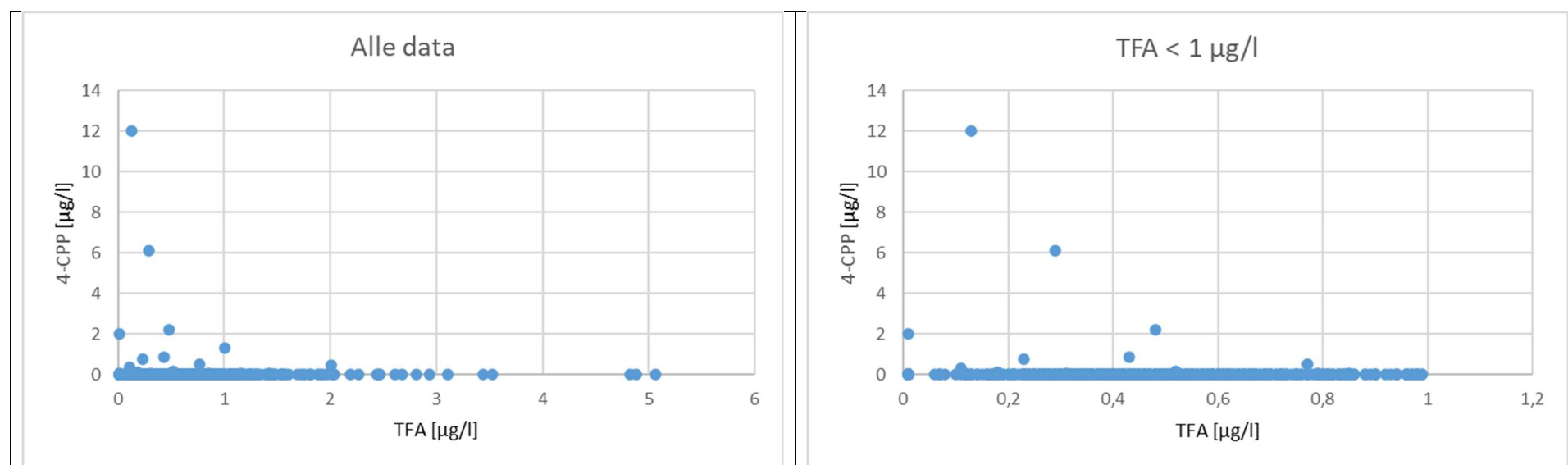
Figur 4.16: Sammenhæng mellem indhold af TFA og Bentazon.



Figur 4.17: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MDD.



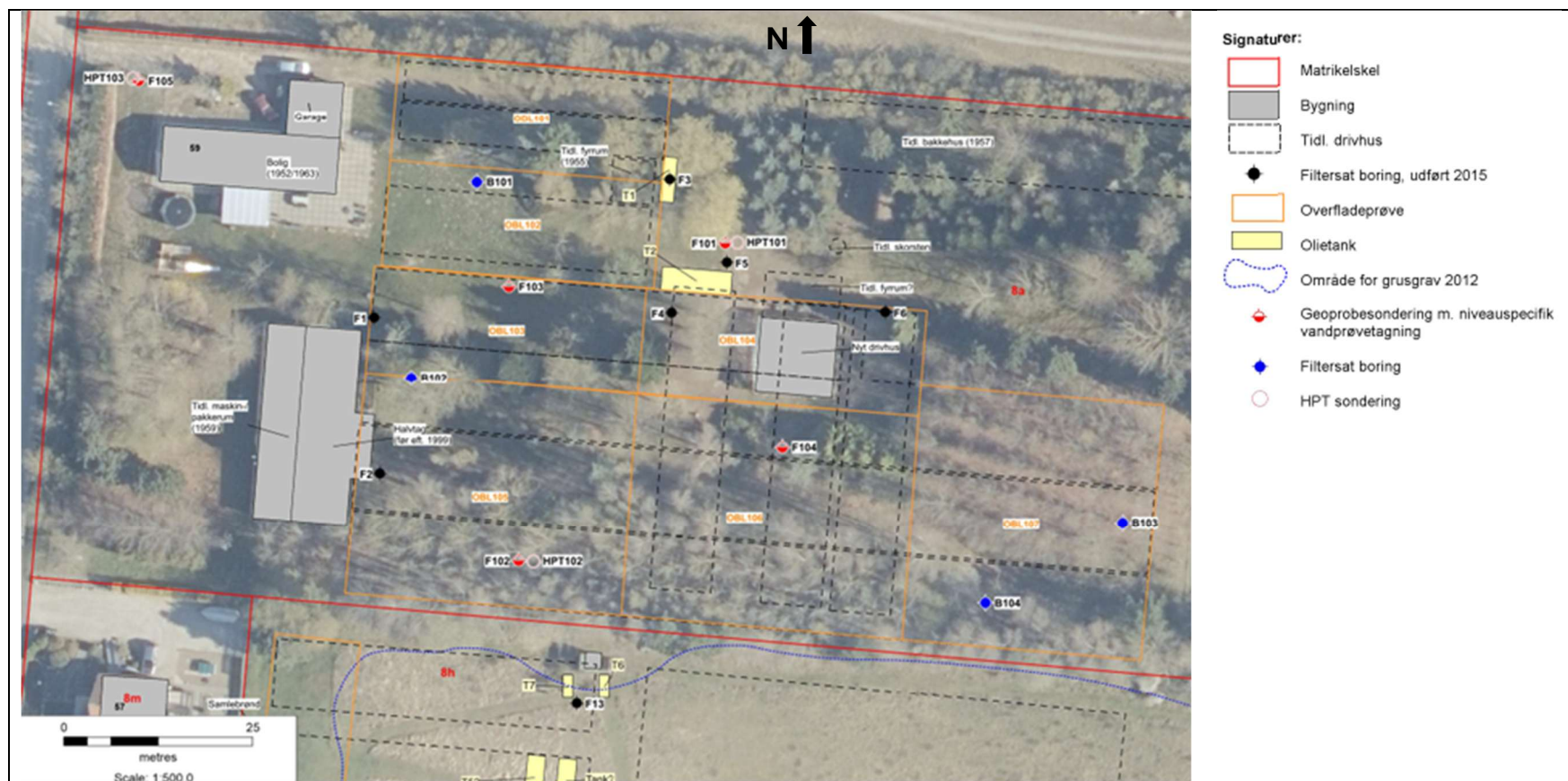
Figur 4.18: Sammenhæng mellem indhold af TFA og MCPP.



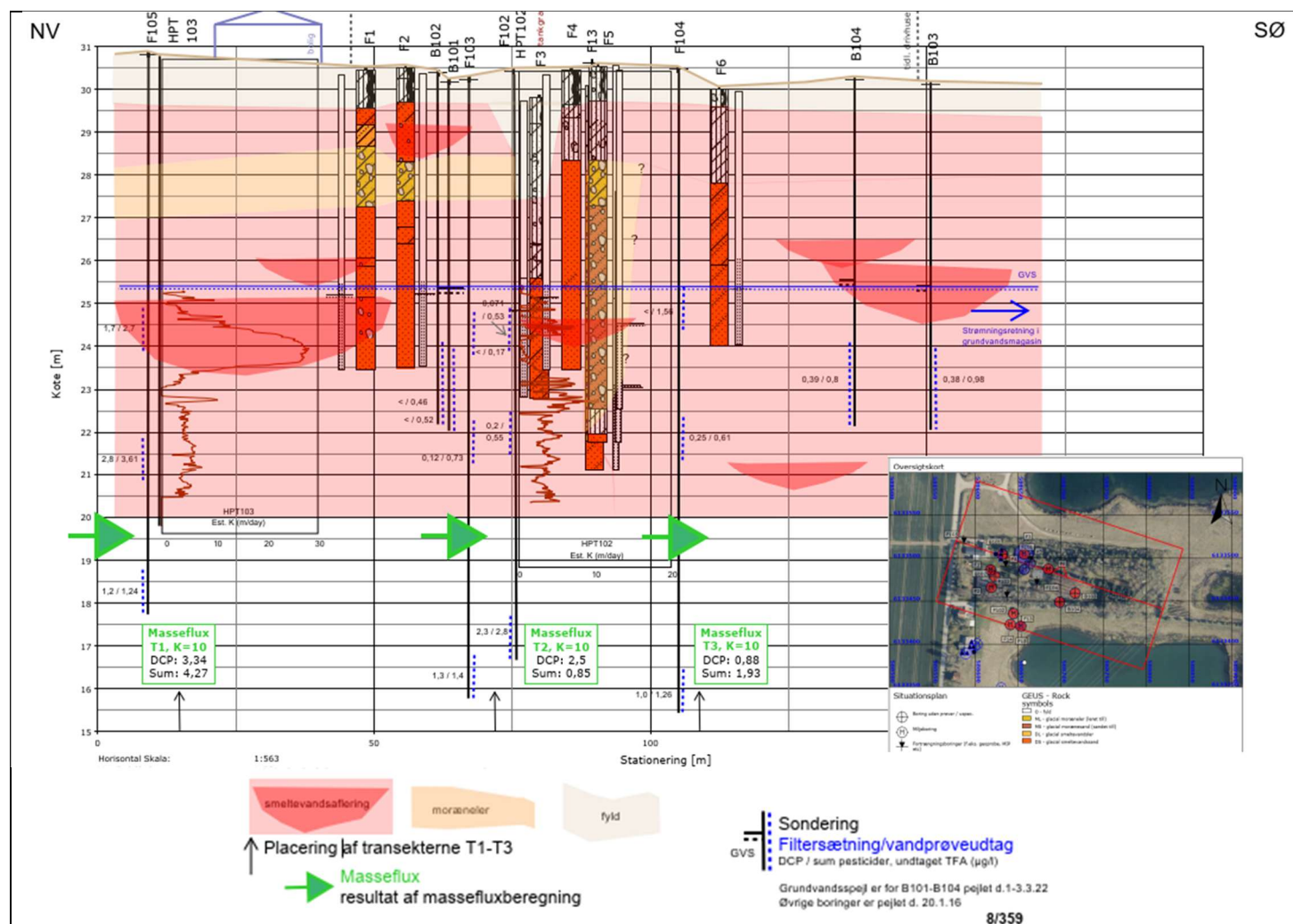
Figur 4.19: Sammenhæng mellem indhold af TFA og 4-CPP.

BILAG 2

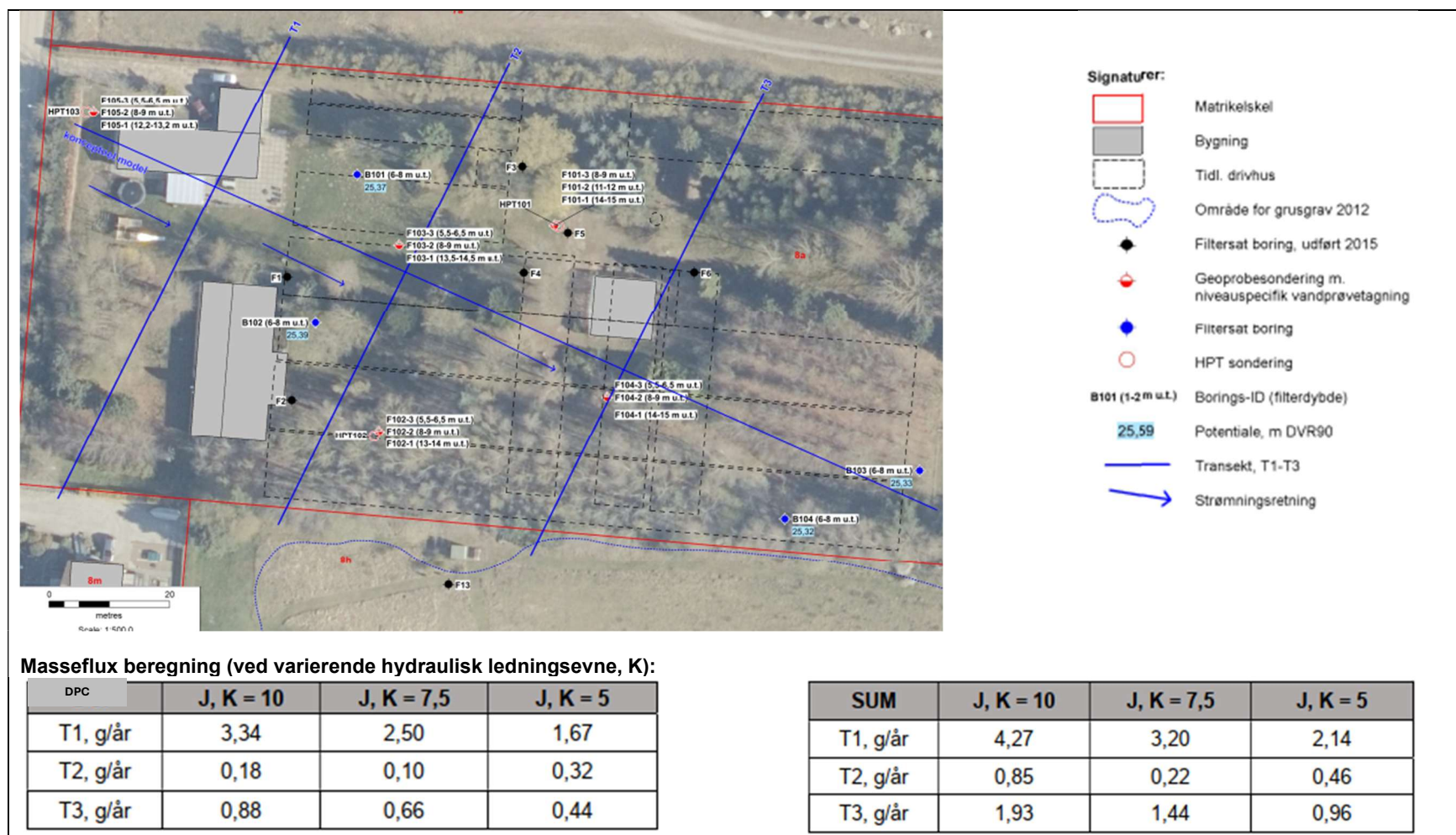
Figurer - kapitel 5.1



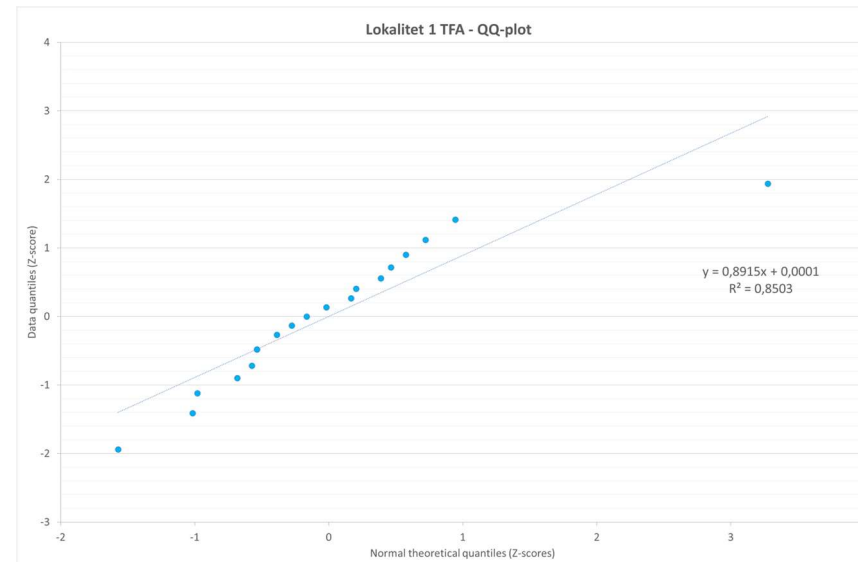
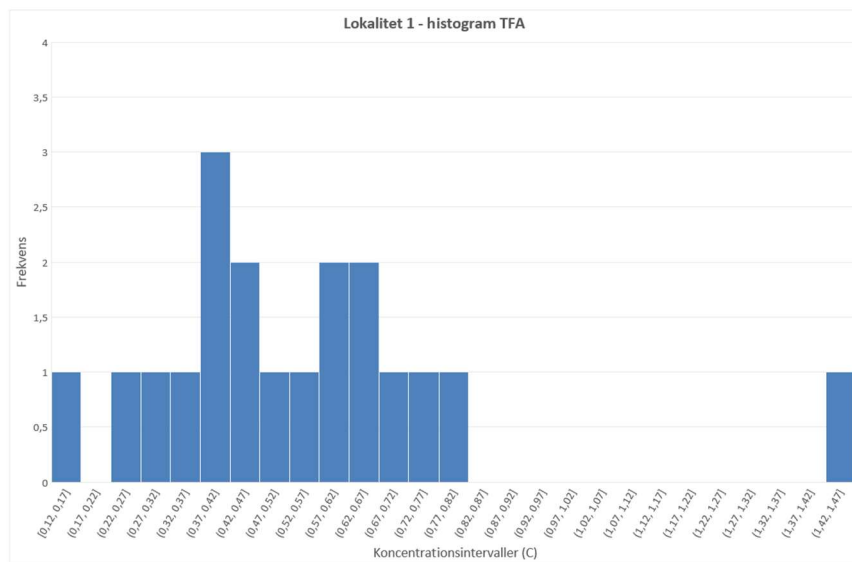
Figur 5.1: Situationsplan for lokalitet 1 med placering af prøvetagningspunkter (Region Syddanmark, 2024).



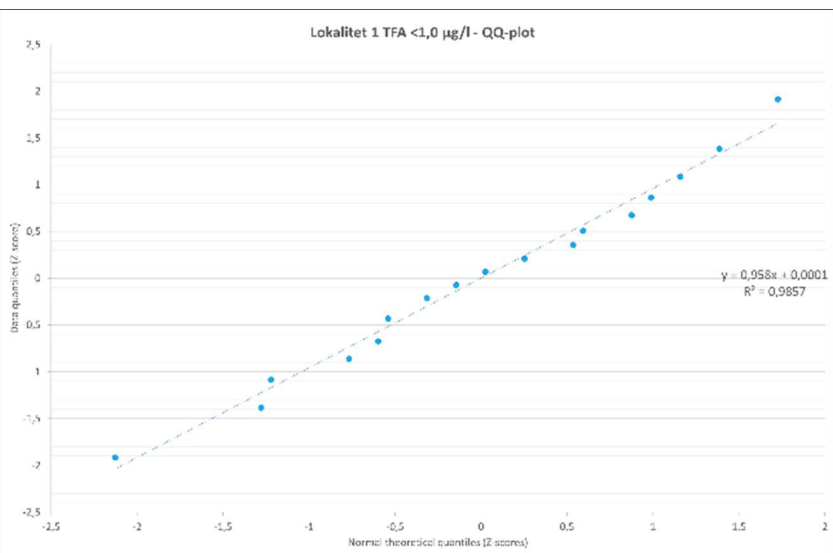
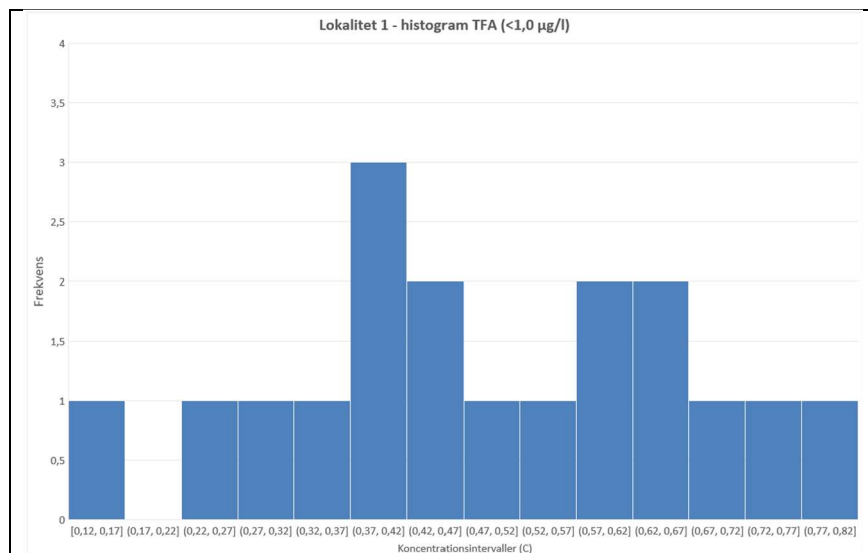
Figur 5.2 Konceptuel model for lokalitet 1 (Region Syddanmark, 2023).



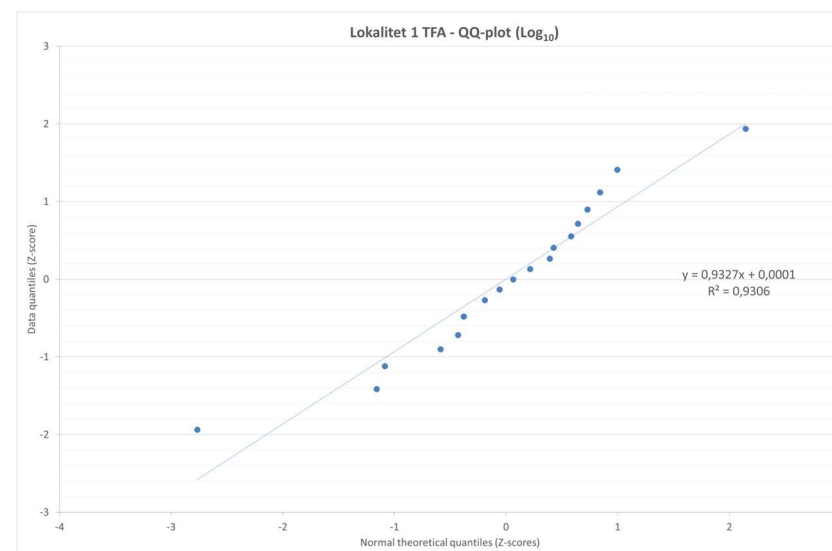
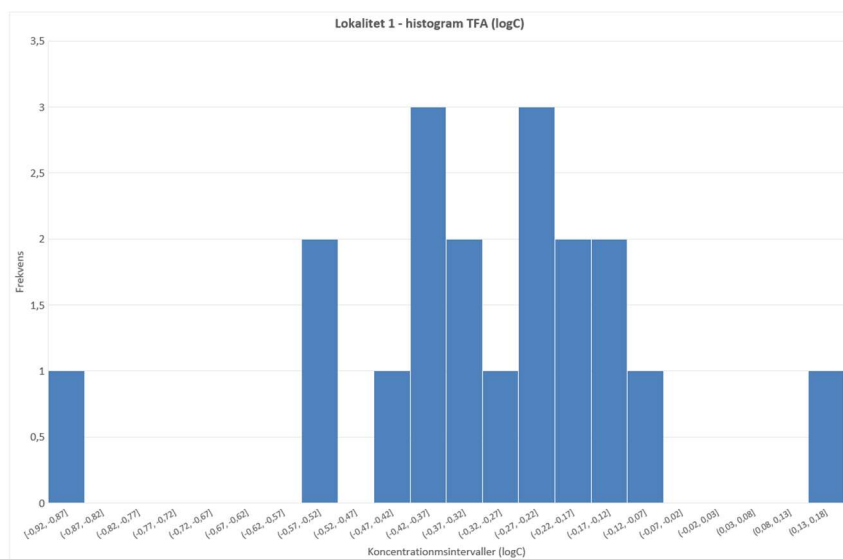
Figur 5.3: Beregning masseflux transekt T1, T2 og T3 (Region Syddanmark, 2023).



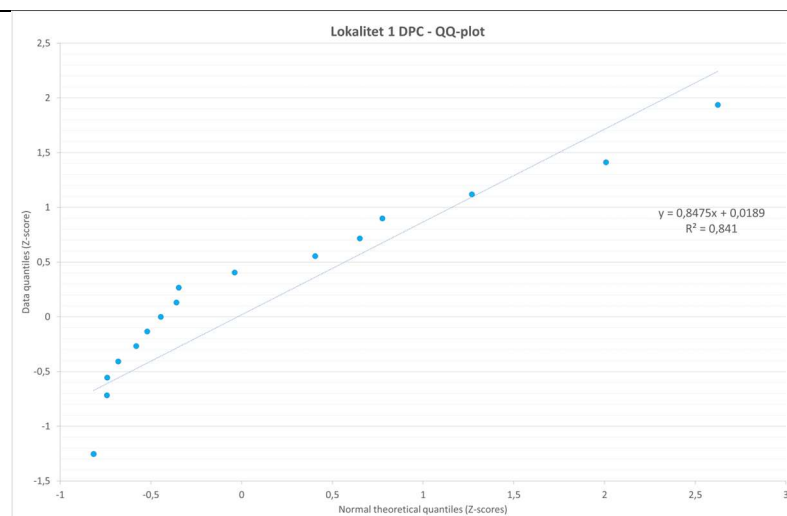
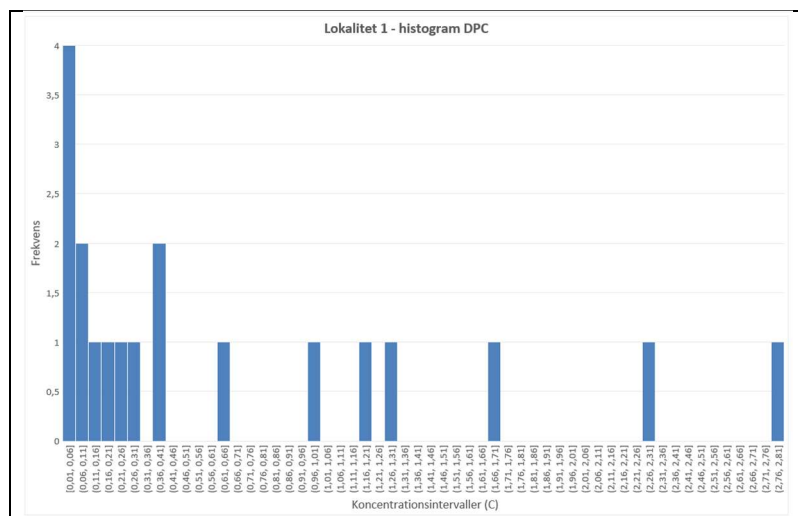
Figur 5.4: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA, lokalitet 1.



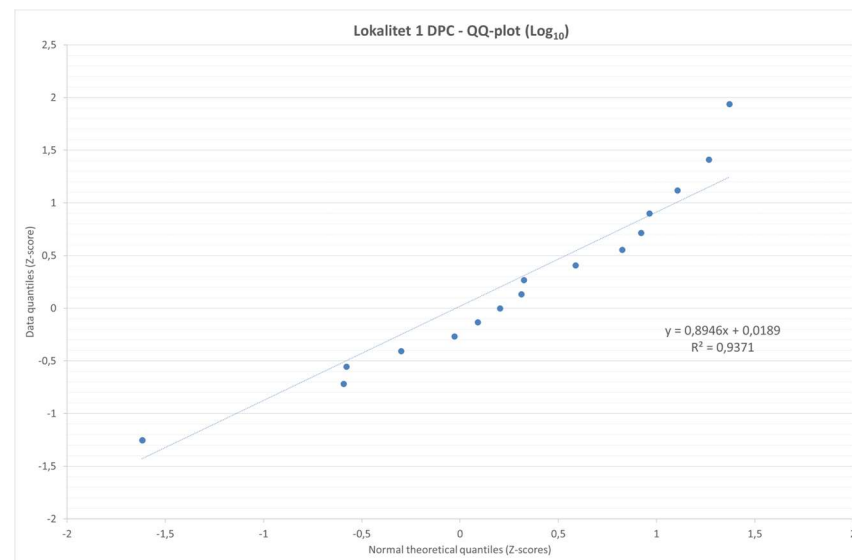
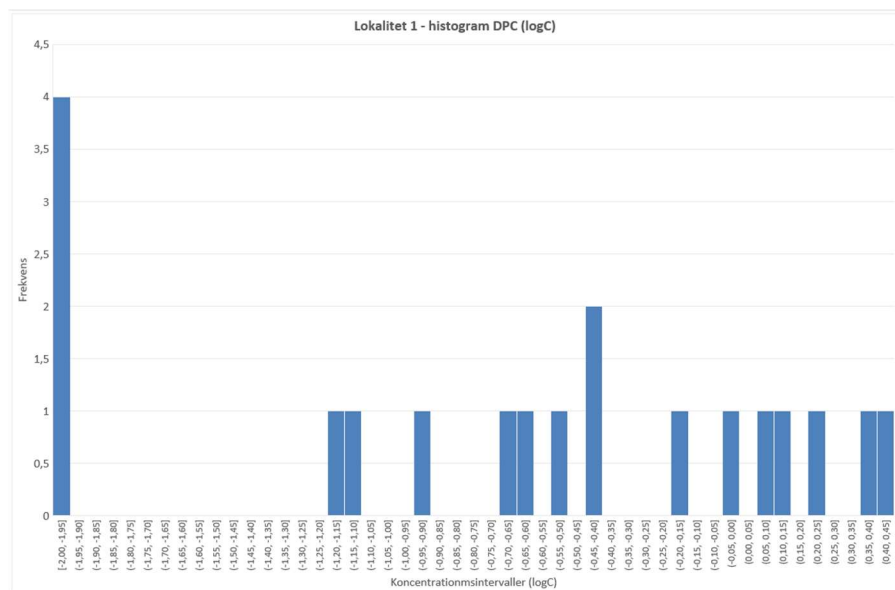
Figur 5.5: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (<1 µg/l), lokalitet 1.



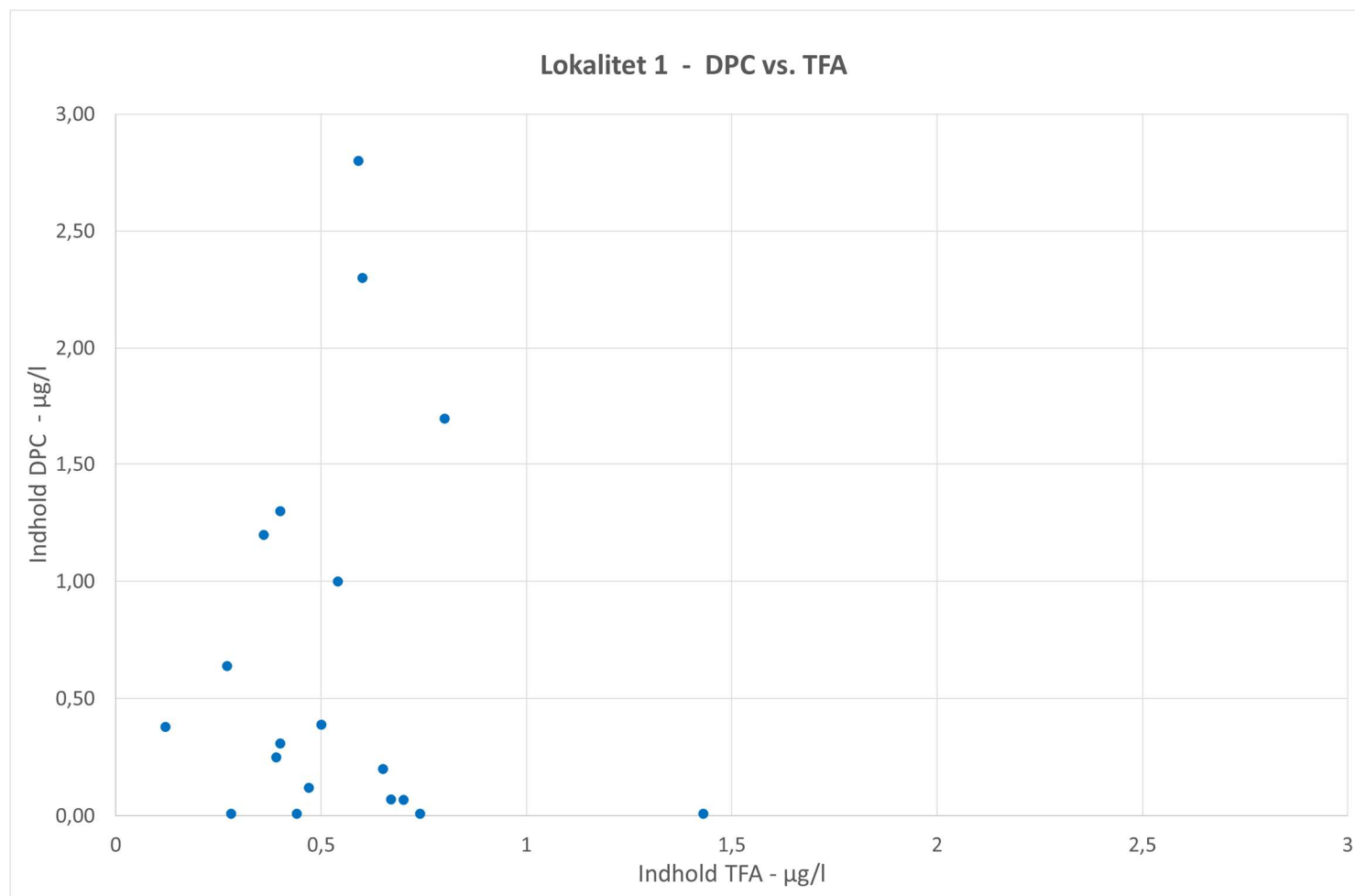
Figur 5.6: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (logC), lokalitet 1.



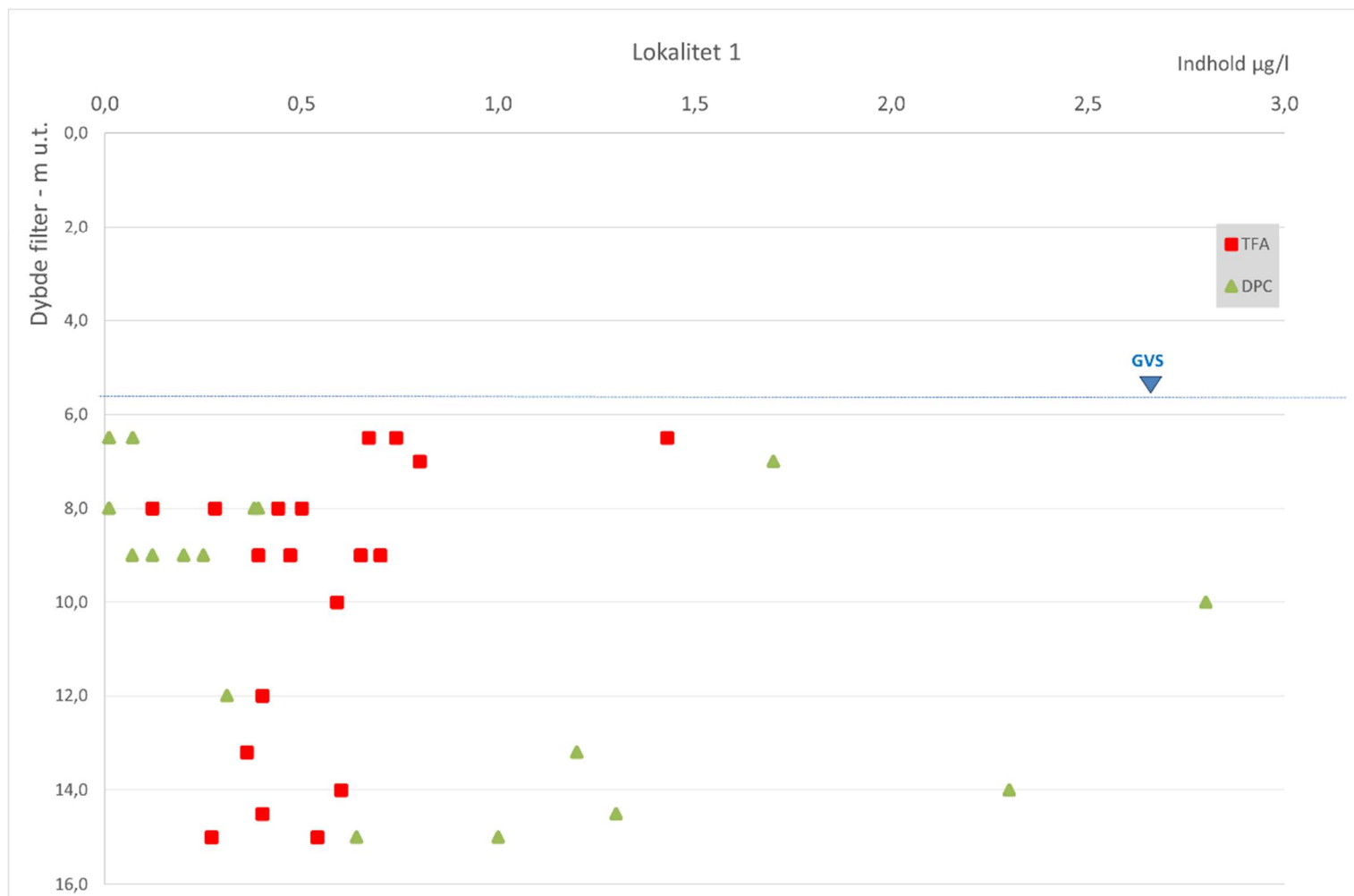
Figur 5.7: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC, lokalitet 1.



Figur 5.8: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC ($\log C$) lokalitet 1.



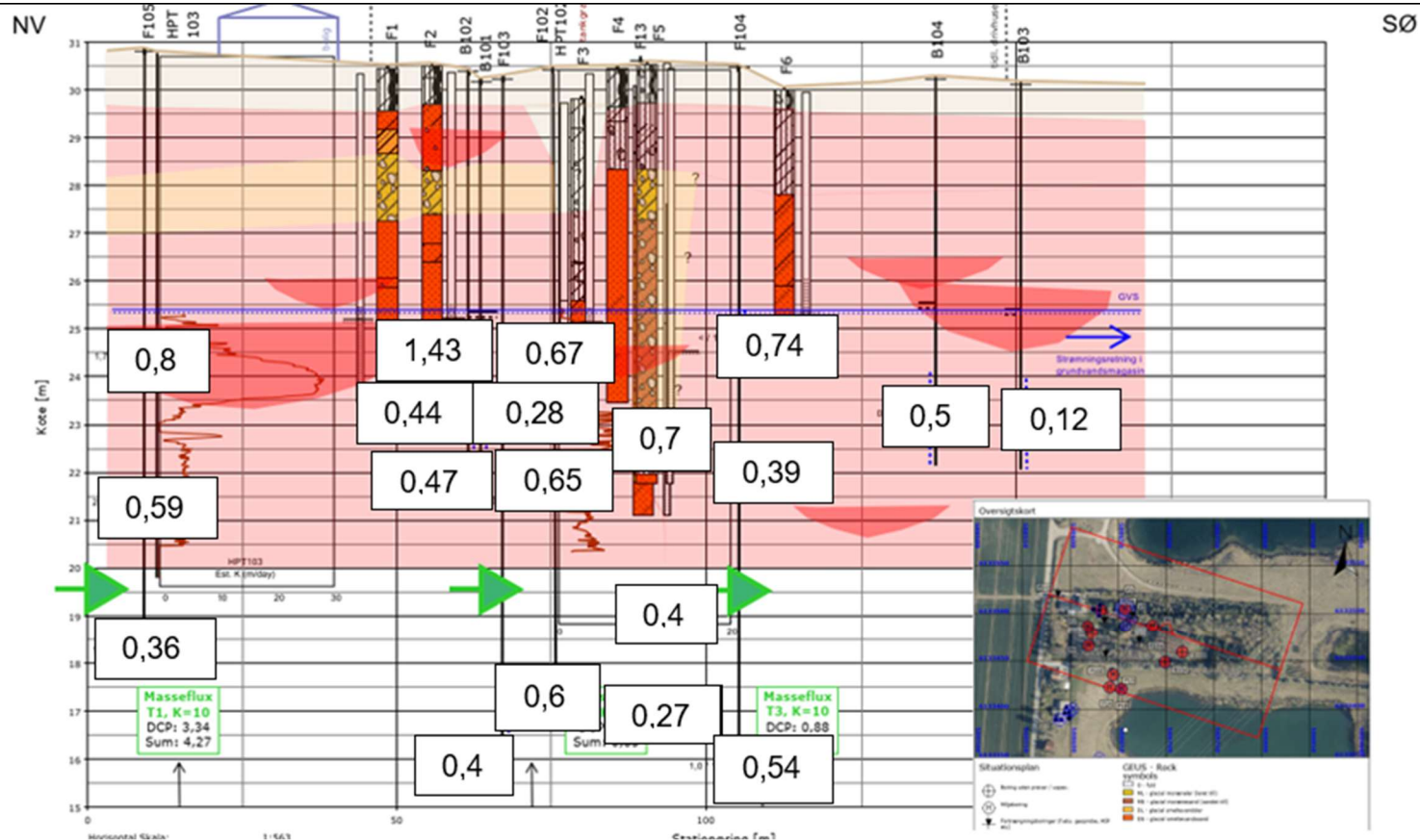
Figur 5.9: Forhold mellem indhold af TFA og DPC, lokalitet 1.



Figur 5.10: Indhold af TFA og DPC i forhold til dybde samt grundvandsspejl (GVS), lokalitet 1.

Opstrøms I Tidligere gartneri

TFA
Indhold
µg/l

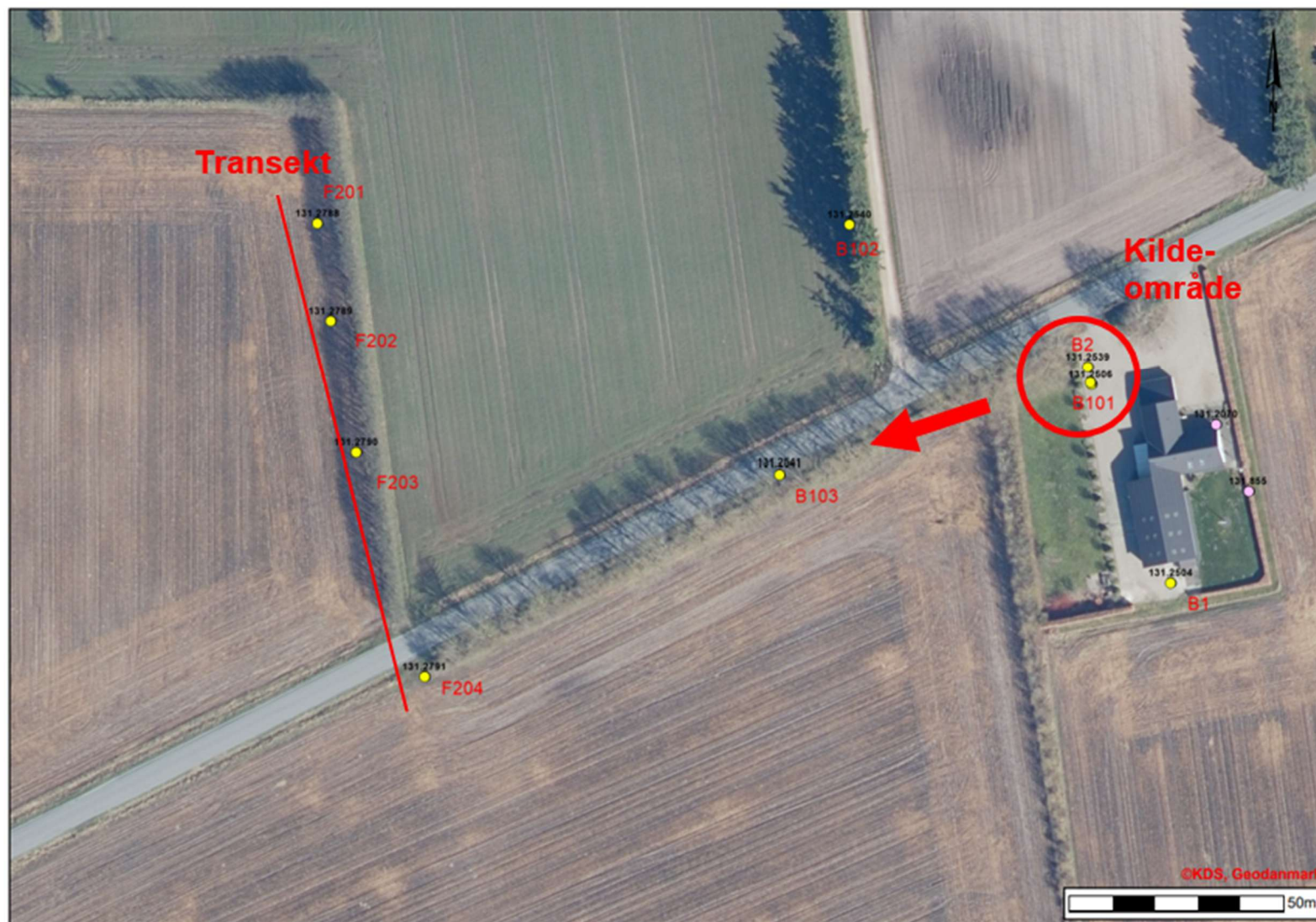


Forsættes på næste side

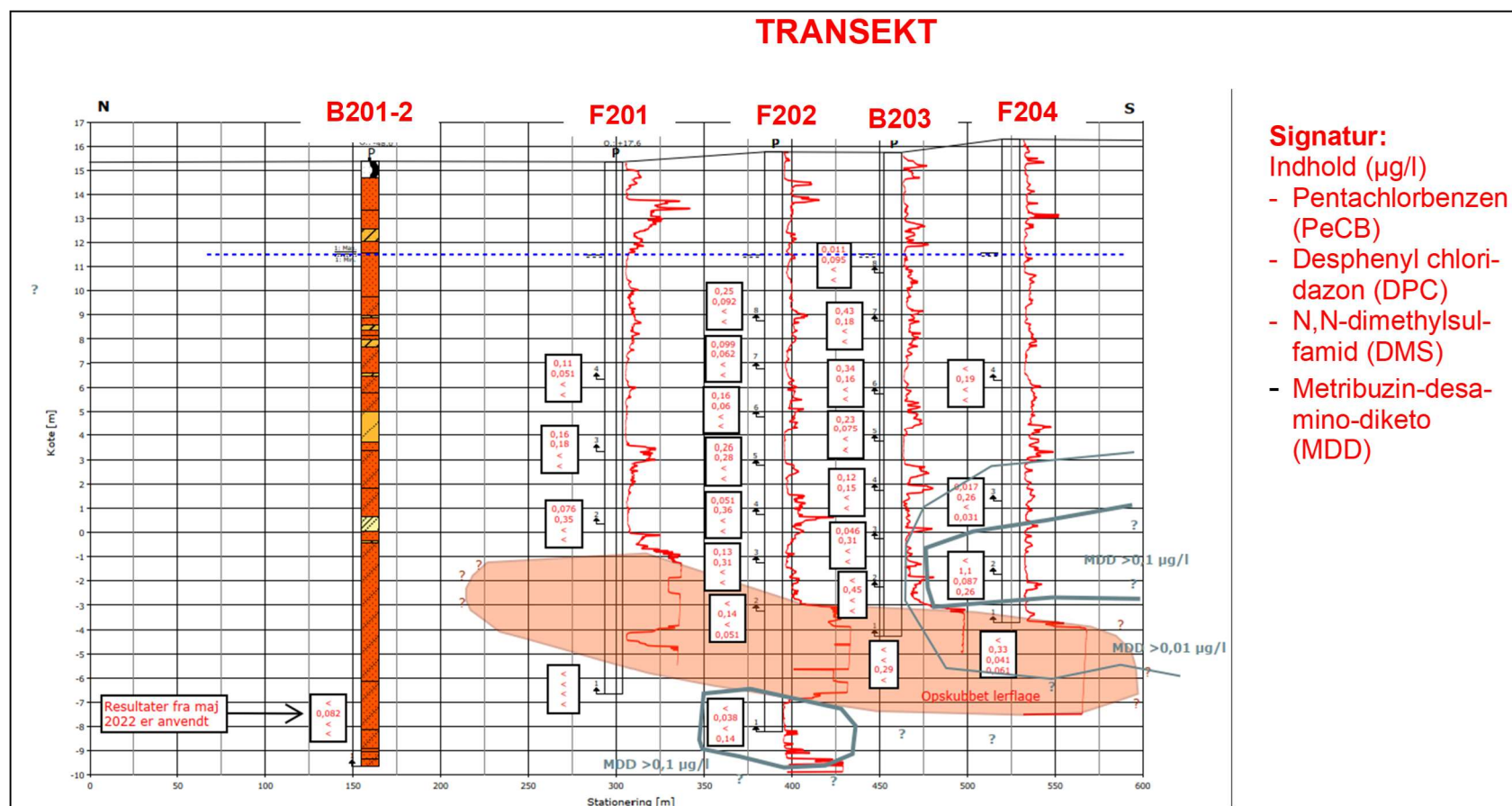
Figur 5.11: Indhold af TFA (øverst) og DPC (nederst) plottet på konceptuel model lokalitet 1.

BILAG 3

Figurer - kapitel 5.2



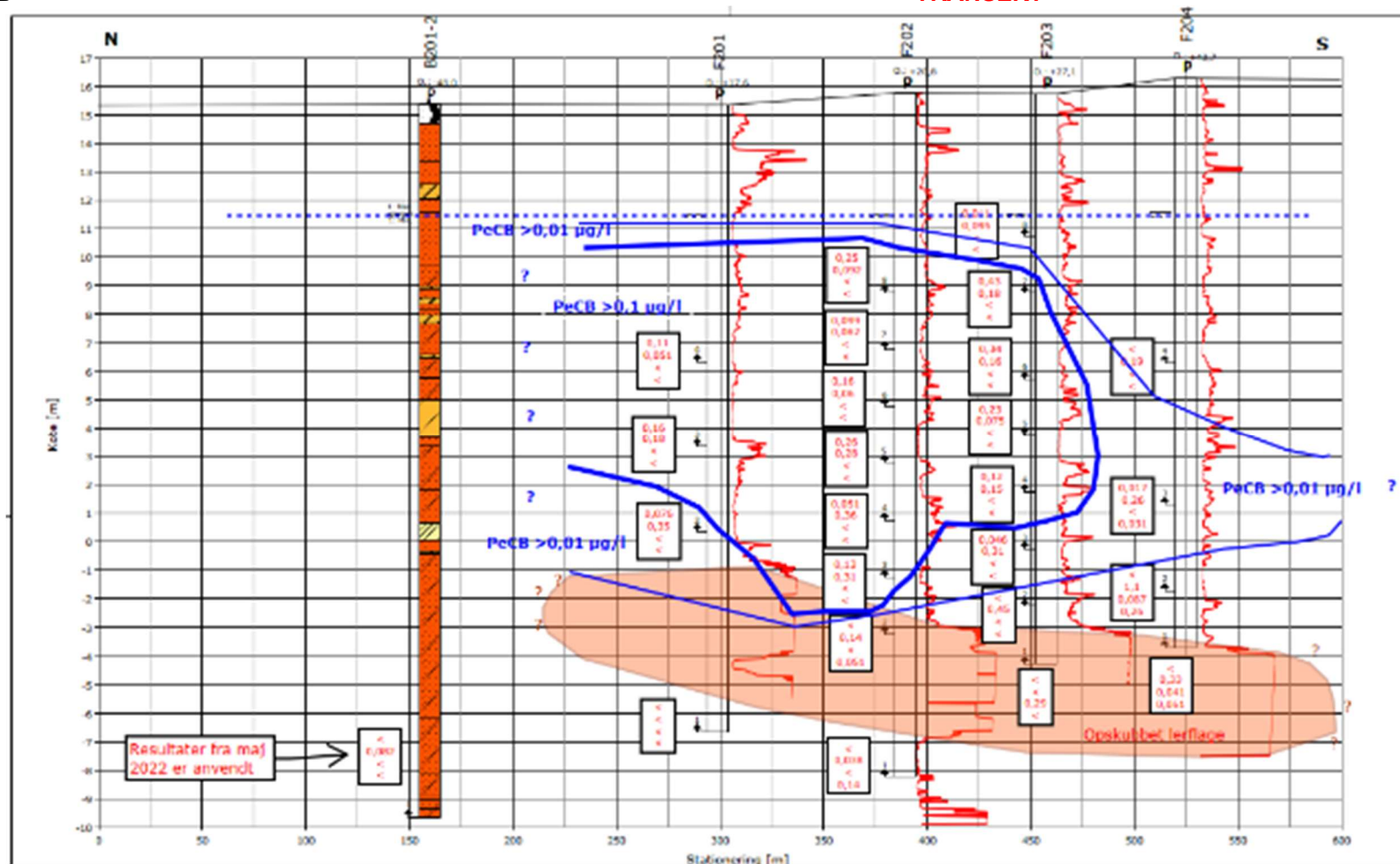
Figur 5.12: Situationsplan lokalitet 2 med placering af prøvetagningspunkter, luftfoto forår 2023, ©SDFE



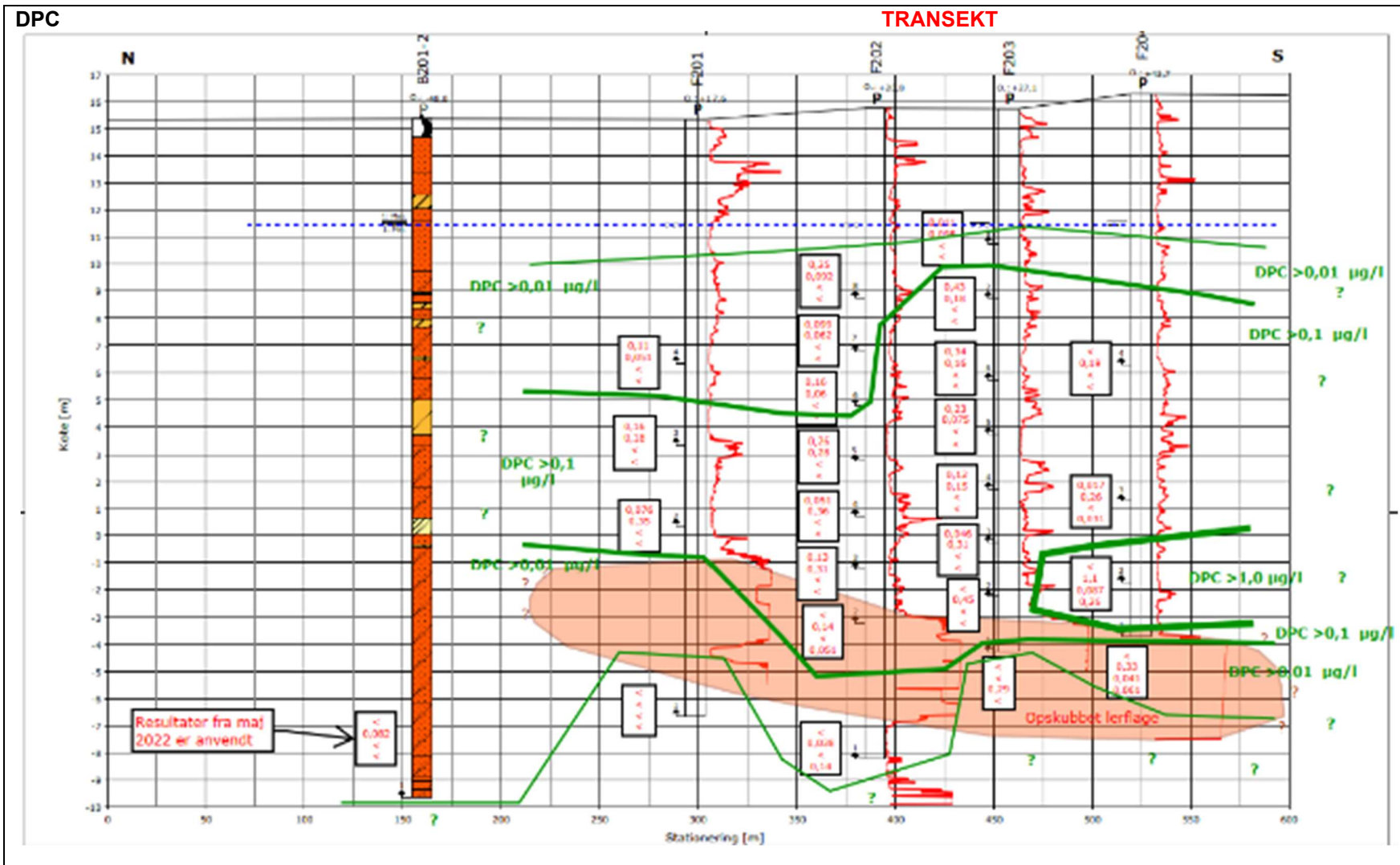
Figur 5.14: Konceptuel model for lokalitet 2 – profilsnit på langs transekt af strømningsretning (Region Syddanmark, 2024)

PeCB

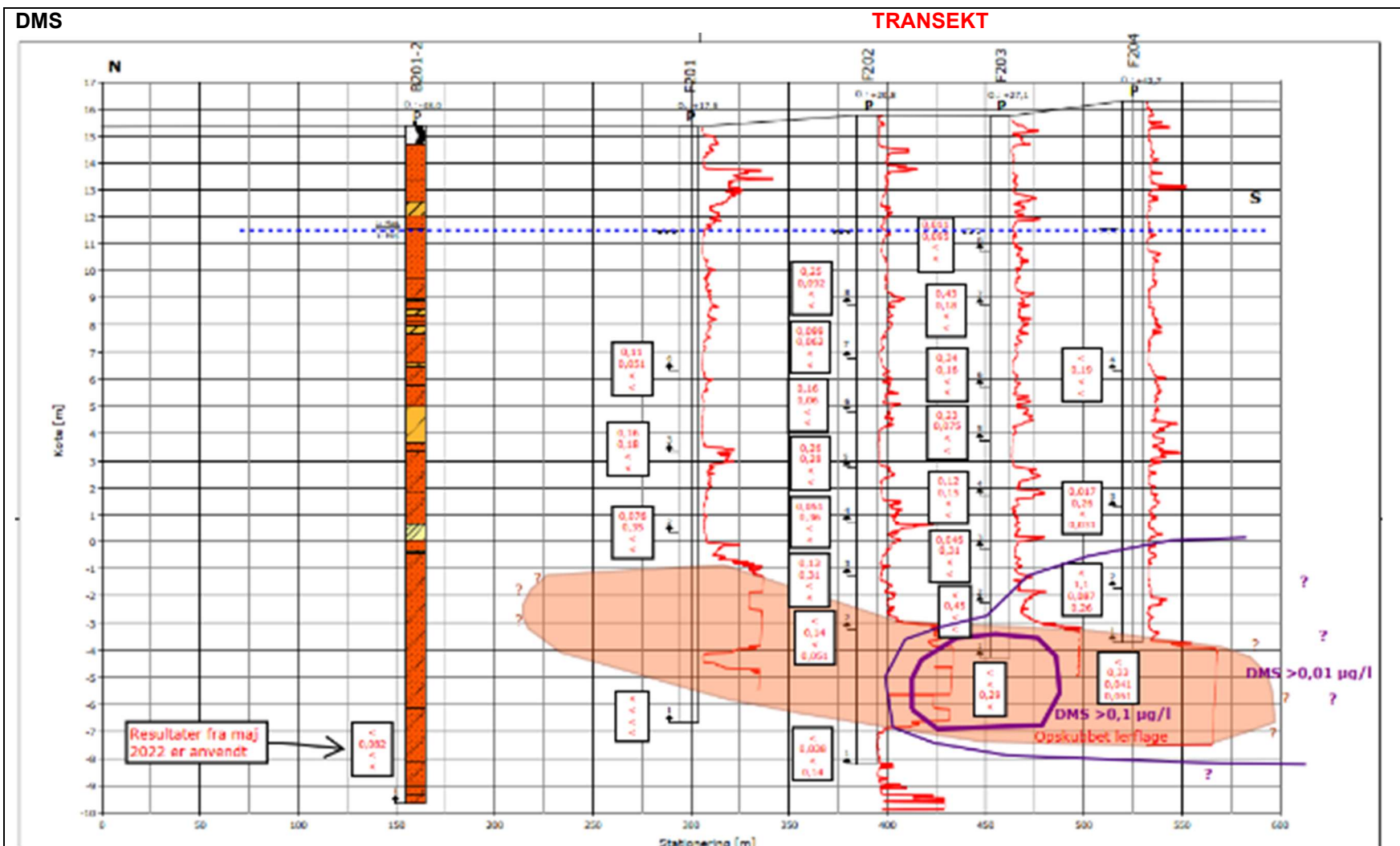
TRANSEKT



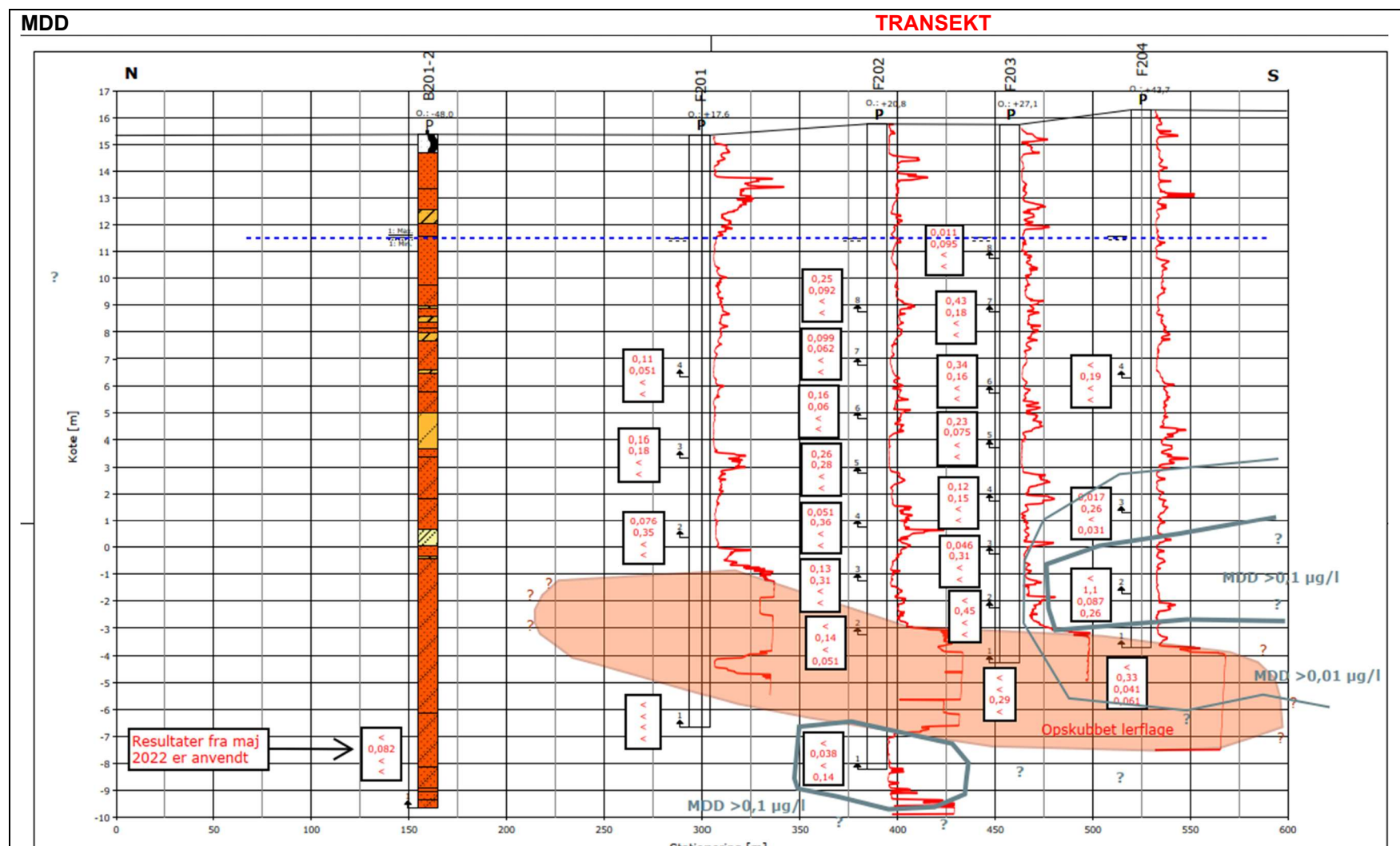
Figur 5.15: Udbredelse af påviste indhold af PeCB (ø. tv. på figur i rapport) i transekt (Region Syddanmark, 2024) – fortsættes herunder.



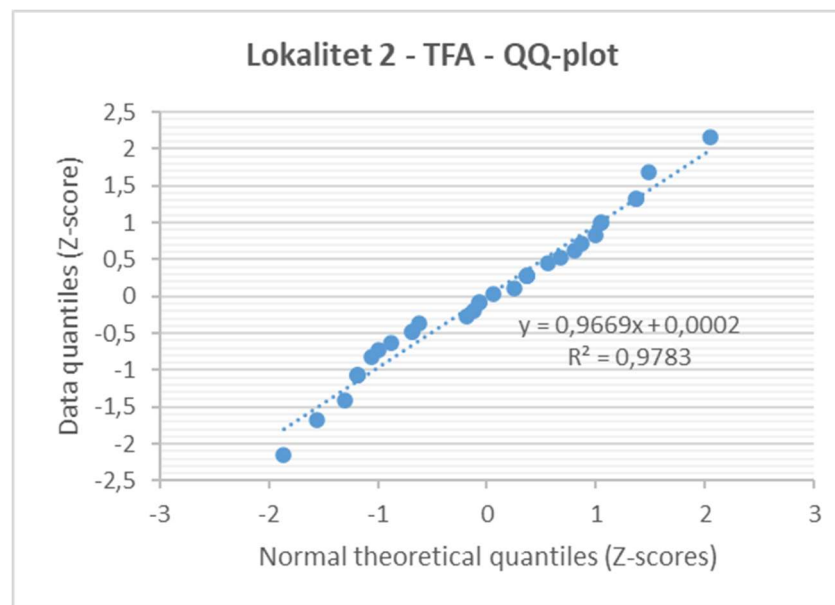
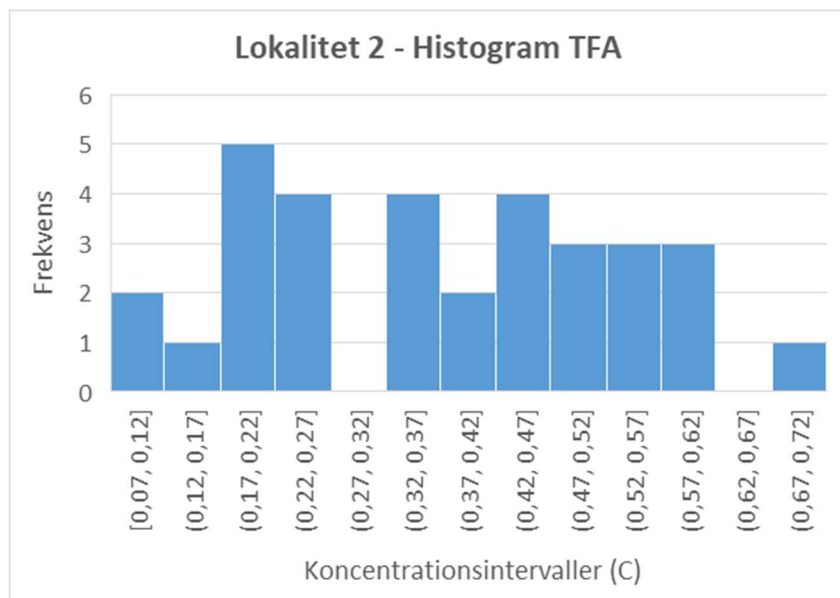
Figur 5.15: Udbredelse af påviste indhold af DPC (ø. th. på figur i rapport) i transekt (Region Syddanmark, 2024) – fortsættes herunder.



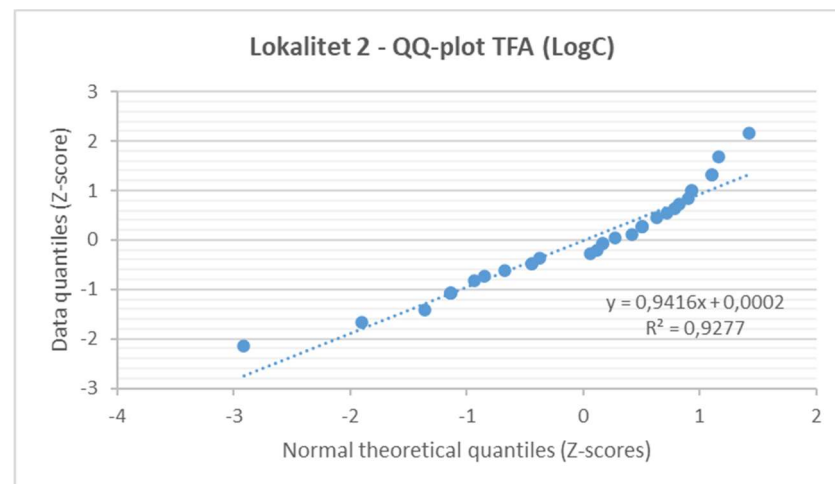
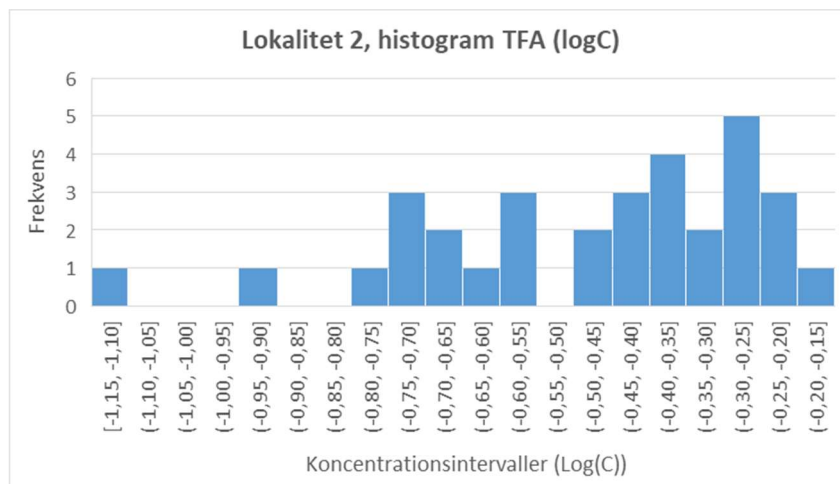
Figur 5.15: Udbredelse af påviste indhold af DMS (n. tv. på figur i rapport) i transekt (Region Syddanmark, 2024) – fortsættes herunder.



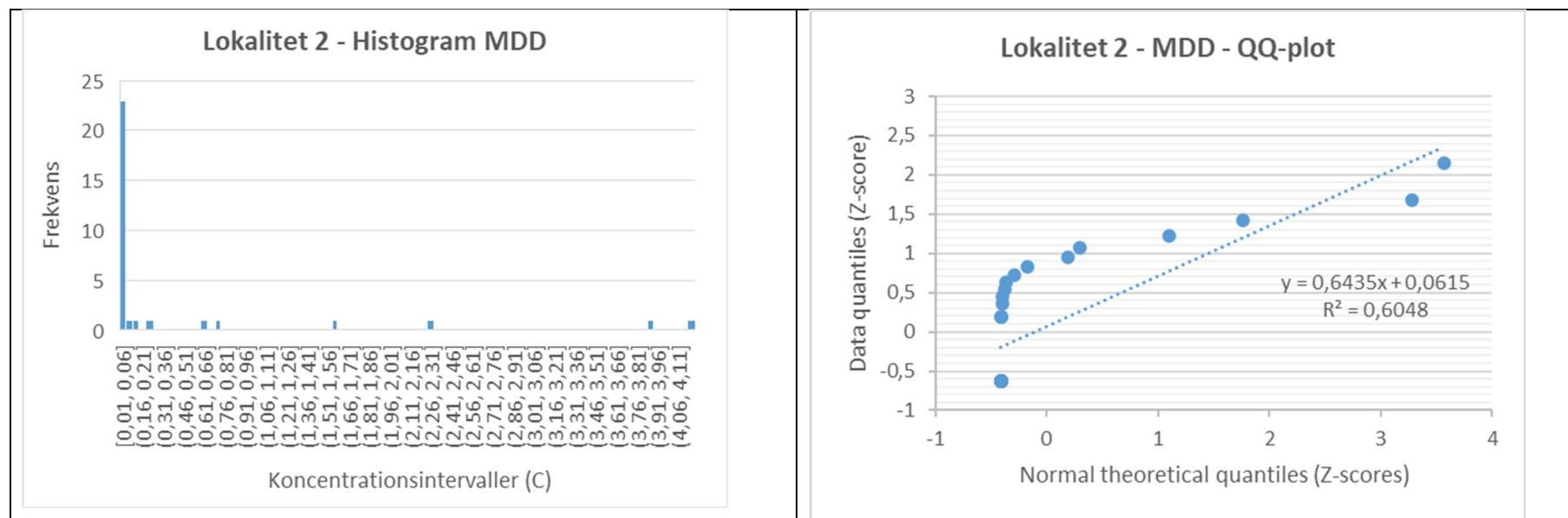
Figur 5.15: Udbredelse af påviste indhold af MDD (n. th. på figur i rapport) i transekt (Region Syddanmark, 2024).



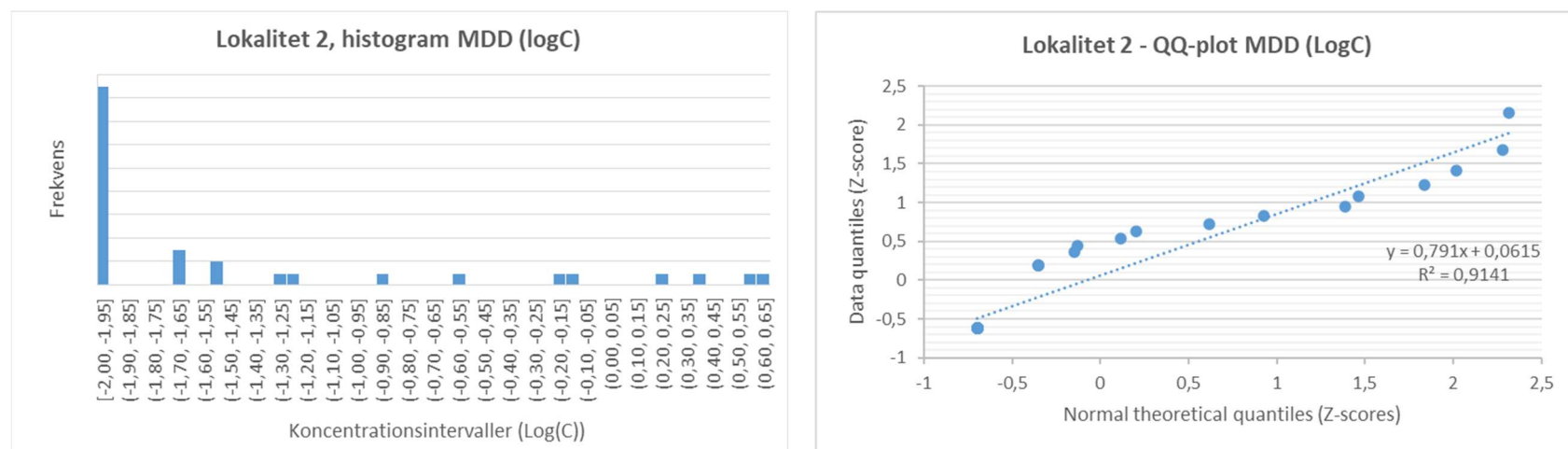
Figur 5.16: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA, lokalitet 2.



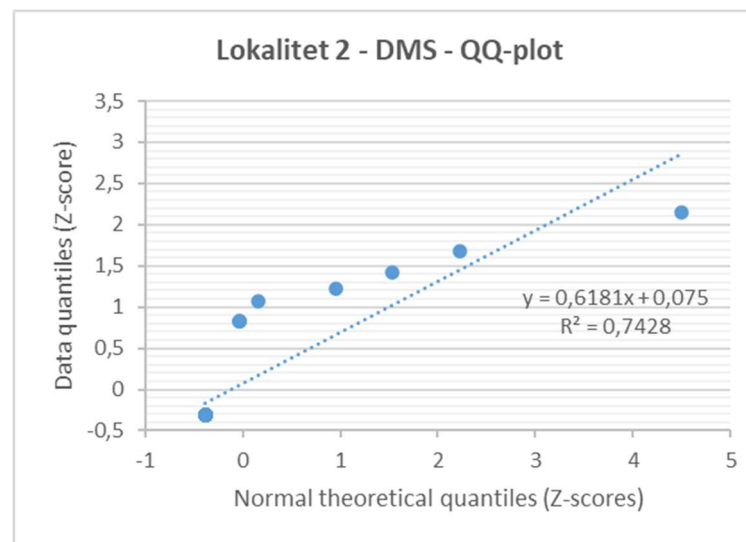
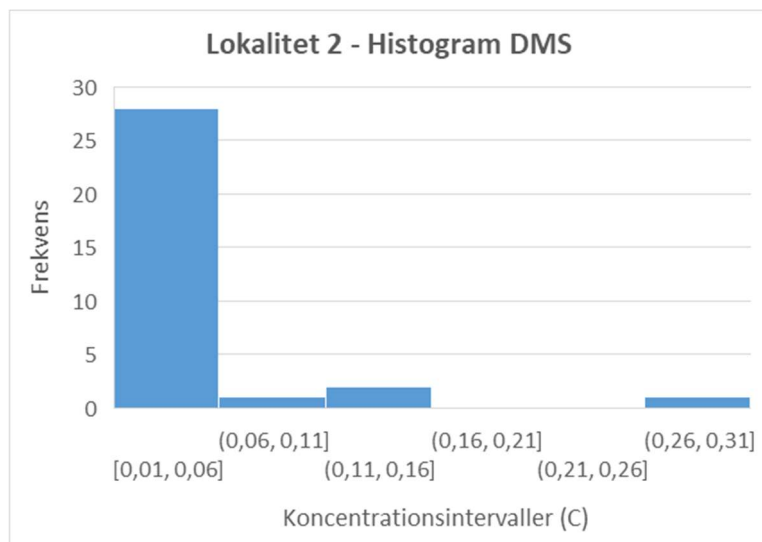
Figur 5.17: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), TFA (logC), lokalitet 2.



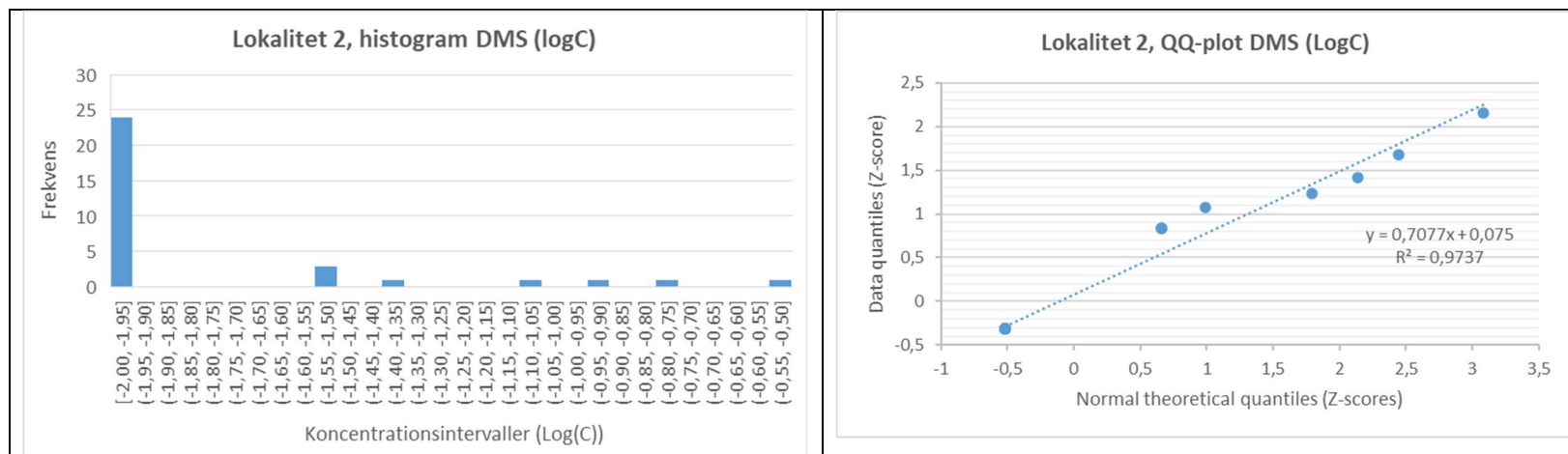
Figur 5.18: Histogram (tv.) og QQ-plots (t.h.), MDD, lokalitet 2.



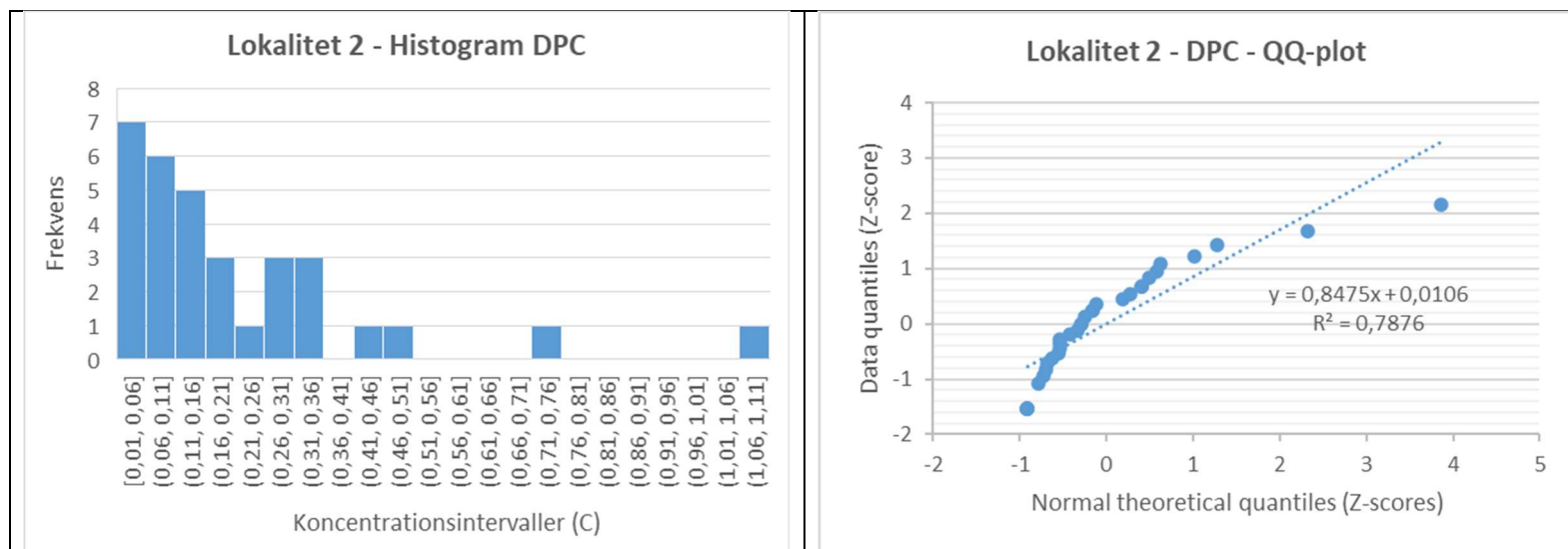
Figur 5.19: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), MDD (LogC), lokalitet 2.



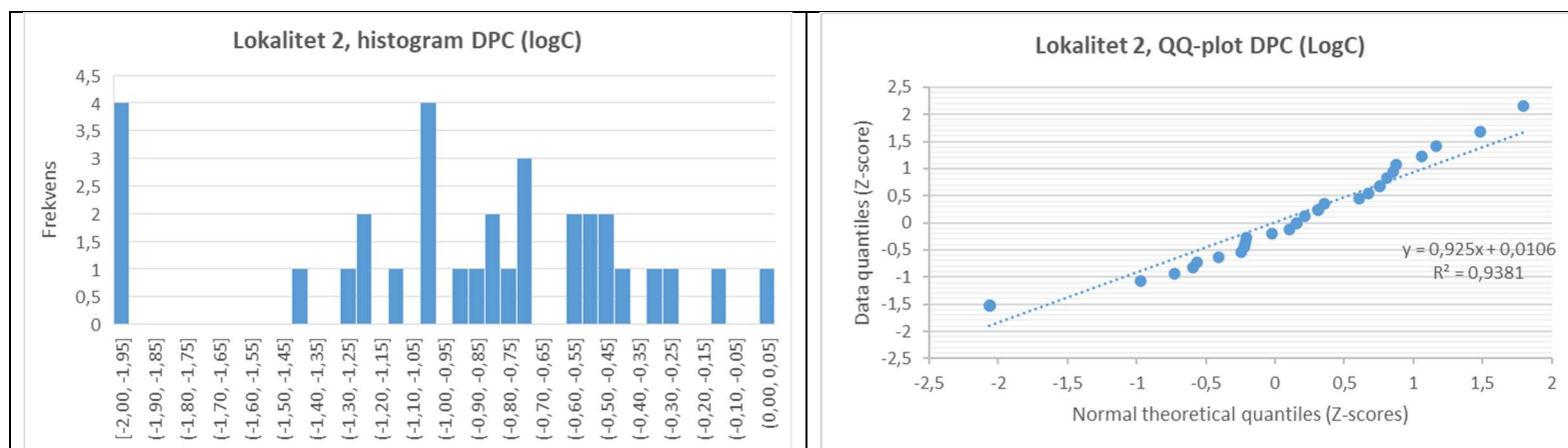
Figur 5.20: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DMS, lokalitet 2



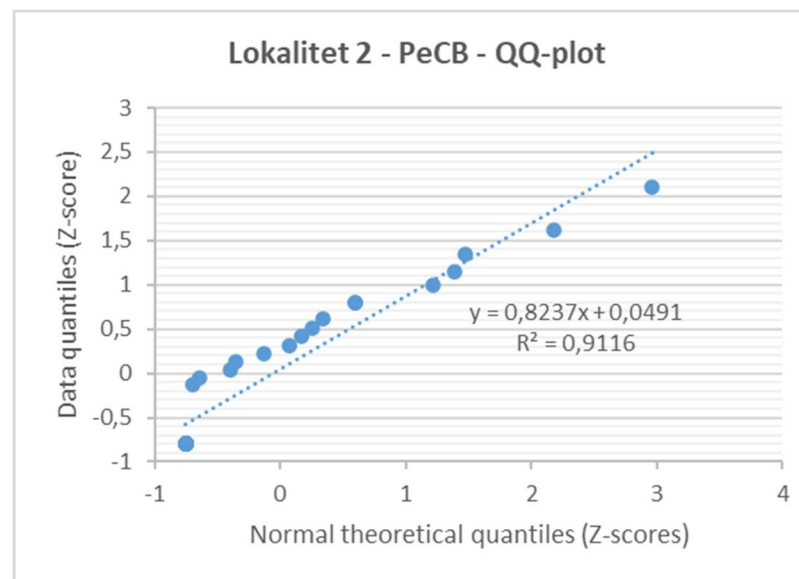
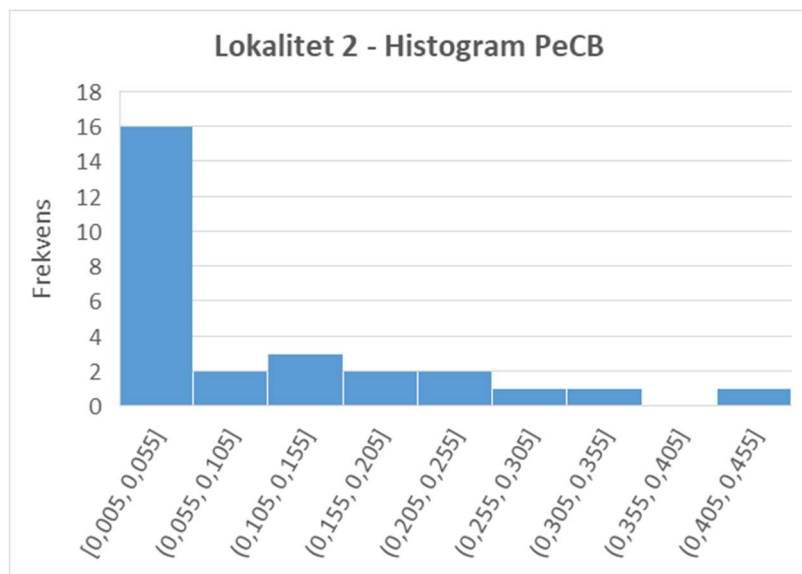
Figur 5.21: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DMS (LogC,) lokalitet 2



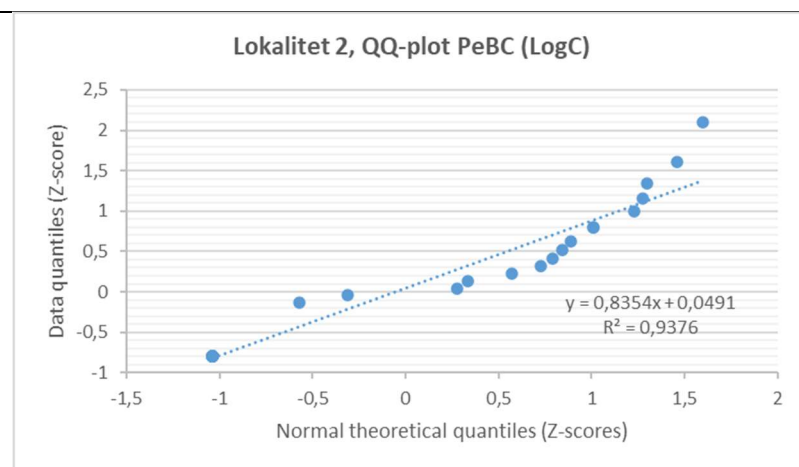
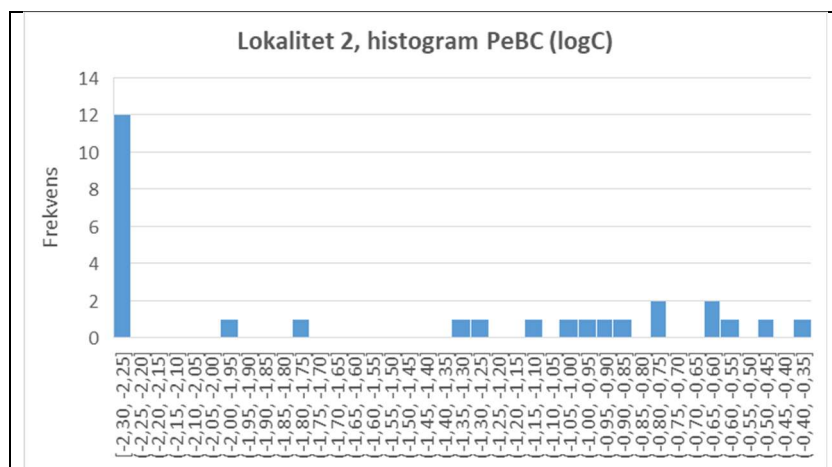
Figur 5.22: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC, lokalitet 2



Figur 5.23: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), DPC (LogC) lokalitet 2



Figur 5.24: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), PeCB, lokalitet 2



Figur 5.25: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), PeCB (LogC) lokalitet 2

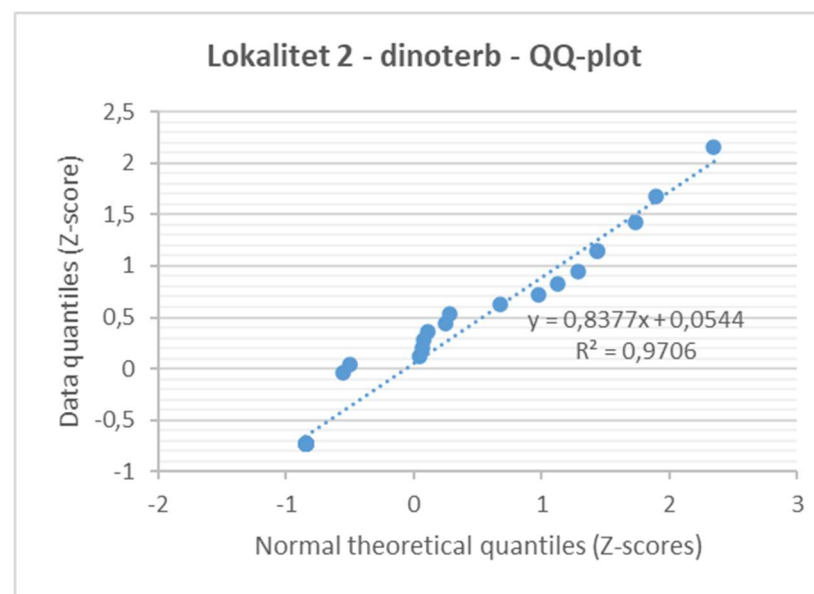
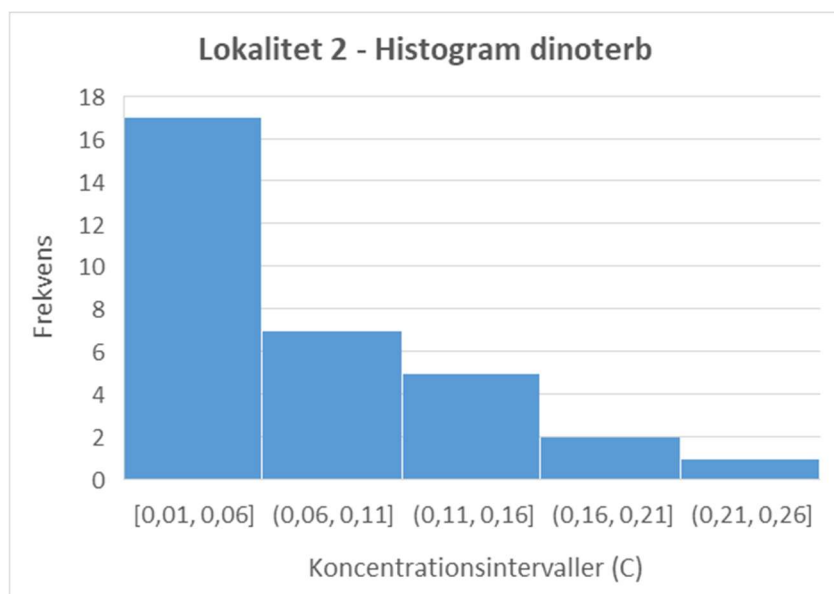


Figure 5.26: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), dinoterb, lokalitet 2

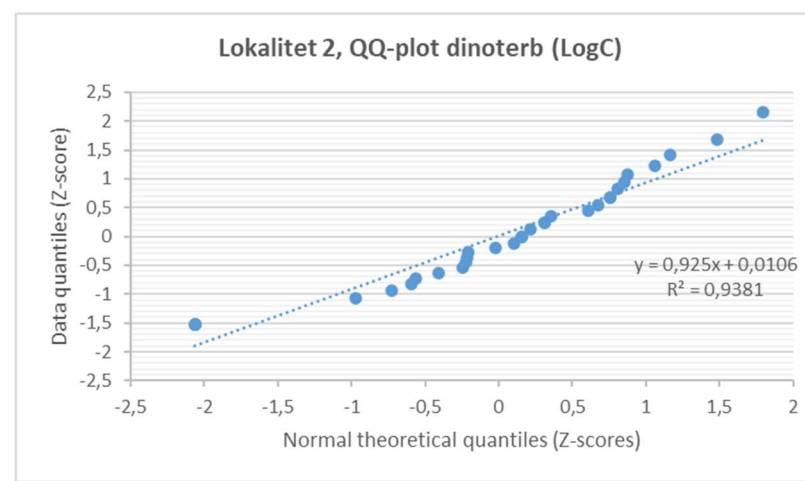
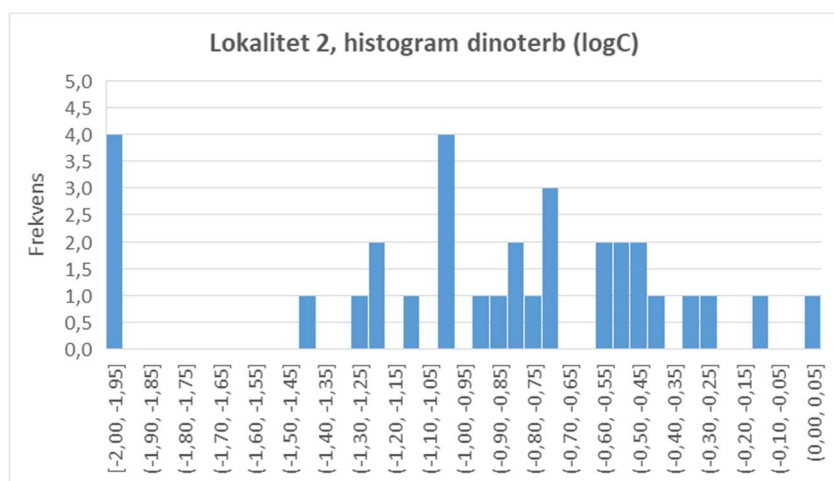
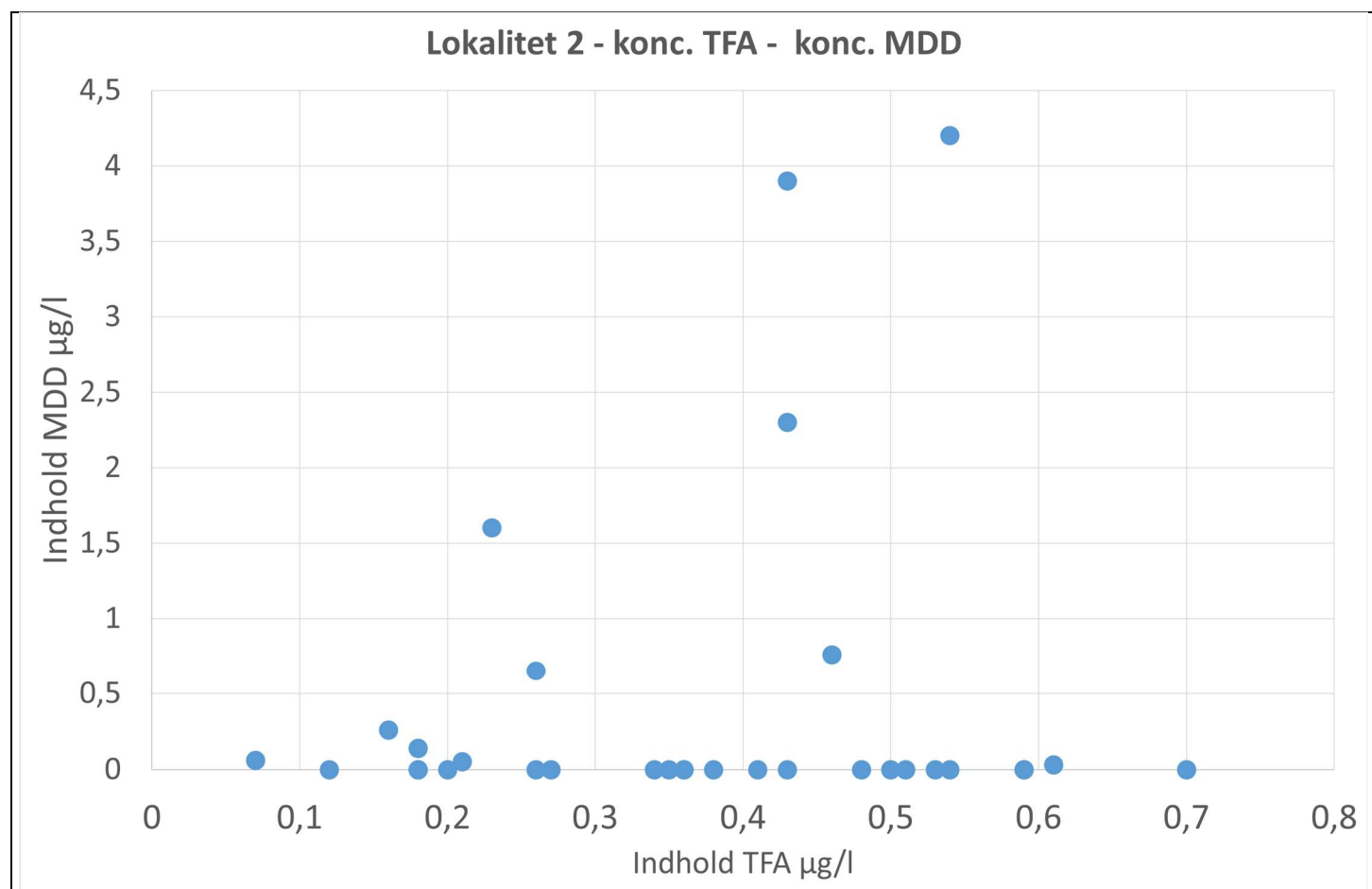
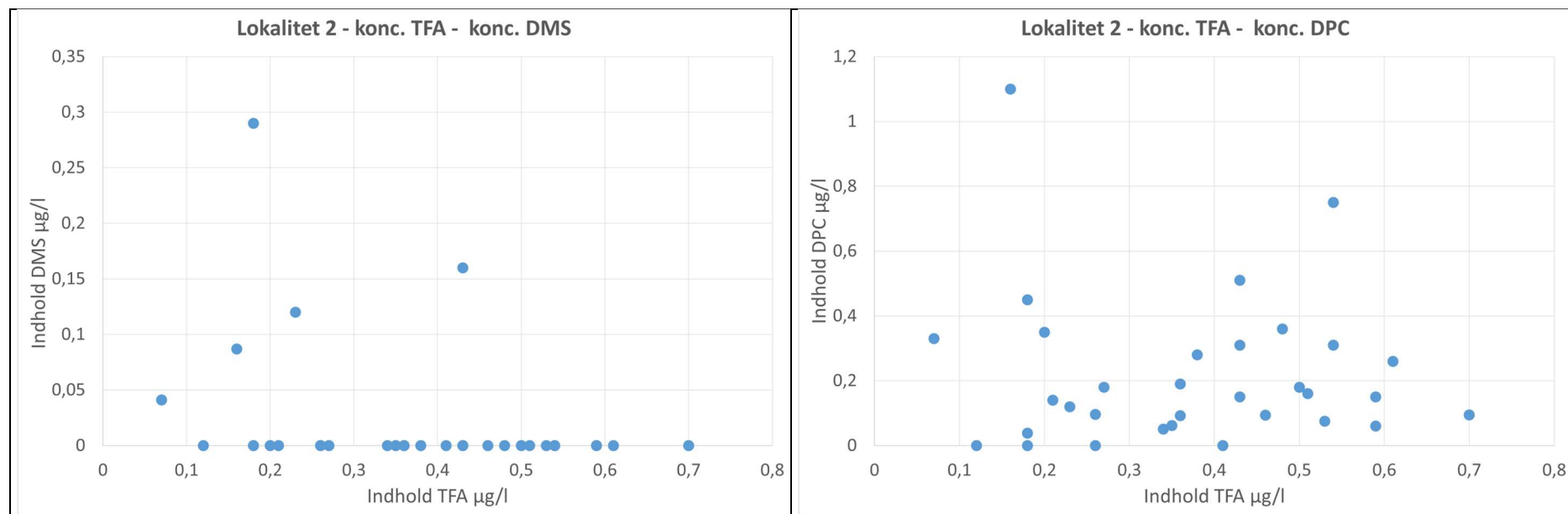


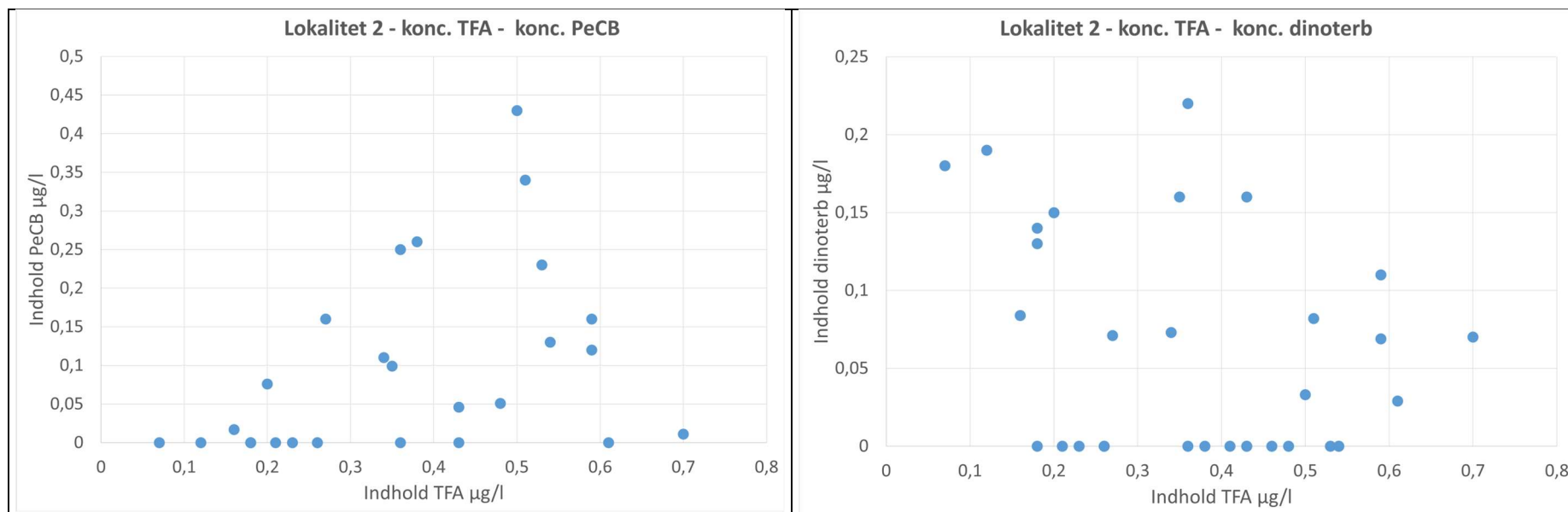
Figure 5.27: Histogram (tv.) og QQ-plots (th.), dinoterb (LogC), lokalitet 2



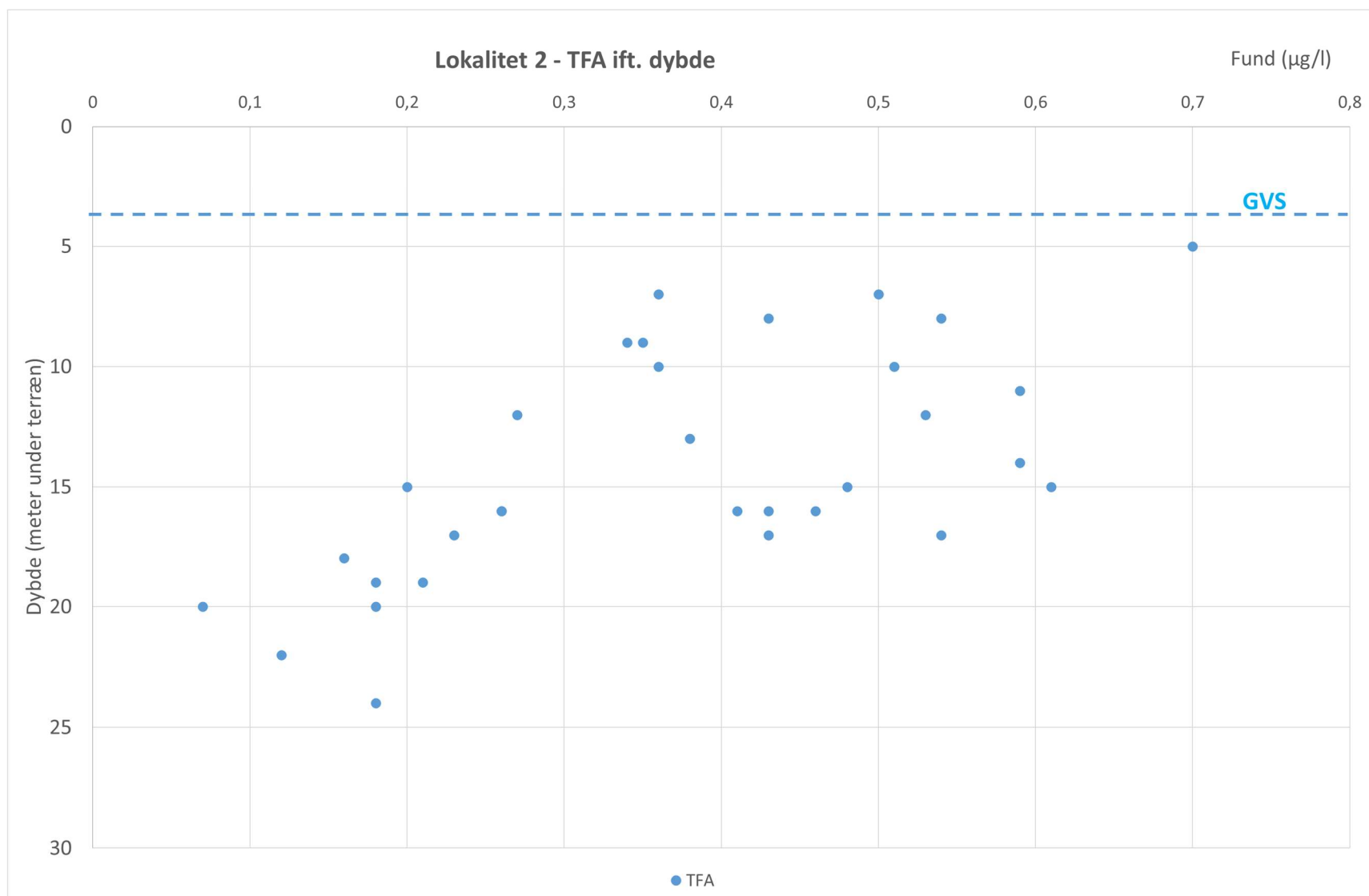
Figur 5.28: Indhold af TFA i forhold til indhold af hhv. MDD (ø. på figur i rapport) – fortsættes herunder.



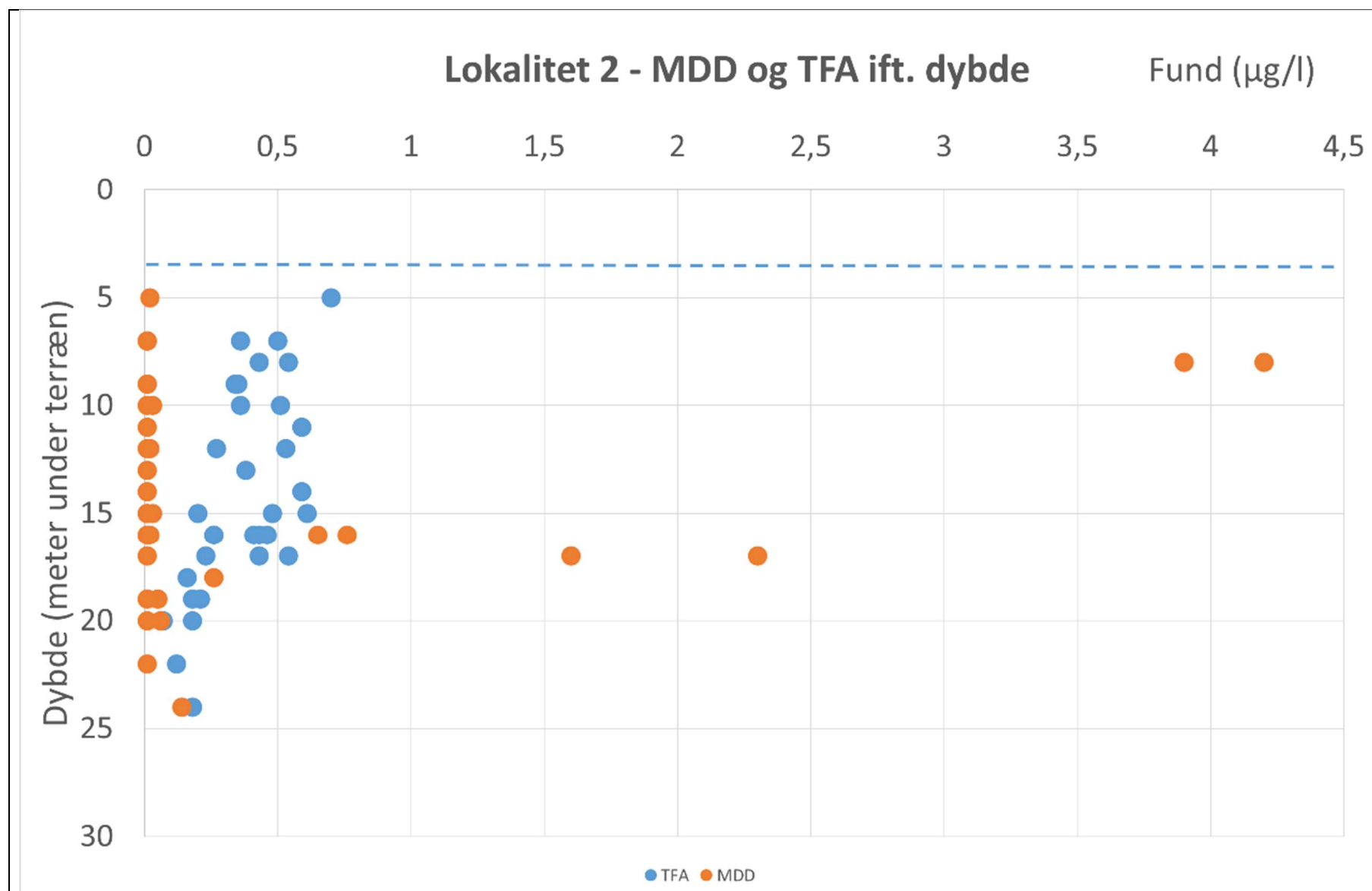
Figur 5.28: Indhold af TFA i forhold til indhold af hhv. DMS (m. tv. i rapport) og DPC (m. th. i rapport) – fortsættes herunder.



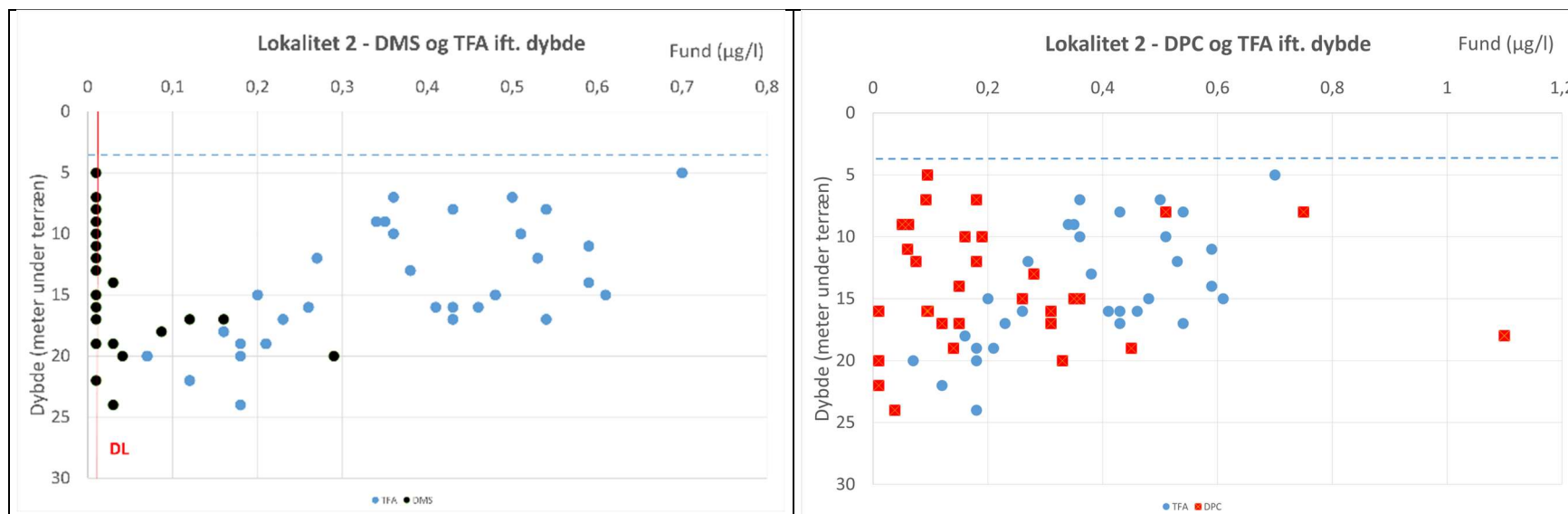
Figur 5.28: Indhold af TFA i forhold til indhold af hhv. PeCB (n. tv. i rapport) og dinoterb (n. th. i rapport)



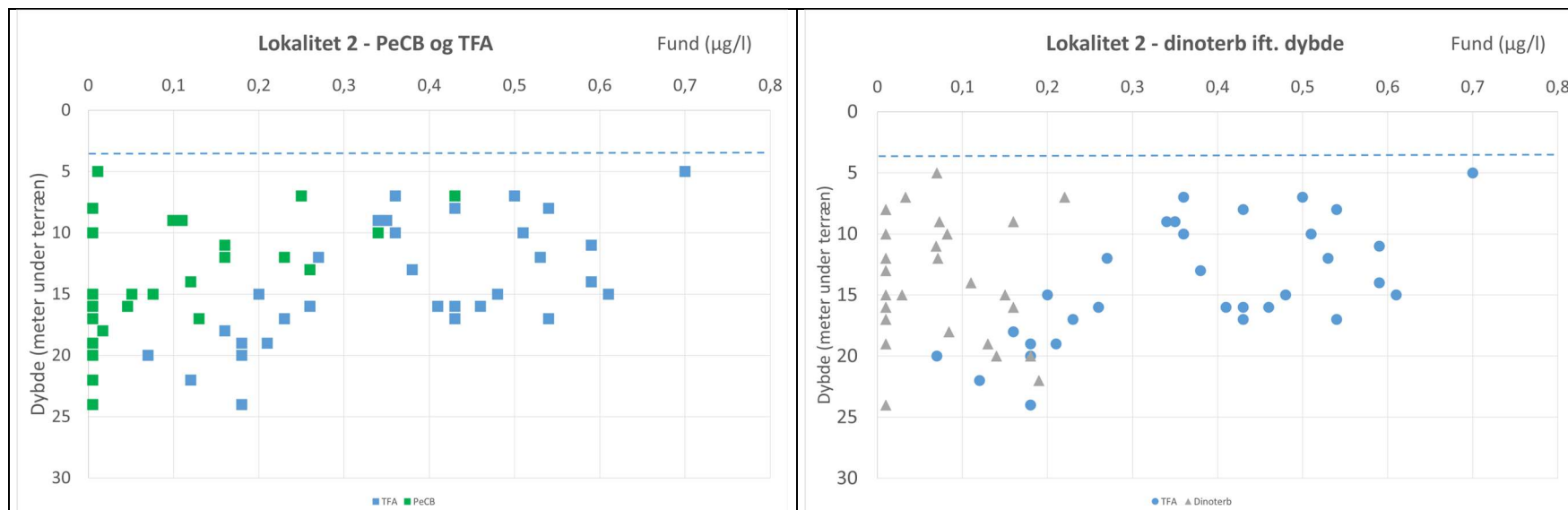
Figur 5.29: Indhold af TFA i forhold til dybde samt grundvandsspejl (GVS)



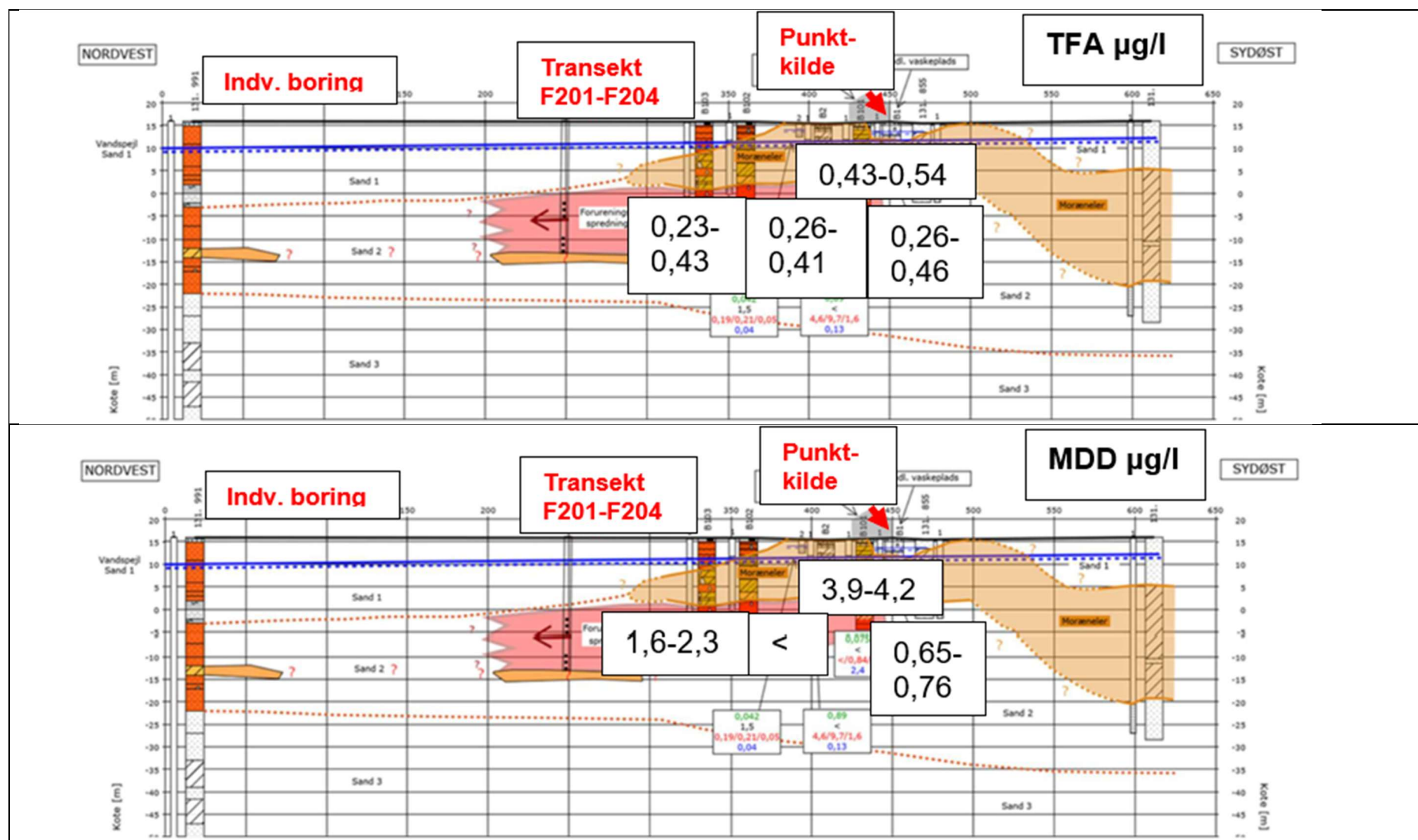
Figur 5.30: indhold af TFA i forhold til dybde i forhold til MDD (ø. i rapport) for lokalitet 2 – fortsættes herunder.



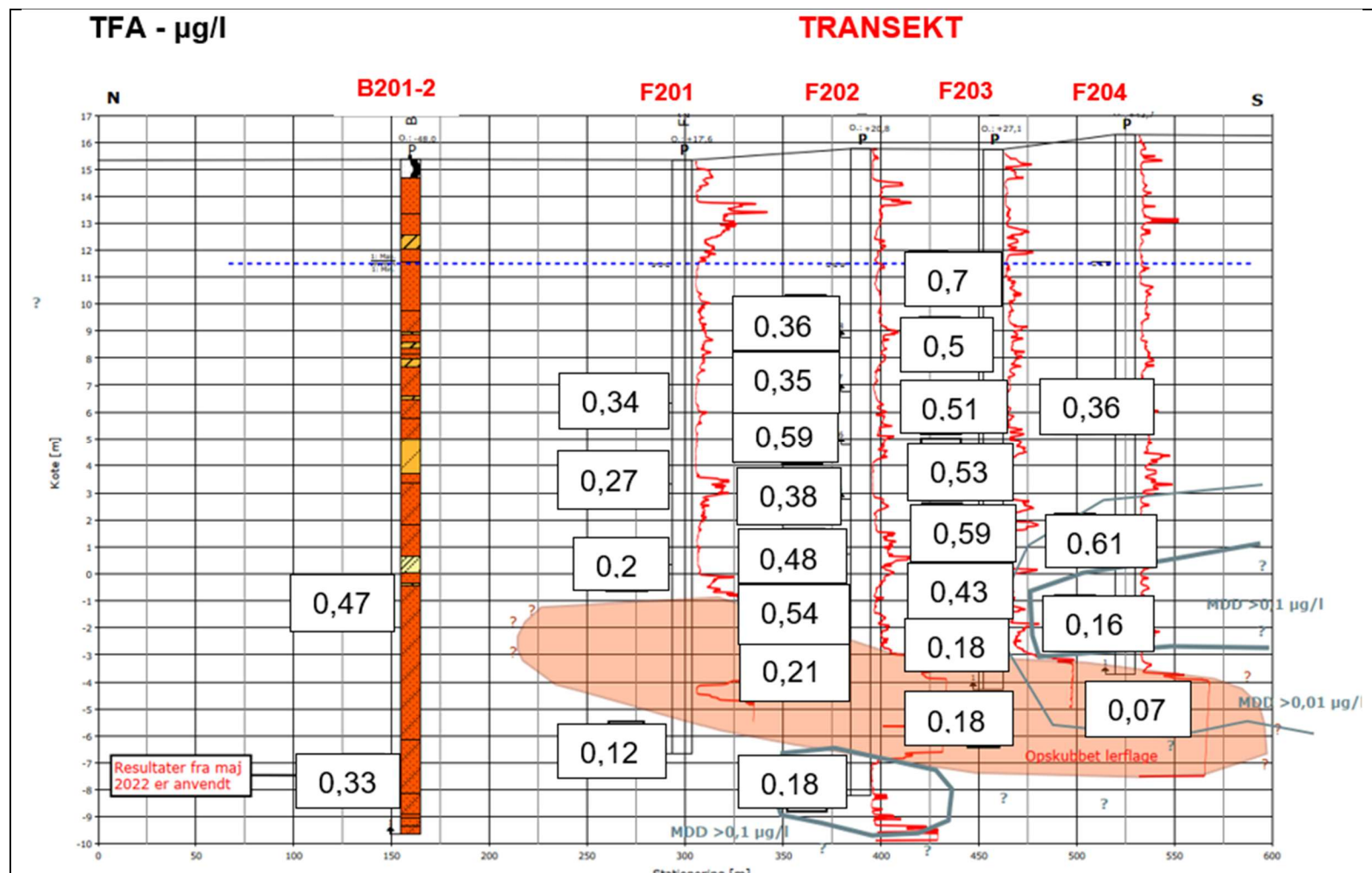
Figur 5.30: indhold af TFA i forhold til dybde i forhold til DMS (m. tv. i rapport) og DPC (m. th. i rapport) for lokalitet 2 – fortsættes herunder.



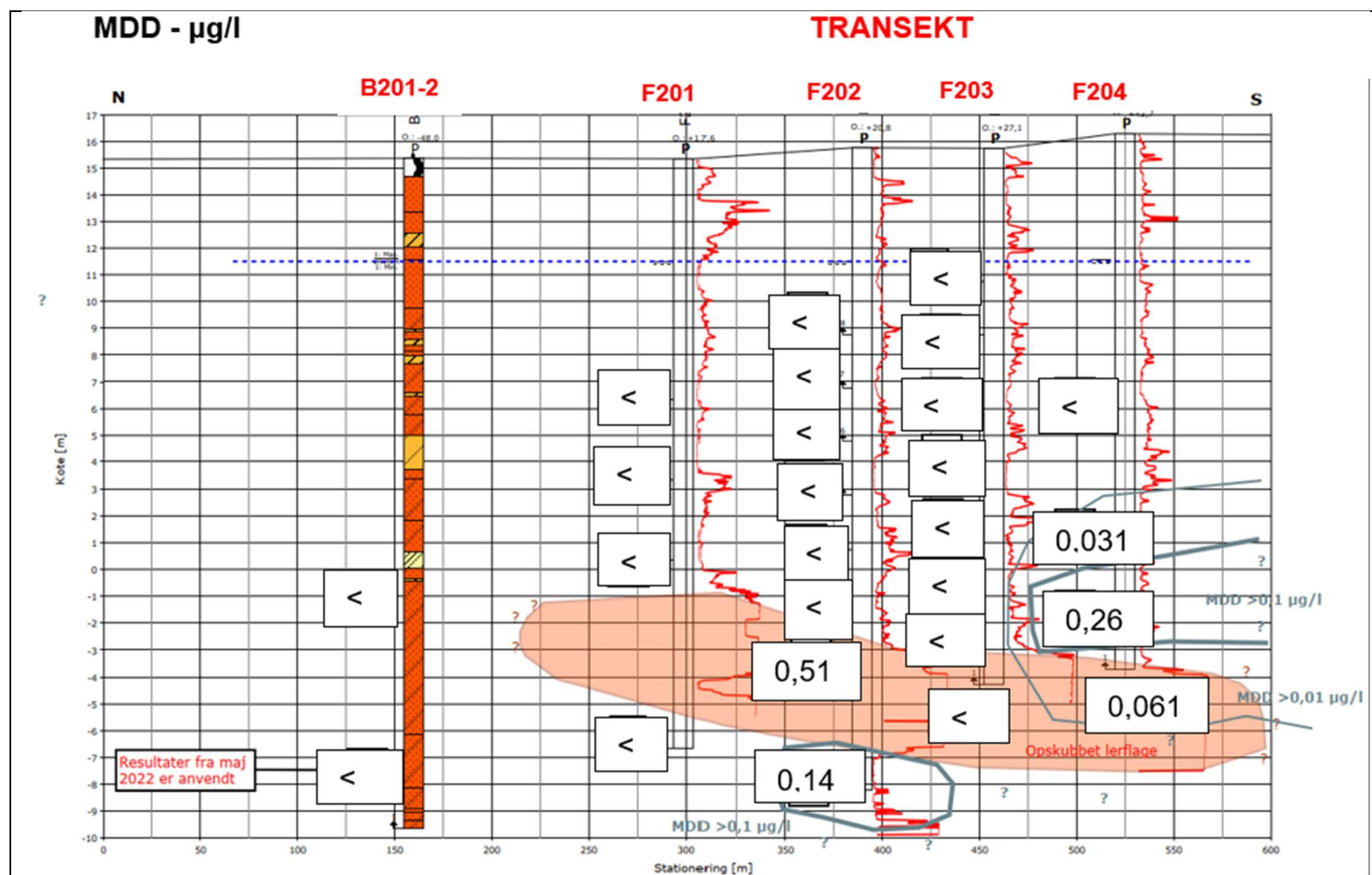
Figur 5.30: indhold af TFA i forhold til dybde i forhold til PeCB (n. tv. i rapport) og dinoterb (n. th. i rapport) for lokalitet 2



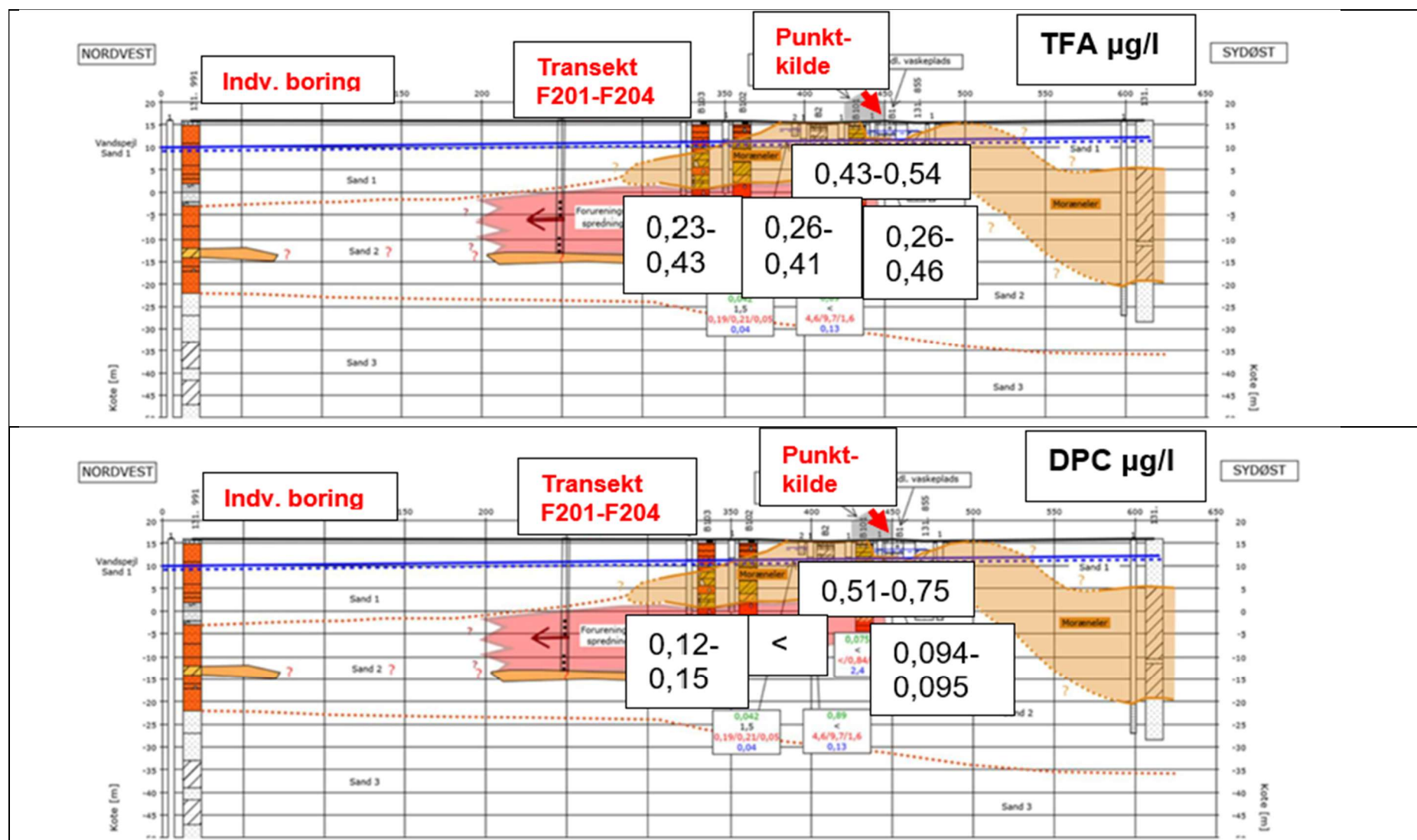
Figur 5.31: Indhold af TFA (øverst) og MDD (nederst) plottet på konceptuel model for lokalitet 2 (indhold for transekt fremgår af figur 5.32)



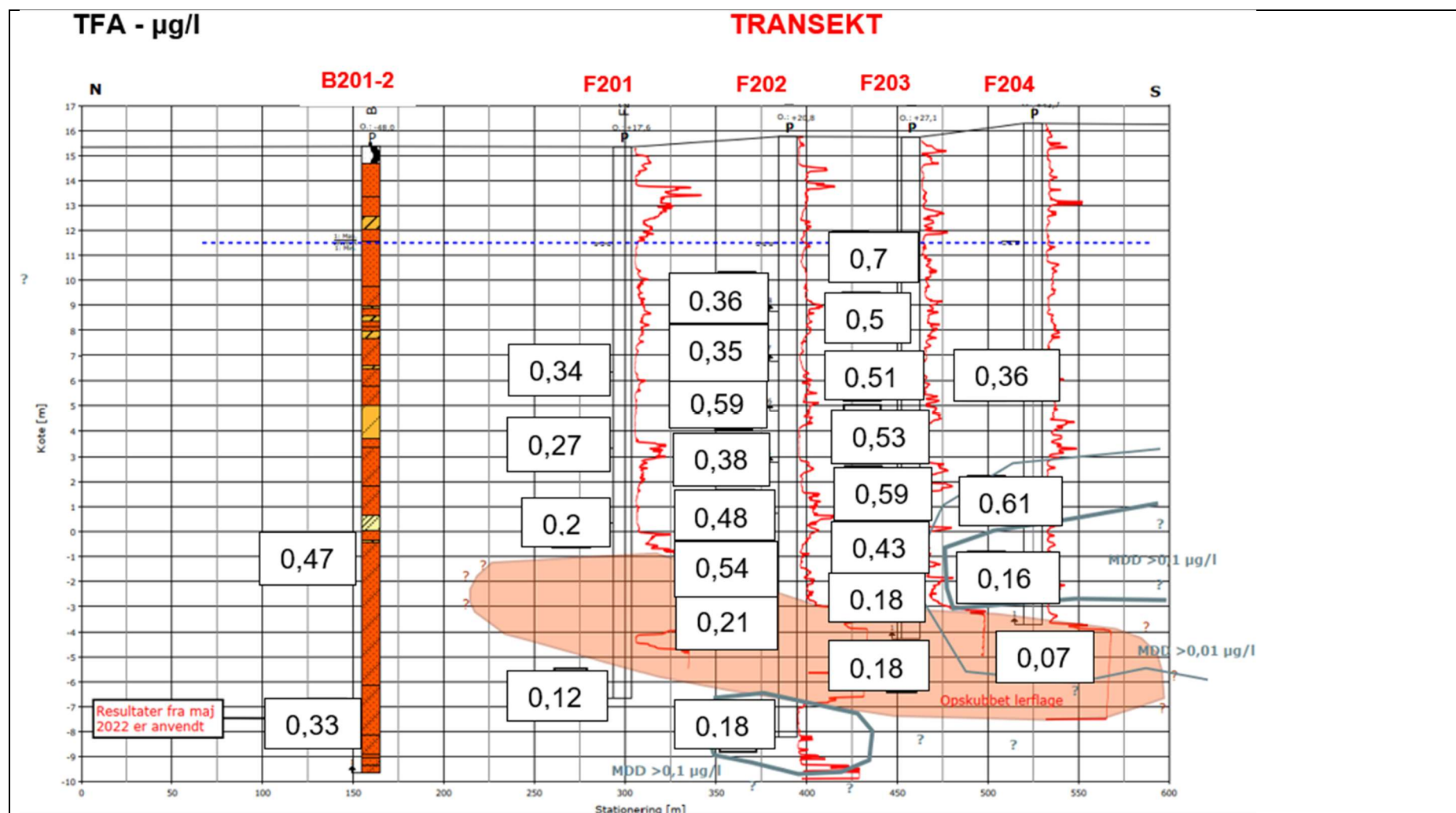
Figur 5.32: Indhold af TFA (øverst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk) – fortsættes herunder.



Figur 5.32: Indhold af MDD (nederst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk)



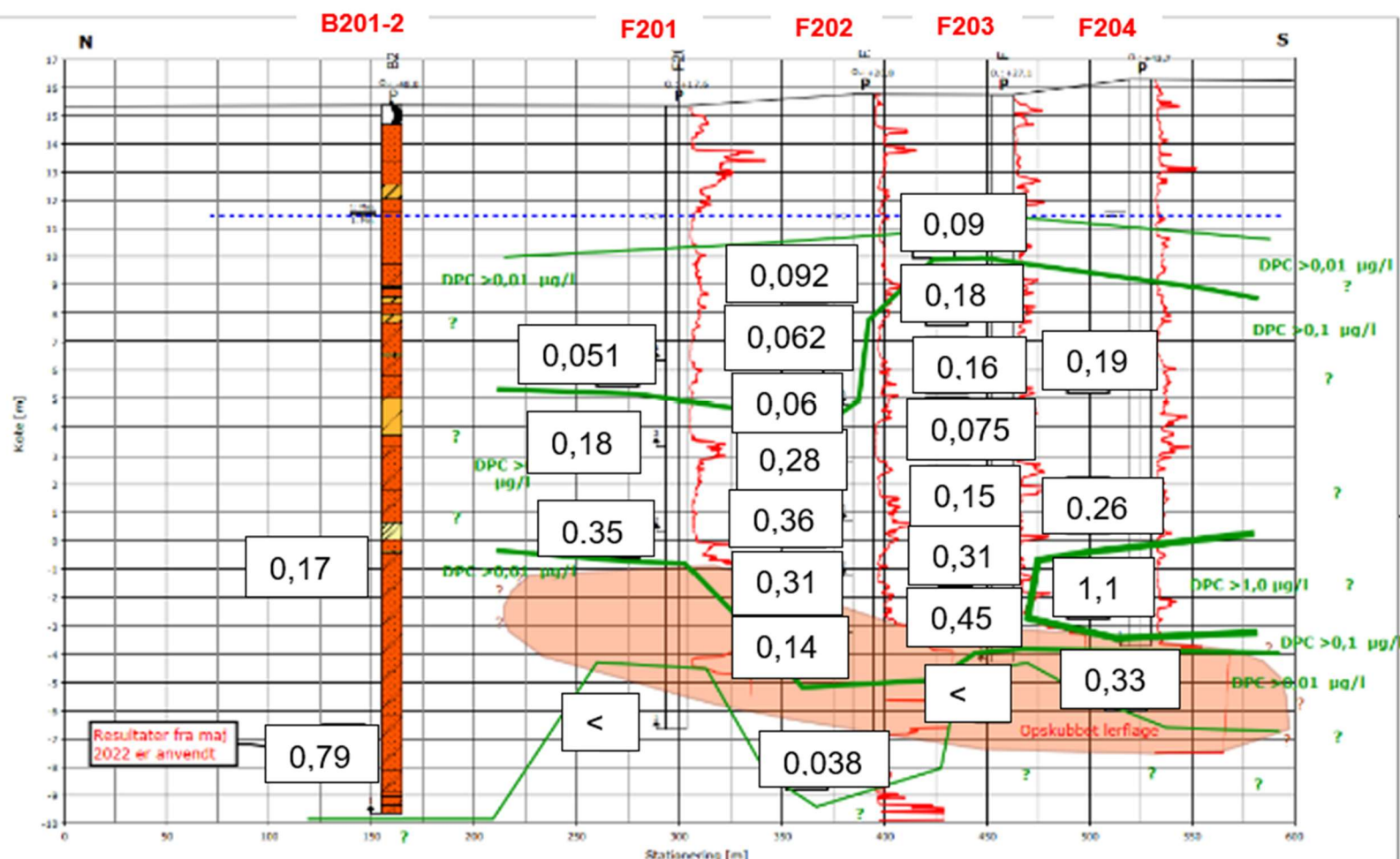
Figur 5.33: Indhold af TFA (øverst) og DPC (nederst) plottet på konceptuel model for lokalitet 2 (indhold for transekt fremgår af figur 5.34)



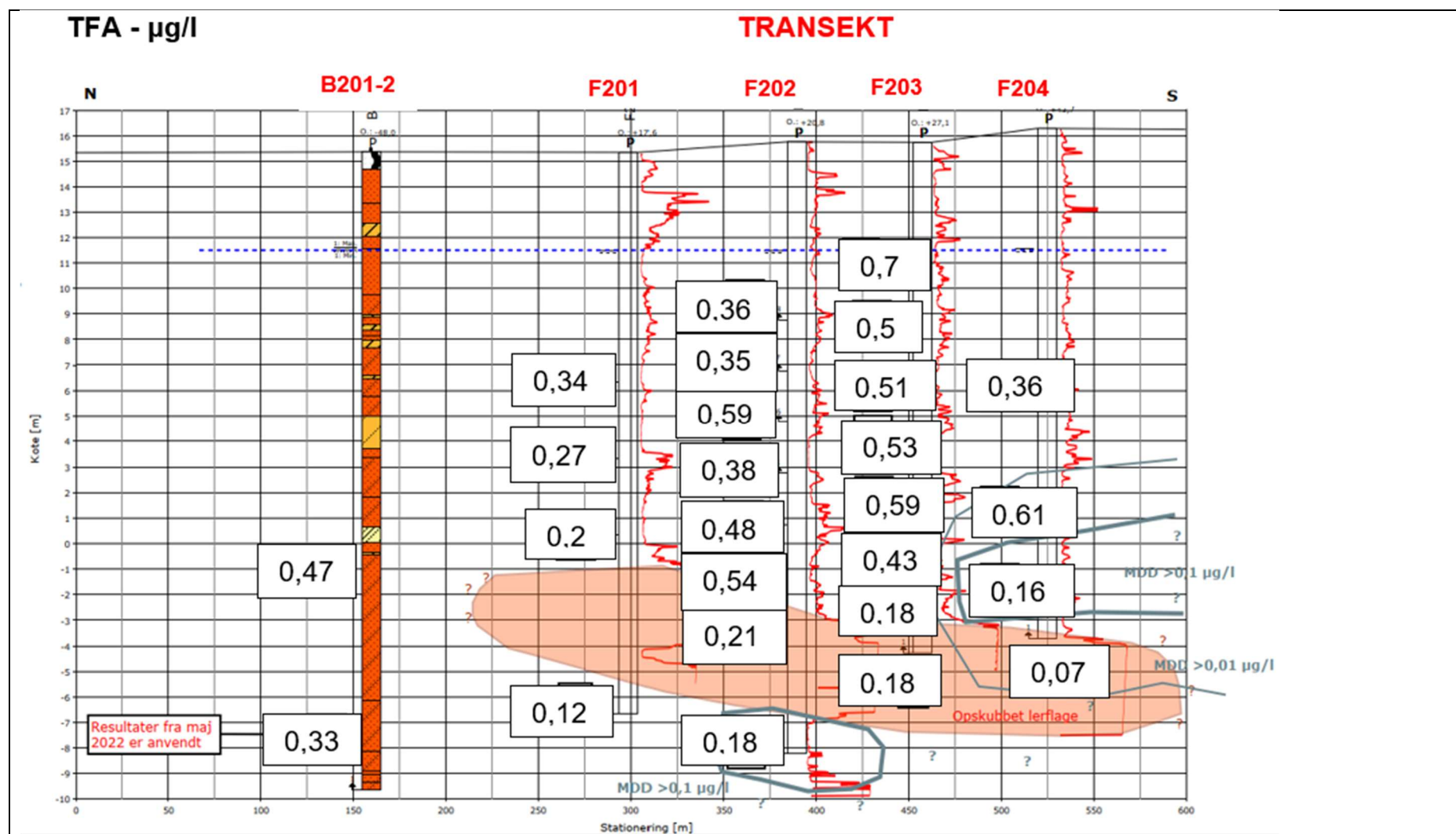
Figur 5.34: Indhold af TFA (øverst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk) – fortsættes herunder.

DPC - $\mu\text{g/l}$

TRANSEKT



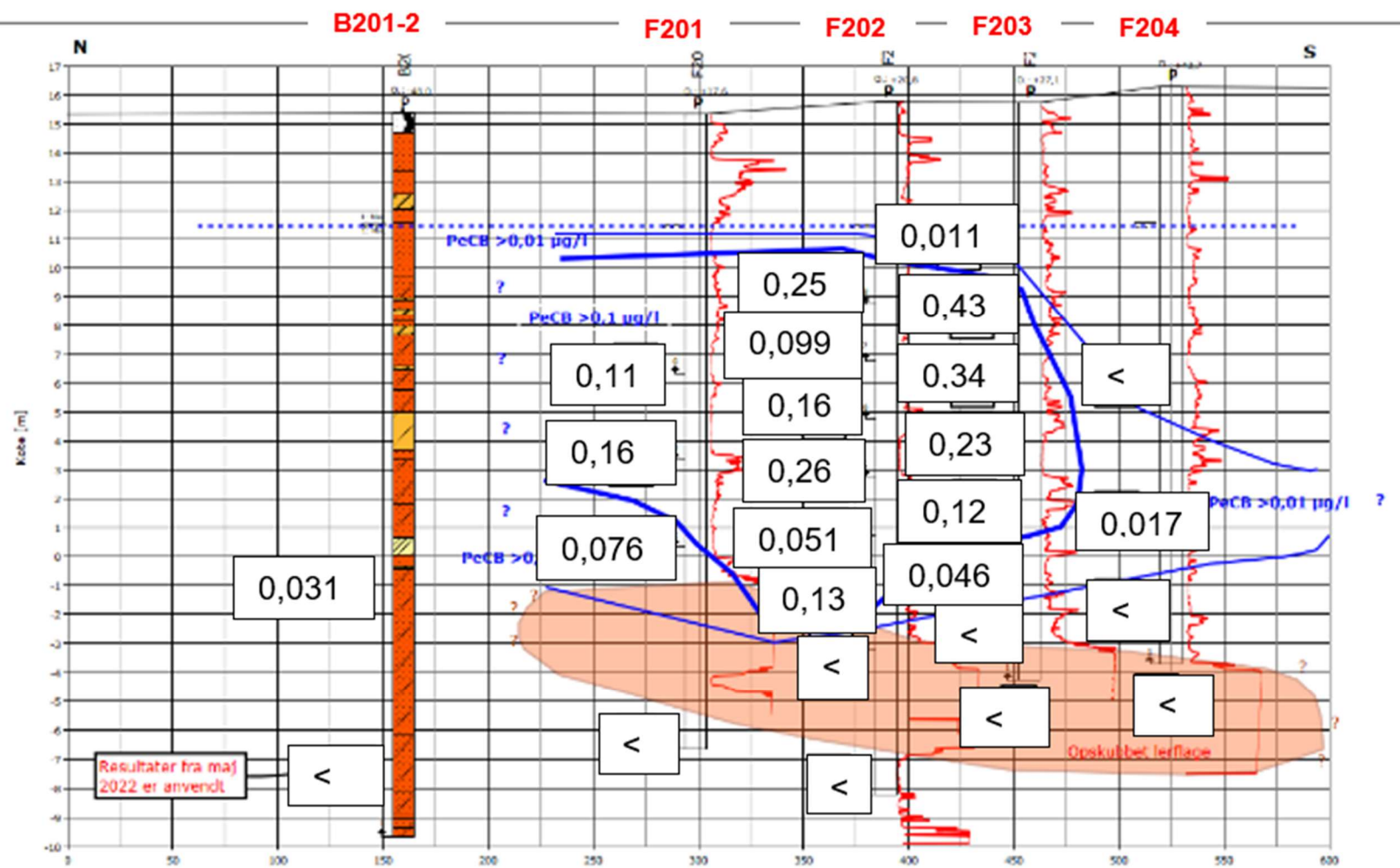
Figur 5.34: Indhold af DPC (nederst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra det generelle GeoGIS udtræk)



Figur 5.36: Indhold af TFA (øverst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra GeoGIS og GEUS Jupiter) – fortsættes herunder.

PeCB - $\mu\text{g/l}$

TRANSEKT



Figur 5.36: Indhold af PeCB (nederst i rapport) plottet på konceptuel model for transekt nedstrøms lokalitet 2 (data for B201-2 og B201-3 er hentet fra GeoGIS og GEUS Jupiter)