

PFAS-stoffer og pesticider i grundvand

Nationalt overblik 2023 til brug for InSa Drikkevand

Anders R. Johnsen, Lærke Thorling & Christian N. Albers

DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSER

RAPPORT 2023/42

PFAS-stoffer og pesticider i grundvand.

Nationalt overblik 2023 til brug for InSa-Drikkevand.

Teknisk rapport.

Anders R. Johnsen, Lærke Thorling og Christian N. Albers

Indholdsfortegnelse

1.	Formål	5
2.	Pesticidstoffer	6
2.1	Datagrundlag og dataaggregering	6
2.2	Udvalgte stoffer:.....	6
2.3	Fundhyppigheder.	8
2.4	Koncentrationsfordelinger i indtag, hvor stofferne er påvist.	9
2.5	Dybdefordelinger	14
2.6	Geografisk fordeling	17
3.	PFAS	21
3.1	Datagrundlag og dataaggregering	21
3.2	Udvalgte stoffer:.....	22
3.3	Fundhyppigheder	23
3.4	Koncentrationsfordelinger i vandforsyningssboringer med fund af PFAS.....	25
3.5	Dybdefordelinger i vandforsyningssboringer	27
3.6	Geografisk fordeling	28
4.	Litteratur	30

1. Formål

Denne rapport er udarbejdet af GEUS som en leverance til projektet 'PFAS-stoffer og pesticider i grundvand: Varighed og tidslig udvikling i koncentrationer og omfang ved kildepladser'.

Projektet er finansieret fra InSa-Drikkevand, og er gennemført i samarbejde med DTU-Sustain.

Formålet med projektet er at

- vurdere status og udvikling af fund af pesticider og PFAS-stoffer på "InSa-Drikkevand kildepladser" og sammenholde data herfra med nationale data for vandforsyninger og grundvand for at give en samlet status af udfordringernes omfang
- vurdere metoder til vurdering af forureningernes varighed på udvalgte kildepladser under realistiske oppumpninger, og forskellige geologiske/ hydrogeologiske/grund-vandskemiske forhold og arealanvendelser (by/landbrug/skov mv).
- foreslå metoder til varsling af fremtidige udfordringer med pesticider, PFAS-stoffer og andre relevante stoffer på kildepladser, som kan anvendes af vandforsyningerne i fremtiden.
- At berede vejen for en national fokus og større projektbevillinger til gavn for Danmarks fastholdelse af en grundvandsbaseret drikkevandsindvinding

GEUS bidrager med

- at vurdere status og udvikling af fund af pesticider og PFAS-stoffer på i nationale data for vandforsyninger og grundvand
- at levere konkrete bidrag og sparring til projektets aktiviteter
- at formidle projektets resultater i samarbejde med DTU Sustain og InSa-Drikkevand partnere

DTU SUSTAIN bidrager med:

- at vurdere status og udvikling af fund af pesticider og PFAS-stoffer på "InSa-Drikkevand kildepladser"
- at vurdere metoder til vurdering af varighed på udvalgte kildepladser
- at foreslå metoder til varsling af fremtidige udfordringer med pesticider, PFAS-stoffer og andre relevante stoffer på kildepladser, som kan anvendes af vandforsyningernes i fremtiden.
- at formidle projektets resultater i samarbejde med GEUS og InSa-Drikkevand partnere

2. Pesticidstoffer

2.1 Datagrundlag og dataaggregering

Der arbejdes med to landsdækkende datasæt for perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023:

- De almene vandforsyningers boringskontrol, indrapporteret til Jupiter-databasen pr. 11. april 2023 (datasæt benævnes BK).
- Prøver fra grundvandsmoniteringen under NOVANA, prøver udtaget mellem 1. januar 2021 og 31. december 2022 (datasæt benævnes GRUMO).

Pesticiddata dækker dermed de seneste fem år, idet indtag i aktive vandforsyningsboringer skal prøvetages mindst hvert femte år. De nyeste data for 2023 er medtaget for at få mest muligt data for de nyeste stoffer i drikkevandsbekendtgørelsen. Hvert indtag er repræsenteret ved periodens mediankoncentration for hvert stof.

Datasættet for grundvandsovervågningen er defineret ved, at prøverne er indberettet til Jupiter-databasen med "GRUMO" som projekt og at indtagene har et såkaldt GRUMO-nr. i Jupiter. Datasættet for boringskontrollen er defineret ved, at prøverne ikke har "GRUMO" eller "LOOP" som projekt, at der er indrapporteret mindst ét prøveresultat for boringen indenfor seneste fem år, samt at boringsanvendelsen på prøvetidspunktet var almen vandforsyning. Her skal det bemærkes, at ved ændringer i boringsanvendelsen fra vandforsyning til fx monitering eller passiv, vil prøver udtaget efter ændringen ikke indgå i boringskontrol-datasættet. Anvendelsen opdateres typisk én gang årligt, men historikken er ofte ufuldstændig. Hvis boringsanvendelsen var ukendt på prøvetidspunktet, ses i stedet på boringsformål, hvor prøver fra borer med almen vandforsyning som formål medtages i boringskontrol-datasættet.

Datasættet er aggregereret således, at der for hvert analyseret stof arbejdes med én værdi pr. indtag. I borer med flere indtag får hvert indtag altså én koncentration. Flere indtag per boring forekommer sjældent i BK-datasættet, men ofte i GRUMO-datasættet. For at minimere effekten af eventuelle outlierer eller fejlmålinger arbejdes med median-koncentrationer for hvert stof i hvert indtag i den femårige periode.

2.2 Udvalgte stoffer:

Vi har valgt at fokusere på pesticidstoffer med høje fundandele, som er tilføjet drikkevandsbekendtgørelsen eller grundvandsovervågningens stofliste indenfor de senere år. I beregning af dybdefordelinger og beskrivelse af den geografiske udbredelse har vi haft specielt fokus på helt "nye" pesticidstoffer, hvor der er et sparsomt datagrundlag og hvor stofferne rumlige udbredelse oftest ikke er beskrevet i andre projekter. Stofferne er identificeret med stancode nr. og stancode stofnavn og med alment brugte forkortelser.

Tabel 1 viser de udvalgt stoffer, der i denne rapport er beskrevet ved følgende parametre:

- Fundprocenter, der siger noget om, hvor udbredte stofferne er i grundvandet.
- Fraktiler og procentpladser i indtag med fund, der beskriver koncentrationsfordelinger, der hvor stofferne forekommer.

- Dybdefordelinger for udvalgte stoffer, dybdefordelingerne kan for persistente stoffer give en indikation på, om der er en større pulje på vej ned gennem grundvandsmagasinerne.
- Udbredelseskort for udvalgte stoffer, kortene beskriver, om der er et geografisk mønster i stoffernes udbredelse.

Tabel 1. Stoffer, der indgår i dette projekt, med angivelse af stancode, stofnavn jf. stancode parameterlisten, den almindelige forkortelse og evt. moderstoffer.

Stan-code	Stofnavn	Forkortelse	Moderstoffer
0748	1,2,4-Triazol		Diverse triazol-fungicider
1448	Desphenylchloridazon	DPC	Chloridazon
1655	N,N-dimethylsulfamid	DMS	Tolyfluanid, dichlofluanid, cyazofamid
1667	Dimethachlor ESA		Dimethachlor
1727	(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre		Dimethachlor
1942	N,N-Diethyl-m-toluamid	DEET	
2265	4-Bis-amido-3,5,6-trichloro-benzenesulfonat	R471811	Chlorothalonil
2465	4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-one	LM6	Terbutylazin og sandsynligvis også terbutryn
2467	6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol	LM5	Terbutylazin og sandsynligvis også terbutryn
2568	2,6-Dihydroxy-7,7-dimethyl-6,8-dihydroimidazo[1,2a][1,3,5]triazin-4(6H)-on	LM3	Terbutylazin og sandsynligvis også terbutryn

Der knytter sig specielle forhold eller prioriteringer til en del af stofferne.

1,2,4-triazol er medtaget, fordi fundprocenter og koncentrationer er meget høje i grundvandsovervågningen på trods af lave koncentrationer og lave fundandele i boringskontrollen. Det skyldes sandsynligvis, at indtagene i boringskontrollen ligger dybere end i grundvandsovervågningen, idet 1,2,4-triazol dels i nogen grad sorberer til jordens uorganiske fraktion, dels kan nedbrydes under forskellige redoxforhold i grundvandet (Albers et al., 2023).

R471811 har betydeligt lavere fundandele i grundvandsovervågningens screening af 250 indtag end i boringskontrollen. Det skyldes til dels, at detektionsgrænsen i screeningen var forhøjet fra de normale 0,01 µg/l til 0,02 µg/l, men det kan også have en betydning at grundvandsovervågningen ikke "fanger" R471811's mulige forekomst i byområder, hvor moderstoffet chlorothalonil har været anvendt som biocid i maling, idet hovedparten af indtagene i grundvandsovervågningen ligger i det åbne land.

Chloracetaniliderne har generelt lave fundandele på landsplan, men de hyppigst påviste stoffer, dimethachlor ESA og (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre, er taget med, da de kan have speciel interesse i InSa-Drikkevandsområderne. Det samme gælder DEET, som hovedsageligt er fundet i det vestlige og sydlige hovedstadsområde, muligvis til dels pga.

kontaminering under prøvetagningen (Miljøstyrelsen, 2023). DEET blev ikke påvist i en screening af 249 indtag i grundvandsovervågningen.

LM3 er det senest tilføjede stof med meget høje fundandele i grundvandsovervågningens screening. Der er endnu ikke data for LM3 i boringskontrollen, da LM3 først kom på drikkevandsbekendtgørelsen per 22. maj, 2023.

Det skal bemærkes, at på det tidspunkt hvor data blev trukket fra Jupiter-databasen, var der endnu ingen data for det ”allernyeste” stof DMSA i hverken boringskontrollen eller grundvandsovervågningen. DMSA er påvist i høje koncentrationer under kartoffelmarker i pesticidvarslingsprogrammet og vil sandsynligvis blive testet i grundvandsovervågningen i 2023.

Methyldesphenyl-chloridazon (MDPC) er fravalgt, da det typisk følger DPC bare i lavere koncentrationer. Chlorothalonilamidsulfonsyre (CTAS) er fravalgt, idet chlorothalonils andet nedbrydningsprodukt R471811 forekommer oftere og i højere koncentration i boringskontrollen.

2.3 Fundhyppigheder.

Tabel 2 og Tabel 3 viser hyppigheden af fund og fund > 0,1 µg/l for vandforsyningssindtag og grundvandsovervågningens indtag, baseret på median-koncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.

Tabel 2. Vandforsyningssboringer: Hyppigheder af fund og fund > 0,1 µg/l for pesticider for de udvalgte stoffer, beregnet på basis af mediankoncentrationen på indtagsniveau i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Tabellen er sorteret efter stancode.

Vandforsyningssboringer	Antal indtag	Andel indtag > DG (%)	Andel indtag >0,1 µg/L (%)
DMS	6069	21,9	3,7
R471811	1209	16,8	1,8
DPC	6128	14,2	3,3
DEET	272	7,7	1,5
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	2751	3,5	0,1
LM6	1099	2,2	0,2
Dimethachlor ESA	4819	1,8	0,3
LM5	1100	1,8	0,2
1,2,4-Triazol	6000	1	0

Tabel 3. Grundvandsovervågningen: Hyppigheder af fund og fund > 0,1 µg/l for de udvalgte stoffer, beregnet på basis af mediankoncentrationen på indtagsniveau i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.

Grundvandsovervågningen	Antal indtag	Andel indtag > DG (%)	Andel indtag >0,1 µg/L (%)
DPC	1063	26,9	14
DMS	1061	25	3,5
LM3	250	21,7	2
1,2,4-Triazol	1061	17,5	5,3
R471811	251	11,6	3,6
LM6	251	7,2	4,4
LM5	251	6,4	2,8
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	1049	1,9	0,4
Dimethachlor ESA	1050	1,5	0,4
DEET	249	0	0

2.4 Koncentrationsfordelinger i indtag, hvor stofferne er påvist.

Figur 1 og Figur 2 viser koncentrationsfordelingerne for de udvalgte stoffers mediankoncentration for indtag med fund i hhv. vandforsyningsboringer og i grundvandsovervågningen, mens Tabel 4 og Tabel 5 viser de udvalgte stoffers fraktiler for mediankoncentrationen for indtag med fund i hhv. vandforsyningsboringer og i grundvandsovervågningen. Tabel 6 og Tabel 7 viser de tilsvarende maksimumsværdier.

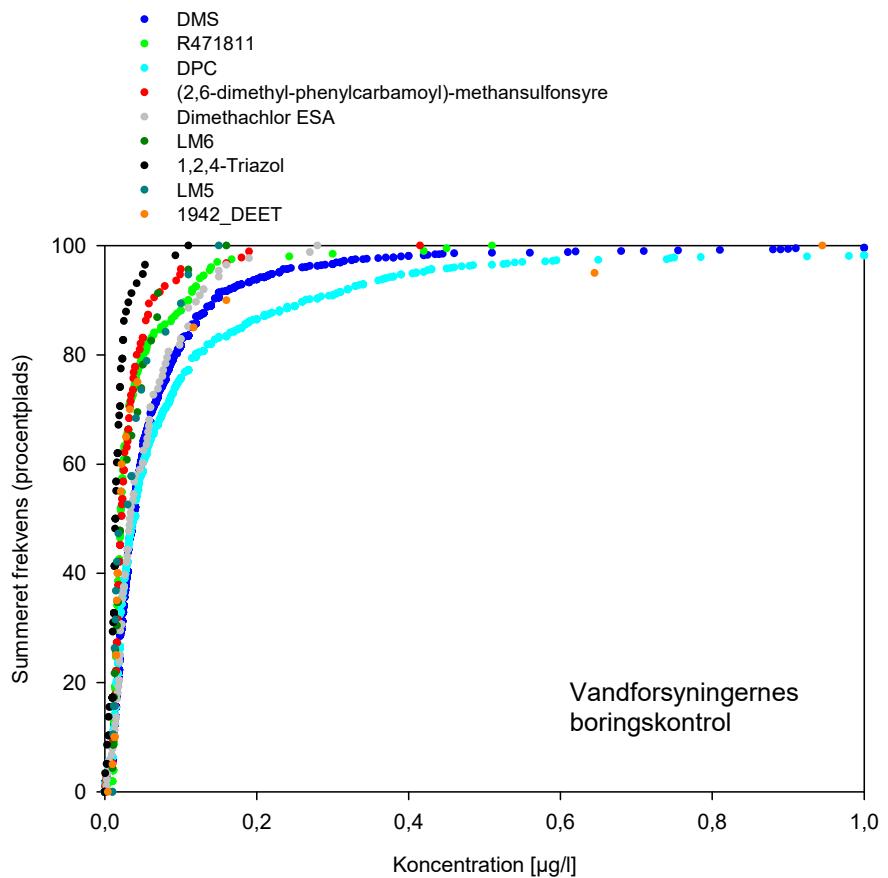
Tabel 4. Vandforsyningsboringer. Koncentration af udvalgte pesticidstoffer i indtag med fund baseret på mediankoncentrationen i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Udvalgte fraktiler, se Figur 3

Vandforsyningsboringer	Fraktil				
	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9
DMS	0,011	0,020	0,037	0,077	0,140
R471811	0,012	0,015	0,020	0,040	0,109
DPC	0,011	0,018	0,038	0,096	0,260
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	0,012	0,015	0,021	0,037	0,062
Dimethachlor ESA	0,012	0,020	0,033	0,072	0,121
LM6	0,011	0,015	0,020	0,049	0,070
LM5	0,011	0,013	0,024	0,050	0,101
1,2,4-Triazol	0,005	0,010	0,014	0,020	0,033
DEET	0,013	0,015	0,017	0,043	0,160

Tabel 5. Grundvandsovervågning. Koncentration af udvalgte pesticidstoffer i indtag med fund baseret på mediankoncentrationen i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Udvalgte fraktile, se Figur 4.

Grundvandsovervågningen	Fraktile				
	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9
DMS	0,006	0,014	0,027	0,058	0,120
R471811	0,029	0,044	0,077	0,170	0,904
DPC	0,016	0,040	0,110	0,430	0,983
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	0,012	0,019	0,031	0,070	0,141
Dimethachlor ESA	0,012	0,021	0,051	0,106	0,180
LM6	0,057	0,080	0,140	0,193	0,456
LM5	0,056	0,079	0,094	0,133	0,155
1,2,4-Triazol	0,011	0,022	0,048	0,133	0,260
DEET	Ikke påvist				
LM3	0,013	0,016	0,034	0,058	0,081

Figur 1 og Figur 2 viser i figurernes øverste panel mediankoncentrationer i indtag med fund op til 1,0 µg/l, mens der i nederste panel er zoomet ind på mediankoncentrationer op til 0,2 µg/l. I vandforsyningernes boringskontrol viste DPC's koncentrationsfordeling de højeste koncentrationer efterfulgt af DMS. 1,2,4-triazols koncentrationsfordeling viste de laveste koncentrationer efterfulgt af (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre og LM6. I vandforsyningssboringerne boringskontrol har de fleste stoffer maks-mediankoncentrationer under 1,0 µg/l, mens der for DPC og DMS optræder indtag med højere koncentrationer. De højeste mediankoncentrationer fordelede sig på følgende måde:



Figur 1. Koncentrationsfordeling for udvalgte stoffer i vandforsyningsboringer, baseret på indtagenes mediankoncentration i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Øverst for værdier op til 1 $\mu\text{g/l}$, nederst fokus op til 0,2 $\mu\text{g/l}$. Summeret frekvens er beregnet som procentplads.

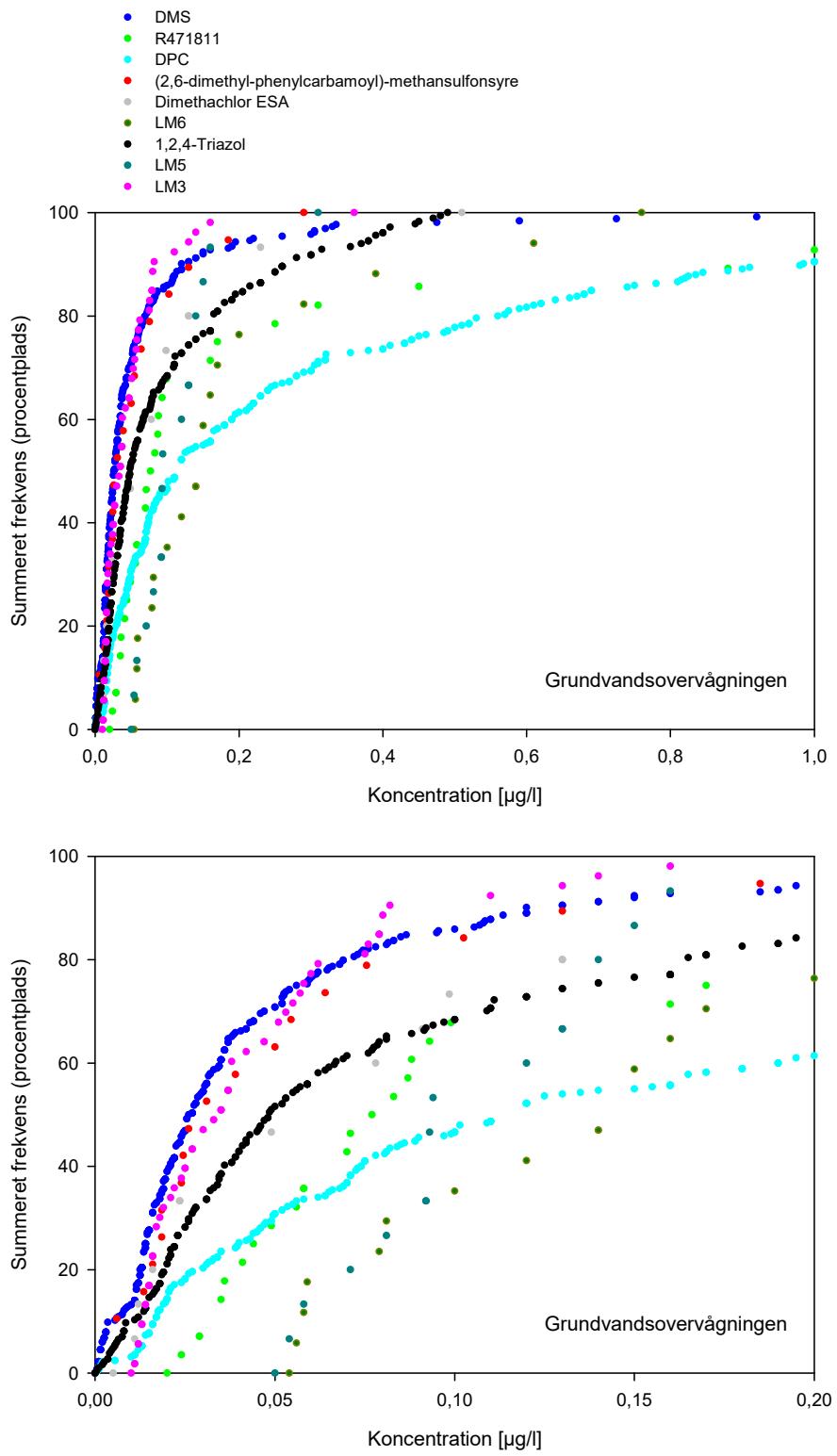
Tabel 6. Maks-mediankoncentrationer i vandforsyningernes boringskontrol.

Vandforsyningsboringer	Antal indtag > 1,0 µg/l	Maks. median µg/l
DMS	4	2,9
R471811	0	0,51
DPC	12	5,17
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	0	0,42
Dimethachlor ESA	0	0,28
LM6	0	0,16
1,2,4-Triazol	0	0,11
LM5	0	0,15
DEET	0	0,95

Tabel 7. Maks-mediankoncentrationer i grundvandsovervågningen

Grundvandsovervågningen	Antal indtag > 1,0 µg/l	Maks. median µg/l
DMS	2	2,4
R471811	2	10,0
DPC	25	5,0
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	0	0,27
Dimethachlor ESA	0	0,51
LM6	0	0,76
1,2,4-Triazol	0	0,49
LM5	0	0,31
LM3	0	0,36

I grundvandsovervågningen viste DPC's koncentrationsfordeling de højeste koncentrationer. Koncentrationsfordelingerne for LM3, (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre og DMS viste de laveste koncentrationer. LM6 og LM5 havde forhøjet detektionsgrænse på 0,05 µg/l, R471811 havde forhøjet detektionsgrænse på 0,02 µg/l. Disse stoffers koncentrationsfordelinger kan derfor ikke direkte sammenlignes med de øvrige stoffer. I grundvandsovervågningen havde de fleste stoffer maks-mediankoncentrationer under 1,0 µg/l, men uover DPC og DMS havde også R471811 indtag over 1,0 µg/l.



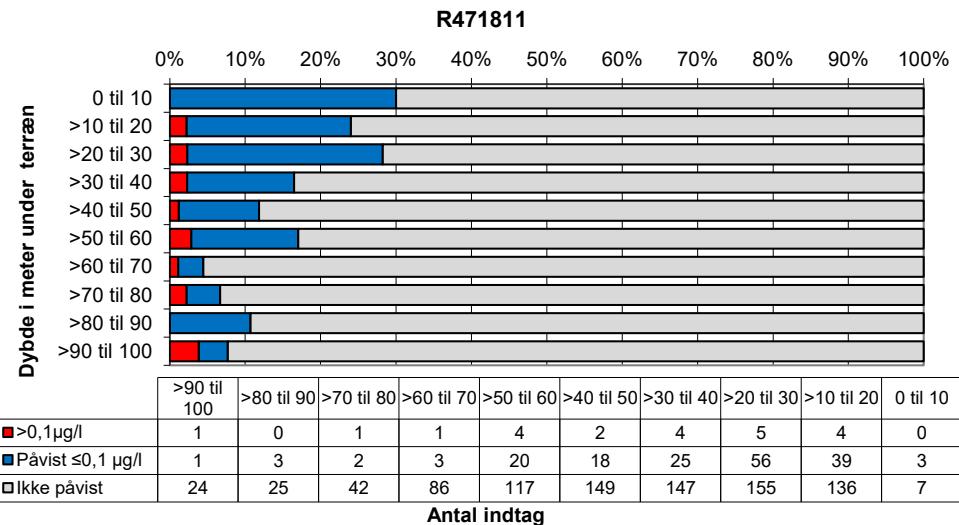
Figur 2. Koncentrationsfordeling for udvalgte stoffer i grundvandsovervågningen, baseret på indtagenes mediankoncentration i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Øverst for værdier op til 1 µg/l, nederst fokus op til 0,2 µg/l. Summeret frekvens er beregnet som procentplads.

2.5 Dybdefordelinger

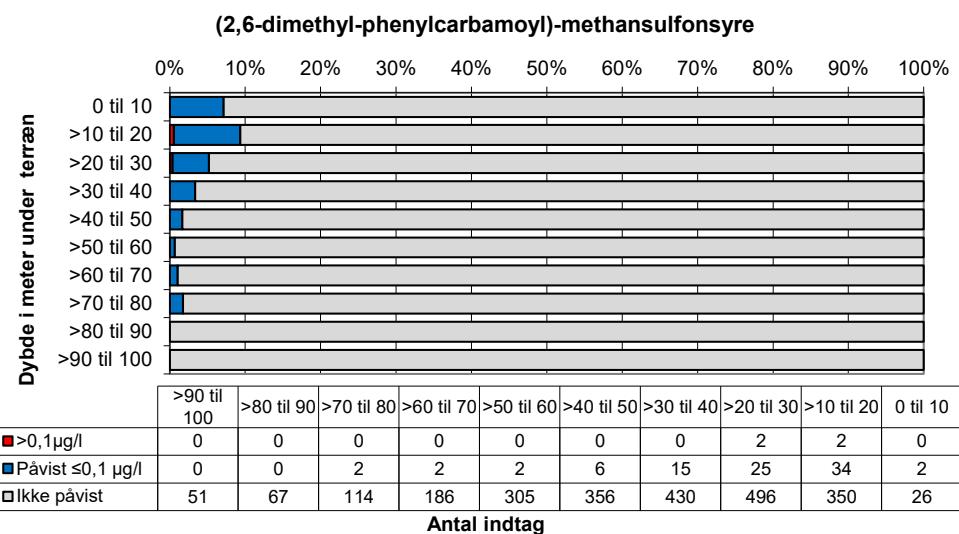
Figur 3 til Figur 6 viser dybdefordelinger for de ”nyeste” pesticidstoffers mediankoncentrationer i vandforsyningssboringer. Dybden angiver dybden fra terræn til overkant af indtaget. I dybdestatistikken indgår kun indtag som i Jupiter har en værdi for top af indtag (6.019 ud af 6.418 indtag i pesticid-datasættet), idet ikke alle borer har et definerede indtagsdybder i Jupiter. I åbne kalkboringer er top af indtag oftest sat til underkanten af forerøret og indtagsbund er sat til bunden af boringen. Indtag er derfor ikke lig med filtre og der behøver ikke være et filter, for at boringen kan have indtagsdybder i Jupiter. Borer kan desuden være filtersat i flere dybder på samme stamme, hvor indtaget så er defineret som top af øverste filter til bund af nederste filter, der tilsammen udgør et samlet indtag. Og endelig kan filtre og åbne kalkboringer være kombineret, så der udeover den åbne boring i kalken også er et kort filter i et terræn-nært sandlag, hvor indtagsdybder derfor er defineret som top af øverste filter til bund af den åbne boring.

Resultater for dybdeintervallet 0-10 m u.t. skal tolkes med forsigtighed, da der dels er få indtag og derfor stor statistisk usikkerhed, og dels er terrænnære indtag placeret i ådale med opadrettet grundvandsgradient. R471811 afviger fra de tre øvrige stoffer ved, at der er fund i alle dybder ned til 100 m, specielt overskridelserne af kravværdien er nærmest konstant med dybden ned til 100 m. Moderstoffet chlorothalonil har ifølge Miljøstyrelsens salgsstatistikker (Miljøstyrelsen, 2017) været solgt i perioden 1982-2000, her er dog ikke medregnet biocidanvendelsen i udendørs maling, som kan have dækket en anden periode.

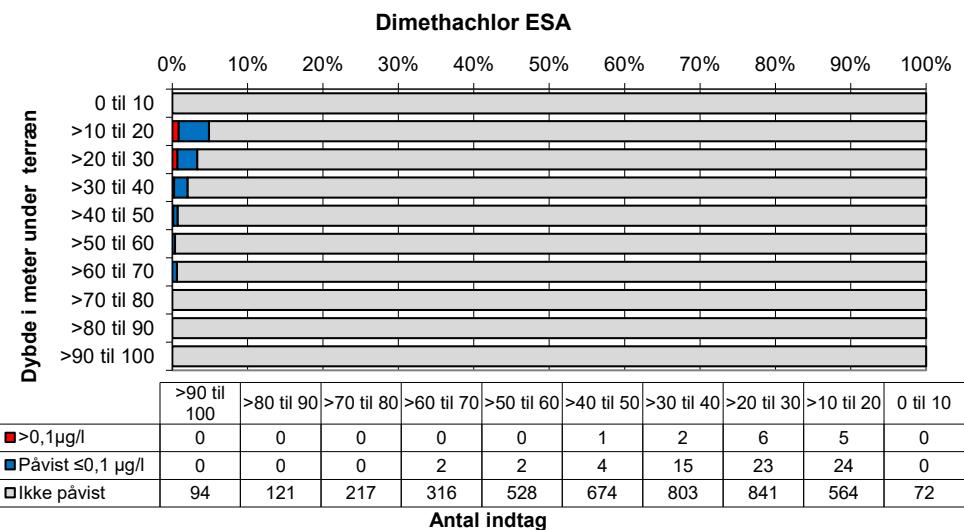
I grundvandsovervågningen er stofferne typisk kun screenet i ca. 250 indtag og da med forhøjet detektionsgrænse. Datagrundlaget er derfor utilstrækkeligt til at beregne troværdige dybdefordelinger, hvorfor disse ikke er udarbejdet. I grundvandsovervågninger er 160 indtag både aldersdateret og analyseret for R471811, heraf havde 21 indtag fund af R471811. I alle indtag med fund har grundvandet en opholdstid fra <5 år til 27 år, hvilket er i overensstemmelse med chlorothalonils salgsperiode.



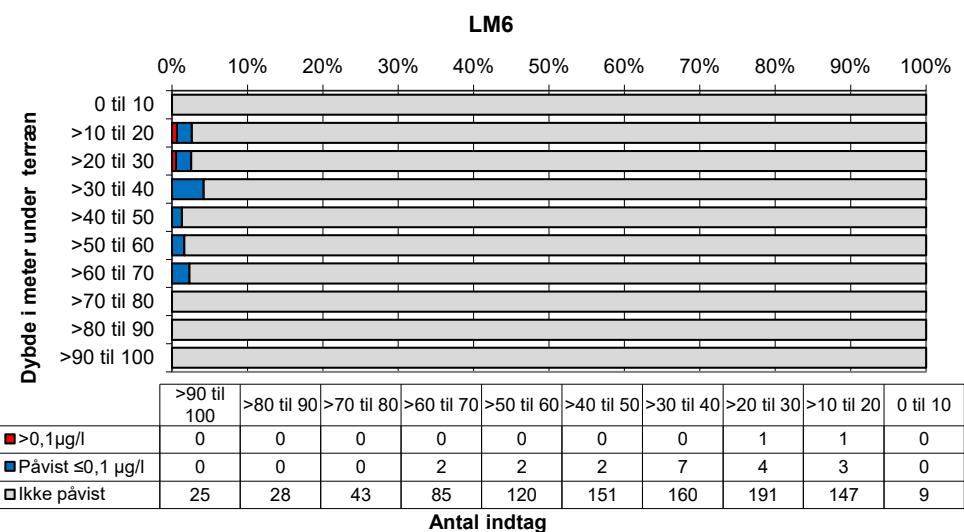
Figur 3. Dybdefordeling for R471811 i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.



Figur 4. Dybdefordeling for (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.



Figur 5. Dybdefordeling for dimethachlor ESA i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.



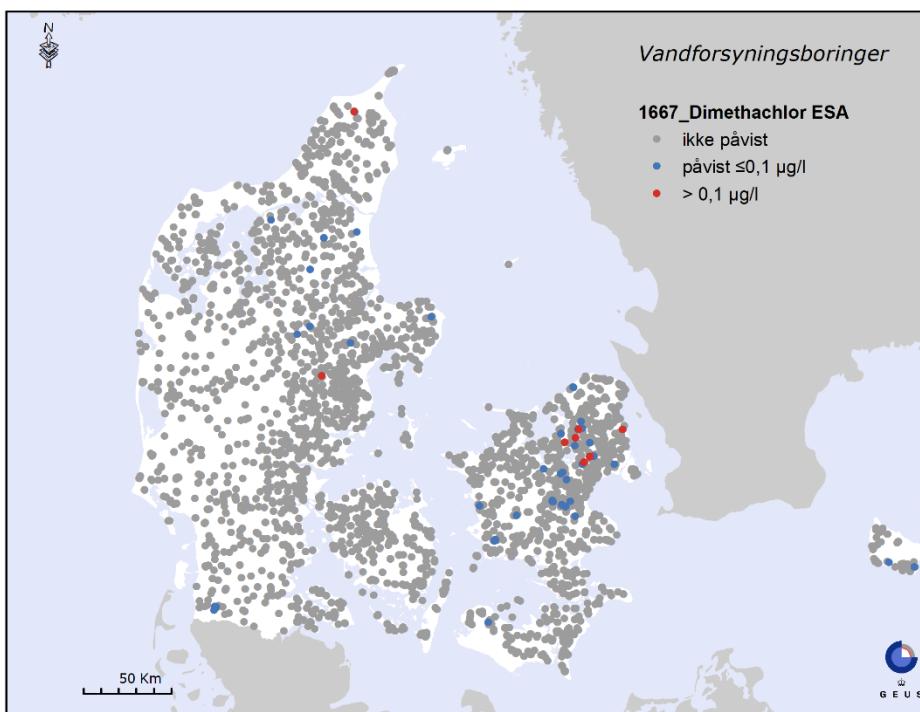
Figur 6. Dybdefordeling for LM6 i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023.

Generelt forventer man, at vandforsyningerne pga. forureningsrisiko vil undgå vandforsyningssboringer med meget terrænnære indtag, dette kan være mest udtalet, hvor kalken er tæt på terræn. Vi har derfor set nærmere på de 17 vandforsyningssindtag med pesticiddata og indtagstop i 0-10 m u.t. i området dækket af atlasbladnumrene (første cifre i DGU nr.) 199-201, 205-208, 211-213 og 216-218, hvilket er Hovedstadsområdet og områderne vest- og syd for Hovedstadsområdet, hvor kalken ligger højt. Der er i de fleste tilfælde tale om åbne kalk-boringer, hvor der i tre tilfælde desuden er sat et filter i et højtliggende sandlag. Der er i alle tilfælde tale om borer med de nuværende anvendelser ”Vandværksboring” eller

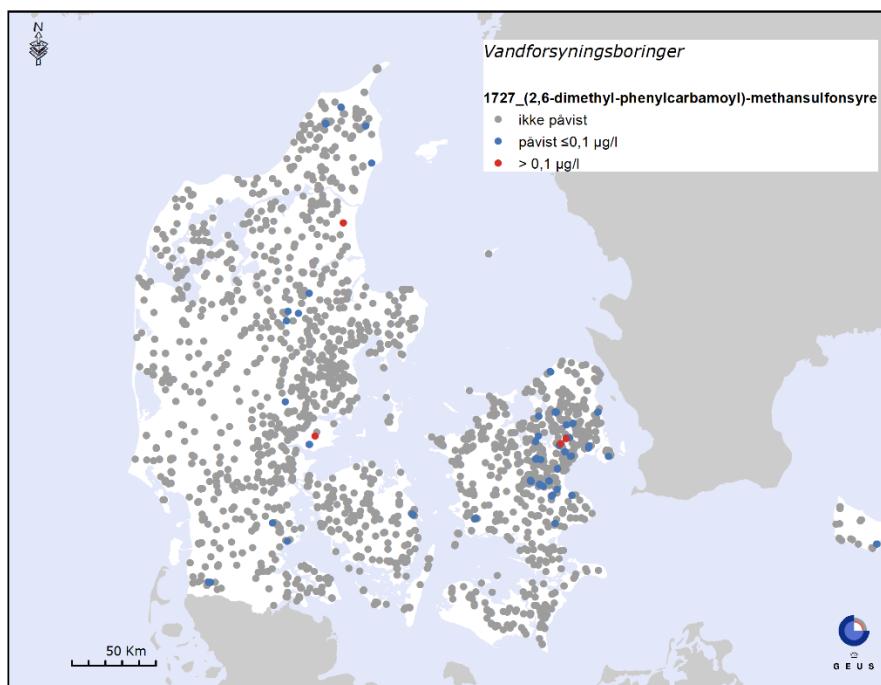
"Vandforsyningsboring", dvs. ingen af borerne er registreret passive, sløjfede eller lignende. Bortset fra én boring har de alle "Vandforsyningsboring" eller "Vandværksboring" som boringsformål. Borerne er oftest tilknyttet mindre, almene vandforsyninger. Data for vandindvinding er mangelfulde: for fire borerne er der indberettet oppumped vandmængder i 2022, fra én boring er der ikke indvundet vand siden 2015, for to borerne er der mangelfulde data efter 2019/2020 og resten har ikke indberettet data for oppumped vandmængder. Man kan jo gætte på, at manglende data kan skyldes, at der i mange tilfælde ikke er produceret fra borgen. Der ser altså ud til at være tale om 17 vandforsyningsboringer, hvoraf der i 2022 blev produceret fra mindst 4 og resten kan om nødvendigt umiddelbart inddrages i produktionen, selvom det i nogle tilfælde kræver fortynding for at nå under kravværdien for pesticidstoffer. For DGU nr. 207.2383 er det dog ikke sandsynligt, da der er påvist 0,75 µg/l hydroxy-simazin. Samlet set kan det konkluderes, at de undersøgte, terrænnære kalk-indtag falder ind under definitionen af vandforsyningsindtag, der indgår i DK-datasættet.

2.6 Geografisk fordeling

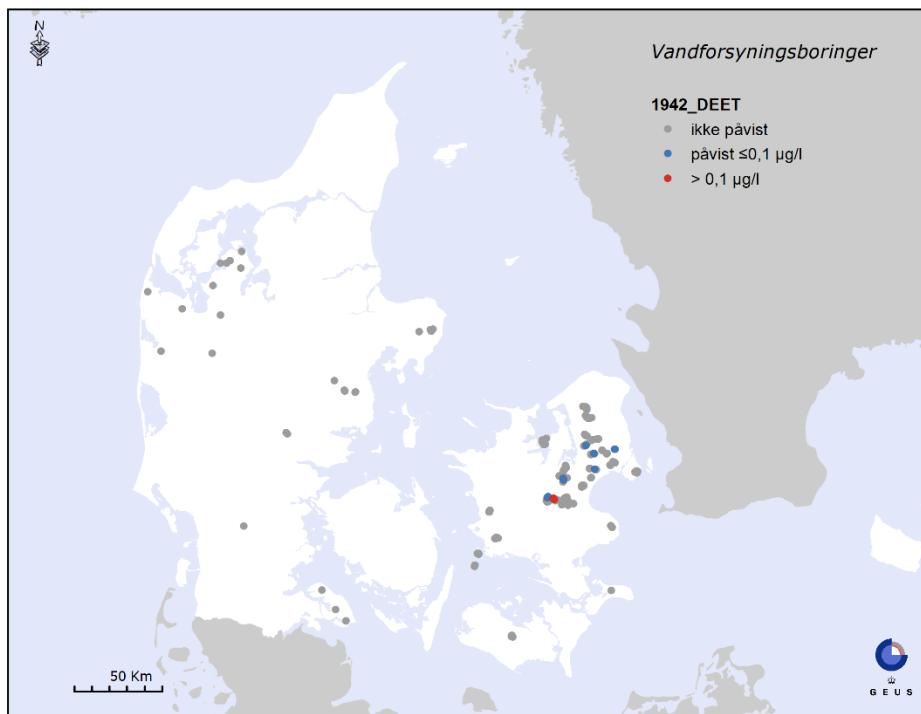
Figur 8 - Figur 11 viser den geografiske fordeling for de nyeste stoffer. Dimethachlors nedbrydningsprodukter, dimethachlor ESA og (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre, påvises oftest omkring Hovedstadsområdet, dog med spredte fund og overskridelser andre steder i landet. DEET er kun påvist i Hovedstadsområdet og sydvest herfor, der er dog analyseret så få prøver i resten af landet, at man ikke kan udtale sig kategorisk. DEET overskred kravværdien i 4 indtag, som alle ligger indenfor et snævert geografisk område og fremstår som ét punkt på kortet. R471811 forekommer over- og under kravværdien i hele landet uden nogen geografisk trend. (LM6 forekommer sporadisk i flere landsdele. Det ser ud som om LM6 forekommer hyppigst vest for Storebælt, men antallet af fund er så lavt, at det er svært at skelne mellem tilfældig variation og en eventuel trend.



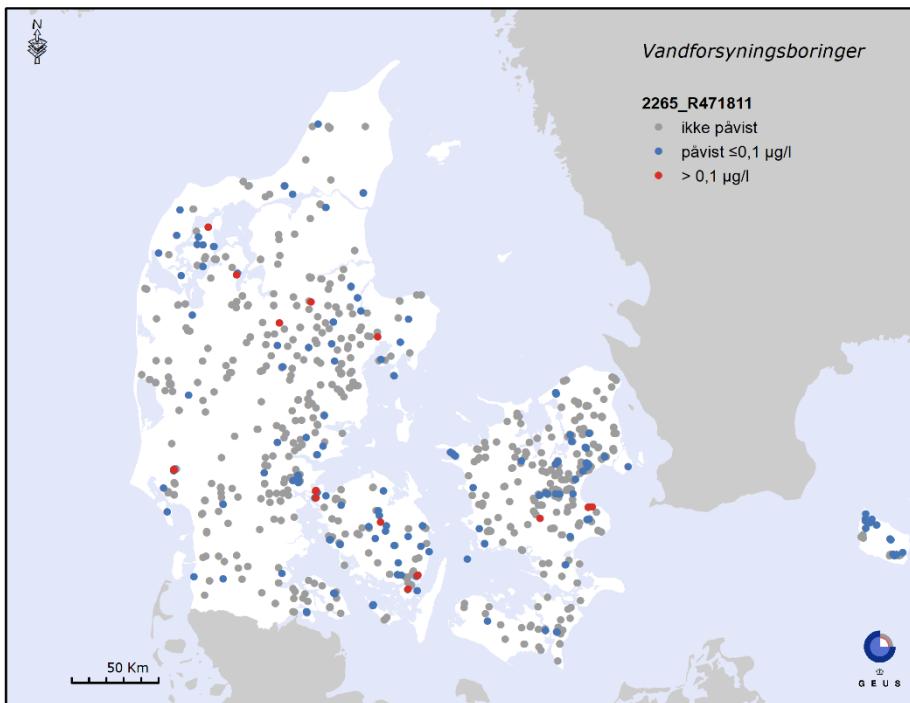
Figur 7. Dimethachlor ESA, et af de, "nye" pesticidstoffers geografiske fordeling i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Non-detects med kraftigt forhøjet detektionsgrænse ($\geq 0,04 \mu\text{g/l}$) er udeladt.



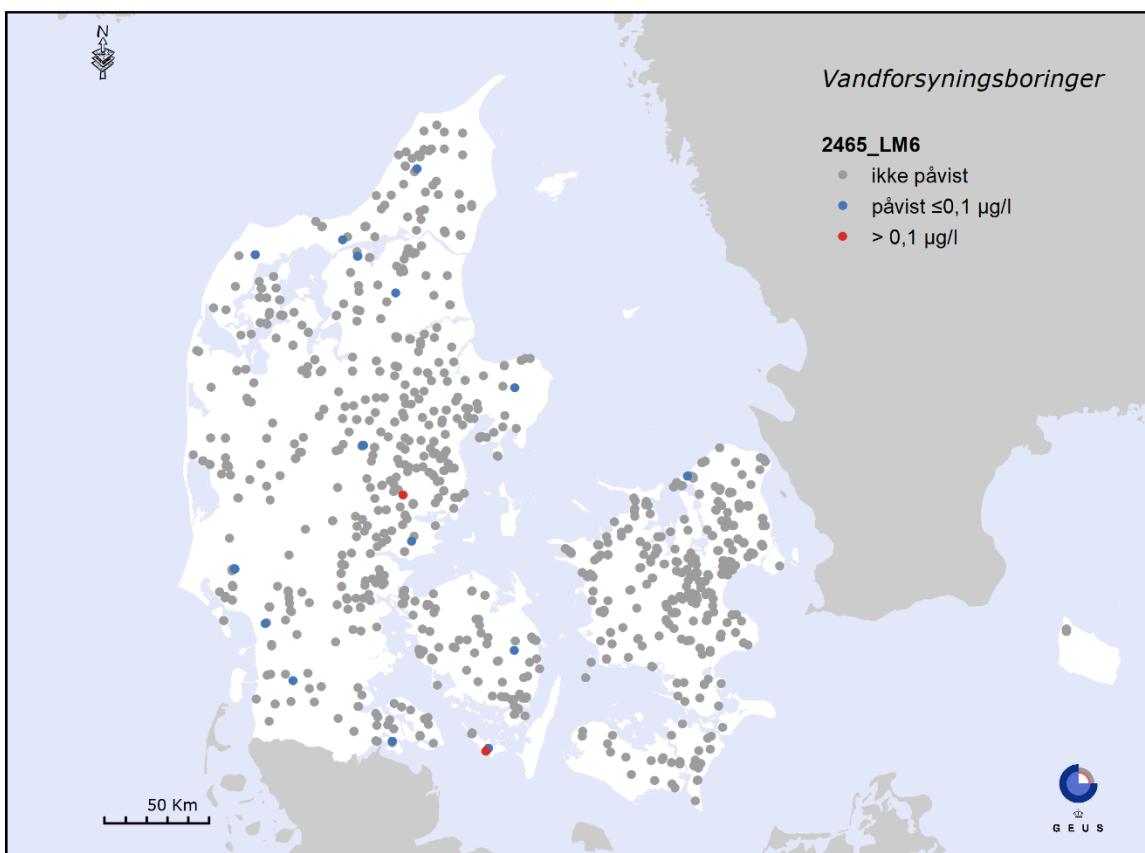
Figur 8. (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre, et af de udvalgte, "nye" pesticidstoffers geografiske fordeling i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Non-detects med kraftigt forhøjet detektionsgrænse ($\geq 0,04 \mu\text{g/l}$) er udeladt.



Figur 9. DEET, et af de udvalgte, ”nye” pesticidstoffers geografiske fordeling i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Non-detects med kraftigt forhøjet detektionsgrænse ($\geq 0,04 \mu\text{g/l}$) er udeladt.



Figur 10. R471811, 4-Bis-amido-3,5,6-trichloro-benzenesulfonat, et af de udvalgte, ”nye” pesticidstoffers geografiske fordeling i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Non-detects med kraftigt forhøjet detektionsgrænse ($\geq 0,04 \mu\text{g/l}$) er udeladt.



Figur 11. LM6, 4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-one et af de udvalgte, "nye" pesticidstoffers geografiske fordeling i vandforsyningssboringer, baseret på mediankoncentrationer i perioden 1. januar 2018 til 23. marts 2023. Non-detects med kraftigt forhøjet detektionsgrænse ($\geq 0,04 \mu\text{g/l}$) er udeladt.

3. PFAS

3.1 Datagrundlag og dataaggregering

Der arbejdes med to landsdækkende datasæt:

- De almene vandforsyningers boringskontrol, prøver udtaget mellem 1. sep. 2021 og 23. marts 2023, indrapporteret til Jupiter-databasen d. 11. april 2023 (datasæt benævnes BK).
- Prøver fra grundvandsmoniteringen under NOVANA, prøver udtaget mellem 1. januar 2021 og 31. december 2022 (datasæt benævnes GRUMO).

Den tekniske afgrænsning af de forskellige datasæt er beskrevet i kapitel 2.1.

Startdato for perioderne er et forsøg på i videst mulige omfang primært at inkludere prøver, som er analyseret med de nye lave detektionsgrænser på 0,0003 µg/l eller lavere for de fire PFAS'er, som fik sænket kravværdien i juni 2021 (PFHxS, PFOS, PFOA og PFNA). For GRUMO-datasættet er alle prøver analyseret med den lave detektionsgrænse. For BK-datasættet er anslået omkring 7 % af prøverne analyseret med en højere detektionsgrænse, typisk 0,001 µg/l, hvilket giver en forventet mindre andel med PFAS-fund blandt disse og endvidere betyder, at det ikke kan udelukkes, at enkelte af disse ville have overskredet kravværdien på 0,002 µg/l på trods af manglende detektion (som tænkt eksempel, hvis f.eks. tre af PFAS-stofferne havde en koncentration på hhv. 0,0005, 0,0007 og 0,0009 µg/l, ville det give en sum på 0,0021 µg/l, altså over kravværdien, skønt ingen af stofferne var detekteret). Med den valgte dataperiode, forventes effekten af dette på det generelle billede dog at være minimal. I perioden er 1.632 indtag analyseret i BK-datasættet og 380 indtag er analyseret i GRUMO-datasættet. Dette svarer til ca. 30 % af de aktive indtag for både almene vandforsyningsboringer og for GRUMO-programmet.

Det forholdsvis lave antal undersøgte GRUMO-boringer gør, at GRUMO-datasættet anvendes sekundært og hovedsageligt til sammenligning med BK-datasættet.

Datasættet er aggregereret således, at der arbejdes med én værdi pr. indtag. I borer med flere indtag får hvert indtag således tilknyttet én koncentration. Boringer med flere indtag er sjældne i BK-datasættet, men ses ofte i GRUMO-datasættet. For at minimere effekten af eventuelle outliers/fejlmålinger arbejdes med median-værdier for koncentration for den aktuelle periode. For GRUMO-datasættet er stort set alle indtag i datasættet dog kun analyseret én gang og medianværdien er således lig den målte værdi. For BK-datasættet er 277 ud af 1.632 indtag, svarende til 17 %, analyseret mere end én gang i perioden. Medianværdier kommer dog først for alvor til deres ret ved mindst tre analyser, og dette er kun tilfældet for 75 indtag i BK-datasættet, svarende til knap 5 % af de analyserede indtag. En del af de outliers/falske positiver, der må forventes i datasættet, bliver derfor næppe fjernet ved at anvende medianværdier.

Til analysen af dybdefordelinger er anvendt dybde til top af filter. For GRUMO-boringer kendes dette for alle indtag, mens der ikke er indrapporteret indtagsdybde i 99 af 1.632 undersøgte

indtag i vandforsyningssboringerne, hvorfor dybdefordelings-analyser er baseret på 1.533 BK-indtag.

For sumværdier og for enkeltstoffer med ca. 100 fund eller flere inden for et datasæt, er der opstillet frekvensdiagrammer (procentplads-diagrammer) for koncentrationer for indtag med fund. For sumværdier og enkeltstoffer med ca. 200 fund eller flere inden for et datasæt er der foretaget en analyse af fund ift. indtagsdybde. For GRUMO-datasættet var disse kriterier ikke overholdt, hvorfor der kun arbejdes med koncentrations- og dybdefordelinger for BK-datasættet. Det blev desuden forsøgt at anvende dateringsdata for GRUMO-boringer, men der var for få PFAS-analyser og fund i de daterede GRUMO-boringer til at opnå en pålidelig dataanalyse.

3.2 Udvalgte stoffer:

Tabel 8 viser en oversigt over de relevante PFAS-stoffer og deres kravværdier.

Tabel 8. Oversigt over de PFAS-stoffer, som er inkluderet i denne undersøgelse, og i hvilken sumværdi de indgår i drikkevandsbekendtgørelsen. Det er også angivet, om de tilhører gruppen af perfluorerede carboxylsyrer (rød skrift), sulfonsyrer (gul skrift), sulfonamider (grøn skrift) eller om de ikke er per- men polyfluorerede (hvid skrift).

Navn	Antal perfl.-kulstof	SUM4 (0,002 µg/l)	SUM12 (0,1 µg/l)	SUM22 (0,1 µg/l)
PFBA (Perfluorbutansyre)	3		X	X
PFPeA (Perfluorpentansyre)	4		X	X
PFHxA (Perfluorhexansyre)	5		X	X
PFHpA (Perfluorheptansyre)	6		X	X
PFOA (Perfluoroktansyre)	7	X	X	X
PFNA (Perfluoronansyre)	8	X	X	X
PFDA (Perfluordecansyre)	9		X	X
PFUnDA (Perfluorundecansyre)	10			X
PFDoDA (Perfluordodecansyre)	11			X
PFTrDA (Perfluortridecansyre)	12			X
PFBS (Perfluorbutansulfonsyre)	4		X	X
PFPeS (Perfluorpentansulfonsyre)	5			X
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyre)	6	X	X	X
PFHpS (Perfluorheptansulfonsyre)	7			X
PFOS (Perfluoroktansulfonsyre)	8	X	X	X
PFNS (Perfluoronansulfonsyre)	9			X
PFDS (Perfluordecansulfonsyre)	10			X
PFUnDS (Perfluorundecansulfonsyre)	11			X
PFDoDS (Perfluordodecansulfonsyre)	12			X
PFTrDS (Perfluortridecansulfonsyre)	13			X
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	8		X	X
6:2 FTS (1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsyre)	6		X	X

3.3 Fundhyppigheder

Tabel 9 viser at i vandforsyningsboringer er PFOA det hyppigst fundne stof efterfuldt af PFHxS og PFOS. De øvrige stoffer detekteres betydeligt sjældnere og alle langkædede (>8 perfluorede kulstof-atomer) er slet ikke fundet i perioden. De målte koncentrationer ligger i alle tilfælde under kravværdien i drikkevand for Sum12 eller Sum22 (begge 0,1 µg/l som sumværdi), mens der måles koncentrationer over kravværdien for Sum4 (0,002 µg/l) i 4,4 % af prøverne, svarende til 72 indtag. PFOA er helt dominerende i forhold til overskridelserne. Det skal dog nævnes, at knap halvdelen af overskridelserne skyldes boringer tilhørende Fanø og Skagen Vandværker, som har store udfordringer med netop PFOA i de fleste af deres boringer.

Tabel 9. Fund af PFAS i vandforsyningsboringer - BK-datasættet. Boringernes indtag er repræsenteret ved medianværdien af de målte koncentrationer i de tilfælde, hvor der i perioden er udtaget flere prøver fra et indtag. Sumværdier er beregnet for hver enkelt prøve, uanset om værdien var indrapporteret fra laboratoriets side eller ej. KV: kvalitetskrav jf. drikkevandsbekendtgørelsen, DG: detektionsgrænse.

	KV	Antal	Antal >DG	Antal >KV	% >DG	% >KV	Makskonc., µg/l
Sum22	0,1	373	91	0	24,4	0,0	0,050
Sum12	0,1	1590	247	0	15,5	0,0	0,048
Sum4	0,002	1629	238	72	14,6	4,4	0,028
PFOA	0,002	1629	188	50	11,5	3,1	0,019
PFHxS	0,002	1629	134	10	8,2	0,6	0,0043
PFOS	0,002	1631	102	9	6,3	0,6	0,0123
PFBA	0,1	1592	54	0	3,4	0,0	0,010
PFHxA	0,1	1591	43	0	2,7	0,0	0,016
PFBS	0,1	1592	41	0	2,6	0,0	0,0049
PFHpA	0,1	1591	39	0	2,5	0,0	0,0028
PFPeA	0,1	1592	37	0	2,3	0,0	0,016
PFPeS	0,1	373	4	0	1,1	0,0	0,002
PFNA	0,002	1630	12	0	0,7	0,0	0,00061
6:2 fts	0,1	1591	1	0	0,1	0,0	0,003
PFDS	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFOSA	0,1	1591	0	0	0,0	0,0	0
PFDA	0,1	1590	0	0	0,0	0,0	0
PFUnDA	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFDoDA	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFTrDA	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFHpS	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFNS	0,1	377	0	0	0,0	0,0	0
PFUnDS	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFDoDS	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0
PFTrDS	0,1	373	0	0	0,0	0,0	0

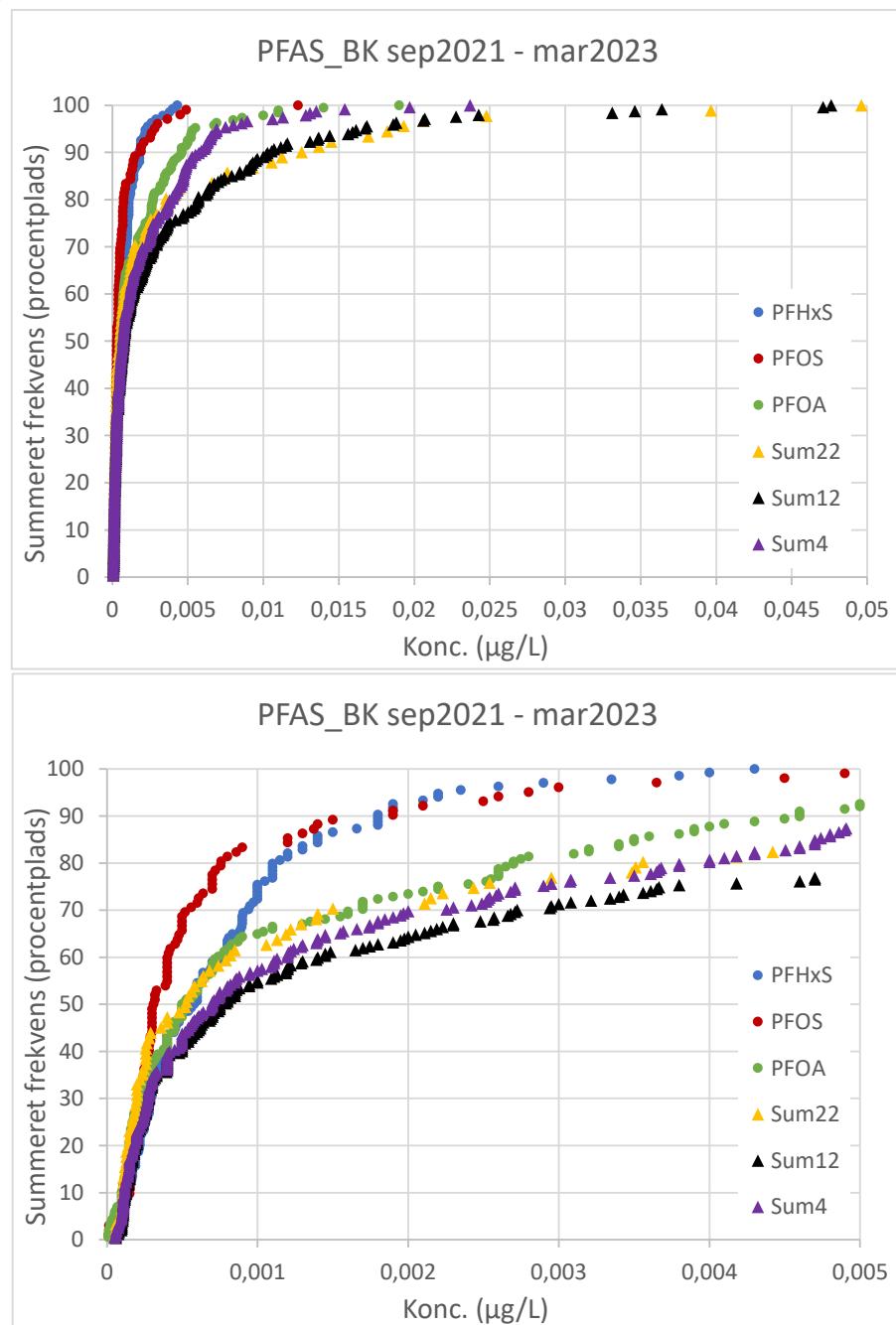
Sammenlignes med GRUMO-datasættet, se Tabel 10, er det de samme tre stoffer, som er dominerende. PFOA er dog ikke så dominerende som i BK-datasættet, hvilket sandsynligvis skyldes en særlig situation for boringer tilhørende Fanø og Skagen Vandværker, som diskuteret ovenfor. Derudover er der en del fund af PFBS, som ikke er så dominerende i BK-datasættet.

Tabel 10. Fund af PFAS i GRUMO-datasættet. KV: kvalitetskrav jf. drikkevandsbekendtgørelsen, DG: detektionsgrænse.

	KV	Antal	>DG	>KV	% >DG	% >KV	Makskonc., µg/l
Sum22	0,1	300	79	0	26,3	0,0	0,060
Sum12	0,1	380	89	0	23,4	0,0	0,060
Sum4	0,002	380	78	32	20,5	8,4	0,043
PFOS	0,002	380	50	13	13,2	3,4	0,016
PFOA	0,002	380	44	15	11,6	3,9	0,0396
PFHxS	0,002	380	38	8	10,0	2,1	0,0041
PFBS	0,1	380	37	0	9,7	0,0	0,0077
PFHpA	0,1	380	18	0	4,7	0,0	0,0133
PFHxA	0,1	380	17	0	4,5	0,0	0,0166
PFBA	0,1	380	11	0	2,9	0,0	0,0069
PPPeA	0,1	380	9	0	2,4	0,0	0,0131
PPPeS	0,1	308	7	0	2,3	0,0	0,0050
PFNA	0,002	380	3	0	0,8	0,0	0,0011
PFHpS	0,1	308	2	0	0,6	0,0	0,00034
6:2 FTS	0,1	380	2	0	0,5	0,0	0,00078
PFOSA	0,1	380	1	0	0,3	0,0	0,00066
PFDA	0,1	380	1	0	0,3	0,0	0,00054
PFDS	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFUnDA	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFDoDA	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFTrDA	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFNS	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFUnDS	0,1	300	0	0	0	0,0	0
PFDoDS	0,1	308	0	0	0	0,0	0
PFTrDS	0,1	300	0	0	0	0,0	0

3.4 Koncentrationsfordelinger i vandforsyningssboringer med fund af PFAS

Figur 12 viser koncentrationsfordelingerne for de udvalgte stoffers mediankoncentration for indtag med fund i vandforsyningssboringer, hvor det fremgår at de fleste fund af PFOA, PFOS og PFHxS på et meget lavt niveau og faktisk under den tidligere typiske detektionsgrænse på 0,001 µg/l.



Figur 12. Frekvensfordeling (procentplads) af koncentrationer af de tre sumværdier samt de tre hyppigst detekterede PFAS-forbindelser i indtag med fund af de respektive PFAS-forbindelser i vandforsyningssboringer i perioden 1. sep. 2021 til 23. marts 2023. Øverst det fulde data-sæt. Nederst zoomet ind på de lave koncentrationer.

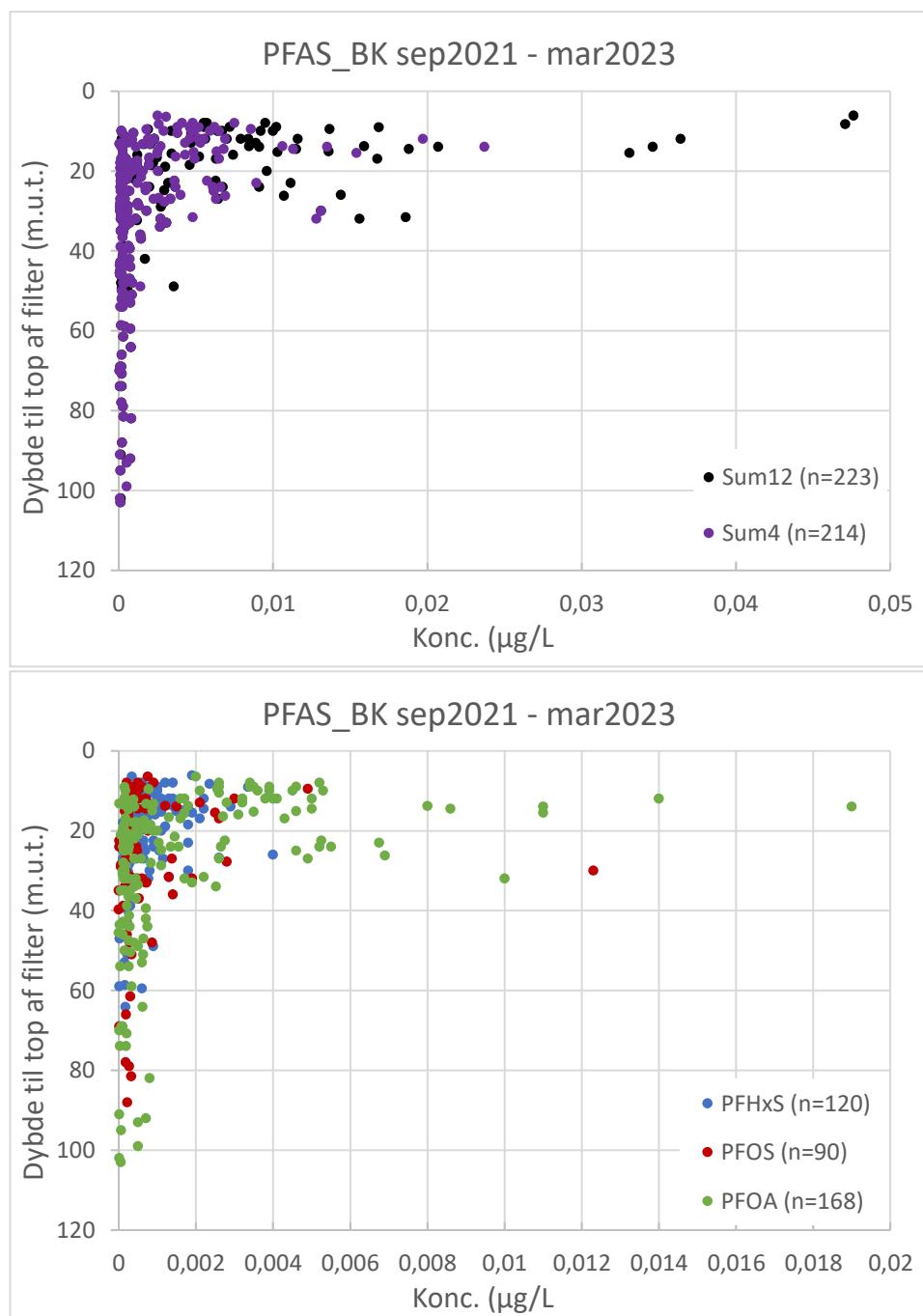
Næsten samtlige fund af PFHxS og PFOS ligger under 2x kravværdien for Sum4 og der er meget få fund af Sum4, som ligger over 0,01 µg/l, svarende til 5x kravværdien. For PFAS12 er der en del indtag med højere koncentration, hvilket viser, at de øvrige PFAS-forbindelser trods alt også har en betydning for den samlede PFAS-koncentration. PFAS22-datasættet er lidt svært at sammenligne med de øvrige, da der er langt færre undersøgte indtag og det meget vel kan tænkes, at der er en overrepræsentation af indtag med kendt høj PFAS-koncentration, da det er en forholdsvis ny analysepakke i Danmark.

Tabel 11. Fraktiler for mediankoncentrationer i perioden 1. sep. 2021 til 23. marts 2023 i vandforsyningssindtag, hvor stofferne er påvist.

BK	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9
PFHxS	0,0002	0,0003	0,0006	0,0010	0,0018
PFOS	0,0002	0,0002	0,0003	0,0007	0,0019
PFOA	0,0001	0,0002	0,0005	0,0023	0,0046
Sum22	0,0001	0,0002	0,0005	0,0025	0,0125
Sum12	0,0001	0,0002	0,0008	0,0037	0,0104
Sum4	0,0001	0,0002	0,0007	0,0029	0,0058

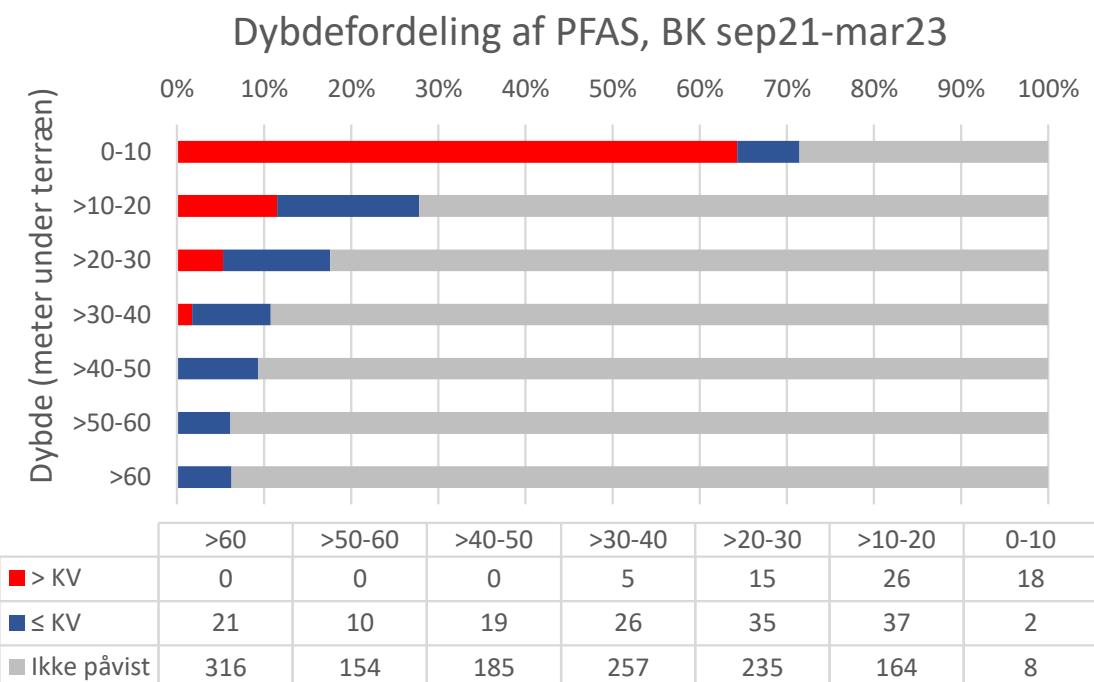
3.5 Dybdefordelinger i vandforsyningssboringer

Figur 13 viser dybdefordelinger for hhv. sumværdier og de vigtigste enkeltstoffer. Det ses, at næsten alle fund >0,001 µg/l stammer fra indtag med filtertop inden for 35 meter fra terræn, og at sumværdier >0,02 µg/l udelukkende er detekteret i indtag med filtertop inden for 16 meter fra terræn.



Figur 13. Dybdefordeling af fund af Sum4 og Sum12 (øverst) perioden 1. sep. 2021 og 23. marts 2023 i vandforsyningssboringer. Nederst er vist for enkeltstoffer til sammenligning, selvom antallet af fund er i underkanten til en dybdefordeling.

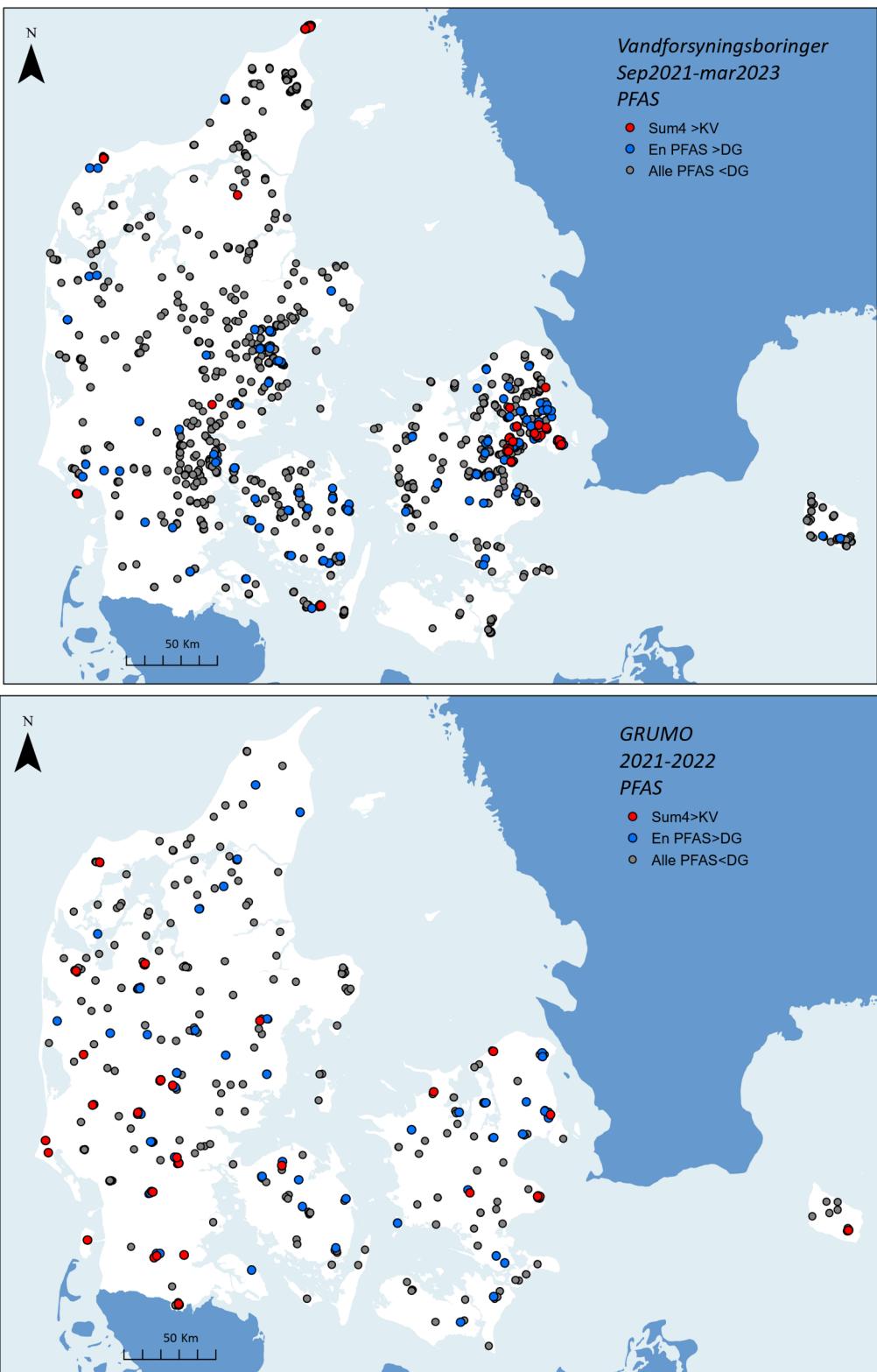
Der er altså en tydelig afhængighed af dybden til indtaget, hvilket også ses, hvis der sorteres efter fundprocenter inden for forskellige dybdeintervaller på Sum4 (Figur 14). Der er kun 28 indtag ≤10 m fra terræn, så de høje procenttal for fund og overskridelser her er statistisk særdeles usikker (og skyldes langt hen ad vejen borer tilknyttet Skagen Vandværk). Dog ses tydeligt en faldende andel med fund og overskridelser med dybde. Det tydelige mønster i dybdefordeling indikerer endvidere, at der ikke er tale om udbredt kontaminering af vandet i forbindelse med prøvetagning eller analyse, men at der er tale om reel forekomst af PFAS-forbindelser i grundvandet. Omvendt kan det ikke udelukkes at den ”stabile” andel af PFAS-fund på 6 % i indtag placeret dybere end 50 meter helt eller delvist kunne skyldes kontaminering i forbindelse med prøvetagning eller analyse.



Figur 14. Dybdefordeling for 10 m intervaller for SUM4 i perioden 1. sep. 2021 til 23. marts 2023 i vandforsyningssindtag.

3.6 Geografisk fordeling

Figur 15 viser den geografiske fordeling af fund. Der er fundet PFAS i drikkevandsboringer i det meste af landet, bortset fra centrale dele af Jylland og Lolland-Falster. Der er dog heller ikke mange PFAS-analyser i disse dele af landet. Koncentrationer over kravværdi for drikkevand ser ud til at være hyppigst forekommende i Hovedstadsområdet og i borer omkring Fanø, Hanstholm og Skagen. I GRUMO-datasættet er både fund og koncentrationer over kravværdi jævnligt fordelt i landet.



Figur 15. Geografisk fordeling af analyserede indtag uden fund (grå), analyserede indtag med fund (blå) og analyserede indtag med mediankoncentrationer over kravværdi (rødt) for Vandforsyningssboringer og GRUMO-indtag.

4. Litteratur

Albers CN, Johnsen AR, Bollmann UE. Urban areas as sources of the groundwater contaminants N,N-dimethylsulfamide (N,N-DMS) and 1,2,4-triazole. 2023. Sci Tot Environ. 881:163377.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163377>

Miljøstyrelsen 2023. Opfølgning på fund af DEET i boringskontrollen. Notat af 12. april, 2023.

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

<https://insa-drikkevand.dk/vidensbank/igangvaerende-projekter>.