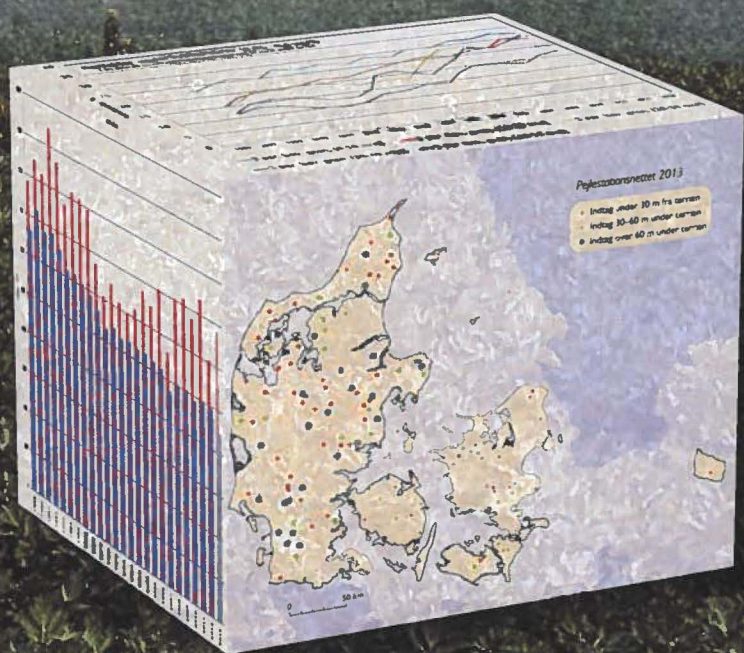


GRUNDVANDSOVERVÅGNING 2014



Grundvand

Status og udvikling 1989 – 2013

GEUS 2015

Redaktør: Lærke Thorling

Forfattere:

Lærke Thorling

Walter Brusch

Vibeke Ernstsén

Birgitte Hansen

Troels Laier

Flemming Larsen

Susie Mielby

Brian L. Sørensen

Dato 25. marts 2015

Rapporten kan hentes på: www.grundvandsovervaagning.dk

Forord

Denne rapportering om grundvandets tilstand og udvikling er baseret på data indsamlet i perioden 1989 til 2013 som led i den nationale grundvandsovervågning (GRUMO) og landovervågning (LOOP). Fra de almene vandværker præsenteres data fra egenkontrollen af grundvandsvandkvaliteten i vandværksboringerne. Der er ligeledes i et vist omfang inddraget kemiske analyser af grundvandet fra andre grundvandsundersøgelser, fx i forbindelse med kortlægningen af grundvandet i områder med særlige drikkevandsinteresser. Fra indvindere af grundvand og overfladevand; vandværker, industrier, markvandere mv. rapporteres indberettede oplysninger om vandindvindingens størrelse.

Data er præsenteret i en række faste figurer og tabeller, der hvert år opdateres i den løbende rapportering. Med udgangspunkt heri præsenteres supplerende resultater og konklusioner. Derudover kan der være en uddybende datapræsentation i varierende omfang, typisk i form af et tema. Der er i år ikke noget særligt tema, idet der for hele NOVANA programmet udgives en særskilt rapport om Miljøfremmede stoffer. Kapitlerne om fosfor, redoxboringer og organiske mikroforureninger indgår ikke hvert år og er ikke med i dette års rapport.

Målgrupperne for denne rapportering er Regeringen, Folketinget og offentligheden samt de involverede aktører i overvågningen, herunder Naturstyrelsen, Miljøstyrelsen, kommuner, vandforsyninger og Århus Universitet (DCE). Rapporten udkommer alene elektronisk på GEUS' hjemmeside www.geus.dk.

Rapporten bygger på en række afsnit fra medarbejdere ved GEUS, der har de pågældende fagområder som deres arbejdsområde:

Grundvandets Strømning og Alder	Flemming Larsen, Troels Laier og Lærke Thorling
Nitrat og andre Hovedbestanddele	Birgitte Hansen og Lærke Thorling
Uorganiske Sporstoffer	Vibeke Ernstsén
Organiske Mikroforureninger	(rapporteres ikke her)
Pesticider	Walter Brüsçh og Lærke Thorling
Vandindvinding	Brian L. Sørensen
Det Nationale Pejleprogram	Susie Mielby

© Denne rapport er behæftet med copyright. Hvis figurer eller andet materiale anvendes skal den nødvendige kildeangivelse anføres, enten i form af et link til GEUS hjemmeside eller ved en henvisning til denne rapport:

Thorling, L., Brüsçh, W., Ernstsén, V., Hansen, B., Laier, T., Larsen, F., B., Mielby, S og Sørensen, B. L., 2015: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2013. Teknisk rapport, GEUS 2015.

ISBN 978-87-7871-387-2.

Indholdsfortegnelse

Forord	2
Indholdsfortegnelse	3
1 Sammenfatning	4
1 Summary in English.....	11
2 Formål og stationsnet.....	19
2.1 Formål.....	19
2.2 Overvågningsdesign og stationsnet, GRUMO.....	21
2.3 Vandværkernes indvindingsboringer	27
3 Metoder og datagrundlag	31
3.1 Analyseindsats og dataindsamling	31
3.2 Metoder til databehandling	34
4 Grundvandets strømning og opholdstid	38
Grundvandets Hydrogeologi	38
Grundvandets Opholdstid	42
5 Nitrat	49
Indledning	50
Tilstand	52
Udvikling	63
6 Uorganiske sporstoffer	70
Indledning	70
Tilstand og udvikling, Grundvandsovervågning	73
Tilstand og udvikling, grundvand i vandværksboringer	76
7 Pesticider.....	79
Indledning	80
7.1 Grundvandsovervågning.....	81
Tilstand, grundvandsovervågning.....	83
Udviklingstendenser, effektindikator for udvalgte stoffer	95
7.2 Grundvand i vandværksboringer	100
Tilstand, grundvand i vandværksboringer.....	100
Udvikling i grundvandet i vandværksboringer.....	103
7.3 Pesticider fundet ved forskellige typer af overvågninger af grundvandet.....	110
8 Vandindvinding.....	115
Status og udvikling.....	117
9 Det Nationale Pejleprogram	120
Udvikling af grundvandsstand i udvalgte terrænnære indtag	128
10 Referencer.....	131

1 Sammenfatning

Overvågningen af grundvandet (GRUMO) og det øvrige vandmiljø, har fundet sted i 25 år, med en systematisk dataindsamling og rapportering siden 1989. Dette års grundvandsovervågningsrapport præsenterer resultaterne for perioden 1989-2013. Overvågningsprogrammets formål, udvikling og metoder præsenteres i rapportens kapitel 2 og 3. Kapitel 4 beskriver de geologiske og hydrologiske forudsætninger for grundvand og vandforsyning i Danmark, samt resultaterne af indsatsen for at datere grundvandet igennem de seneste år.

Mens kapitel 2 præsenterer den forvaltningsmæssige ramme for grundvandsovervågningen, giver kapitel 4 således den faglige baggrund for de fortolkninger, der præsenteres i de øvrige kapitler, hvor der fokuseres på de indsamlede overvågningsdata.

Overvågning af grundvandet finder sted i følgende sammenhænge:

- Grundvandsovervågningen, GRUMO (1989 ff.)
- Landovervågningen, LOOP (1989 ff.)
- Vandværkernes boringskontrol (1989 ff.)
- Oppumpede vandmængder på vandværker, industri, markvandere mv.(ca. 1980 ff.)

Derudover gennemføres der også en overvågning af grundvandet i forbindelse med forurenede jord og punktkilder i henhold til jordforureningsloven. Denne opgave varetages af regionerne og Miljøstyrelsen (MST, 2014). Data herfra rapporteres ikke systematisk til den fællesoffentlige database JUPITER og indgår IKKE i denne rapportering.

Datagrundlag

Rapporteringen af grundvandsovervågningen omfatter kemiske analyser og pejledata for grundvandet samt oplysninger om oppumpede vandmængder fra grundvand og overfladevand. Det datamateriale, der ligger til grund for rapporten, er udtrukket fra JUPITER ud fra særlige kriterier, som blandt andet sikrer en veldefineret datakvalitet, og at fortrolige oplysninger mv. håndteres korrekt. Kemidata opdeles i fire datasæt, GRUMO, LOOP, Vandværksboringer og "Andre boringer". Datasættet Vandværksboringer består af analyser fra aktive vandværker.

"Andre boringer" består af analyser fra nedlagte vandværker, forureningsundersøgelser, kortlægningsboringer og øvrige analyser, der ikke hører til i de tre øvrige datasæt. Data fra den nationale Grundvandskortlægning giver over årene et geografisk dækkende datasæt og kan således understøtte tilstandsvurderingerne. Datasættet "Andre boringer" er derimod uegnet til at vurdere udviklingstendenser, da mange indtag kun indgår med en enkelt analyse gennem tiden.

Alle relevante data om grundvand og drikkevand skal i henhold til "Dataansvarsaftalen" være tilgængelige i JUPITER. Kommunernes opdatering af vandværkernes oppumpede vandmængder er fortsat et fokusområde mht. opretning af forkerte eller mangelfulde data for perioden fra 2007 til 2013. Der er dog sket væsentlige forbedringer i indberetningerne de seneste år. Der er fortsat ikke noget samlet overblik over antallet af aktive vandværker og indvindingsboringer på landsplan. Dette medfører en række problemer for såvel datahåndteringen som rapporteringen, herunder hvilke svar overvågningen kan give om kvalitet og kvantitet af det grundvand, der anvendes til vandforsyning. En revision af drikkevandsbekendtgørelsen i 2012

har medført, at der fremover skal indberettes status for alle forsyningsboringer. Dette forventes med tiden at kunne give mere præcise redegørelser for tilstanden på vandværker og opgørelser over indvindingsboringeres status.

Der er i det forløbne år sket en vis forbedring i mængden af pejledata fra overvågningsprogrammet, der er tilgængelige i JUPITER. Der rester dog fortsat en betydelig opgave med at få gennemført de nødvendige rettelser af data.

Udbygning af stationsnet

Et vigtigt indsatsområde for grundvandsovervågningen er at justere og udbygge stationsnettet for bedre at kunne understøtte vandområdeplanerne og implementeringen af EU's vandrammedirektiv. Vandområdeplanerne skal bygge på overvågningsdata, der indsamles på baggrund af et overvågningsnet, der er udformet således, at det giver "et sammenhængende og omfattende overblik over grundvandtes kemiske tilstand i hvert vandløbsopland, og således at langsigtede, menneskeskabte tendenser til stigning i forekomsten af forurenende stoffer kan registreres", jf. EU's Vandrammedirektiv. Samtidig skal der overvåges hyppigere, hvis grundvandet er i risiko for at være i ringe tilstand på grund af påvirkning fra menneskelige aktiviteter.

Grundvandsovervågningen bestod oprindeligt af 73 grundvandsovervågningsområder omfattende ca. 1400 almindelige overvågningsindtag. Dette design var imidlertid ikke dækkende for overvågningsbehovene til vandområdeplanerne. Der er indtil nu etableret de første 157 nye indtag til et distribueret stationsnet, jf. programbeskrivelsen. Dette skal sikre en repræsentativ overvågning i alle vandløbsoplande og af grundvandsforekomster, der er i risiko for ikke at opfylde miljømålene, og som ikke var dækket af det oprindelige stationsnet.

I 2013 bestod det samlede aktive stationsnet til overvågning af grundvandets kvalitet af 157 indtag i det distribuerede net og ca. 1.250 gamle GRUMO-indtag medregnet 112 i Rabis Bæk området og 89 indtag i multifilterboringerne fordelt på 65 grundvandsovervågningsområder. Ikke alle indtag overvåges hvert år. Et stabilt overvågningsnetværk er en forudsætning for overvågningen, idet der opbygges tidsserier af høj kvalitet, der beskriver såvel den aktuelle miljøtilstand som effekter af de samfundsmæssige påvirkninger herunder indsatsplaner mv. Dette hensyn er tilgodeset gennem fastholdelsen af en kerne af faste boringer i programmet.

Parallelt med udbygningen af stationsnettet til den kemiske overvågning udbygges også stationsnettet til Det Nationale Pejleprogram, der i 2013 omfattede i alt 151 indtag.

Metoder

I denne rapport er der anvendt en række indikatorer og opgørelsesmetoder med det formål at beskrive, hvorledes de enkelte stoffer optræder i grundvandet. Som udgangspunkt for databehandlingen bearbejdes data, så opgørelserne er på indtagsniveau. Hvis der inden for en periode er udtaget flere prøver i samme indtag, aggregeres målingerne som beskrevet nedenfor.

Det bærende princip for hovedparten af figurerne er, at der fokuseres på, hvorledes koncentrationerne fordeler sig. Der beregnes kun undtagelsesvist gennemsnit på data fra flere forskellige indtag. I stedet er der fokus på, hvor store andele af de undersøgte indtag (populationen), der ligger over eller under kvalitetskravet og detektionsgrænser. I det omfang, der beregnes middelværdier, præsenteres også median og spredning, som regel udtrykt ved fraktiler.

En kumulativ metode er udviklet til at give et billede af den samlede påvirkning over en periode.

Datering af grundvandet

I år afrapporteres resultaterne af dateringer af grundvandet udført i 2012 og 2013. Der er udtaget vandprøver til datering dels i en række nyetablerede indtag, og dels i udvalgte indtag i det hidtidige stationsnet med iltholdigt grundvand. Baggrunden for dette er, at den hidtidige dateringsmetode med CFC ikke længere er en hensigtsmæssig dateringsmetode for grundvand dannet de seneste 15-20 år. Tritium/helium metoden, er derfor valgt som ny dateringsmetode i GRUMO. Der har været store tekniske udfordringer med dateringsprojektet, idet tritium/helium metoden kun har vist sig anvendelig i indtag med god tilstrømning af grundvand, og en række målinger er derfor af tekniske årsager behæftet med stor usikkerhed.

De sidste analyseresultater er først indkommet i juli 2014, og er først bearbejdet i detaljen i nov.- dec. 2014. Dateringen er afrapporteret i to notater (Laier, 2014 og Laier, 2014a). Det kunne konkluderes, at CFC stadig er en nyttig metode til datering af iltet grundvand, der er 20-60 år gammelt. Derimod ser det ud til, at der i specielt ældre, iltfrit grundvand er afvigende resultater ved en sammenligning af CFC metoden og tritium/helium metoden. Dette kan bl.a. hænge sammen med nedbrydning af CFC under reducerede forhold, hvilket indvirker på den bestemte alder i vandprøverne.

I det unge grundvand under 15-20 år kan de to metoder ikke sammenlignes pga. stor usikkerhed på CFC metoden, og man er alene henvist til at anvende tritium/helium datering.

Nitrat

Nitrat er tilstede i den iltede del af grundvandet, og kan findes stort set overalt i Danmark, men især i Nordjylland, Thy, Himmerland og på Djursland (2008-2013), hvor mægtigheden af de nitratholdige lag er størst. Der er en tydelig tendens til, at andelen af indtag i det iltede grundvand fra GRUMO med nitratkoncentrationer over 50 mg/l er aftagende i de seneste prøvetagningsår. Omkring 40 % af disse indtag havde i 2013 et nitratindhold over 50 mg/l.

Dette mønster genfindes i LOOP. I sandjordsoplandene i LOOP er der for perioden 1990-2013 en tydelig tendens til et fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold fra ca. 100 til ca. 50 mg/l. Faldet er størst frem til 2000, hvorpå ændringerne bliver mindre. For lerområderne i LOOP er der også en tendens til et fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold fra 1990-2013 fra ca. 50 til ca. 30 mg/l. Faldet er størst frem til 2006, hvorpå ændringerne bliver mindre.

Udviklingstendensen i nitratindholdet i det yngste, iltede grundvand er en vigtig indikator i vurderingen af effekten af Vandmiljøplanen fra 1987 og de efterfølgende vand- og miljøplaner. Der blev i rapporteringen fra 2009 (Thorling m.fl., 2010b) gennemført en statistisk analyse af den tidlige udvikling i grundvandets nitratindhold fra 152 indtag med iltet grundvand i grundvandsovervågningen.

Resultaterne fra arbejdet med nitrattidsserier i iltet grundvand viser, at der generelt kan dokumenteres en effekt af de gennemførte reguleringer af landbruget. I det yngste grundvand (0-15 år) er der en større andel med signifikant faldende nitratindhold sammenlignet med det ældre grundvand (25-50 år). Denne observation er i overensstemmelse med udviklingen i kvælstof-

overskuddet i dansk landbrug, og målinger af nitratudvaskningen og nitrattransporten i vandløb i andre dele af det nationale overvågningsprogram. I mere end halvdelen af det yngste vand kunne der dog ikke påvises en faldende tendens for nitrat ved den statistiske analyse.

Generelt har kun få vandværksboringer et nitratindhold over kvalitetskravet for drikkevand. Dette hænger sammen med, at den forurenede del af grundvandet mange steder kan fravælges, idet boringer med et højt nitratindhold lukkes og erstattes af dybere boringer (Schullehner & Hansen, 2014).

Det konkluderes, at det overordnet set går den rigtige vej med hensyn til at nedbringe nitratindholdet i grundvandet, men at der flere steder fortsat kan konstateres stigninger, herunder også i det helt unge grundvand dannet efter vandmiljøplanernes ikrafttræden. Dette blev uddybet og diskuteret indgående i GRUMO-rapporten fra 2012.

Uorganiske sporstoffer

En række uorganiske sporstoffer optræder i dansk grundvand i koncentrationer over kvalitetskravene. En del af grundvandets indhold af disse stoffer er naturligt forekommende, mens det i andre tilfælde skyldes påvirkning fra samfundsmæssige aktiviteter.

Resultaterne fra 2013 af grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer viser i overensstemmelse med tidligere års overvågning, at der er mange boringer, hvor indholdet af sporstoffer i grundvandet overstiger drikkevandskvalitetskravene (grænseværdierne). Dette gælder især for arsen og nikkel, men også for aluminium og bor. I områder, hvor grundvandet har - ofte naturligt - høje indhold af disse stoffer, kan en simpel vandbehandling på vandværkerne og/eller fokus på indvindingsstrategien understøtte levering af drikkevand, der overholder kvalitetskraverne. Stofferne optræder derfor ikke i drikkevandet i samme omfang som i grundvandet.

Der er fundet overskridelser af kvalitetskravene for drikkevand for ét eller flere stoffer i 40 % af de undersøgte indtag i GRUMO og i 16 % af vandværksboringerne. Desuden viser GRUMO-resultaterne en samtidig overskridelse på to stoffer (ofte aluminium og nikkel), tre stoffer (ofte aluminium sammen med bly, cadmium, nikkel eller zink) og fire stoffer (aluminium, bly, kobber og zink) i henholdsvis 7,5, 4,5 og 1,5 % af indtagene.

Resultater for GRUMO i perioden 1993-2013 viser fra 2010 en stigning i andelen af indtag med koncentrationer af aluminium over kvalitetskravene, og i 2013 er det næsten hvert femte indtag. Dette hænger sammen med udbygningen af stationsnettet, der i de seneste år især har fundet sted i Vestjylland, hvor indholdet af aluminium som følge af lavere pH-værdier ofte er højere i grundvandet end i resten af landet.

Pesticider i grundvandsovervågningen

I 2013 blev der i grundvandsovervågningen fundet pesticider i 37 % af indtagene, mens kvalitetskravet (grænseværdien) på 0,1 µg/l var overskredet i 10 % af indtagene. Særligt de øvre grundvandsmagasiner er påvirket af pesticider og nedbrydningsprodukter fra disse, mens pesticidindholdet i det mere dybtliggende og ældre grundvand er mindre.

I de senere år har der i det øvre grundvand været tegn på en faldende andel af indtag med pesticider med koncentrationer over kvalitetskravet. Parallelt hermed ses en stigende hyppig-

hed af indtag med pesticider i koncentrationer under kvalitetskravet i de øverste 50 m u.t. Dette peger på, at den gennemførte regulering af anvendelsen af pesticider nu giver resultat i det øverste og yngste grundvand.

Samtidig har der de senere år været en større andel af indtag med pesticider over kvalitetskravet i det dybereliggende og ældre grundvand. Dette skyldes, at en puls af pesticider bevæger sig ned gennem grundvandslagene på grund af en langsom nedbrydning i grundvandet af pesticider og ikke mindst de i dag forbudte pesticider. Det er således "fortidens synder", der i den dybere del af grundvandet giver anledning til en forringet grundvandskvalitet.

Pesticider kan inddeles i tre grupper: Godkendte, regulerede og forbudte i forhold til den administrative status pr. 1. aug. 2014. De regulerede er i denne sammenhæng stoffer, hvor der efter den oprindelige godkendelse er indført yderligere begrænsninger på anvendelsen af hensyn til beskyttelsen af grundvandet. I analyseprogrammet indgår i alt 31 stoffer, hvoraf de 21 stoffer stammer fra forbudte pesticider, mens fem er fra regulerede og fem er fra tilladte.

I 2013 blev der fundet godkendte stoffer i ca. 1,6 % af indtagene (0,2 % \geq 0,1 $\mu\text{g/l}$), mens regulerede stoffer blev fundet i 4,5 % (1,9 % \geq 0,1 $\mu\text{g/l}$) og forbudte stoffer i 34 % (8,8 % \geq 0,1 $\mu\text{g/l}$). Pesticidanalyserne for de sidste syv år viser, at ca. 80 % af fundene udgøres af forbudte stoffer.

Udvikling i koncentrationen i prøver med fund for fire udvalgte forbudte og regulerede stoffer (hhv. BAM og DEIA, og dichlorprop og bentazon), udviser generelt tendenser til faldende koncentrationer i prøver med fund, mens der ikke er tilstrækkelige data til at vurdere udviklingen for tilladte stoffer som fx glyphosat og dets nedbrydningsprodukt, AMPA.

Siden 2011 er der analyseret for ti stoffer, der ikke tidligere har indgået i overvågningen. De tre dominerende stoffer med relativt mange fund, for to af stoffernes vedkommende også over kvalitetskravet på 0,1 $\mu\text{g/l}$, er nedbrydningsprodukter fra forbudte triaziner. Af disse er didealkylhydroxy-atrazin påvist i 7,4 % af de undersøgte indtag i 2011-13 (ca. 1 % \geq 0,1 $\mu\text{g/l}$). Deisopropyl-hydroxyatrazin blev påvist i 4,1 % af indtagene (hvoraf 0,1 % \geq 0,1 $\mu\text{g/l}$). Nedbrydningsproduktet PPU fra det forbudte pesticid rimsulfuron er påvist i 0,8 % af de undersøgte indtag, i alle tilfælde dog under kvalitetskravet. Et andet nedbrydningsprodukt fra rimsulfuron, desamino-PPU, er ikke påvist i de 863 undersøgte indtag. Fire stoffer, heraf tre godkendte er påvist én til to gange i koncentrationer under kvalitetskravet, mens et stof, hydroxyterbutylazin, blev påvist i to indtag under kvalitetskravet.

En screening i 49 indtag for et svampemiddel til kartoffelplanter, metalaxyl-M og dets to nedbrydningsprodukter, blev gennemført i efteråret 2013. Dette resulterede i fund under kvalitetskravet i ét indtag i et område med kartoffeldyrkning, mens de tre stoffer ikke blev påvist i nogen af de øvrige områder, hvor der formodentlig ikke har været dyrket kartofler. Resultaterne herfra betyder, at stoffet fremover vil indgå i boringskontrollen i kartoffeldyrkningsområder (MIM, 2014b).

Pesticider i grundvandet i vandværksboringer

Andelen af aktive vandværksboringer, hvor grundvandet indeholder pesticider, er de sidste 5-10 år stabiliseret på 25 %. I 2013 blev der således fundet pesticider i grundvandet i 25 % af de undersøgte vandværksboringer, mens kvalitetskravet på 0,1 $\mu\text{g/l}$ (grænseværdien for drikke-

vand og grundvand for enkeltstoffer) var overskredet i 3,5 % af borerne. Denne påvirkningsgrad har været nogenlunde konstant siden 2004, hvor der var fund i 26 % af borerne, heraf 4,5 % over kvalitetskravet. Nedbrydningsproduktet BAM udgør fortsat det hyppigst fundne stof med fund i 19 % af de undersøgte vandværksboringer i 2013.

Fra januar 2012 er der gennemført en ændring af analyseprogrammet for pesticider i grundvandet fra vandværksboringerne, "Boringskontrollen", hvor der blev tilføjet 18 supplerende stoffer til det obligatoriske analyseprogram (MiM, 2014b) og fjernet 8 andre stoffer. Stoffer, som bl.a. er fundet i grundvandsovervågningen eller i Varslingsystemet for udvaskning af pesticider (VAP) til grundvandet. Af disse supplerende stoffer er nedbrydningsprodukt DEIA, fra det forbudte stof atrazin, fundet i 1,9 % af de analyserede prøver i 2012-2013, mens de øvrige nye stoffer kun er fundet i ca. 1 % eller mindre af de undersøgte vandprøver. Der er kun få fund over kvalitetskravet. Glyphosat er fundet i 0,3 % af analyserne.

I hele overvågningsperioden for pesticider og nedbrydningsprodukter fra 1992 til 2013 er der blevet analyseret for 171 forskellige stoffer. Det store antal af forskellige stoffer skyldes, at flere vandværkerne af egen drift har ønsket at undersøge grundvandet for så mange stoffer som teknisk muligt. Ud af de 171 stoffer blev der påvist 51 stoffer, hvoraf 35 i dag er forbudte, 13 regulerede og tre godkendte. Når disse stoffer fordeles på godkendte, regulerede og forbudte pesticider i forhold til antallet af analyser for hvert stof udgør de forbudte pesticider 24 % (5 % $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$), mens de regulerede stoffer forekommer i 7 % (1 % $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$), og godkendte stoffer forekommer i 0,6 % (0,1 % $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$).

Vandindvinding

Den samlede oppumpede vandmængde i Danmark (uden markvanding) er på knap 500 mio. $\text{m}^3/\text{år}$, og fra 2006 og frem har den været stabil eller svagt faldende.

Set under et har kommunerne det forløbne år gjort en markant indsats for at indberette rettidigt d. 1. april og rettet op på tidligere års fejlindberetninger.

Indvinding af grundvand til erhvervsvanding (markvanding, gartneri og dambrug) varierer markant fra år til år som følge af variationer i nedbørsmønstret. I 2011 nåede denne del af indvindingen over 300 mio. m^3 , hvilket svarer til over 40 % af den samlede grundvandsindvinding i Danmark, mens den for 2012 blot var på 166 mio. m^3 . Vandforbruget for virksomheder med egen indvinding er relativt konstant og har de seneste fire år ligget på mellem 42 og 44 mio. m^3 om året dog med et svagt fald siden 2012.

Den samlede indvinding af overfladevand i Danmark ligger på blot ca. 10 mio. $\text{m}^3/\text{år}$. Overfladevand anvendes ikke til drikkevand i Danmark, men bliver overvejende anvendt til erhvervsformål, grusvask indenfor råstofindustrien og til vanding.

Det Nationale pejleprogram

På baggrund af de 151 pejlestationer, som udgjorde Det Nationale Pejleprogram i 2013, overvåges og følges grundvandsstanden over hele landet i indtag med forskellige dybder.

Stationsnettet bliver i denne programperiode (2011-2015) revideret og udbygget, således at stationsnettet fremover bedre kan repræsentere og dække relevante grundvandsforekomster og dermed dække kravene til den kvantitative overvågning i Vandrammedirektivet (EU, 2000).

De seneste 100 år har nedbørsmængderne i Danmark været stigende, hvilket må forventes at afspejles i grundvandsstanden dels som en øget grundvandsressource, dels som forsumpning i lavbundsområder. Den gennemsnitlige nedbør er steget 4,4 % fra 1961-1990 frem til perioden 1991-2010, hvilket er en forøgelse af den gennemsnitlige årsnedbør på 33 mm/år på 30 år.

GEUS har vurderet repræsentative lange pejleserier indenfor fem geografisk definerede områder i terrænære indtag. Herudfra er noteret følgende tendenser:

Langsigtet udvikling. Flere, men ikke alle lange pejetidsserier, viser en svag stigning i grundvandsstand, i overensstemmelse med en generelt stigende nedbør.

Årsvariation. Tidsserierne viser en årsvariation i grundvandsstanden på op til 6 m.

Påvirkning fra den stigende nedbør i 1980'erne viser sig som et op til 2 m højere beliggende vandspejl.

Påvirkning fra tørre perioder. I den observerede periode har der været to nedbørsfattige hændelser i 1975-76 og 1996, som afstedkom øgede markvandingsbehov. Disse hændelser slår i flere tidsserier tydeligst igennem i de følgende 3-4 år for de regionale og dybe grundvandsforekomster, hvor grundvandsstanden nogle steder falder op til 3 m og andre steder ikke - som normalt - stiger i den efterfølgende vinterperiode.

1 Summary in English

In Denmark, groundwater monitoring (GRUMO) and monitoring of Surface water has now been in place for 25 years. As from 1989, monitoring has included systematic data collection and reporting. This year's groundwater monitoring report presents results from the 1989-2013 period. The objective, development and methods of the monitoring programme are presented in chapters 2 and 3 of the report. Chapter 4 describes the geological and hydrological preconditions to groundwater and water supply in Denmark, and the results of the efforts made to date groundwater in recent years.

Whereas Chapter 2 presents the administrative framework for groundwater monitoring, Chapter 4 outlines the professional basis for the interpretations that are presented in the remaining chapters, where the collected monitoring data are the main focus.

Groundwater monitoring is implemented through the following initiatives:

- The Groundwater Monitoring Initiative, GRUMO (1989 ff.)
- The Agricultural Catchment Monitoring Programme, LOOP (1989ff.)
- The Waterworks' Well Monitoring Programme (1989 ff.)
- Quantities of water abstracted at waterworks, by industry, for irrigation, etc. (approx. 1980 ff.)

Additionally, the groundwater is monitored in connection with contaminated soil and point source contamination. This task is undertaken by the Danish regions and by the Danish Environmental Protection Agency (MST, 2014). Data from these latest monitoring efforts are not reported systematically to the joint public database JUPITER and are NOT taken into account in the present report.

Data basis

Reporting of groundwater monitoring includes chemical analyses, data from groundwater table soundings and information about the quantity of water abstracted from groundwater and surface water. The data material upon which this report is based was extracted from JUPITER on the basis of specific criteria which, among others, ensure a well-defined quality along with correct handling of confidential information, etc. The chemistry data consist of four datasets; GRUMO, LOOP, the Waterworks' Well Monitoring Programme and "Other analyses". The Waterworks' Well Monitoring Programme comprises analyses from active waterworks.

The dataset "Other analyses" includes analyses from inactive waterworks, contamination studies, mapping wells and other analyses which do not form part of the three remaining datasets. Over time, data from the national Danish Groundwater Mapping (Grundvandskortlægning) provide a geographically complete dataset and may therefore be used to underpin groundwater chemical status assessments. In contrast hereto, the dataset "Other analyses" is unsuited for assessment of development trends as many wells only contribute with a single analysis over time.

In pursuance of the Danish Data Responsibility Agreement (in Danish: Dataansvarsaftalen), relevant data on groundwater and drinking water shall be made available in JUPITER. The municipalities' updating of the quantities of water abstracted by the waterworks remains a focus area with a view to revising incorrect and lacking data from the 2007-2013 period. However,

er, considerable improvements have been observed in the reports made in recent years. As previously, no single national overview of all active waterworks and abstraction wells exists in Denmark. This causes a range of problems related to data handling and reporting, and limits the answers monitoring can provide concerning the quality and quantity of the groundwater used for the water supply. An amendment of the executive order on drinking water introduced in 2012 implies that the status of all wells used for water supply must be reported. In the long term, this is expected to lead to more precise reports on the conditions at waterworks and on the status of abstraction wells.

The past year has brought some increase in the amount of groundwater table data from the Monitoring Programme which are made available in JUPITER. However, a considerable amount of work still needs to be done to complete the necessary data revision.

Expansion of the net of monitoring stations

An important focus area of the groundwater monitoring initiative is the adjustment and expansion of the net of monitoring stations to inform and underpin the river basin management plans and the EU's Water Framework Directive. The river basin management plans shall be based on monitoring data collected from a monitoring network designed to provide a "coherent and comprehensive overview of groundwater chemical status within each river basin and to detect the presence of long-term anthropogenically induced upward trends in pollutants." cf. the EU's Water Framework Directive". Furthermore, monitoring shall be intensified if the groundwater is as at risk of deteriorating due to human activities.

Originally, the groundwater monitoring initiative consisted of 73 groundwater monitoring areas comprising a total of approx. 1,400 standard groundwater monitoring points. This design, however, did not meet the monitoring requirements of the river basin management plans. Currently, the first 157 new monitoring points have been established for a new distributed net of monitoring stations, cf. the programme description. This initiative shall ensure a representative monitoring of all watercourse catchment areas and of groundwater bodies at risk of not meeting the objectives established for the environment and which were not covered by the original net of monitoring stations.

In 2013, the complete net of stations for monitoring of the groundwater's quality consisted of 157 monitoring points in the distributed net and approx. 1,250 old GRUMO monitoring points, including 112 monitoring points in the Rabis Bæk area and 89 monitoring points in the multi-filter wells, distributed on 65 groundwater monitoring areas. Not all monitoring points are monitored annually. A stable monitoring network is a prerequisite to monitoring as quality time-series can then be recorded describing the current state of the environment as well as the effects of any human impact, including the impact of action plans, etc. This need was taken into account by maintaining a core of fixed wells in the programme.

As the station net of monitoring stations for chemical monitoring is being extended, the net of monitoring points under The National Groundwater Level Monitoring Programme is also being extended. It currently includes a total of 151 monitoring points.

Methods

The present report employs a range of indicators and reporting methods to describe the occurrence of each substance in the groundwater. Data are prepared for analysis to ensure that

presentations are presented at a monitoring point level. If several samples were taken from a monitoring point within a period, the measurements are aggregated as described below.

The main principle for the majority of the figures is that the focus is on the distribution of concentrations. Mean values based on data from several monitoring points are only given exceptionally. Rather, the focus is on how large shares of the measured data (the population) fall above or below required values and detection thresholds. Where mean values are calculated, the median and range are also provided, typically as quantiles, see below.

A cumulative method was developed to provide a representation of the overall impact in a given period, see below.

Groundwater age dating

This year's report includes groundwater age dating results from 2012 and 2013. Age dating samples were taken from a series of newly-established monitoring points and from selected monitoring points from the previous station net with oxic groundwater. The background for this is that the previous CFC dating method is no longer an expedient dating method for groundwater formed within the past 15-20 years. The tritium/helium method was therefore selected as the new GRUMO dating method. The groundwater dating project has been facing considerable technical challenges as the tritium/helium method has proven workable only in monitoring points with a good inflow of groundwater. Therefore, a series of measurements are subject to considerable uncertainty due to technical issues.

The final analysis results were not received until July 2014 and were only analysed in detail in November-December 2014. The dating was reported in two briefs (Laier, 2014 and Laier 2014a). It was concluded that CFC remains a useful method for dating of oxic groundwater aged 20-60 years. Conversely, it seems that specifically in older, anoxic groundwater, diverging results are achieved when comparing the CFC method and the tritium/helium method. This may be due, among others, to degradation of CFC under reduced conditions and to various physical-chemical effects of tritium and CFC gases molecules when mixed in water of different age, and the effects of this on the established water sample age.

In the most recently created groundwater aged less than 15-20 years, the two methods cannot be compared due to the considerable uncertainty associated with the CFC method, and tritium/helium dating is therefore the only available method.

Nitrate

Nitrate is present in the oxic part of the groundwater, and is found almost everywhere in Denmark, but particularly in North Jutland, Thy, Himmerland and on Djursland (2008-2013) where the groundwater layers containing nitrate are thicker. In GRUMO, a clear trend has been observed in recent years towards a lower share of oxic water monitoring points with nitrate concentrations above 50 mg/l. In 2013, about 40% of these monitoring points had nitrate contents exceeding 50 mg/l.

This pattern is also found in LOOP. In the sandy soil catchment areas of the LOOP, the period from 1990 to 2013 shows a clear trend towards a decrease in the oxic groundwater's mean nitrate content, from approx. 100 to approx. 50 mg/l. The decrease is largest until 2000, after which the changes are smaller. In the clayey areas of the LOOP, the period from 1990 to 2013

also shows a clear trend towards a decrease in the oxic groundwater's mean nitrate content, from approx. 50 to approx. 30 mg/l. The decrease is largest until 2006, after which the changes are smaller.

The trend for the nitrate content in the youngest oxic groundwater is an important indicator in the assessment of the effect of the 1987 Water Action Plan and the subsequent water and environment plans. The 2009 report (Thorling et al., 2010b) included a statistical analysis of the development over time in the groundwater's content of nitrate in 152 oxic groundwater monitoring points. This analysis forms part of the Groundwater Monitoring initiative.

The results from the work on nitrate time series in oxic groundwater demonstrate that, generally, it is possible to document an effect of the agricultural regulation introduced. In the youngest groundwater (0-15 years), there is a greater share with a significantly decreasing nitrate content than in the older groundwater (25-50 years). This observation is in accordance with the development of the nitrogen surplus in Danish agriculture and measurements of nitrate leaching and nitrate transport in water courses made as part of other parts of the national Danish Monitoring Programme. Nevertheless, in more than half of the youngest water, the statistical analyses demonstrated no decreasing trend for nitrate.

General, only few waterworks wells have a nitrate content that exceed the quality requirement for drinking water. This is owed to the fact that in many locations, the contaminated part of the groundwater is excluded because wells with an excessive nitrate content are closed and replaced by deeper wells (Schullehner & Hansen, 2014).

In conclusion, the overall trend with regard to reducing the groundwater nitrate content is positive, but several locations still record increases, including some of the most recently created groundwater which was formed after the water action plans came into force. This issue was clarified and discussed in depth in last year's report.

Inorganic trace elements

A series of inorganic trace elements are present in Danish groundwater in concentrations exceeding the quality requirements. Some of these concentrations occur naturally, while others are caused by human activity.

In line with previous years' monitoring results, 2013 data show that in many wells the content of inorganic trace elements exceeds the drinking water quality requirement (threshold values). This mainly applies to arsenic and nickel, but also to aluminium and boron. In areas where the drinking water has an - often naturally occurring - high content of these substances, simple water treatment at the water works and/or an increased focus on the abstraction strategy may underpin the supply of drinking water in accordance with the quality requirements. The substances are therefore not as prevalent in drinking water as they are in groundwater.

Values exceeding those established in the drinking water requirement for one or more of the relevant substances were found in 40% of the tested GRUMO monitoring points and in 16% of the monitoring points of the Waterworks' Well Monitoring Programme. Furthermore, GRUMO results demonstrate concurrent, excessively high values for two substances (frequently aluminium and nickel), three substances (frequently aluminium and lead, cadmium, nickel or zinc,

and four substances (aluminium, lead, copper, and zinc) in 7.5, 4.5 and 1.5% of the wells, respectively.

GRUMO results for the 1993-2013 period show an increase from 2010 onwards in the share of wells with aluminium concentrations exceeding the quality requirements; and in 2013, nearly one in every five wells exceeds the requirements. This is associated with the expansion of the station net, which in recent years has mainly affected West Jutland, where the aluminium content is higher due to lower pH values in the groundwater than are found in the rest of Denmark.

Pesticides in groundwater monitoring

In 2013, groundwater monitoring identified pesticides in 37% of monitoring points, and the drinking water requirement (the threshold value) of 0.1 µg/l was exceeded in 10% of monitoring points. Particularly the upper aquifers carry pesticides and their metabolites, whereas the pesticide content of deeper and older groundwater is lower.

In recent years, the upper groundwater has shown signs of a decreasing share of pesticides, where the concentration exceeds the quality requirement. In line herewith, monitoring points with pesticide concentrations below the quality requirement are seen more frequently in the upper 50 metres below the surface. This indicates that the implemented regulation of the use of pesticides is now positively affecting the upper groundwater and younger groundwater.

In contrast hereto, recent years have shown an increased share of pesticides in quantities exceeding the quality requirement in the deeper and older groundwater. This is because a pulse of pesticides is moving downwards through the groundwater layers due to slow pesticide degradation in the groundwater, including and not least the currently banned pesticides. It is thus the "sins of the past" that are causing the lower groundwater quality in the deeper groundwater layers.

Pesticides may be divided into three groups: Approved, regulated and banned, in pursuance of their administrative status as per 1 August 2014. In this context, regulated pesticides are substances which, after their initial approval, have been subjected to additional restrictions with a view to protecting the groundwater. The analysis programme comprises a total of 31 substances, including 21 associated with banned pesticides, five are from regulated and five from approved pesticides. In 2013, approved substances were found in 1.6% of the sampled monitoring points (0.2% \geq 0.1 µg/l), while regulated substances were identified in 4.5% (1.9% \geq 0.1 µg/l) of monitoring points and banned substances in 34% (8.8% \geq 0.1 µg/l). Pesticide analyses for the past 7 years show that approx. 80% of the substances detected are banned substances.

The development in the concentration of the findings relating to four selected banned and regulated substances (BAM, DEIA, and dichlorprop and bentazon, respectively), generally exhibit decreasing concentrations in the monitoring points where findings are made, whereas the data are not sufficient to assess the developments for allowed substances such as, e.g., glyphosate and its metabolite, AMPA.

As from 2011, tests have been performed for ten substances which had not previously formed part of the monitoring. The three predominant substances that have been found relatively often

are metabolites of banned triazines. Two of these substances have been found in quantities exceeding the 0.1 µg/l quality requirement. Among these, didealkylhydroxy-atrazine was detected in 7.4% of the tested monitoring points in the 2011-2013 period (approx. 1% \geq 0.1 µg/l). Deisopropyl-hydroxyatrazine was detected in 4.1% of the monitoring points (of which 0.1% \geq 0.1 µg/l). The metabolite PPU from the banned pesticide rimsulfuron was detected in 0.8% of the tested monitoring points, but in all cases within the quality requirement. Another metabolism of rimsulfuron, desamino-PPU, was not detected in any of the 863 tested monitoring points. Four substances, including three approved substances were detected one to two times in concentrations within the quality requirement, whereas one substance, hydroxy-terbutylazine, was detected in two monitoring points in concentrations below the quality requirement.

A screening in 49 monitoring points to test for a fungicide used for potato plants, metalaxyl-M, and its two metabolites, was performed in the autumn of 2013. This screening yielded a finding in a single monitoring point in quantities below the quality requirement. The finding was made in an area with potato production, whereas the three remaining substances were not detected in any of the remaining areas where potatoes were probably not produced. These results mean that, in future, the substance will form part of the Waterworks' Well Monitoring Programme in potato production areas (MIM, 2014b).

Pesticides in the groundwater in waterworks wells

The share of active abstraction wells where the groundwater contains pesticides has stabilised at 25% in the course of the past 5-10 years. In 2013, pesticides were detected in groundwater in 25% of the sampled abstraction wells, whereas the quality requirement of 0.1 µg/l (threshold value for drinking water and particular, individual groundwater substances) was exceeded in 3.5% of the wells. This share has remained relatively constant since 2004 when findings were made in 26% of the wells, hereof 4.5% were above the quality requirement. The metabolite BAM remains the most frequently detected substance and was found in 19% of the tested abstraction wells in 2013.

In January 2012, an amendment was introduced to the analysis programme for pesticides in groundwater from water works wells, the "Waterworks' Well Monitoring Programme", as 18 substances were added to the mandatory analysis programme (MiM, 2014b) and 8 other substances were removed. The substances added had e.g. been detected as part of the groundwater monitoring initiative or the Warning System for Pesticide washout to the groundwater (VAP). One of these new substances is DEIA, a metabolite of the banned substance atrazine, which was found in 1.9 % of the samples analysed in 2012-2013, while the remaining new substances were detected in 1% or fewer of the tested water samples. Only few of the findings exceeded the quality requirement. Glyphosate was found in 0.3% of the analyses.

In the entire pesticide and metabolite monitoring period from 1992 to 2013, testing included a total of 171 different substances. The large number of substances is due to the fact that, on their own accord, several water works have wanted to test their groundwater for as many substances as is technically possible. In all, 51 of the 171 substances were found, of which 51 substances are now banned, 13 are regulated and 3 approved. When these substances are divided into approved, regulated and banned pesticides, the banned pesticides comprise 24% (5% \geq 0.1 µg/l), whereas the regulated substances comprise 7% (1% \geq 0.1 µg/l) and approved substances comprise 0.6% (0.1% \geq 0.1 µg/l).

Water abstraction

The total amount of abstracted water in Denmark (not including irrigation) is nearly 500 million m³/yr, and as from 2006 this amount has been stable or slightly decreasing.

As a whole, in the past year, the municipalities have made significant efforts to report on time (1 April) and have revised previous years' incorrect reporting.

Groundwater abstraction for industrial irrigation (field irrigation, horticulture and fish farms) varies considerably from year to year due to variations in the precipitation pattern. In 2011 this part of the abstracted water exceeded 300 million m³, corresponding to more than 40% of the total amount of abstracted water in Denmark, whereas the amount abstracted for these purposes in 2012 was a modest 166 million m³. The water consumption of companies with independent abstraction facilities is relatively constant, and for the past 4 years it has fallen in the 42-44 million m³ range. This type of water consumption has followed a slightly decreasing trend since 2012.

In Denmark, the total abstraction of surface water is marginal; about 10 million m³/yr. Surface water is not used for drinking water in Denmark, but is primarily used for industrial purposes, gravel washing in primary industries and for irrigation.

The National Groundwater Level Monitoring Programme

On the basis of the 151 groundwater level measurement stations that comprised The National Groundwater Level Monitoring Programme in 2013, the groundwater level is monitored in all of Denmark through monitoring points at various depths.

In the current programme period, the net of monitoring stations will be revised and extended to ensure that the station net may in future better represent and cover relevant groundwater bodies and thereby meet the requirements for quantitative monitoring specified in the Water Framework Directive (EU, 2000).

For the past 100 years, the precipitation amounts in Denmark have followed an increasing trend, which is presumably reflected in the groundwater table, partly through an increased groundwater resource, partly as swamping of low-lying areas. Average precipitation has increased by 4.4% from the 1961-1990 period to the 1991-2010 period, which is equivalent to a 33 mm/yr increase of the average annual precipitation over a 30-year period.

GEUS has assessed representative long groundwater table data series in five geographically defined areas in terrain-near monitoring points. On this basis, the following trends were recorded:

Long-term trends. Several, but not all long groundwater measurement time series present a slight increase in the groundwater table in accordance with the generally increasing precipitation amount.

Annual variation. The time series shows an annual variation in the groundwater table of up to 6 m.

The impact of the increasing amount of precipitation in the 1980s is an up to 2-m rise of the groundwater table.

Impact of dry periods. The observed period saw two low-precipitation events, which gave rise to an increased irrigation need. These events are more clearly reflected in the following 3-4 years in the regional and deep groundwater bodies, where the groundwater table decreases by up to 3 m in some locations and in other locations does not increase (as they normally would) in the subsequent winter period.

2 Formål og stationsnet

Sammenfatning og konklusion

Grundvandsovervågningen har i mere end 25 år sikret indsamling af forvaltningsrelevante data om grundvandets kvalitet og kvantitet. Herved er der bl.a. etableret lange sammenhængende tidsserier for en lang række stoffer, der kan danne basis for vurderinger af grundvandets tilstand på landsplan, og effekterne af politiske handleplaner over for blandt andet nitrat og pesticider. Den landsdækkende grundvandsovervågning, GRUMO, er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur: NOVANA. Analyseprogrammet præsenteres i kapitel 3. Den årlige afrapportering i denne rapport er en national præsentation af data baseret på forskellige indikatorer.

Der blev i 2013 udtaget vandprøver fra i alt 866 indtag til grundvandsovervågning, heraf 647 i "gamle" indtag fordelt på 62 GRUMO-områder og 125 "nye" indtag fra det distribuerede stationsnet. Endvidere er der analyser fra 94 indtag fra fem LOOP-områder.

Siden 2007 har det nationale pejleprogram været en del af grundvandsovervågningen, med det formål at overvåge grundvandets kvantitative tilstand. Det Nationale Pejleprogram gennemførtes i 2013 i 151 indtag.

Gennem årene er programmet revideret flere gange for at kunne imødekomme udviklingen i de forvaltningsmæssige behov. Siden 2007 har der i flere omgange været tiltag for at tilpasse stationsnettet til vandrammedirektivets krav til overvågning. Dette indebærer, at der i denne programperiode (2011-15) er fokus på etablering af nye overvågningspunkter, mens nogle af de oprindelige overvågningsboringer lukkes eller indgår med lavere prøvetagningsfrekvens. Der har i 2011-13 været fokus på at inddrage eksisterende boringer fra den statslige grundvandskortlægning. I denne treårs periode har 184 indtag været i betragtning, hvoraf 141 er udvalgt til fortsat overvågning. I alt 67 indtag fra grundvandskortlægningen er med i det fremtidige overvågningsprogram.

2.1 Formål

Det nationale overvågningsprogram, NOVANA

Den landsdækkende grundvandsovervågning, GRUMO, er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur: NOVANA.

Formålet og overvågningsdesignet er i den nuværende programperiode 2011-2015 tilpasset kravene til grundvandsovervågning i Vandrammedirektivet og Grundvandsdirektivet (EU 2000 og 2006). Det fremgår af programbeskrivelsen (Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011), at formålet med grundvandsovervågningen er, at:

- *"Understøtte den statslige forvaltning i forbindelse grundvandets kvalitet og mængde i forhold til Vandplanarbejdet*
- *Bidrage til at styrke det faglige grundlag for fremtidige internationale tiltag, nationale handlingsplaner, regional forvaltning og andre foranstaltninger til beskyttelse og udnyttelse af grundvandsressourcen, herunder bidrage til at udvikle forskellige værktøjer og tilvejebringe en bedre forståelse af sammenhængen mellem grundvand og overfladevand*

- *Overordnet dokumentere effekten af vandmiljøplaner og andre miljøindsatser på grundvandsressorens kvalitet og størrelse - herunder om målsætningen er nået og om udviklingen går i den ønskede retning*
- *Fremskaffe den fornødne viden om status og udvikling i grundvandets kvalitet og kvantitet og om årsagerne til ændringer, så der i fremtiden vil være tilstrækkelige vandmængder i de rette kvaliteter til at dække både samfundets behov for vandforsyning og samfundets behov for vand i naturen for at opnå de ønskede miljømål*
- *Løbende formidle om grundvandets kvalitet og kvantitet, nationalt og regionalt*
- *Overvågningen af grundvandet skal desuden sikre viden om grundvandets tilstand og udvikling med henblik på fremtidig justering af vandværkernes boringskontrol. Det skal derved bidrage til at sikre grundvandet i en mængde og af en kvalitet, der er egnet til produktion af drikkevand, som overholder de til enhver tid gældende kvalitetskrav. Kendskab til tilstand og udvikling i grundvandets kemiske sammensætning er også væsentlig for at kunne vurdere risiko for korrosion i vandforsyningsanlæg og rørledninger og for valg af nye materiale typer hertil.*
- *Endvidere skal grundvandsovervågningen være med til at fremskaffe dokumentation til fremtidig vurdering af pesticiders anvendelighed i dansk landbrug og i andre sammenhænge. Grundvandsovervågningen supplerer således varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (VAP), som kun finder sted i 5 specielt indrettede værkstedsområder med kontrolleret udbringning af pesticider og næringsstoffer.”*

Vandrammedirektivet og Grundvandsdirektivet

Vandrammedirektivet, der trådte i kraft i 2000, har blandt andet til formål at beskytte og forbedre grundvandets tilstand med henblik på at opnå og bevare god tilstand i grundvandet. Efter Vandrammedirektivet skal medlemsstaterne hvert 6. år udarbejde vandområdeplaner, der bl.a. skal indeholde en tilstandsvurdering af grundvandets kemiske og kvantitative tilstand, samt et resume af eventuelle fornødne foranstaltninger med henblik på at nå fastlagte konkrete miljømål (EU, 2000).

Der er i vandrammedirektivet desuden fastlagt nærmere bestemmelser om medlemsstaternes forpligtelser til at overvåge grundvandets tilstand.

Det forrige NOVANA program blev gennemført i perioden 2004-2010, med en mindre midtvejsjustering gældende fra 2007. Den væsentligste fornyelse var et formaliseret program for overvågning af grundvandets kvantitative tilstand i form af det Nationale Pejleprogram.

Det danske grundvand er i forbindelse med forberedelserne af vandområdeplanerne for anden planperiode (2015-2021) opdelt i 402 grundvandsforekomster, der udgør den planmæssige enhed med henblik på at opgøre tilstanden og fastlægge evt. indsatser, der ligger ud over den generelle miljøindsats i den eksisterende regulering. Grundvandsforekomsterne har betydning for, hvorledes grundvandsovervågningen tilrettelægges, idet der er konkrete krav til overvågningen af grundvandsforekomsterne i direktiverne (Trolborg mfl., 2014)

En lang række love, bekendtgørelser, direktiver o. lign. fra Danmark og EU ligger til grund for overvågningen og vandforvaltningen. Et relevant udvalg af disse kan findes i litteraturlisten under dette kapitel. Her henvises også til en række relevante hjemmesider, hvor yderligere oplysninger kan findes.

2.2 Overvågningsdesign og stationsnet, GRUMO

Historik for Grundvandsovervågningen, GRUMO

De nationale overvågningsprogrammer blev oprindeligt iværksat som en konsekvens af vedtagelsen af Vandmiljøplan I i 1987, og havde dengang to hovedformål: For det første, at gennemføre effektmålinger af vandmiljøplanerne og de generelle landbrugsreguleringer i forhold til vandmiljøets belastning med kvælstof og fosfor. For det andet at sikre befolkningens forsyning med drikkevand af god kvalitet (MST, 1988). Stationsnettet i grundvandsovervågningen blev derfor designet med det formål at give et generelt billede af grundvandets tilstand i en række udvalgte oplande, for dermed at opnå et landsdækkende repræsentativt overblik.

I dag er formålet med prøvetagningsstrategien tillige at give "et sammenhængende og omfattende overblik over grundvands kemiske tilstand i hvert vandløbsopland, og således at langsigtede menneskeskabte tendenser til stigning i forekomsten af forurenende stoffer kan registreres", jf. EU's Vandrammedirektiv. Bl.a. af den grund er prøvetagningsstrategien ændret siden 2004 og fokuserer nu på de borer, hvor tidligere målinger har vist, at der er størst sandsynlighed for at finde en samfundsmæssig påvirkning, fx fra forurening med pesticider og deres nedbrydningsprodukter.

Vandrammedirektivets krav til prøvetagningsfrekvens i overvågningsprogrammerne afhænger af om grundvandsforekomsten vurderes at være i risiko for ikke at kunne opfylde miljømålet ved udløbet af planperioden. Vandrammedirektivet opererer med "kontrol-" og "operationel overvågning". I programbeskrivelsen er den praktiske implementering af dette detaljeret beskrevet (Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011).

Kontrolovervågning skal iflg. Vandrammedirektivet gennemføres for såvel grundvandsforekomster, som anses for at være truet, som grundvandsforekomster, som ikke anses for at være truet, jf. herved vandrammedirektivet og tilhørende Guidance Documents. Kontrolovervågning skal udføres mindst én gang for hver planperiode, dvs. mindst én gang hvert 6. år.

Den "operationelle overvågning" skal gennemføres for forekomster eller grupper af forekomster, hvor der vurderes at være risiko for, at grundvandsforekomsten ikke vil kunne opfylde miljømålet ved udløbet af planperioden. Operationel overvågning skal finde sted mindst én gang om året.

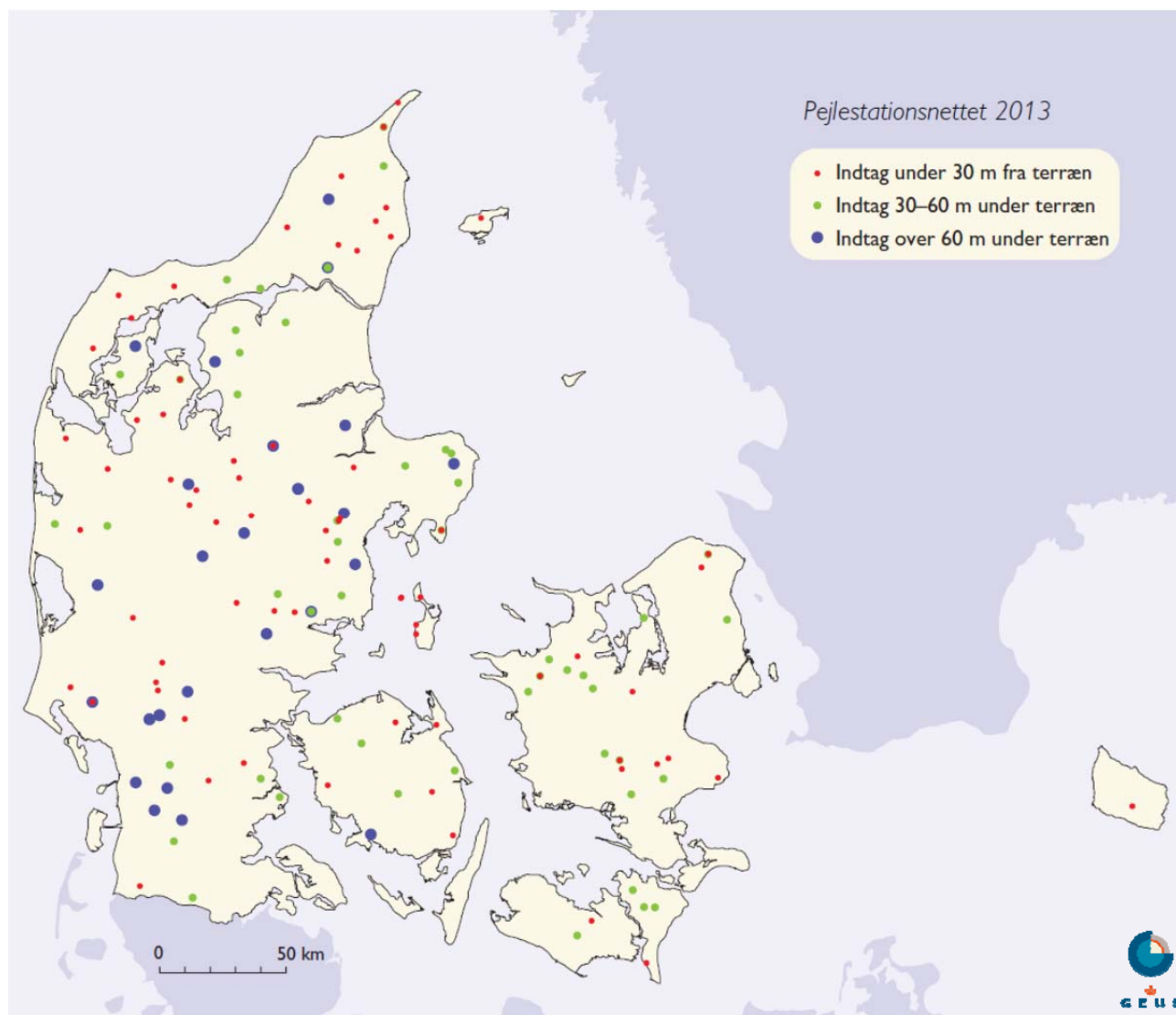
Data fra kontrolovervågningen og den operationelle overvågning skal bl.a. anvendes til at opgøre grundvandsforekomsternes tilstand, og disse tilstandsvurderinger skal efter vandrammedirektivet indgå i vandområdeplanerne, der som nævnt skal udarbejdes hvert 6. år.

Mens selve overvågningen er et direktivkrav er nærværende årlige overvågningsrapport ikke et direktivkrav, men er en national, indikatorbaseret afrapportering.

Ændringerne af overvågningsstrategien medfører, at den tidsmæssige udvikling i vandkvaliteten bedst beskrives enten på indtagningsniveau eller samlet set for hver programperiode. Af praktiske grunde er prøvetagningen af de borer, der kun skal prøvetages én eller to gange i en programperiode, fordelt over alle prøvetagningsår. Den fundne tilstand de enkelte år i en periode afhænger derfor af vægtningen mellem indtag med forskellig prøvetagningsfrekvens. For at håndtere dette arbejdes der med en kumulativ metode, se kapitel 3.

Det Nationale Pejleprogram

Det Nationale Pejleprogram gennemførtes i 2013 i 151 indtag, se Figur 1 og kapitel 9. Her overvåges grundvandets potentialeforhold med fast installerede dataloggere, der dagligt opsamler flere målinger af grundvandsstanden. Pejleprogrammet bliver i denne programperiode (2011-2015) tilpasset de overvågningsbehov, der er identificeret i vandområdeplanerne, således at stationsnettet udbygges med nye indtag, så det dækker alle grundvandsforekomster eller grupper af grundvandsforekomster. Der har primært været fokus på udbygning med stationer til overvågning af vandkvalitet. I 2013 er pejlestationsnettet justeret, og der er såvel nedlagt som oprettet stationer, for at forbedre kvaliteten af stationsnettet.



Figur 1. Stationsnet for det Nationale Pejleprogram i 2013 med fordelingen på henholdsvis terrænnære (< 30 m u.t.), middel dybde (30-60 m u.t.) og dybe indtag (> 60 m u.t.).

Grundvandsovervågning, stationsnet for vandkvalitet

Alle vandprøver er indsamlet i borer. Det filtersatte interval af boringen, hvor vandet strømmer ind, kaldes indtaget. Et indtag kan dog også være et åbentstående hul i kalken. Når der i denne rapport og andre sammenhænge, hvor der anvendes data fra JUPITER tales om indtag, er der således som regel tale om den filtersatte del af en boring. Begrebet er defineret i GRUMO-rapporten fra 2001 (Stockmarr, 2001).

Grundvandsovervågningen bestod oprindeligt af 73 grundvandsovervågningsområder, som i årene op til 2007 blev udbygget til at omfatte ca. 1400 almindelige overvågningsindtag. Derudover var der fra programmets start inddraget 112 meget korte indtag (længde 5 cm) i en række multifilterboringer til overvågning af grundvandets hovedbestanddele i Rabis Bæk område. Disse boringer blev etableret som led i et NPo-forskningsprojekt (Postma mfl. 1991). Sidst i 1990'erne blev yderligere fem multifilterboringer, "redoxboringerne", hver med 15-20 indtag korte indtag (10 cm) inddraget.

Siden 2007 har overvågningen fundet sted i 65 overvågningsområder med i alt ca. 1.250 indtag medregnet 112 i Rabis Bæk området og 89 indtag i redoxboringerne. En række overvågningsindtag har været hvilende siden 2007, men bevares i beredskab.

I de fem aktive landovervågningsoplande, LOOP se figur 3, har der siden overvågningens start sidst i 1980'erne indgået yderligere ca. 100 indtag, kun 1,5 - 6,0 meter under terræn (m u.t.), hvor kvaliteten af det helt nydannede grundvand overvåges under landbrugsarealer. Grundvandsovervågningen i LOOP fokuserer på næringsstofferne nitrat og fosfat, men omfattede før 2005 også uorganiske sporstoffer og pesticider. Disse rapporteres sammen med NOVANA programmets øvrige overvågning af grundvandet. I denne rapport rapporteres kun LOOP overvågning i den mættede zone, mens rapporteringen af øvrige aktiviteter i LOOP herunder overvågning af udvaskning til den umættede zone rapporteres af DCE, senest i Blicher-Mathiesen mfl. (2015).

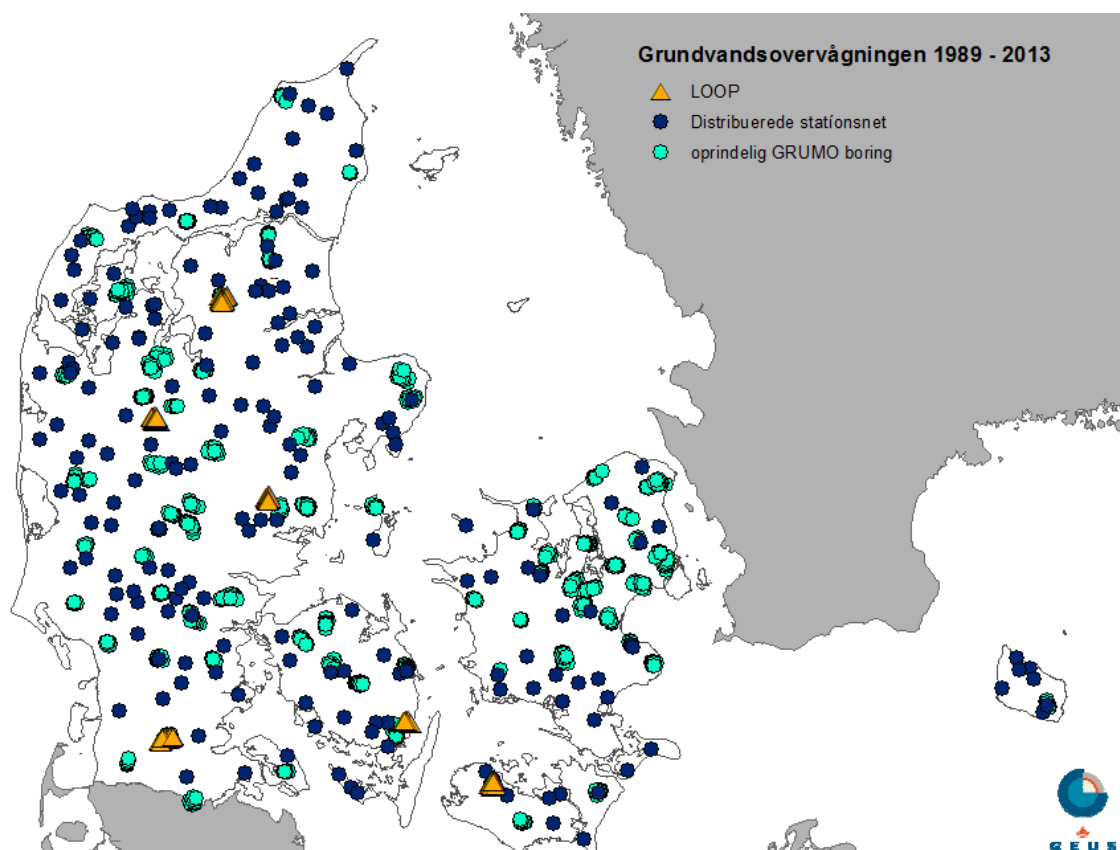
Stationsnettet blev i 2002-2004, og igen 2007-2009, suppleret med en række terrænnære indtag, inddraget med det formål at forbedre overvågningen af det yngste grundvand. Indtagene fra 2007-2009 var særligt rettet mod grundvandets påvirkning af overfladevand, og blev placeret i områder uden grundvandsovervågning.

I den nuværende programperiode (2011-2015) sker der en tilpasning af stationsnettet til vandrammedirektivets krav om overvågning af grundvandsforekomster, og der bliver inddraget yderligere en række indtag, hvoraf en del er placeret i dybereliggende grundvand, se afsnit herom nedenfor.

Et stabilt overvågningsnetværk er forudsætningen for enhver overvågning, idet der opbygges tidsserier, der beskriver såvel den aktuelle miljøtilstand som effekterne af de samfundsmæssige påvirkninger, herunder indsatsplaner mv. Dette hensyn er tilgodeset gennem fastholdelse af en kerne af faste boringer i programmet. Det samlede stationsnet er løbende blevet justeret af hensyn til skiftende overvågningsbehov, som beskrevet ovenfor.

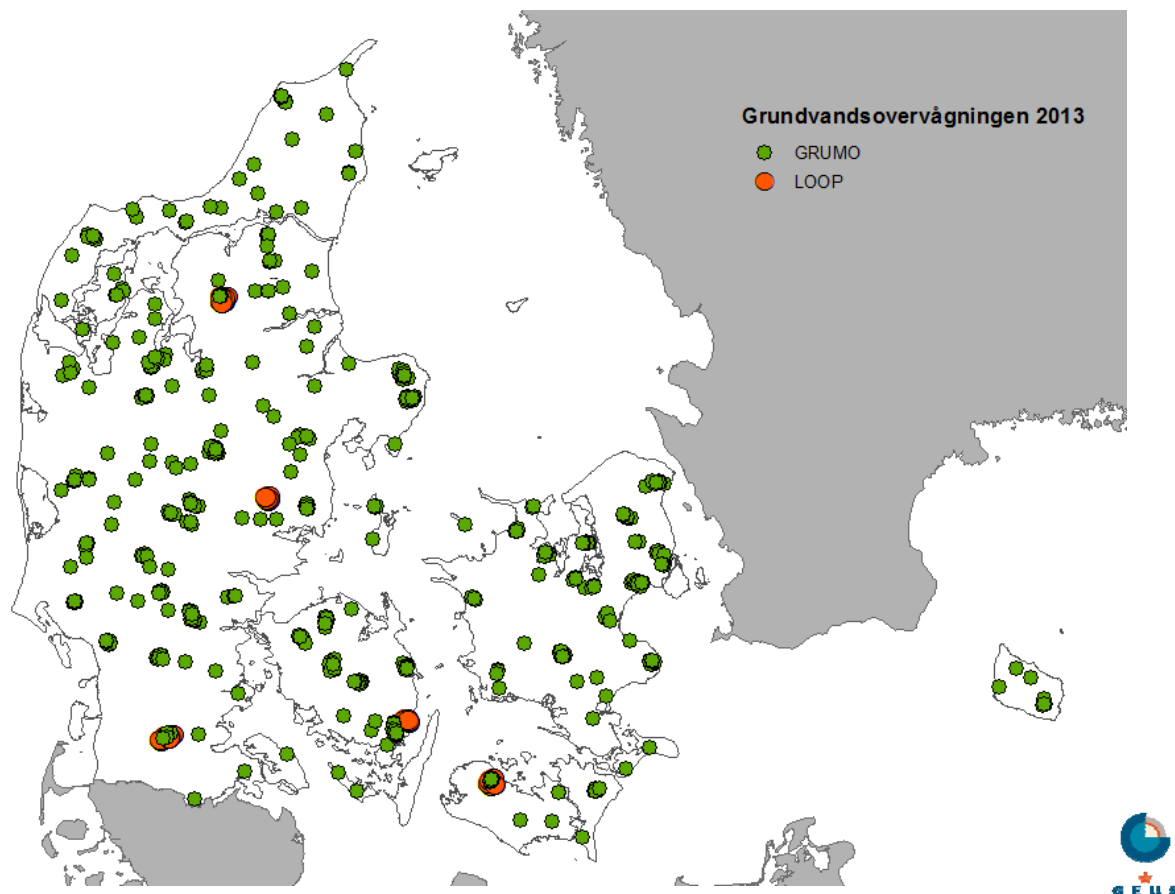
Figur 2 viser det samlede stationsnet anvendt i perioden 1989-2013, hvor borerne er opdelt i oprindelige GRUMO borer i de gamle grundvandsovervågningsområder, indtag i de seks oprindelige landovervågningsområder (LOOP) og enkeltstående borer i det distribuerede stationsnet.

Der har samlet været godt 2.000 indtag omfattet af overvågning af grundvandets kvalitet i GRUMO og LOOP i perioden 1989-2013.



Figur 2. Det samlede stationsnet for grundvandsovervågningen i Danmark i perioden 1989-2013. Det omfatter det oprindelige stationsnets borer fordelt på 73 grundvandsovervågningsområder (GRUMO-områder) og seks landovervågningsoplande (LOOP), hvoraf et ved Herning er lukket i dag, samt overvågnings-borerne i det ”nye” distribuerede stationsnet, der som udgangspunkt ligger uden for de oprindelige GRUMO-områder.

Figur 3 viser det anvendte stationsnet for overvågningen af grundvandets kemiske tilstand i 2013. Der blev udtaget vandprøver fra i alt 866 indtag til grundvandsovervågning, heraf 647 i "gamle" indtag fordelt på 62 GRUMO-områder og 125 "nye" indtag fra det distribuerede stationsnet. Endvidere er der analyser fra i 94 indtag fra de fem LOOP-områder, der nu er i brug.



Figur 3. Stationsnet for grundvandsovervågningen i 2013. Overvågning af grundvandets kvalitet, i grundvandsovervågningsboringer (GRUMO) og i de boringer, der indgår i LOOP.

Justering af stationsnet, vandkvalitet 2011-2015

For at tilpasse stationsnettet til kravene om overvågning i vandrammedirektivet udbygges det gamle stationsnet i GRUMO områderne i 2011-2015 med inddragelse af en række enkeltstående boringer med indtag i grundvandsforekomster i risiko (for ikke at kunne overholde miljømålene jf. vandplanerne) og i grundvandsforekomster, hvor der tidligere har været ingen, eller ikke repræsentativ overvågning. Disse nye boringer er i programbeskrivelsen betegnet "det distribuerede stationsnet" (Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011). I den forbindelse er der i 2011-2013 især inddraget relevante indtag i kortlægningsboringer fra den Nationale Grundvandskortlægning (se grundvandskortlægningens hjemmeside).

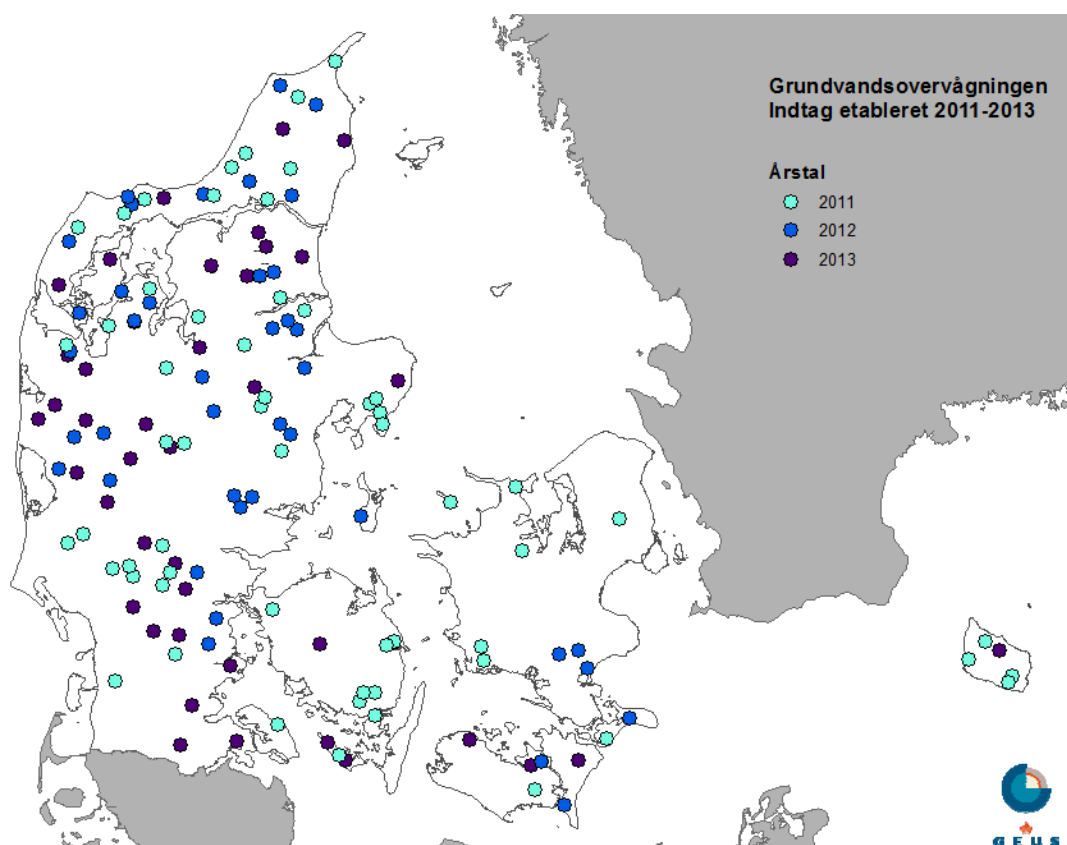
I forlængelse heraf blev 261 indtag, der var aktive indtil 2010, hvilende, dvs. der udtages ikke prøver fra indtagene i programperioden 2011-2015. Der er tale om indtag i dybere grundvandsforekomster med lille eller ingen påvirkning af nitrat, pesticider eller andre miljøfremmede stoffer. Samtidig er det indtag, hvor vandkvaliteten kun langsomt ændres, og over den hidtidige overvågningsperiode har været stabil for nitrat, klorid, sulfat og pH. Viden om vandkvali-

teten i disse indtag har betydning for at kunne danne et mere repræsentativt billede af grundvands samlede kvalitet, og resultaterne herfra kan med fordel anvendes til etablering af konceptuelle modeller for grundvands kemiske tilstand i vandområdeplanerne, selv når der kun udtages prøver hvert 10. år eller sjældnere.

I perioden 2007-2013 er der inddraget 223 indtag, hvoraf de 157 indtager udvalgt til at indgå det fremtidige i overvågningsprogram.

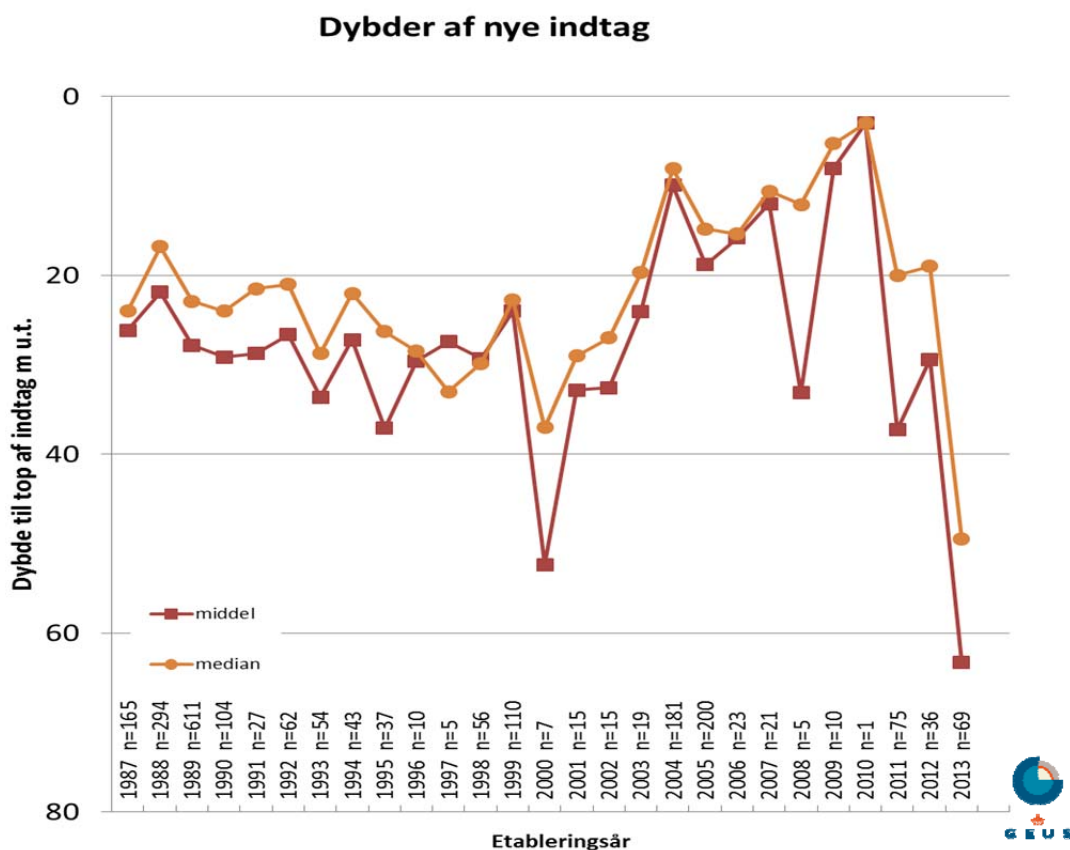
Med det formål at kunne fastsætte den fremtidige overvågningsfrekvens, og vurdere boringens egnethed til overvågningsformål, er der blevet udtaget prøver til analyse for alle relevante kemiske parameter i alle de indtag i overvågningsprogrammet, der har været i betragtning som kandidater til det distribuerede stationsnet. En række af de nye indtag repræsenterer grundvand, der indgår i kontrolovervågningen og prøvetages én til to gange i hver programperiode. Ikke aktive indtag bevares i beredskab, bortset fra de tilfælde, hvor boringens fysiske tilstand udgør en risiko for forurening af grundvandet.

Figur 4 viser lokaliseringen af boringsindtag, der i denne programperiode (2011-2015), har været inddraget med henblik at skabe det distribuerede stationsnet. Der har i 2011-2013 været fokus på at inddrage eksisterende boringer fra Grundvandskortlægningen. I denne treårs periode har 184 indtag været i betragtning, hvoraf 141 er udvalgt til fortsat overvågning.



Figur 4. Samtlige 184 overvågningsindtag, der er prøvetaget i 2011-2013 med henblik på inddragelse i det distribuerede stationsnet for GRUMO. 141 af indtagene er udvalgt til at indgå som en del af det permanente stationsnet.

Figur 5 viser dybdefordelingen for nye indtag etableret de enkelte år gennem hele overvågningsperioden 1987 til 2013 målt ved top af indtag. Etableringen af boringer begyndte året før de første prøvetagninger blev igangsat i 1988. Det fremgår, at der frem til ca. 2009 blev indtaget stadig mere terrænnære indtag, mens der i peioden 2011-2013 er inddraget mange indtag fra den nationale grundvandskortlægning i dybere dele af grundvandet



Figur 5. Dybdefordeling af afstanden til overkant af indtag for nye indtag i overvågningen som funktion af det år de er etableret. Stor forskel på middel- og medianværdi forekommer i år med stor spredning på dybderne.

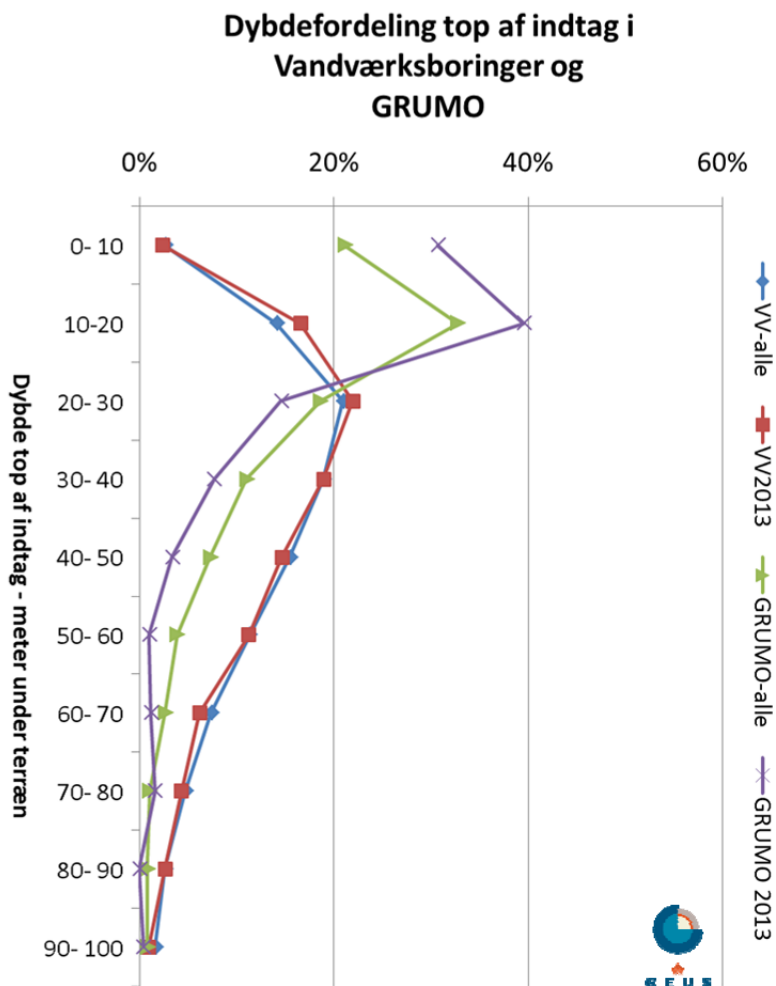
2.3 Vandværkernes indvindingsboringer

I Miljøministeriets bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, den såkaldte Drikkevandsbekendtgørelse (MiM, 2014b), har der siden 1989 været stillet krav om overvågning af kvaliteten af det grundvand, som vandværkerne indvinder. Boringskontrollen som den kaldes, gennemføres af vandværkerne. Hyppigheden af boringskontrollanalyser i aktive indvindingsboringer afhænger af den indvundne vandmængde med en prøvetagningshyppighed fra hvert 5. år til hvert 3. år.

Boringskontrollen udføres over tid for en skiftende mængde boringer, idet nye indvindingsboringer kommer til, og andre udgår af forskellige årsager fx tekniske problemer. Dermed sikres løbende den bedst mulige drikkevandskvalitet for forbrugerne, hvilket ikke nødvendigvis er udtryk for en tilsvarende udvikling i grundvandets kvalitet. I 2005 fandtes ca. 2.600 almene vandforsyninger (DANVA, 2006) med omkring 10.000 tilknyttede boringer. Heraf bliver der indberettet data til JUPITER fra ca. 8.000 boringer. Endelig har der de seneste årtier været en udvikling mod færre vandværker i Danmark, se kapitel 8.

For at beskrive kvaliteten af det vand, der på et givet tidspunkt anvendes til drikkevandsformål, er det nødvendigt at have opdaterede oplysninger om hvilke vandværksboringer, der til enhver tid er i drift. Indvindingsboringerne er fordelt over hele Danmark og fremgår af fx Figur 23, der viser nitratindholdet i indvindingsboringer prøvetaget i perioden 2009-2013, hvor man kan forvente, at alle aktive boringer er prøvetaget mindst én gang.

Figur 6 viser dybdefordelingen til toppen af indtaget for GRUMO og vandværksboringer, hvorfra der er analyseresultater for pesticider, og dermed også en boringskontrol. Fordelingen af samtlige indtag i det seneste afrapporterede år, 2013, og i hele den periode, hvor der er analyseret for pesticider (1990-2013) fremgår også af figuren. Det ses, at dybdefordelingen af vandværksboringerne er den samme i 2013 som for hele perioden, mens der er flere indtag fra GRUMO i højtliggende grundvand i 2013 end for hele perioden. Dette er en tilstræbt udvikling, da det fremgår af Vandrammedirektivet (EU, 2000) at overvågningen, ud over at give et sammenhængende og omfattende overblik over grundvandets kemiske tilstand, skal fokuseres på den del af grundvandet, som anses for at være truet af menneskeskabte påvirkninger. Samtidig fremgår af Figur 6, at kun ca. 30 % af vandværksboringerne har overkanten af indtaget beliggende i større dybde end 50 m u.t. Mere end halvdelen af alle vandværksboringer har toppen af indtaget beliggende mellem 20 og 50 m u.t.



Figur 6. Dybdefordeling af overkant af indtag (m u.t.) for vandværksboringer (VV) og GRUMO boringer, hvorfra der er udtaget prøver til pesticider. Fordelingen er vist for hele perioden (1990-2013) og for 2013. Det fremgår, at vandværksboringerne havde den samme dybdefordeling i 2013 som i hele perioden, mens der i GRUMO er kommet flere indtag til i de øverste 20 m.

Grundvandsovervågningen sikrer et datamateriale, der er uafhængigt af udviklingen i vandindvindingsstrukturen, mens analyserne fra grundvandet i vandværksboringerne giver et billede af vandkvaliteten i det grundvand, som indvindes af vandværkerne. Tilsammen giver begge datasæt et billede af grundvandets generelle tilstand.

Rapportering af Grundvandsovervågning

Hvert år siden 1990 har GEUS udarbejdet en landsdækkende rapport over resultaterne fra grundvandsovervågningen (se grundvandsovervågningsens hjemmeside). Nærværende rapport bygger på data indsamlet til og med 2013.

Siden 2005, der var det første rapporteringsår for NOVANA programmet, har der været tale om en indikatorbaseret rapportering, hvor en række faste indikatorer opdateres hvert år. Dette er typisk figurer af generelle, landsdækkende karakter. Med udgangspunkt heri suppleres der med relevante figurer og diskussioner. Nogle emner rapporteres ikke hvert år. I år rapporteres der således ikke for fosfor, de særlige redoxboringer og organiske mikroforureninger. Endelig er forskellige temaer uddybet enkelte år, enten som et selvstændigt fokuspunkt eller som en mere omfattende bearbejdning af de faste emner. Alle data er derudover tilgængelige for offentligheden via den fællesoffentlige database JUPITER (se JUPITER hjemmesiden).

Ud over præsentationen af data i nærværende rapport, indberettes alle data til det Europæiske Miljøagentur (EEA), hvor de indgår i den internationale rapportering som EEA forestår, (se EEA hjemmesiden). Overvågningen af grundvandets nitratindhold i overvågningsboringerne for GRUMO rapporteres desuden hvert 4. år i en selvstændig rapport til EU kommissionen, som led i en særlig rapportering tilknyttet Nitratdirektivet (EU, 1991). Den seneste rapportering i henhold til Nitratdirektivet kan findes i (MST, 2013).

Referencer: Formål og stationsnet

Dansk lovgivning mv.

By og landskabsstyrelsen, 2010: Vejledning om indberetning og godkendelse af vandforsyningsdata. November 2010

Miljøministeriet, 2009: LBK nr. 932 af 24/09/2009 af Lov om miljømål m.v. for vandforekomster og internationale naturbeskyttelsesområder (Miljømålsloven)

Miljøministeriet, 2011: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 900, 17. august 2011. (Analysekvalitetsbekendtgørelsen)

Miljøministeriet, 2013: LBK nr. 1199 af 30.09.2013 om vandforsyning mv. (Vandforsyningsloven)

Miljøministeriet, 2014: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014. (Drikkevandsbekendtgørelsen)

Miljøstyrelsen, 1988: Sammenstilling af det totale overvågningsprogram i henhold til vandmiljøplanen, okt. 1988.

Miljøstyrelsen, 1990: Vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 3, 1990.

Miljøstyrelsen, 1997: Boringskontrol på vandværker. - Vejledning fra Miljøstyrelsen 2/1997.

Miljøstyrelsen, 2005: Vejledning om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Vejledning Fra Miljøstyrelsen, Nr. 3, 2005.

Miljøstyrelsen, 2013: Status and Trends of Aquatic Environment and Agricultural Practice in Denmark. Report to the European Commission for the periode 2008-2011. (83 pp)

Miljøstyrelsen, 2014: Redegørelse om jordforurening 2012. Redegørelser fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2014.

Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011: Det nationale overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-15. Programbeskrivelse www.naturstyrelsen.dk/naturbeskyttelse/national-naturbeskyttelse/overvaagning-af-vand-og-natur/novana-program (26-08-2014)

EU direktiver.

Nitratdirektivet: Europaparlamentet og Rådets direktiv 91/676/EOEF

Drikkevandsdirektivet: Europaparlamentets og Rådets direktiv nr. 98/83/EF

Vandrammedirektivet: Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF

Grundvandsdirektivet: Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2006/118/EF

Analysekvalitetsdirektivet: Europaparlamentet og Rådets direktiv 2009/90/EF

Andre henvisninger:

Blicher-Mathiesen, G., Rasmussen, A., Andersen, H.E., Timmermann, A., Jensen, P.G., Hansen, B. & Thorling, L., 2015: Landovervågningsoplande 2013. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 154 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. XX

DANVA 2006: Vandstatistik. Drikkevand og spildevand 2005.

DMU, 2007: NOVANA – det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse del 1, 2 og 3. Faglig rapport fra Danmarks Miljøundersøgelser nr. 495 og 508

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. & Larsen, F. (1991): Nitrate Reduction in An Unconfined Sandy Aquifer - Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. Water Resour.Res. 1991, 27 (8), 2027–2045.

Qevauviller, P., 2005: Groundwater monitoring in the context of EU legislation: reality and integration needs. J. environmental monitoring, 2005, vol 7 pp 89-102.

Stockmarr, J. (red) 2001: Grundvandsovervågning 2001, Teknisk rapport, GEUS 2001. <http://www.geus.dk/DK/water-soil/monitoring/groundwater-monitoring/Documents/g-o-2001-indl.pdf>

Thorling, L., Brüsck, W., Hansen, B., Langtofte, C., Mielby, S., Trolborg, L., og Sørensen, B.L., 2013: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2012. Teknisk rapport, GEUS 2013.

www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2012.htm (25-08-14)

Trolborg, L., Sørensen, B.L., Kristnensen, M. & Mielby, S., 2014: Afgrænsning af grundvandsforekomster. Tredje revision af grundvandsforekomster i Danmark. GUES rapport 2014/58. http://www.geus.dk/DK/water-soil/water-management/Documents/GEUS_Rapport_58_2014_Final_web.pdf (19.03.15)

Thorling, L. & Sørensen, B.L., 2014: Grundvandets kemiske tilstandsvurdering Vandområdeplan 2015-2021, data og metodevalg. GEUS rapport 2014/78 http://www.geus.dk/DK/water-soil/water-management/Sider/grundvand_kemiske_tilstand.aspx (19.03.15)

Relevante hjemmesider og links

EEA hjemmesiden: <http://www.eea.europa.eu/> (19-8-2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos naturstyrelsen: www.naturstyrelsen.dk/vandmiljoe/vand-i-hverdagen/grundvand/grundvandskortlaegning/ (19.8.2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos GEUS: www.geus.dk/DK/water-soil/mapping/groundwater-mapping/Sider/default.aspx (3.2.2015)

Grundvandsovervågningsens hjemmeside: www.grundvandsovervaagning.dk (19.08.2014)

Jordforurening, hjemmeside, www.jordforurening.info (19.08.2014)

JUPITER hjemmesiden: www.Geus.dk/jupiter/index-dk.htm (19.08.2014)

NOVANA hjemmeside:

www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/ (19.08.14)

DK modellens hjemmeside: www.vandmodel.dk (25.08.2014)

Vandplanernes hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner (19-8-2014)

3 Metoder og datagrundlag

Sammenfatning og konklusion

Gennem hele overvågningen har grundvandets kvalitet været overvåget med fokus på fire stofgrupper: hovedbestanddele, uorganiske sporstoffer, pesticider og organiske mikroforureninger. Data er indsamlet i det nationale overvågningsprogram i særlige overvågningsboringer og i vandværkernes indvindingsboringer i forbindelse med den obligatoriske boringskontrol. Analyseprogrammerne for de miljøfremmede stoffer har både for GRUMO og Boringskontrollen udviklet sig gennem tid, bl.a. i takt med fund af nye stoffer i grundvandet og udviklingen af analysemetoder har muliggjort analyser med tilstrækkeligt lave detektionsgrænser. Samtidig er stoffer, der kun sjældent eller aldrig påvises, udgået af programmerne. Analyseprogrammerne for boringskontrollen fremgår af den til enhver tid gældende version af drikkevandsbekendtgørelsen. Tidligere versioner af bekendtgørelsen findes på Retsinformations historiske database. Analyseprogrammerne for grundvandsovervågningen fremgår af programbeskrivelserne, der kan findes på NOVANA-hjemmesiden.

Rapportering af oppumpede vandmængder fra grundvand og overfladevand er en integreret del af grundvandsovervågningen. Data indberettes hvert år af kommunerne til JUPITER.

Kendte punktkilder, som forurenede grunde og lossepladser, overvåges af regionerne i medfør af Jordforureningsloven, og rapporteres årligt af Miljøstyrelsen (MST, 2014).

I denne rapport er der anvendt en række indikatorer og opgørelsesmetoder med det formål at beskrive, hvorledes de enkelte stoffer optræder i grundvandet. Som udgangspunkt for databehandlingen bearbejdes data, så opgørelserne er på indtagsniveau. Hvis der inden for en periode er udtaget flere prøver i samme indtag, aggregeres målingerne som beskrevet nedenfor.

Det bærende princip for hovedparten af figurerne er, at der fokuseres på, hvorledes koncentrationerne fordeler sig. Der beregnes kun undtagelsesvist gennemsnit på data fra flere forskellige indtag. I stedet er der fokus på, hvor store andele af de undersøgte indtag (populationen), der ligger over eller under kvalitetskravet og detektionsgrænser. I det omfang, der beregnes middelværdier, præsenteres også median og spredning, som regel udtrykt ved fraktiler, se nedenfor.

En kumulativ metode er udviklet til at give et billede af den samlede påvirkning over en periode, se nedenfor.

3.1 Analyseindsats og dataindsamling

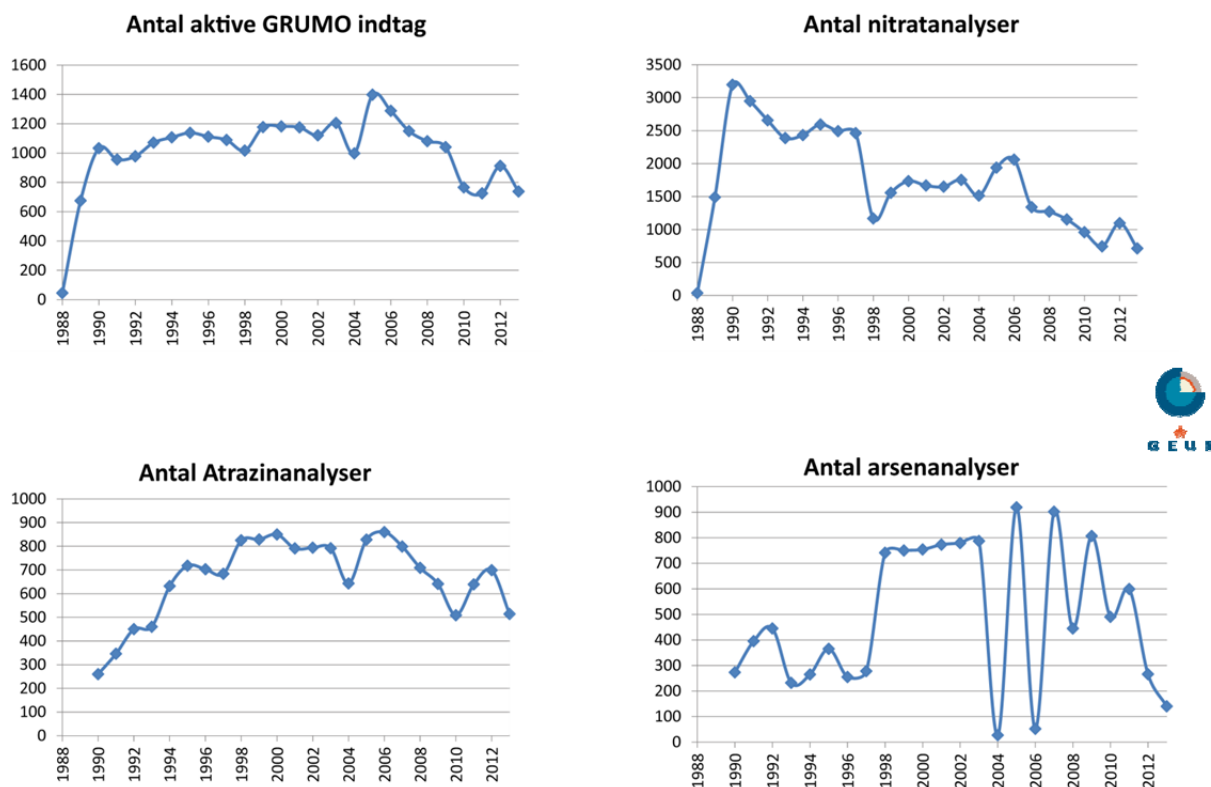
Analyseindsats vedr. grundvandskvalitet

Gennem hele overvågningen har grundvandets kvalitet været overvåget med fokus på fire stofgrupper: hovedbestanddele, uorganiske sporstoffer, pesticider og organiske mikroforureninger. Data er først og fremmest indsamlet i det nationale overvågningsprogram i særlige overvågningsboringer og i vandværkernes indvindingsboringer i forbindelse med den obligatoriske boringskontrol. Analyseprogrammerne for de miljøfremmede stoffer har både for GRUMO og Boringskontrollen udviklet sig gennem tiden i takt med, at udviklingen af analysemetoderne har muliggjort analyser med tilstrækkeligt lave detektionsgrænser. Samtidig er stoffer, der kun

sjældent eller aldrig findes, udgået af programmerne igen. Analyseprogrammerne for Boringskontrollen fremgår af de forskellige versioner af drikkevandsbekendtgørelsen. Analyseprogrammerne for grundvandsovervågningen fremgår af programbeskrivelserne, der kan findes på NOVANA-hjemmesiden. De aktuelle analyseprogrammer for nuværende programperiode fremgår i de kapitler, hvor stofferne præsenteres.

Specielt for pesticider gælder, at resultaterne fra "Varslingssystemet for pesticider" (VAP) anvendes til justering af analyseprogrammet for både GRUMO og Boringskontrollen, mens fx screeninger og andre resultater fra NOVANA indgår i beslutningsgrundlaget for justering af analyseprogrammet for Boringskontrollen, se også kapitel 7. Bilag 4-9 præsenterer resultater fra samtlige pesticidanalyser i grundvand, som ligger i JUPTIER opdelt på Grundvandsovervågning, boringskontrol og andre boringer.

Figur 7 viser hvor stort et datamateriale, der er til rådighed for rapporteringen med udgangspunkt i antallet af registrerede aktive GRUMO indtag samt antal analyser for nitrat, atrazin og arsen.



Figur 7. Analyseindsatsen for grundvandsovervågningen 1988-2013. Antal indtag, hvorfra der er taget prøver, samt antal analyser for stofgrupperne hovedbestanddele, pesticider og sporstoffer, ud fra antallet af årlige analyser af et gennemgående stof i stofgrupperne.

De tre udvalgte stoffer har gennem hele programperioden indgået i analysepakkerne for hhv. hovedbestanddele, pesticider og sporstoffer, og viser således analyseomfanget for disse stofgrupper. Det fremgår af Figur 7, at mens der har været et fald i omfanget af analyser for nitrat, og dermed hovedbestanddele, har analyseindsatsen over for pesticider og sporstoffer ligget mere konstant i hele overvågningsperioden. Faldet i antallet af nitratanalyser pr. år er især begrundet i det forhold, at analysefrekvensen for hovedbestanddele er faldet gennem tiden,

mens analysefrekvensen for pesticider til sammenligning ikke har varieret meget. Det større antal analyser i 2012 end i årene før og derefter viser, at der i 2012 blev udtaget prøver i de 89 indtag i redoxboringerne, der ikke prøvetages hvert år.

Omlægningen af stationsnettet, som beskrevet i kapitel 2, fremgår også af antallet af aktive GRUMO indtag, idet der er en stigning omkring 2004 og derefter et faldende antal indtag efter 2006. Denne udvikling vendte i 2011, og i løbet af programperioden 2011-2015 er det planlagt at etablere 200-300 nye indtag i områder med grundvandsforekomster med udækkede overvågningsbehov.

Oppumpede vandmængder

Rapportering af oppumpede vandmængder fra grundvand og overfladevand er en integreret del af grundvandsovervågningen.

I henhold til Vandforsyningsloven (MiM, 2013) og Drikkevandsbekendtgørelsen (MiM, 2014b) skal alle almene indvindinger indberette indvindingen til kommunerne. Ikke-almene indvindinger indberettes dog kun, såfremt kommunalbestyrelsen pålægger dem det. Kommunerne skal sikre, at indberetningerne til JUPITER er korrekte. Indvindingerne opgøres for hvert kalenderår, og indberetningen til kommunalbestyrelserne skal foretages inden den 1. februar det følgende år, hvorefter data skal offentliggøres i JUPITER inden 1. april.

Til denne rapport er der pr. 20. maj 2014 foretaget et udtræk af indvindingsdata for grundvand og overfladevand. Udtrækket omfatter data for de vandmængder som kommunerne (tidligere, amterne), har indberettet til JUPITER for perioden 1989 frem til og med 2013.

I perioden 1989-2005 blev de oppumpede vandmængder beskrevet på baggrund af de indberetninger, som GEUS hvert år modtog fra amterne. Disse data indeholdt et skøn over størrelsen af de manglende indberetninger. Efter strukturreformen i 2007 ligger tilsynsmyndigheden for indvinding af grundvand hos de 98 kommuner, og der udarbejdes ikke længere decentrale skøn over manglende indberetninger. GEUS har derfor siden 2008 baseret opgørelserne på de faktisk indberettede vandmængder i JUPITER databasen på udtrækstidspunktet, således at der herefter er overensstemmelse mellem databasen og de rapporterede opgørelser. For yderligere information se GRUMO-rapporten for 1989-2008 (Thorling mfl., 2010a).

Anden overvågning af grundvandet

Kendte punktkilder, som forurenede grunde og lossepladser, overvåges af Regionerne i medfør af Jordforureningsloven, og rapporteres årligt af Miljøstyrelsen (MST, 2014). Denne overvågning knyttes såvel til oprydninger som kortlægning af jordforureninger. Dertil kommer overvågning af forurenende virksomheder som lossepladser mv. Mere information kan fås på Regionernes Videnscenter for Miljø og Ressourcer (Hjemmesiden for jordforurening). Data herfra bliver i dag kun i mindre omfang indberettet til JUPITER, det gælder såvel boringsoplysninger som vandanalyser.

Data, der indsamles som led i overvågning og undersøgelser af kendte større punktkilder, og som efterfølgende er indlæst i JUPITER, er så vidt muligt søgt adskilt fra de øvrige data, der indgår i denne rapportering. Generelt indberettes regionernes grundvandsdata ikke til JUPITER, men i det omfang data er indlæst i JUPITER, vil disse indgå i datasættet "Andre boringer". Der arbejdes i disse år på, at grundvandsdata fra regionernes forureningsundersøgelser lægges i JUPITER, men på nuværende tidspunkt er det ikke besluttet, hvornår det skal sker.

Generelt er analyser fra boringer, som ikke stammer fra aktive vandværker eller aktive overvågningsboringer fra NOVANA-programmet, kategoriseret som "Andre boringer" i rapporteringerne fra overvågningen. Denne kategori vil typisk indeholde data fra undersøgelsesboringer, pejleboringer, private boringer eller brønde, der forsyner enkelte husstande i det åbne land, afværgeboringer, lukkede indvindingsboringer mv.

Datagrundlag for rapportering

Årets rapportering bygger på de data, som Naturstyrelsen (indtil udgangen af 2006 amterne) har indsamlet, samt data fra vandværkernes Boringskontrol og kommunernes indberetning af oppumpede vandmængder. Indberetningen af vandanalyser fra såvel grundvandsovervågningen som Boringskontrollen og øvrige undersøgelser, foretages af analyselaboratorier direkte til JUPITER databasen. Efterfølgende godkender kommunerne eller Naturstyrelsen data jf. dataansvarsaftalen, før de bliver offentligt tilgængelige og til rådighed for rapporteringen.

De aktive indvindingsboringer identificeres til rapportering på grundlag af bl.a. en kode for prøveformål, som laboratorierne angiver for hver analyseret vandprøve, der indberettes til databasen.

Kommunerne vedligeholder de administrative oplysninger om vandværkerne i JUPITER. Det er forudsat, at boringernes status er ajourført. Når der i denne rapport gives status for grundvandskvaliteten i vandværksboringerne på aktive vandværker, forventes det, at datamaterialet kun i begrænset omfang inddrager analyser fra vandværker, der ikke længere er aktive. På samme måde forventes datamaterialet kun i begrænset omfang at medtage vandværksboringer, hvorfra der ikke indvindes grundvand til drikkevandsproduktion. Det kan fx være et vandværks overvågningsboringer eller pejleboringer, hvor der har været et behov for at kende vandkvaliteten.

Fast dataudtræk fra JUPITER

Som grundlag for rapporteringen udarbejdes der hvert år et veldefineret udtræk fra JUPITER, som rapporteringen er baseret på. Udtrækket produceres af et særligt program med algoritmer, der sikrer at data, der fx er mærket som fejlagtige, ikke indgår i databehandlingen. Ligeledes fjernes dubletter, lige som andre datatekniske problemer som anvendelse af forskellige koder og enheder håndteres.

Før udtrækket foretages, gennemfører GEUS en kvalitetskontrol af de data Naturstyrelsen har indsamlet og indgår i en dialog med NST herom. Det kan dreje sig om forkert brug af koder, og andre datatekniske forhold. Derudover producerer GEUS plot af alle pejletidsserier, som giver NST mulighed for at identificere og rette fejl og mangler, som ikke blev erkendt under indlæsning, inden det endelige dataudtræk af pejlinger til rapporteringen foretages.

3.2 Metoder til databehandling

I denne rapport er der anvendt en række indikatorer og opgørelsesmetoder med det formål at beskrive, hvorledes de enkelte stoffer optræder i grundvandet. Som udgangspunkt for databehandlingen bearbejdes data, så opgørelserne er på indtagsniveau. Hvis der inden for en periode er udtaget flere prøver i samme indtag, aggregeres målingerne som beskrevet nedenfor.

Det bærende princip for hovedparten af figurerne er, at der fokuseres på, hvorledes koncentrationerne fordeler sig. Der beregnes kun undtagelsesvist gennemsnit for data fra flere forskelli-

ge indtag. I stedet er der fokus på, hvor store andele af de undersøgte indtag (populationen), der ligger over eller under kvalitetskravet og detektionsgrænser. I det omfang, der beregnes middelværdier, præsenteres også median og spredning, som regel udtrykt ved fraktiler, se nedenfor.

Status for seneste overvågningsår

Den aktuelle status for 2013 på indtagsniveau er for nitrat præsenteret som fraktildiagrammer, hvor alle målinger (evt. for en bestemt vandtype) indgår, se fx Figur 16. Diagrammerne viser median, middelværdi og spredningen på resultaterne. Hvis der er flere målinger i samme indtag, hvad der kun helt undtagelsesvis er, beregnes den årlige middelværdi for den pågældende parameter i det pågældende indtag. Ved beregning af middelværdien indgår værdier under detektionsgrænsen med detektionsgrænsens numeriske værdi.

For mange stoffer giver en stor andel af analyserne resultater under detektionsgrænsen. Dette gælder især for miljøfremmede stoffer som fx pesticider. For denne type målinger er der fokus på fundhyppigheder og hyppigheden af overskridelser af kvalitetskravet. Dette præsenteres som andele af indtag i %, som regel i tabelform eller søjlediagrammer se fx Figur 29 og Tabel 10.

Fundhyppighed er beregnet som procentdelen af indtag med koncentrationer højere end detektionsgrænsen.

I søjlediagrammer og tabeller præsenteres stoffernes procentvise fordeling typisk i mindst tre koncentrationsintervaller:

- under detektionsgrænsen,
- mellem detektionsgrænsen og kvalitetskravet
- over kvalitetskravet

Periodestatus, den kumulative metode

For at illustrere i hvilket omfang indtagene har været påvirket af ét stof eller én stofgruppe i en periode, anvendes den kumulative metode. Dette er relevant, da ikke alle indtag prøvetages hvert år. For vandværksboringer kræver det fem års data for at sikre data fra alle aktive vandværksboringer. I GRUMO prøvetages alle indtag ikke hvert år, idet indtag, der følger kontrolovervågningen, typisk kun prøvetages én eller to gange i programperioden, mens indtag, der følger den operationelle overvågning, prøvetages hvert år.

De anvendte perioder er hele overvågningsperioden (fx 1990-2013), programperioder (fx 2011-2013) eller andre relevante delperioder.

Ved den kumulative metode optælles antallet af indtag, hvor der mindst én gang har været påvist et stof over detektionsgrænsen (et fund) inden for én periode. Fundene opdeles som regel også i koncentrationer over og under kvalitetskravet. Metodens udgangspunkt er indtagsniveau, således at ét indtag kun tælles med én gang for den relevante periode, uanset om der har været ét eller flere fund i det pågældende indtag i den pågældende periode.

- For *enkeltstoffer* tælles i hvor mange indtag et stof er fundet mindst én gang over en given periode. Den højst fundne værdi i perioden bestemmer, hvilken koncentrationsklasse indtaget henføres til.

- For *grupper af stoffer* optælles i hvor mange indtag, med udgangspunkt i den højst fundne koncentration i hver prøve, der er fundet mindst ét stof i stofgruppen over en given periode. Den højst fundne værdi i perioden bestemmer, hvilken koncentrationsklasse indtaget henføres til.

Ved beregningen af andelen af indtag, der mindst én gang i hele monitoringsperioden har været påvirket, medtages det enkelte indtag kun én gang, selv om der har været udtaget mange vandprøver med fund.

Dybdefordelinger mm.

Fordelingen af de analyserede stoffer med dybden i grundvandet illustreres som Figur 25 vist i Figur 19. Her er dybden opdelt i intervaller typisk af 10 m.

Dybdefordelingen bliver, som ovenfor beskrevet i status, præsenteret ved stoffernes procentvise fordeling typisk i mindst tre koncentrationsintervaller:

- under detektionsgrænsen,
- mellem detektionsgrænsen og kvalitetskravet
- over kvalitetskravet

Dybden er angivet som "dybden til top af indtag" eller "indtagstop". Dette er den dybde som er angivet i JUPITER i meter under terræn til overkanten af indtaget. I GRUMO er indtagene som regel korte med en længde på en til to meter. I vandforsyningsboringer er længden af indtaget ofte omkring 6 m, men kan være meget lange, fx kan indtaget i nogle kalkboringer være op til 50 m langt.

Tidsserier

Der opstilles som udgangspunkt tidsserier med udgangspunkt i prøvetagningsåret, se fx Figur 25. I forbindelse med temarapportering, og lejlighedsvis mere dybdegående datafortolkninger, inddrages resultaterne fra dateringerne (se kap. 4), og tidsskalaen kan transformeres til infiltrationstidspunktet. Dette muliggør en stærkere effektmåling af samspillet mellem indsatsplaner og miljøtiltag og påviste koncentrationer i grundvandet, eksempelvis af nitrat, se Figur 28.

Egentlige statistiske analyser af tidsudviklinger ligger uden for rammerne af den årlige normalrapportering, men kan udføres i forbindelse med temarapportering.

Tidsserier, hvor alle målinger (evt. for en bestemt veldefineret delmængde af data) fra hvert år indgår, er præsenteret i "box and whiskers" diagrammer, er især nyttige for stoffer med høje fundprocenter. Her vises både middelværdi, median sammen med 10, 25, 75 og 90 % fraktillerne, se fx Figur 26.

En særlig indikator type er udviklet for at vurdere effekten af pesticidreguleringer. Opgørelser over fund på analyseniveau anvendes ved beregninger af middel- og mediankoncentrationer, for udvalgte enkeltstoffer til vurdering af den tidsmæssige udvikling i de fundne koncentrationer i boringer med fund, se Figur 36. Af hensyn til den grafiske præsentation er boringer uden fund ikke med i figurerne, som dermed kun viser den relative udvikling, og derfor ikke er et udtryk for den samlede belastning af grundvandet. Antallet af og kandidatmængden af boringer med fund skifter fra år til år, så disse figurer kan alene bruges som indikator for udviklingstendenser for koncentrationen i den påvirkede del af grundvandet. I denne type databehandling, vises alle data også i tabelform.

Pejledata og oppumpede vandmængder

Pejledata og oppumpede vandmængder behandles ikke som de kemiske parametre.

Mht. pejledata er overvågningen stadig under konsolidering, og fokus ligger på datakvalitet og teknisk udvikling af området. Data indsamles med meget stor hyppighed (ned til hvert kvarter) og præsenteres som tidsserier på indtagsniveau for udvalgte indtag. Der finder ingen aggregering af data sted.

Oppumpede vandmængder præsenteres alene som tidsserier opdelt på indvindingskategorier.

Referencer, indledning

Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011: Det nationale overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-15. Programbeskrivelse www.naturstyrelsen.dk/naturbeskyttelse/national-naturbeskyttelse/overvaagning-af-vand-og-natur/novana-program (26-08-2014)

DMU, 2007: NOVANA – det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse del 1, 2 og 3. Faglig rapport fra Danmarks Miljøundersøgelser nr. 495 og 508

Thorling, L., Brüsich, W., Hansen, B., Langtofte, C., Mielby, S., Trolborg, L., og Sørensen, B.L., 2013: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2012. Teknisk rapport, GEUS 2013.
www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2012.htm (25-08-14)

Relevante hjemmesider og links

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos naturstyrelsen: www.naturstyrelsen.dk/vandmiljoe/vand-i-hverdagen/grundvand/grundvandskortlaegning/ (19.8.2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos GEUS: www.geus.dk/DK/water-soil/mapping/groundwater-mapping/Sider/default.aspx (3.2.2015)

Grundvandsovervågningens hjemmeside: www.grundvandsovervaagning.dk (19-8-2014)

Jordforurening, hjemmeside, www.jordforurening.info (19-8-2014)

JUPITER hjemmesiden: www.Geus.dk/jupiter/index-dk.htm (19-8-2014)

NOVANA hjemmeside:

www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/ (19-8-2014)

4 Grundvandets strømning og opholdstid

Sammenfatning og konklusion

Formålet med dette kapitel er at give en kortfattet baggrund for de hydrogeologiske betingelser for tolkning af data, der indgår i GRUMO. Her introduceres begreber som: grundvandsmagasiner, grundvandsdannelse, grundvandets strømningsforhold og grundvandets opholdstid. Dette er valgt frem for en fragmentarisk ordliste, som vanskeligere kan formidle sammenhængen i den faglige baggrundsviden.

I år afrapporteres resultaterne af dateringer af grundvandet udført i 2012 og 2013. Der er udtaget vandprøver til datering dels i en række nyetablerede indtag, og dels i udvalgte indtag i det hidtidige stationsnet med iltholdigt grundvand. Baggrunden for dette er, at den hidtidige dateringsmetode med CFC ikke længere er en hensigtsmæssig dateringsmetode for grundvand dannet de seneste 15-20 år. Tritium/helium metoden, er derfor valgt som ny dateringsmetode i GRUMO. Der har været store tekniske udfordringer med dateringsprojektet, idet tritium/helium metoden kun har vist sig anvendelig i indtag med god tilstrømning af grundvand, og en række målinger er derfor af tekniske årsager behæftet med stor usikkerhed.

De sidste analyseresultater er først indkommet i juli 2014, og er først bearbejdet i detaljen i nov.- dec. 2014. Dateringen er afrapporteret i to notater (Laier, 2014 og Laier, 2014a). Det kunne konkluderes, at CFC stadig er en nyttig metode til datering af iltet grundvand, der er 20-60 år gammelt. Derimod ser det ud til, at der i specielt ældre, iltfrit grundvand er afvigende resultater ved en sammenligning af CFC metoden og tritium/helium metoden. Dette kan bl.a. hænge sammen med nedbrydning af CFC under reducerede forhold, hvilket indvirker på den bestemte alder i vandprøverne.

I det unge grundvand under 15-20 år kan de to metoder ikke sammenlignes pga. stor usikkerhed på CFC metoden, og man er alene henvist til at anvende tritium/helium datering.

Grundvandets Hydrogeologi

Geologiske forudsætninger

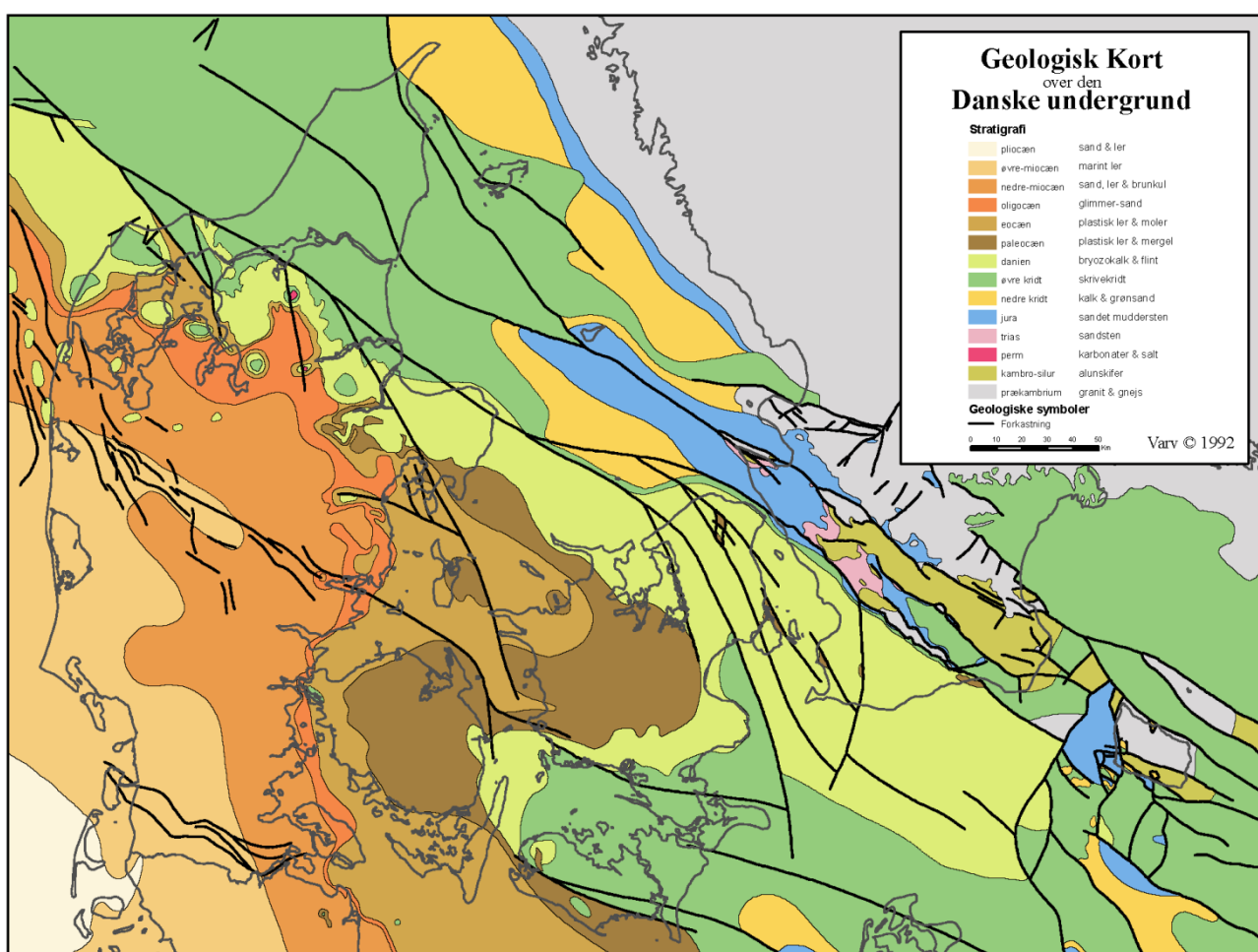
I store dele af Danmark foregår grundvandsindvindingen især i lag afsat af smeltevand under kvartærtiden i forbindelse med landets nedisning under de seneste istider. I andre områder indvindes vandet i kalk og sandlag, der stammer fra før istiderne, de såkaldte prækvartære aflejringer. Den nordlige del af Bornholm er den eneste undtagelse herfra, idet undergrunden der består af grundfjeld.

Figur 8 viser et geologisk kort over den danske undergrund, (et prækvartærkort) dvs. de lag der ligger under istidsaflejringerne. I den østlige del af Sjælland, på Lolland, Falster, Møn, i den østlige del af Fyn ved Nyborg og på det nordlige Langeland samt i et strøg fra Djursland til Aalborg, findes der under istidslagene grundvandsmagasiner i Skrivekridt (mørk grøn farve) og Danienkalk (lys gulgrøn farve). Derudover findes der i disse områder også grundvandsmagasiner i glaciële sandlag.

I Østjylland i området omkring Himmerland/Thy og på Fyn består de tertiære lag af fed ler (Oligocæn, Eocæn og Paleocæn), Her findes grundvandsmagasinerne typisk i begravede da-

le, der er opfyldt med istidsaflejringer, og lagene er ofte meget forstyrrede af isens bevægelser. Under disse heterogene forhold kan det være vanskeligt at vide, hvor grundvandsmagasinerne ligger, og ny viden fra den nationale grundvandskortlægning (se grundvandskortlægningens hjemmeside) har stor betydning for kendskabet til grundvandsmagasinerne rumlige udbredelse.

I det vestlige Jylland findes der også grundvand i de tertiære sandlag under istidslagene. Disse lag hælder mod vest, og findes derfor i stor dybde ved den jyske vestkyst. De tertiære sandlag, er yngre end kalken og optræder ikke i den østlige del af Danmark. Over disse tertiære grundvandsmagasiner findes betydelige glaciale grus- og sandmagasiner, der også udnyttes til vandindvinding. I den nordlige Jylland ligger kalkforekomsterne så dybt, at de indeholder saltvand, og derfor ikke er anvendelige til vandforsyningsformål. I dette område anvendes glaciale grus- og sandlag samt post-glaciale lag til grundvandsindvinding.



Figur 8. Den prækvartære overflade i Danmark, dvs. udbredelsen af geologiske lag umiddelbart under istidsaflejringerne i den kvartære periode for op til 1,6 mio. år siden.

Grundvandsdannelse

Nedbør, der ikke fordampes fra planter, fra jordoverfladen eller vandoverflader, strømmer enten via dræn til vandløbene eller til dybere lag i undergrunden, hvor det udgør den egentlige grundvandsdannelse. I de øvre jordlag er der som regel også luft i hulrummene mellem sedi-

mentkornene, og man taler om den umættede zone, hvor nedsivningen til grundvandet, og dermed grundvandsdannelsen finder sted ved en overvejende lodret vandbevægelse.

Grundvandets strømning

Grundvandets strømning i den mættede zone foregår i tre dimensioner. I grundvandsmagasinerne er der en overvejende horisontal strømning, med en mindre opadrettet eller nedadrettet komponent. Hvor gradienten er nedadrettet, taler man om grundvandsdannelse til dybere lag. Omvendt er der ofte en opadrettet strømning (eller udsivning) under vådområder, under åer og ved kysten.

Grundvandets strømning i undergrunden er betinget af fordelingen af vandets hydrauliske potentiale, der udtrykker grundvandets energitilstand. Grundvandets energi er givet ved summen af den potentielle energi og vandets tryk. Grundvandet strømmer fra områder med højt hydraulisk potentiale til områder med lavere hydraulisk potentiale. Det hydrauliske potentiale driver således grundvandsstrømmen, og vandets strømningshastighed er givet ved Darcy's lov:

$$(1) \quad V_p = K * \frac{dh}{dx} * \frac{1}{n}$$

Hvor V_p er grundvandets partikelhastighed, K er de geologiske lags hydrauliske ledningsevne, dh/dx er hydraulisk gradient og n er sedimenternes effektive porøsitet, dvs. den brøkdel af sedimenterne, hvor der er hulrum i sedimenterne (porerummet), hvor grundvandet kan strømme. Grundvandets konkrete detaljerede strømningsmønster påvirkes af de geologiske lags rumlige udbredelse, og derfor er det vigtigt at kende grundvandsmagasinerne geologiske opbygning.

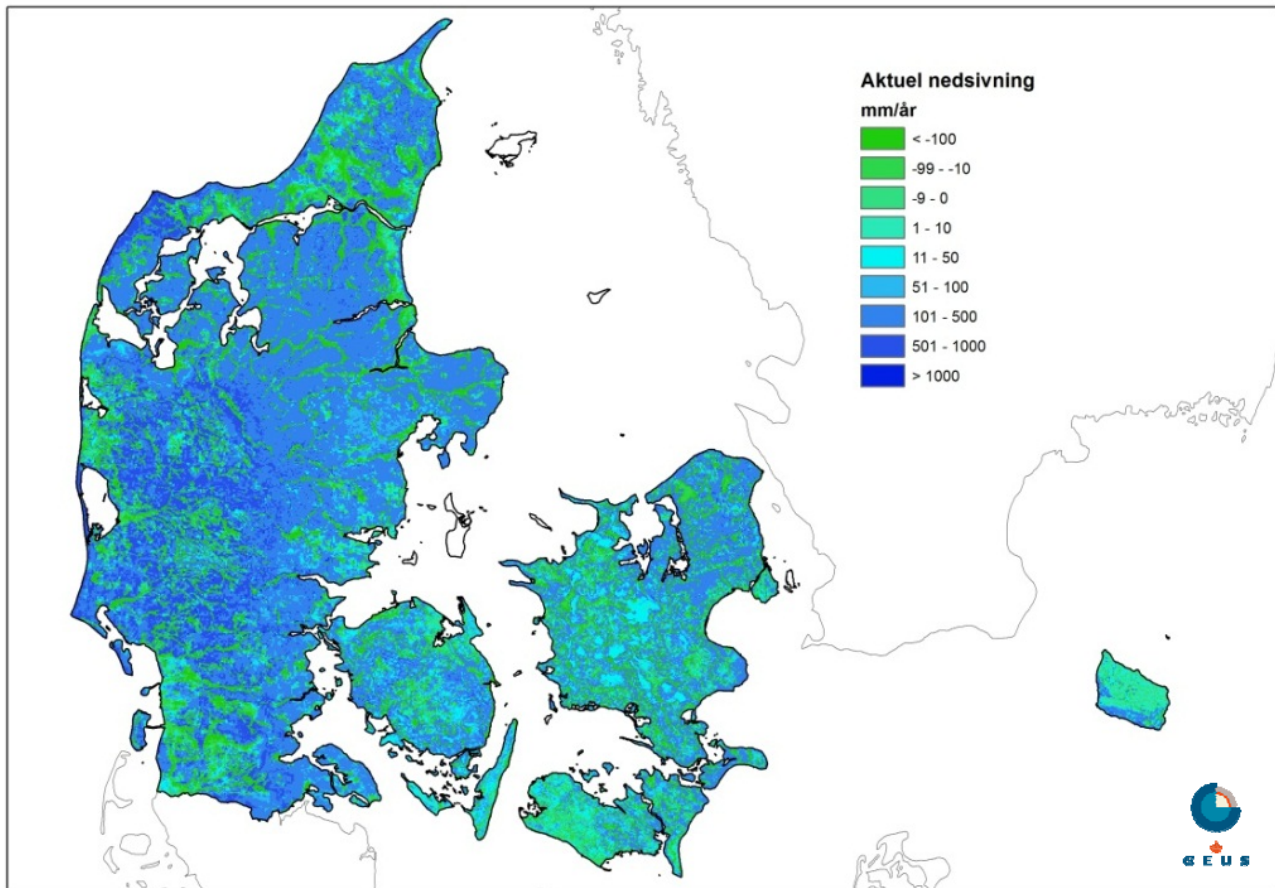
Modellering

Grundvandsstrømningen i Danmarks undergrund er overordnet beskrevet i DK modellen, hvor undergrunden er inddelt i 11 beregningslag (se DK model hjemmeside). DK modellen er en national hydrologisk model udviklet i samspil med NOVANA aktiviteterne.

Den beregnede vertikale grundvandsstrømning mellem de to øverste beregningslag (lag 1 og 2) i DK modellen, kan betragtes som et udtryk for nedsivningen til grundvandsmagasinerne. Figur 9 viser den beregnede nedsivning/opsivning for perioden 2005-2010 mellem beregningslag 1 og 2 i DK modellen. Det fremgår, at på de overvejende sandende jorde i Jylland er den typisk mellem 500 og 1.000 mm/år. På Fyn og Sjælland er grundvandsdannelsen meget mindre, typisk 10 - 100 mm/år. I hele landet viser beregningerne udsivning langs store dele af kysten og under åerne.

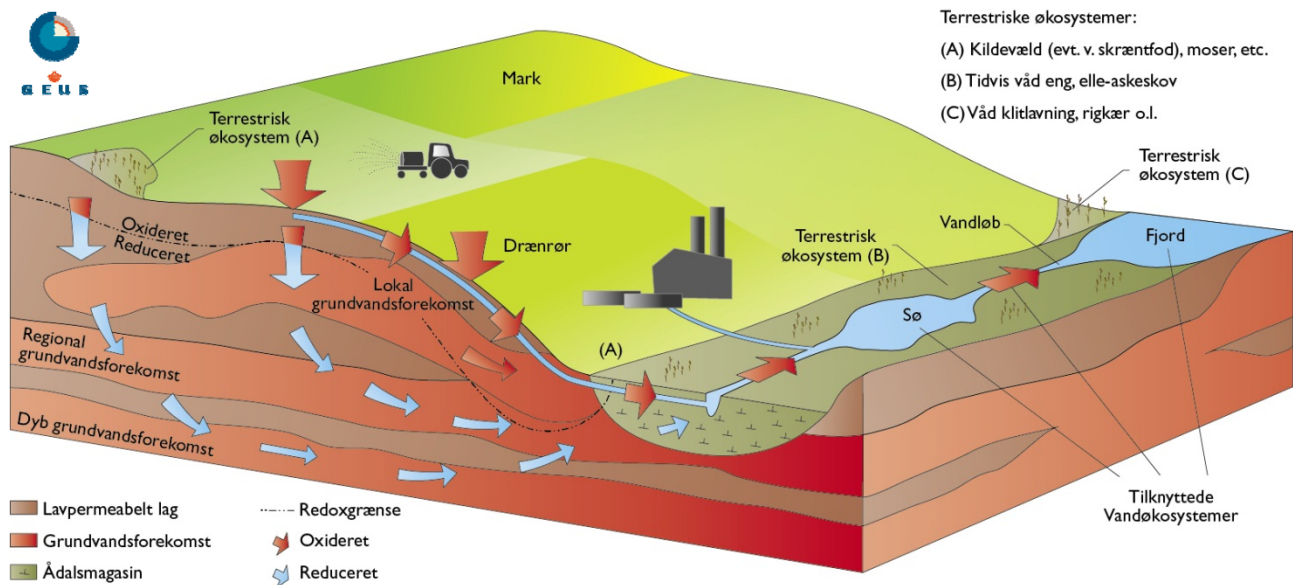
Grundvandsmagasiner

Et grundvandsmagasin kan defineres som et vandførende geologisk lag, hvorfra der kan etableres en rentabel vandindvinding. Dette kræver en passende stor mægtighed af laget, samt tilstrækkelig porøsitet og permeabilitet eller hydraulisk ledningsevne (ligning 1). Der foregår også en opmagasinering og transport af grundvand i mellemliggende, lavpermeable geologiske lag, og ofte påvirkes grundvandskvaliteten i betydeligt omfang af disse lag, det være sig i form af nitratreduktion eller frigivelse af arsen.



Figur 9. Grundvandsdannelsen i Danmark udtrykt ved den gennemsnitlige beregnede nedsvining/opsivning mellem beregningslag 1 og 2 i DK modellen i perioden fra 2005 til 2010 i mm/år (Henriksen et al., 2014). Terrænnære lag findes i beregningslag 1 i DK modellen, og den horisontale strømning heri har betydning for grundvandsdannelsen til de lag, der er relevante for vandforsyningen og for størrelsen af en hurtig afstrømning til overfladevand.

Fejl! Henvisningskilde ikke fundet. viser en principskitse for grundvandsdannelse og strømning samt magasintyper. Grundvandsmagasiner opdeles i frie og spændte, eller artesiske. Frie grundvandsmagasiner er karakteriseret ved, at der over grundvandsspejlet findes en umættet zone, hvor porerummet ikke er vandfyldt, men også indeholder luft. Frie grundvandsmagasiner er normalt i direkte kontakt med atmosfæren via luften i den umættede zone. I Figur 10 er de frie magasiner vist som en "Lokal grundvandsforekomst". Frie grundvandsmagasiner findes i sandlag i store dele af Jylland, og i kalkmagasiner eksempelvis ved Ålborg, på Djursland, på Stevns og Møn. Grundvandet i frie grundvandsmagasiner er ofte relativt ungt. Der kan dog forekomme relativt gammelt grundvand i frie magasiner, hvor der er opadrettede hydrauliske gradienter tæt på åer. Grundvandet i frie magasiner er ofte relativt sårbart, da der ikke er overliggende, beskyttede lag, som ved spændte magasiner, se næste afsnit.



Figur 10. Konceptuel figur over grundvandets strømningmønster. Frie grundvandsmagasiner med dominerede lokal grundvandsstrømning og spændte grundvandsmagasiner med regionale grundvandsstrømninger.

Spændte grundvandsmagasiner, er højpermeable aflejringer, der ligger under lavpermeable geologiske lag, se Figur 10. Når grundvandsmagasiner er spændte, vil grundvandsstanden i borerer stå over lagets øvre grænse og op i lag, der er mere eller mindre vandstandsende. I særlige tilfælde står trykniveauet over terrænen. Grundvandsmagasiner, med trykniveau over terrænen blev første gang beskrevet i egnen Artois i Frankrig, og har derfor fået betegnelsen artesiske.

Spændte grundvandsmagasiner er ofte dybtliggende (Regionale grundvandsforekomster i Figur 10), og de er derfor mindre sårbare end grundvandsmagasiner med frit vandspejl. I Danmark findes dybe, spændte grundvandsmagasiner i grus og sandforekomster i Jylland, på Fyn og Vestsjælland. I det østlige Sjælland findes spændte magasiner i kalkbjergarter. I ådale kan ler og dyndlag skabe spændte, artesiske forhold tæt ved terrænen. Mange vandværksboringer er derfor placeret i ådale.

Figur 10 viser områder med nedadrettet hydraulisk gradient (grundvandsdannelse) og områder med opadrettet gradient (grundvandsudsivning) under ånen. I figuren er også vist beliggenheden af redoxgrænsen i undergrunden, over hvilken grundvandet indeholder ilt, og som regel også nitrat. Under redoxgrænsen er vandet iltfrit og nitrat er reduceret til N_2 , se også kapitel 5 Figur 15.

Grundvandets Opholdstid

Relevans af datering

Tolkning af årsager til ændringer i grundvandets kvalitet er vanskeligt, for ikke at sige umuligt, uden kendskab til grundvandets opholdstid eller alder i de enkelte indtag. Opholdstiden er her defineret som det antal år, vandet har strømmet i undergrunden. Det vil sige, hvis en vandprøve udtages i år 2007 viser, at vandet infiltrerede i 1993, så er grundvandets opholdstid 14 år. Kendskab til vandets opholdstid gør det muligt at vurdere, om udviklingen i grundvandets kva-

litet viser tidsmæssige sammenfald med ændringer i arealanvendelse eller indsatsprogrammer.

Datering af grundvandet i de enkelte overvågningsboringers indtag er derfor et meget nyttigt redskab, fx når effekter af ændret landbrugspraksis på nitratudvaskningen skal dokumenteres. Samtidig kan datering af grundvandet bruges til at demonstrere, om det med udbygningen af overvågningen med flere indtag er lykkedes at fokusere indsatsen på det unge grundvand, som ønsket. (Thorling m.fl., 2009, Hansen et al, 2011). Det samme gælder effektmålinger på pesticidreguleringen de sidste 15 år, hvilket dog er en vanskeligere opgave, idet pesticiderne i højere grad vekselvirker med sedimenterne, gennem nedbrydning og sorbtion i et langt mere komplekst mønster end nitrat.

Det antages som udgangspunkt, at opholdstiden for grundvandet i et punkt er nogenlunde konstant over tid, skønt den i et vist omfang vil variere med variationer i nedbøren fra år til år og hen over året. Gentagne dateringer og målinger af opholdstider i samme indtag i overvågningsprogrammet har vist, at langt hovedparten af indtagene kan karakteriseres med en opholdstid med en usikkerhed på få år.

I forbindelse med udbygning af stationsnettet, se kapitel 2, er der opstået et fornyet behov for datering af de enkelte indtag. Ligeledes er der behov for en gentagen datering i specielt de iltede indtag, se kapitel 5. De nye dateringer foretages med tritium/helium metoden, da CFC-metoden ikke længere er anvendelig til datering af ungt grundvand. De første 45 prøver til tritium/helium datering blev udtaget i 2012, og yderligere 92 blev udtaget i 2013. Resultaterne herfra præsenteres samlet i dette års rapport i bilag 1, mens GEUS rapportering af dateringerne er vist i bilag 2 og 3.

CFC metoden udnyttede det stigende indhold af flere CFC forbindelser i atmosfære og grundvand til aldersbestemmelse. CFC indholdet i atmosfæren falder nu, se Figur 13, som følge af Montreal Protokollen i 1987 om beskyttelse af ozonlaget gennem reduktion af CFC-udslip, og CFC metoden kan derfor ikke længere anvendes.

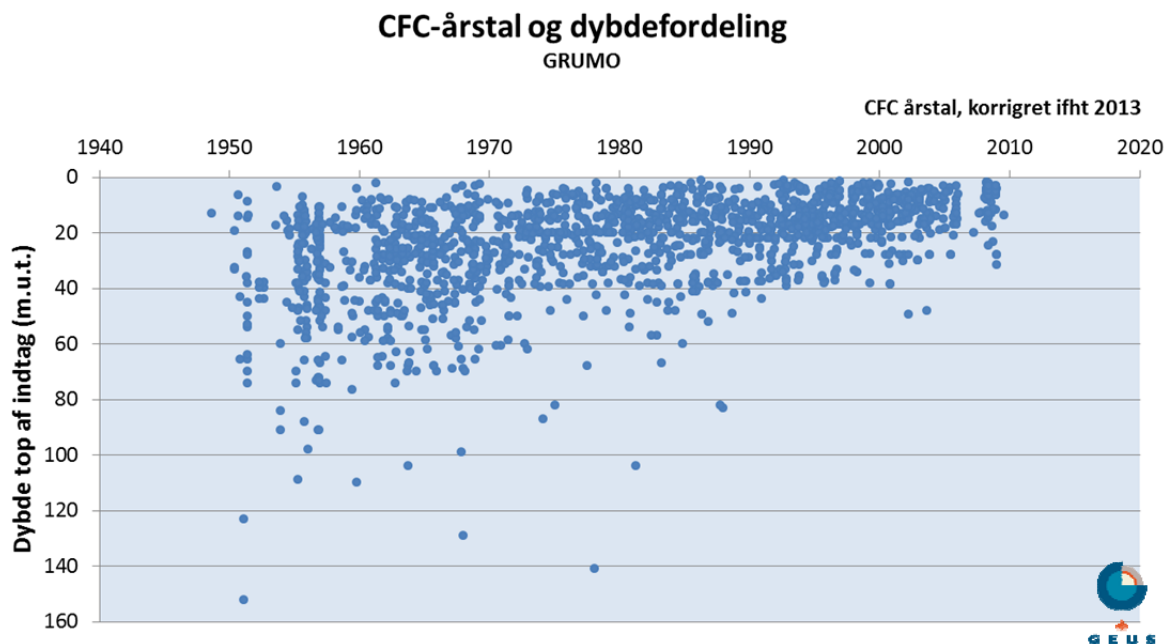
Alderen af det overvågede grundvand.

Tilstand og udvikling

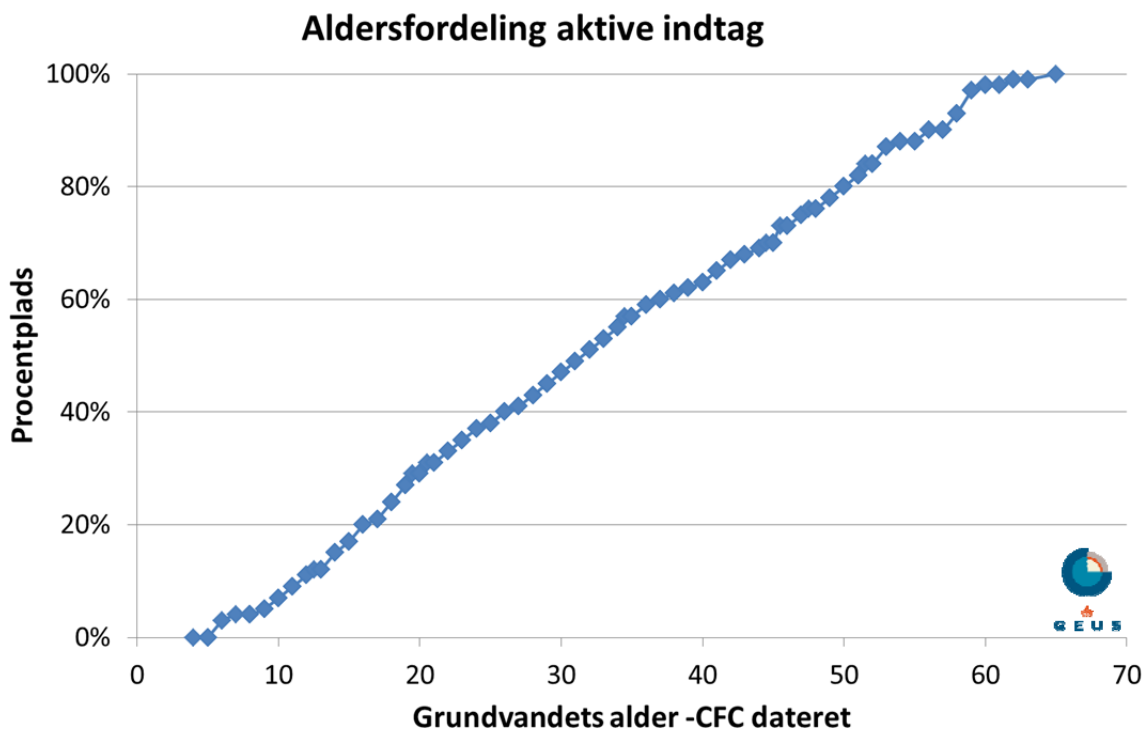
Figur 11 sammenfatter tidligere aldersbestemmelser med CFC metoden som funktion af dybden. De fleste bestemmelser blev foretaget sidst i 1990'erne, hvor resultaterne blev angivet som CFC-årstal for grundvandsdannelsen. Da CFC-årstal for grundvandsdannelsen ændres med tidspunkt for prøvetagningen, er tallene i Figur 11 korrigerede herfor. Det fremgår af figuren, at der i de øverste 40 m optræder grundvand med meget forskelligt dannelses-tidspunkt og dermed alder, og at der selv i de øverste 20 m ikke er nogen simpel sammenhæng mellem dybde og alder, når alle indtag sammenlignes fra både iltede, anoxiske og reducerede zoner. Årsagen hertil er forskelle i grundvandsdannelse, hydrauliske barrierer og andre forskelle i de hydrogeologiske strømningsforhold. I udstrømningsområder med opadrettet gradient, kan der træffes endog meget gammelt grundvand tæt ved terræn, se Figur 10. Det skal dog bemærkes, at gennemsnitsalderen stiger med stigende dybde, da andelen af ungt vand falder med dybden.

I 2013 er det 25 år siden, vandmiljøplanerne blev iværksat. Figur 12 viser, at grundvandet i omkring 40 % af de daterede aktive indtag, har en opholdstid på under 25 år. Grundvand fra

disse indtag kan derfor i princippet vise mulige eventuelle effekter af vandmiljøplanerne på grundvandets kvalitet. I kapitel 5 er disse data anvendt til at vurdere effekten af vandmiljøplanerne på grundvandets indhold af nitrat.



Figur 11. Aldersfordelingen i 2013 for grundvandets dannelsesår i GRUMO boringer, udtrykt ved CFC-årstal for overvågningsindtag som funktion af dybden til indtagstop (m u.t.). Alderen er beregnet ud fra målt CFC årstal korrigeret for forskel mellem året for datering og 2013.



Figur 12. Aldersfordelingen for grundvandets dannelsesår, udtrykt ved CFC-alderen for de daterede overvågningsindtag, der var aktive i 2012.

Tritiumdatering

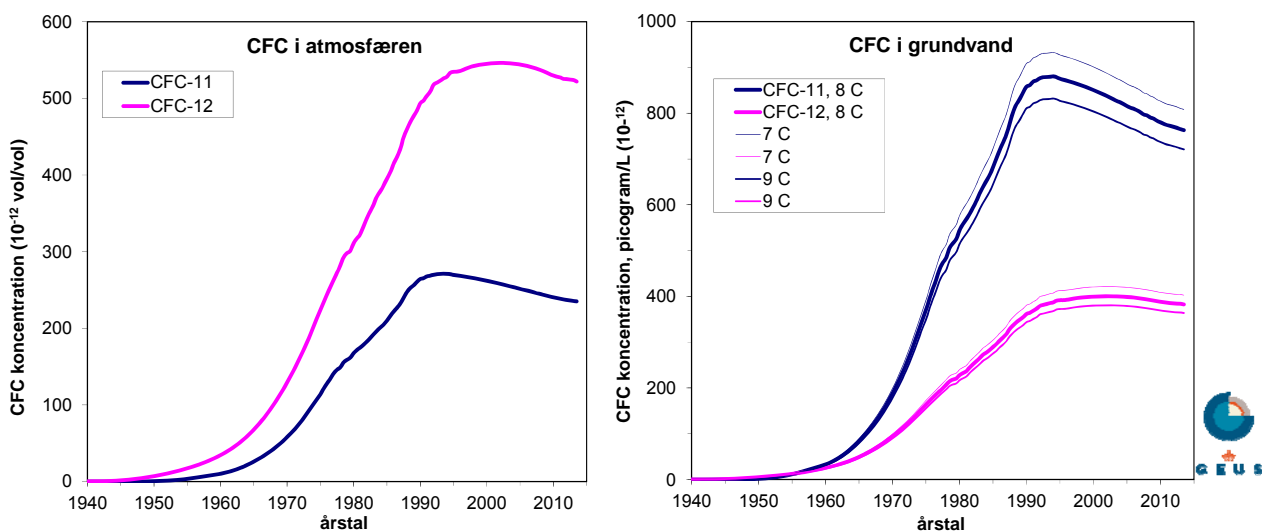
Grundvandets alder har altid været en meget vigtig parameter for tolkningen af de data, der indsamles i forbindelse med grundvandsovervågningen. I overvågningsens første år (1990-95) blev der indsamlet data for tritium: ^3H . Store mængder tritium blev frigivet til atmosfæren som følge af brintbombsprængninger i 1950'erne og 1960'erne, se Figur 14. Dette tritium blev sammen med naturligt dannet tritium indbygget i nedbørens vandmolekyler, og muliggør en grov datering af grundvandet.

Det vigtigste resultat af tritiumdateringen af grundvandet i overvågningsområderne i 1990'erne var, at grundvandet i GRUMO blev opdelt i ungt og gammelt grundvand. Det gamle grundvand er defineret som alt grundvand med meget lave indhold af tritium, dannet før ca. 1955. Det unge grundvand, svarede i 1995, til en opholdstid på højst ca. 40 år. Opdelingen er hensigtsmæssig ud fra en vandkvalitetsmæssig synsvinkel, da der siden 1950'erne har været en stor påvirkning af grundvandets kvalitet med nitrat og pesticider fra landbruget, og med miljøfremmede stoffer og pesticider fra byområder. Dette er også en rimelig opdeling set ud fra en geologisk betragtning, da opholdstiden i mange grundvandsmagasiner kan være op til flere hundrede år (Hinsby, 2008).

Opdelingen i ungt og gammelt grundvand, ift. ca. 1955, er imidlertid utilstrækkelig, når effekten af vandmiljøplanerne fra 1980'erne og frem skal vurderes, og sprogbrugen omkring ungt grundvand kan da også virke forvirrende på de, der overvejende har fokus på den del af vandkredsløbet, som finder sted i det ferske overfladevand. Derfor var man interesseret i metoder der kunne levere mere præcise dateringer, se nedenfor.

CFC-datering

CFC-forbindelserne, også kaldet freoner, er kemisk meget stabile, og derfor er indholdet i atmosfæren steget markant, siden produktionen af disse stoffer begyndte i 1930'erne, se Figur 13. Nedbørens indhold af CFC er i ligevægt med atmosfærens CFC-indhold, og nedbørens indhold af CFC ændrer sig derfor med CFC indholdet i atmosfæren. CFC-indholdet i det nydannede grundvand har derfor været stigende indtil omkring år 2000, hvor stofferne blev udfaset. Da CFC forbindelserne kun i begrænset omfang nedbrydes i grundvandet (Hinsby m.fl., 2007), kan bestemmelse af CFC koncentrationen i grundvandet sige noget om, hvornår dette grundvand sidst var i kontakt med atmosfæren, og dermed ideelt set grundvandet opholdstid i undergrunden (Laier og Thorling, 2005). I dag er indholdet af CFC i atmosfæren svagt faldende for de forskellige freonforbindelser, og CFC metoden er derfor ikke egnet til datering af grundvand dannet efter omkring år 1990, da der ikke længere er en entydig sammenhæng mellem CFC indholdet i grundvandet og opholdstiden for grundvandet, se Figur 13.



Figur 13. CFC i atmosfæren og grundvandet fra 1940 til 2013. CFC-11 er lettere opløselig i vand end CFC-12, og derfor ses højere CFC-11 end CFC-12 i grundvand. Vandets temperatur bestemmer, hvor meget gas der kan opløses i vandet. Beregning af årstal for en given prøve må derfor tage højde for vandets temperatur ved grundvandsspejlet. I Danmark er temperaturen oftest lig med ca. 8 °C, årets middeltemperatur, når vandspejlet ligger 5 m u. t. eller dybere. Ved mere terrænnært vandspejl kan ligevægtstemperaturen variere, og dermed påvirke CFC indholdet i grundvandet. For CFC nær maksimum koncentration ses, at der er to løsninger mht. alder for et givet CFC indhold.

CFC-datering i overvågningsboringerne er tidligere udført fra 1996 og frem til omkring år 2005. De fleste indtag er blot analyseret for CFC-forbindelser én gang, men for en række indtag er der udført gentagne analyser og produceret egentlige tidsserier, der for de fleste indtag viser, at alderen, dvs. strømningstiden fra grundvandsspejl til indtag, er nogenlunde konstant i det overvågede grundvand. I enkelte indtag ses store udsving i alderen, og her er alderen formentlig påvirket af varierende strømningforhold, der opstår når grundvandsspejlet varierer mellem tørre og våde perioder (Laiet og Thorling, 2005).

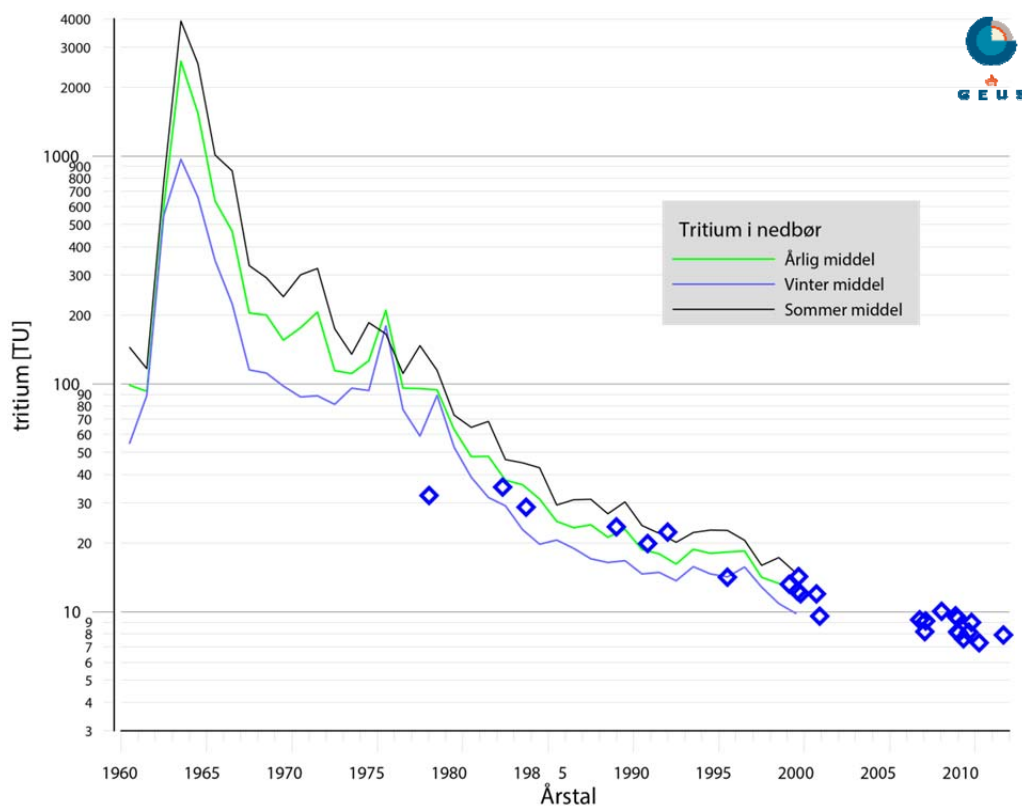
Tritium/helium datering

Kender man forholdet mellem ^3H (tritium) og dets henfaldsprodukt ^3He (helium-3) i grundvand kan man i princippet bestemme alderen (t) af grundvandvandet ud fra tritiums halveringstid (12,43 år). En konsekvens heraf er, at alderen af grundvand, der indeholder lige store mængder ^3H og ^3He , må være 12,43 år, da baggrundsværdien for ^3He er forsvindende lille.

Tritiumindholdet i atmosfæren nåede et maksimum i 1963 pga. brintbombe sprængningerne, men er nu 50 år senere (fire halveringstider) faldet til nær det naturlige niveau, se Figur 14.

^3H dannes naturligt i atmosfæren i små mængder pga. den kosmiske stråling, og resulterer i et ^3H indhold i nydannet grundvand på omkring 5 – 10 TU (1 tritium unit = 10^{18} $^3\text{H}/\text{mol H}$).

Aldersbestemmelse ved hjælp af $^3\text{H}/^3\text{He}$ metoden er ikke begrænset til perioden kendetegnet ved et kraftig forøget ^3H indhold fra brintbombe sprængningerne, men kan anvendes til alle tider, så længe der er et målbart tritiumindhold tilbage i vandet. Detektionsgrænsen for tritium medfører, at metoden er begrænset til datering af grundvand yngre end omkring 50-75 år.



Figur 14. Tritium i nedbør og oprindelig tritiumindhold i grundvand (\diamond), som funktion af det beregnede infiltrationsår, for prøver udtaget under pilotprojektet i 2012. Bemærk logaritmisk y-akse (Laier, 2014a).

Beregning af grundvandets oprindelige tritium indhold (summen af ^3H og ^3He) viser en stigende påvirkning fra det forhøjede tritiumindhold, jo ældre grundvandet er. Der er en god overensstemmelse med de fundne opholdstider, og dermed de beregnede infiltrationsår, og det tritium indholdet i atmosfæren på infiltrationstidspunktet, se Figur 14.

Referencer, grundvandetets strømning og alder

Fredericia, J., Larsen, F. og Madsen, B., 1992: Grundvandsforurening i områder med moræneler. Vand og Jord, Nr. 3, 1992.

Freeze, R.A. og Cherry, J.A., 1979: Groundwater Printice-Hall Inc. 604 sider.

Henriksen, H.J., Rasmussen, J., Olsen, M. og Troldborg L., 2014: Implementering af modeller til brug for vandforvaltning. Delprojekt: "Effekt af vandindvinding". Udkast Version Juni 2014 – Leverance I udarbejdet for Miljøministeriet

Hinsby, K., Harrar, W.G., Nyegaard, P., Konradi, P., Rasmussen, E.S., Bidstrup, T., Gregersen, U. & Boaretto, E. 2001: The Ribe Formation in western Denmark: Holocene and Pleistocene groundwaters in a coastal Miocene sand aquifer. In: Edmunds and Milne (Eds.): . Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geol. Soc. Spec. Publ., 189, 29-48.

Hinsby, K., Højberg, A.L., Engesgaard, P., Jensen, K.H., Larsen, F., Plummer, N.L., and Busenberg, E., 2007: Transport and degradation of Chlorofluorocarbons (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark. Water Resources Research, vol. 43, W10423, doi: 10.1029/2006WR005854.

Hinsby, K., Purtschert, R., Edmunds, W.M., 2008: Groundwater age and quality. In P. Quevauviller (ed.), Science and Policy - an International Overview. RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. pp. 217-39.

Håkansson, E. og Schack Pedersen, S.A., 1992: Varv, Prækvarter Varv-kort.

Laier, T. og Thorling, L., 2005: Tidsserier og datering, anvendelse af overvågningsdata. ATV møde 5. okt. 2005; Grundvandsmonitoring, teori, metoder og cases.

Laier, T., 2014: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer -pilotprojekt. GEUS-notat 05-VA-14-01

Laier, T., 2014a: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He metoden. GEUS-notat 05-VA-14-04

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brusch, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L. 2009: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2007. Teknisk rapport, GEUS 2010.

www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2007.htm (5.11.13)

Hansen, B., Thorling, L., Dalgaard, T. & Erlandsen, M., 2011: Trend Reversal of Nitrate in Danish Groundwater – a Reflection of Agricultural Practices and Nitrogen Surpluses since 1950. Environmental Science and Technology, vol. 45 nr. 1 pp 228-234.

Relevante hjemmesider og links

DK modellens hjemmeside: www.vandmodel.dk (25.08.2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos GEUS: www.geus.dk/DK/water-soil/mapping/groundwater-mapping/Sider/default.aspx (3.2.2015)

5 Nitrat

Sammenfatning og konklusion

Nitrat er tilstede i den iltede del af grundvandet, og kan findes stort set overalt i Danmark, men især i Nordjylland, Thy, Himmerland og på Djursland (2008-2013), hvor mægtigheden af de nitratholdige lag er størst. Der er en tydelig tendens til, at andelen af indtag i det iltede grundvand fra GRUMO med nitratkoncentrationer over 50 mg/l er aftagende i de seneste prøvetagningsår. Omkring 40 % af disse indtag havde i 2013 et nitratindhold over 50 mg/l.

Dette mønster genfindes i LOOP. I sandjordsoplandene i LOOP er der for perioden 1990-2013 en tydelig tendens til et fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold fra ca. 100 til ca. 50 mg/l. Faldet er størst frem til 2000, hvorpå ændringerne bliver mindre. For lerområderne i LOOP er der også en tendens til et fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold fra 1990-2013 fra ca. 50 til ca. 30 mg/l. Faldet er størst frem til 2006, hvorpå ændringerne bliver mindre.

Udviklingstendensen i nitratindholdet i det yngste, iltede grundvand er en vigtig indikator i vurderingen af effekten af Vandmiljøplanen fra 1987 og de efterfølgende vand- og miljøplaner. Der blev i rapporteringen fra 2009 (Thorling m.fl., 2010b) gennemført en statistisk analyse af den tidlige udvikling i grundvandets nitratindhold fra 152 indtag med iltet grundvand i grundvandsovervågningen.

Resultaterne fra arbejdet med nitrattidsserier i iltet grundvand viser, at der generelt kan dokumenteres en effekt af de gennemførte reguleringer af landbruget. I det yngste grundvand (0-15 år) er der en større andel med signifikant faldende nitratindhold sammenlignet med det ældre grundvand (25-50 år). Denne observation er i overensstemmelse med udviklingen i kvælstofoverskuddet i dansk landbrug, og målinger af nitratudvaskningen og nitrattransporten i vandløb i andre dele af det nationale overvågningsprogram. I mere end halvdelen af det yngste vand kunne der dog ikke påvises en faldende tendens for nitrat ved den statistiske analyse.

Generelt har kun få vandværksboringer et nitratindhold over kvalitetskravet for drikkevand. Dette hænger sammen med, at den forurenede del af grundvandet mange steder kan fravælges, idet boringer med et højt nitratindhold lukkes og erstattes af dybere boringer (Schullehner & Hansen, 2014).

Det konkluderes, at det overordnet set går den rigtige vej med hensyn til at nedbringe nitratindholdet i grundvandet, men at der flere steder fortsat kan konstateres stigninger, herunder også i det helt unge grundvand dannet efter vandmiljøplanernes ikrafttræden. Dette blev uddybet og diskuteret indgående i GRUMO-rapporten fra 2012, (Thorling mfl., 2012).

Indledning

Koncentrationen af nitrat i grundvandet er påvirket af en række faktorer, hvoraf de vigtigste for danske forhold er:

- kvælstofudvaskningen fra landbrugsarealer
- nedbørsoverskuddet (nedbør minus fordampning)
- nitratomsætningen ved redoxprocesser i de geologiske lag
- vandets strømningsveje i de geologiske lag

I dette kapitel er der særlig fokus på nitrat i det iltede grundvand, da koncentrationen her direkte kan sammenlignes med nitratudvaskningen fra rodzonen, såfremt der er foretaget en datering af grundvandet, og dermed en bestemmelse af strømningstiden fra terræn til indtaget i overvågningsboringen. En analyse af tilstanden og udviklingen i nitratindholdet i det iltede grundvand kan dermed anvendes til en vurdering af summen af effekterne af de nationale handlingsplaner, som har haft til formål at reducere kvælstofudledningen fra landbruget.

Miljømål

Nitrat i grundvandet er uønsket, da nitrat kan bidrage til eutrofiering ved udstrømning til overfladevand, og derudover mistænkes nitrat i drikkevand i høje koncentrationer for at være sundhedsskadeligt. Der er i EU's grundvandsdirektiv og drikkevandsdirektiver fastsat et kvalitetskrav for indholdet af nitrat i grundvand og drikkevand på 50 mg/l (EU 2006 og EU, 1998).

Hensynet til en tilfredsstillende grundvandskvalitet er en af årsagerne til reguleringen af kvælstofanvendelsen i landbruget gennem de forskellige nationale handlingsplaner siden 1985, og ved udarbejdelse af kommunale indsatsplaner i forbindelse med den Nationale Grundvandskortlægning, som udføres i perioden 2000-2015. I forhold til EU's Nitratdirektiv (EU, 1991) er hele Danmark udpeget som et nitratfølsomt område, mens ca. 15 % af Danmarks areal er udpeget som nitratfølsomme indvindingsområder af Miljøministeriet.

Datagrundlag

Beskrivelsen af tilstanden og udviklingen i grundvandets nitratindhold bygger på data for perioden 1990-2013 fra alle analyserede indtag fra GRUMO og LOOP, og perspektiveres med data fra andre boringer herunder grundvandsprøver fra aktive vandværksboringer og forskellige typer af undersøgelsesboringer og lukkede vandværksboringer ("andre boringer"). Der indgår et varierende antal indtag i de årlige rapporteringer, da ikke alle indtag prøvetages hvert år, og andre indtag kun undersøges i en del af perioden (se kapitel 2).

Tabel 1 viser antallet af nitratanalyser i GRUMO, LOOP, aktive vandværksboringer og "Andre boringer" for de seneste tre år og for hele overvågningsperioden (1990-2013), se også Figur 7. Det fremgår af tabellen, at antallet af nitratanalyser i 2013 ligger på niveau med de to foregående år for alle fire grupper af data. Dog lå antallet af analyser i GRUMO i 2012 ca. 50 % højere end i 2013, hvilket skyldes prøvetagningen af redoxboringerne i 2012.

Periode	GRUMO	LOOP	Vandværksboringer	”Andre boringer”	I alt
2011	744	434	1.815	1.220	4.213
2012	1.097	514	1.732	1.016	4.359
2013	713	455	1.654	1.425	4.247
1990-2013	43.486	17.087	35.190	43.495	139.258

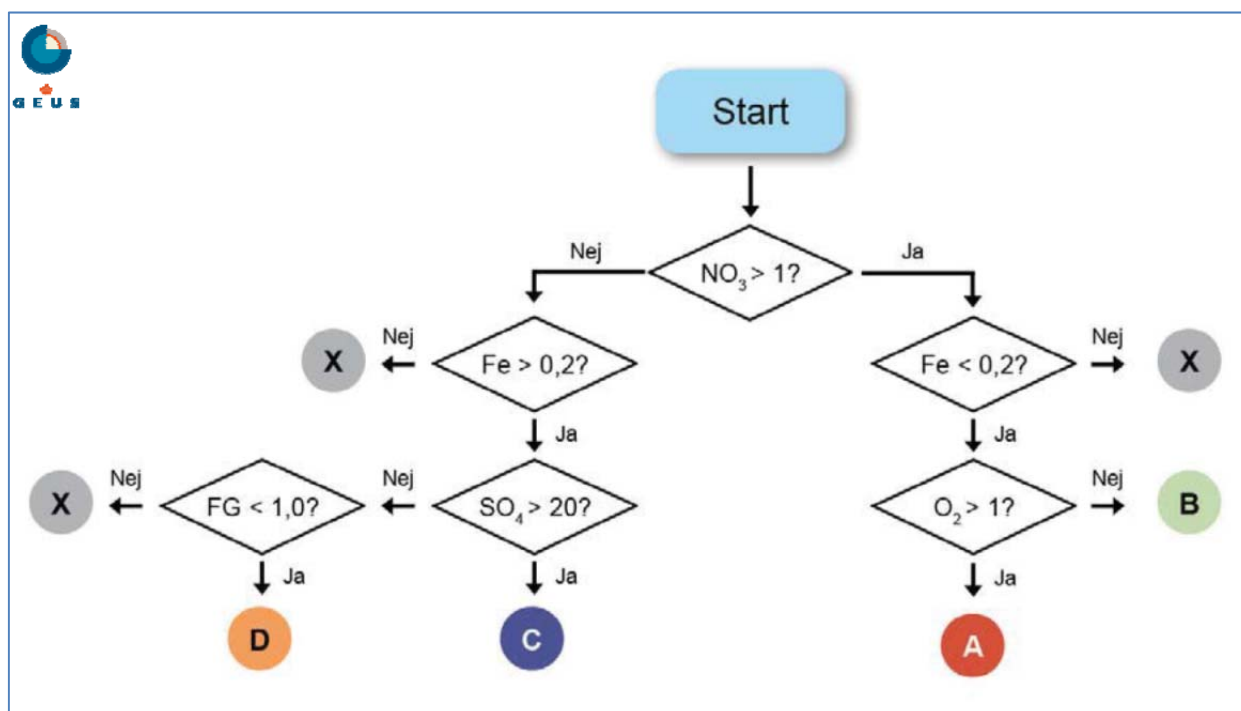
Tabel 1. Antal nitratanalyser i GRUMO, LOOP, aktive vandværksboringer og ”Andre boringer” (bl.a. bestående af forskellige typer af undersøgelsesboringer og lukkede vandværksboringer).

Nitrat i iltet grundvand i GRUMO og LOOP

I GRUMO og LOOP er delmængden af data fra iltet grundvand, analyseret nærmere. Gruppen af nitratanalyser fra iltet grundvand (vandtype A) er i GRUMO fundet ved hjælp af algoritmen fra Geo-vejledning 5 (Hansen mfl., 2009), der opstiller følgende tre kriterier, se Figur 15.

1. $\text{NO}_3 > 1 \text{ mg/l}$	2. $\text{Fe} < 0,2 \text{ mg/l}$	3. $\text{O}_2 > 1 \text{ mg/l}$
-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------

Nitrit (NO_2^-) er brugt som støtteparameter for at identificere anoxiske nitratreducerede forhold. I LOOP analyseres der ikke for jern-(Fe) lige så ofte, som der analyseres nitrat, og derfor indgår primært kriterie 1 og 3 ved udvælgelse af LOOP-data fra det iltede grundvand.



Figur 15. Algoritme til fastlæggelse af vandtyperne A, B, C og D. FG=forvittringsgrad (Hansen mfl., 2009).

Tabel 2 viser det samlede antal aktive indtag og antallet af nitratanalyser heri, samt andelen af indtag med iltet grundvand i LOOP og GRUMO i 2013. Fx er der i 2013 analyseret for nitrat i

713 indtag i GRUMO, hvoraf 280 indtag er placeret i iltet grundvand. I parentes er vist, at 227 af disse er dateret.

Antallet af indtag i iltet grundvand varierer fra to til 17 indtag per. LOOP-opland, og er specielt lavt i det lerede LOOP 1. Der foreligger ikke brugbare dateringer fra LOOP-områderne, da det ikke har været teknisk muligt pga. udformningen af de lavtydende borer. I efteråret 2012 er der udført en ny horisontal overvågningsboring i LOOP 2 området ved Odderbæk (Nielsen mfl., 2014). Der foreligger dog endnu ikke nitratanalyser fra denne nye boring.

Program		Antal nitrat analyser i 2013	Aktive indtag i 2013	Indtag fra iltet grundvand 2013
GRUMO		713	713	280 (227)
LOOP		455	94	52
	LOOP 1 (ler)	105	19	2
	LOOP 2 (sand)	84	15	10
	LOOP 3 (ler)	67	22	17
	LOOP 4 (ler)	91	18	9
	LOOP 6 (sand)	108	20	13

Tabel 2. Antal aktive indtag og antal indtag i iltet grundvand med nitratanalyser, som indgår i grundvandsovervågningen i GRUMO og LOOP i 2013. I parentes er angivet, hvor mange af de ilte indtag, der er dateret med CFC.

Tilstand

Fordeling af nitrat i alle typer borer i 2013

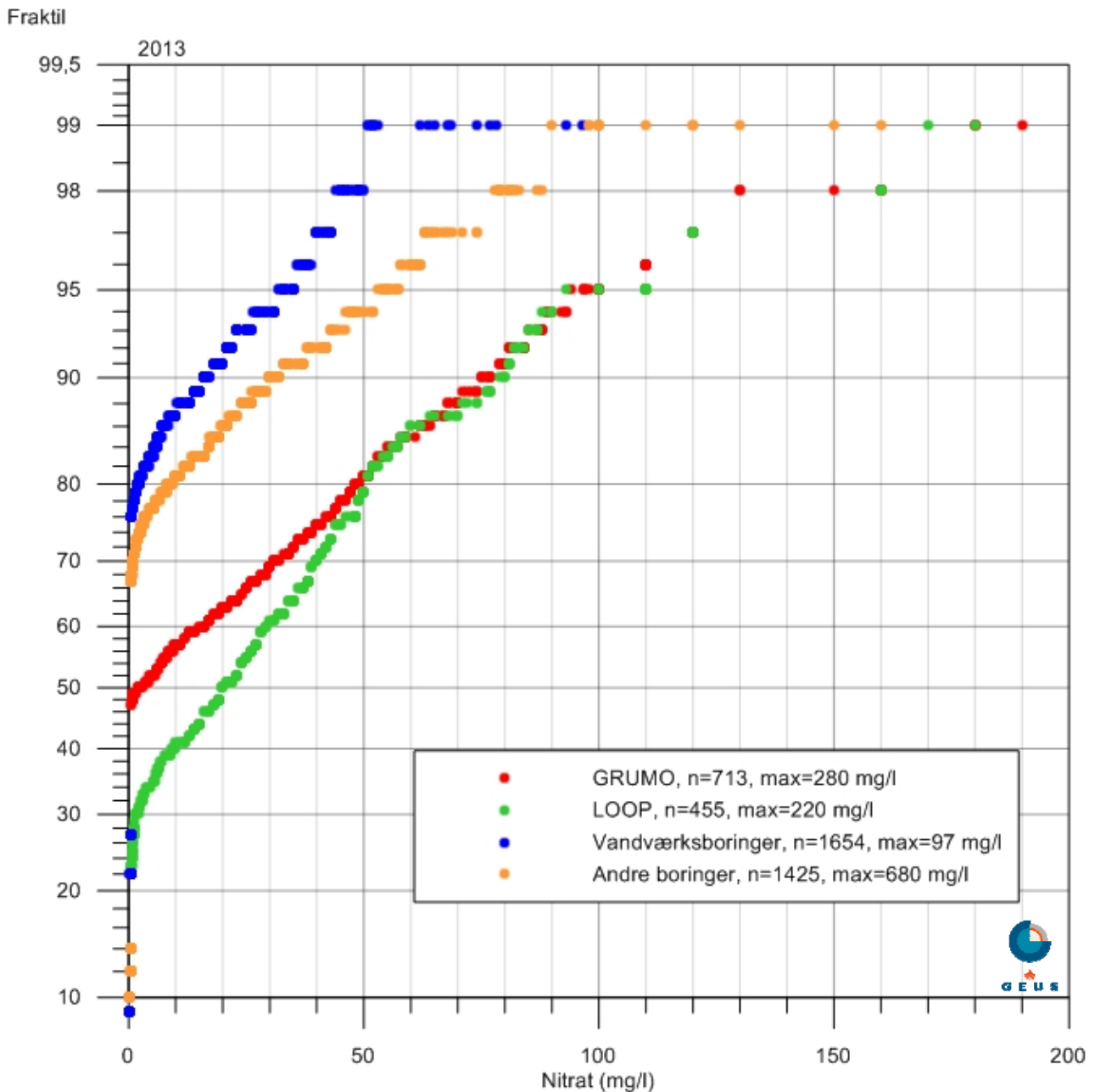
Figur 16 viser fordelingen af samtlige nitratanalyser fra alle indtag, som er analyseret i 2013 i GRUMO, LOOP, grundvand i aktive vandværksboringer og gruppen af "Andre borer". Hvert af de fire datasæt er afbilledet i et fraktildiagram for de fundne nitratkoncentrationer med en ikke-lineær y-akse, der giver rette linjer for normalfordelte data. Det betyder, at den del af hvert datasæt, som ligger på rette linjer på Figur 16 stammer fra normalfordelte delpopulationer.

De maksimale nitratværdier, der er målt i 2013, er 680, 280, 220 og 97 mg/l for henholdsvis "Andre borer", GRUMO, LOOP og grundvand i aktive vandværksboringer.

Nitratanalyserne fra GRUMO ligger omtrent på en ret linje for koncentrationer under 100 mg/l, hvilket indikerer, at data er normalfordelte.

Nitratkoncentrationerne fra LOOP ligger på den samme rette linje som GRUMO for nitratkoncentrationer større end 50 mg/l. Nitratkoncentrationer i LOOP under 50 mg/l tilhører en anden fordeling, med færre lave koncentrationer end GRUMO. Dette kan muligvis skyldes, at en større andel af nitratanalyserne fra LOOP stammer fra nitratreducerende, anoxiske forhold i det højtliggende grundvand præget af store udsving i grundvandspejl, varierende redoxforhold og påvirkning fra reaktivt organisk stof i rodzonen, og at nitratindholdet derfor i mindre grad er reduceret end i GRUMO.

Det anoxiske nitratreducerende miljø i det højtliggende grundvand i LOOP repræsenterer dermed et anderledes geokemisk miljø end den dybere liggende anoxiske nitratreducerende zone, som en del af GRUMO-indtagene er placeret i.

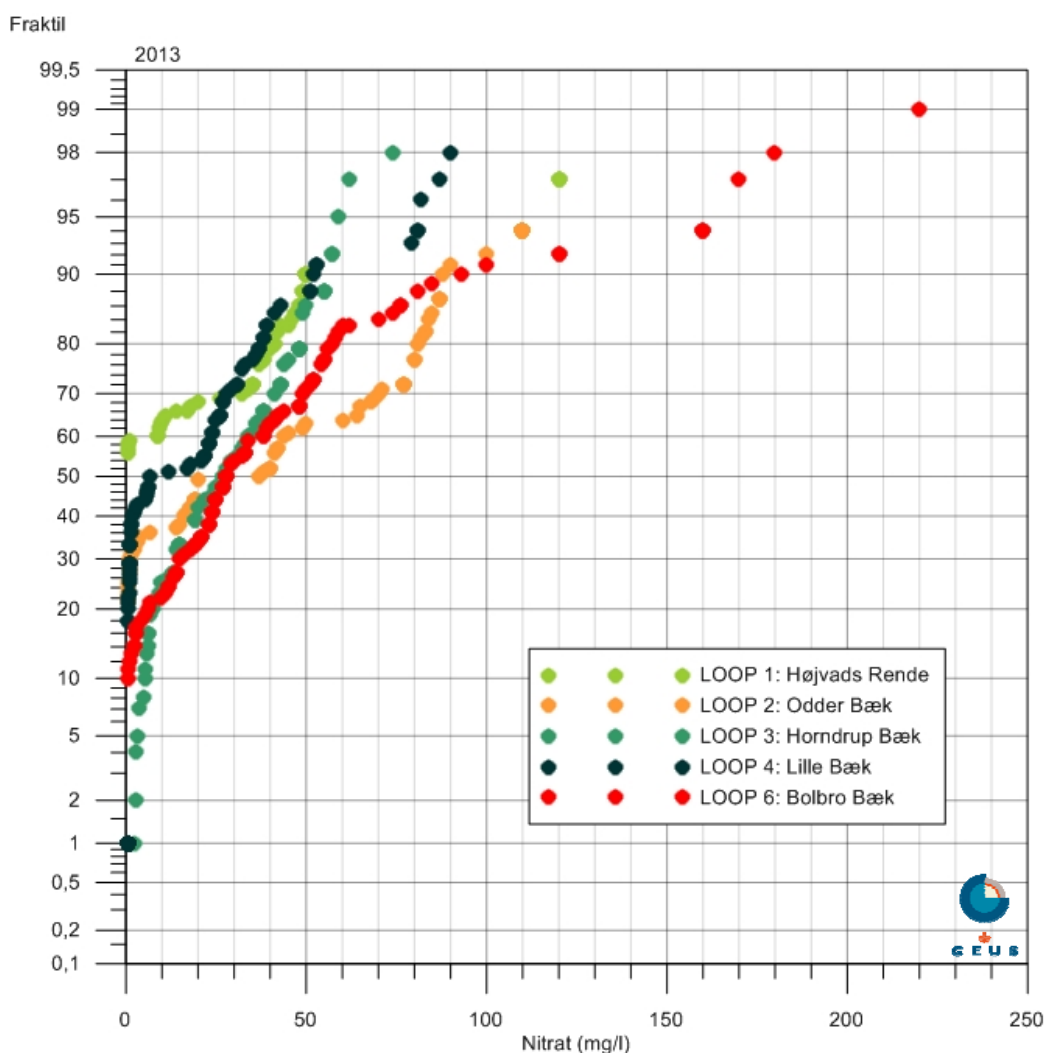


Figur 16. Fordelingen af samtlige nitratanalyser fra GRUMO, LOOP, grundvand i aktive vandværksboringer og ”Andre borer” i 2013 med koncentrationer under 200 mg/l afbilledet i et fraktildiagram med sandsynligheds y-akse. Antallet af analyser og max. koncentrationen af nitrat fremgår af legenden.

Fordeling af alle nitratanalyserne i LOOP oplandene i 2013

Figur 17 viser fordelingen af samtlige nitratanalyser fra alle analyserede indtag i 2013 i de fem LOOP-oplande. Ligesom i Figur 16 er nitratanalyserne afbilledet som fraktildiagram i et sandsynlighedsplot. Nitratanalyserne fra de enkelte LOOP-oplande ligger noget mere spredte end hele gruppen af nitratanalyser fra LOOP, se Figur 16, og udgør kun tilnærmelsesvis hver for sig normalfordelte populationer. Der er dog nogenlunde samme hældning på alle kurverne op til 100 mg/l.

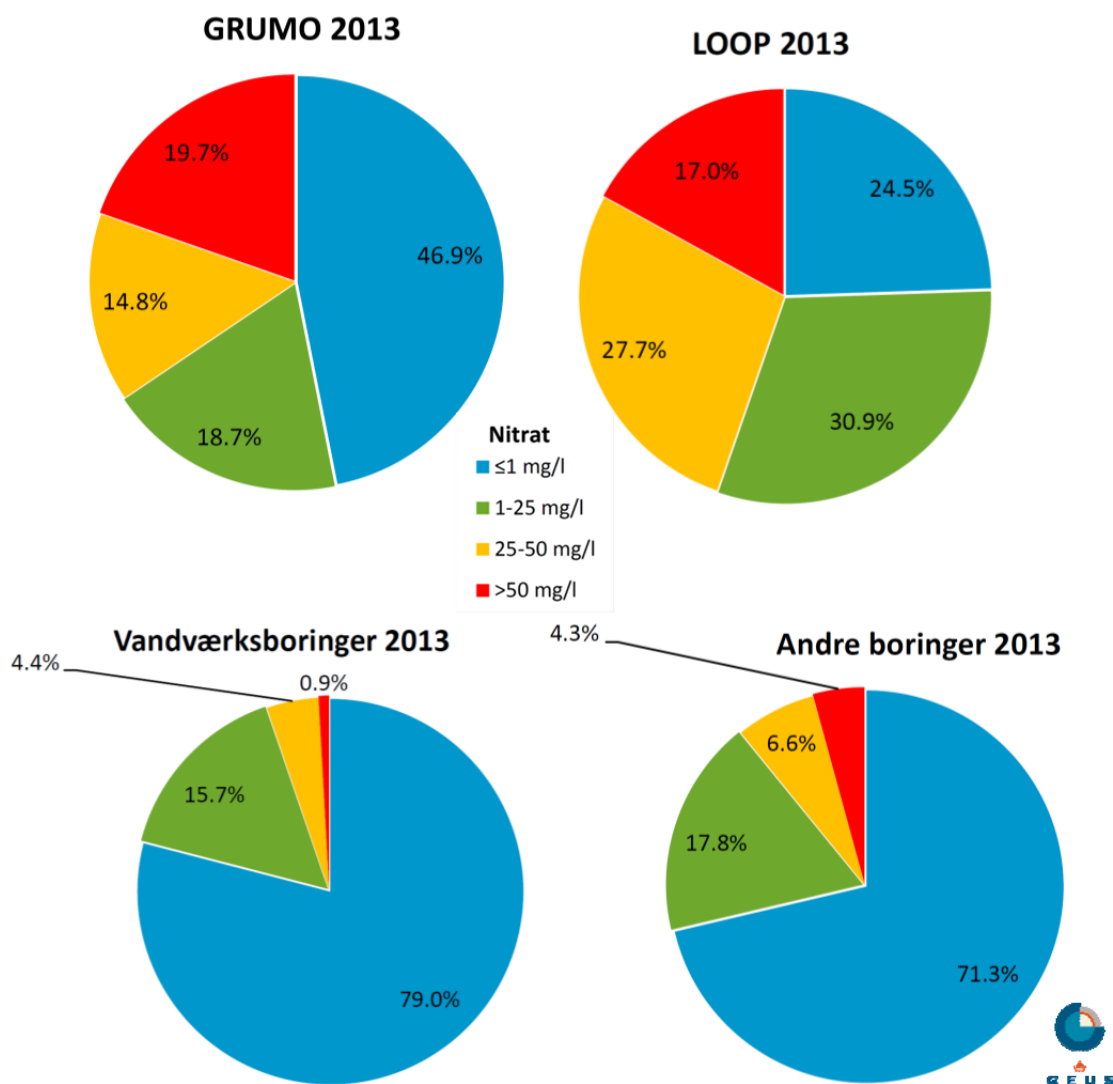
De højeste koncentrationer af nitrat (op til 220 mg/l) er målt i LOOP 6, Bolbro Bæk, som ligger i Sønderjylland. Generelt ligger nitratkoncentrationerne højere i sandjordsoplandene (LOOP 2 og 6, rødlige signaturer) end i lerjordsoplandene (LOOP 1, 3 og 4, grønlig signaturer). Det skyldes, at nitratudvaskningen ofte er højere på sandjordene end på lerjordene, men også at mange indtag på lerjordene er placeret i anoxisk nitratreducerende eller reduceret grundvand, se Figur 15, hvilket betyder, at alene på grund af redoxforholdene er nitratindholdet mindre i lerjordene.



Figur 17. Fordelingen af samtlige nitratanalyser fra LOOP i 2013 i de 5 LOOP oplande afbilledet i et fraktildiagram med sandsynlighedsakse. LOOP 1, 2 og 4 er lerjordsoplande (grønlig signaturer) og LOOP 2 og 6 er sandjordsoplande (rødlige signaturer).

Fordeling af det gennemsnitlige nitratindehold i 2013 i alle typer af boringer

Figur 18 viser det gennemsnitlige nitratindehold for samtlige indtag analyseret i 2013 for fire koncentrationsintervaller for de fire grupper af data (GRUMO, LOOP, grundvand i aktive vandværksboringer og "Andre boringer"). Det fremgår, at ca. 20 % af indtagene i GRUMO og ca. 17 % af indtagene i LOOP har et gennemsnitligt nitratindehold over 50 mg/l. For grundvand i vandværksboringer er det knap 1 % og for gruppen af "Andre boringer" ca. 4 %. Grundvandet betragtes som nitratholdigt, når nitratindeholdet er > 1 mg/l. Nitratholdigt grundvand er i 2013 fundet i 75, 53, 29 og 21 % af indtagene i henholdsvis LOOP, GRUMO, i vandværksboringer og "Andre boringer".

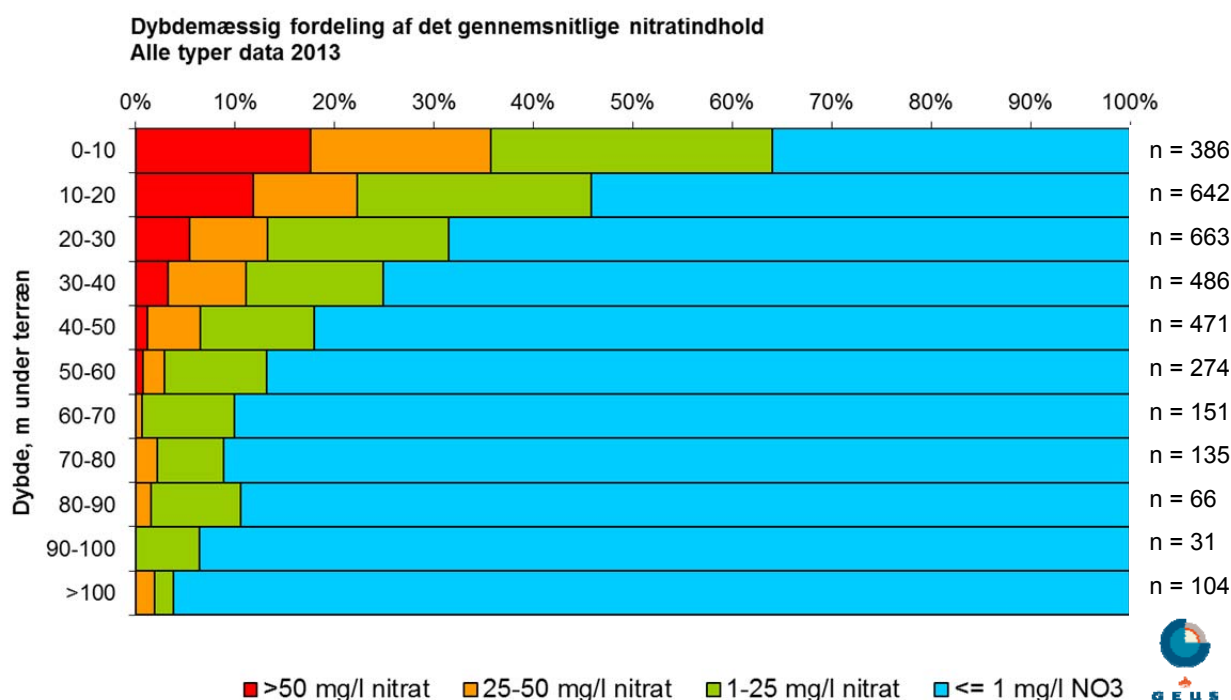


Figur 18. Fordelingen af det gennemsnitlige nitratindehold pr. indtag i 2013 for GRUMO, LOOP, aktive vandværksboringer og gruppen af "Andre boringer".

Dybdemæssig fordeling af nitratindholdet i alle type boringer

Figur 19 viser den dybdemæssige fordeling af det gennemsnitlige nitratindhold fra indtag, hvor indtagsdybden er kendt, for alle typer af boringer i 2013. Fordelingen af nitratkoncentrationerne er opdelt i fire grupper (≤ 1 , 1-25, 25-50 og >50 mg/l).

Der ses et gradvis fald med dybden i andelen af indtag med et nitratindhold over 25 mg/l. Grundvand med et indhold af nitrat over 25 mg/l findes hovedsageligt i de øverste 60 m af jordlagene. Den største hyppighed af høje nitratindhold findes i de øverste 10 m af jordlagene, hvor nitratindholdet er større end 1 mg/l i ca. 64 % og over 50 mg/l i ca. 18 % af indtagene. Figuren viser også, at der lokalt optræder nitrat i mere end 100 m u.t., ligesom der optræder nitratfrit grundvand i de øverste 10 m.



Figur 19. Dybdemæssig fordeling til top af indtag i m u.t. af det gennemsnitlige nitratindhold i 2013 i 3.355 indtag fra alle type boringer (GRUMO, LOOP, aktive vandværksboringer og ”Andre boringer”) opdelt i fire koncentrationsklasser. Antal indtag i hvert dybdeinterval er anført til højre for tabellen.

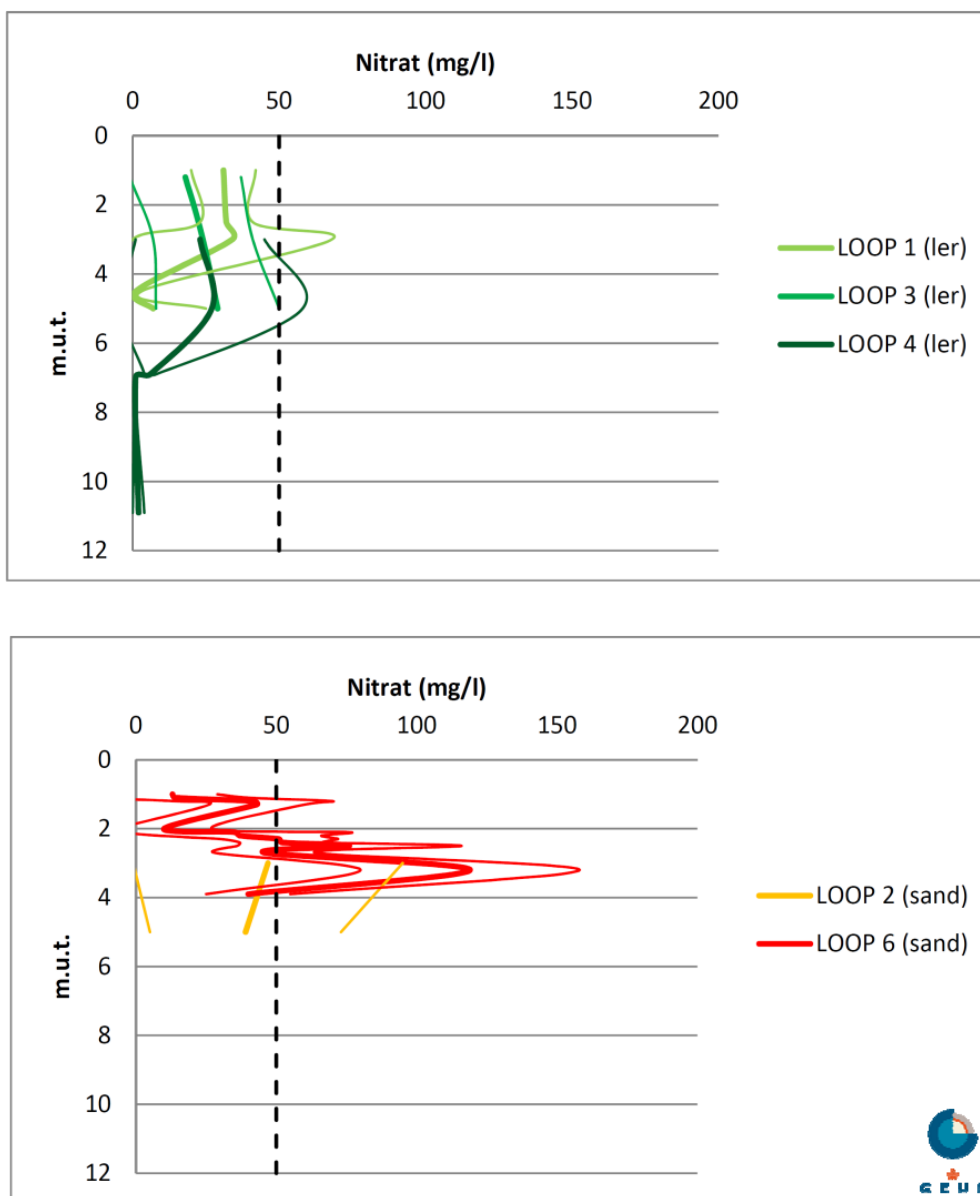
Dybdemæssig fordeling af nitratindholdet i LOOP

Figur 20 viser den dybdemæssige fordeling af det gennemsnitlige nitratindhold i LOOP områderne fra 2008-2013. Antallet af nitratanalyser, som ligger til grund for de beregnede gennemsnitlige nitratanalyser, har stor variation fra seks analyser (LOOP 6: 2-2,3 m.u.t.) til 420 nitratanalyser (LOOP 2: 5-5,3 m.u.t.). Der er i alle dybder fundet en forholdsvis stor spredning på den beregnede gennemsnitlige nitratkoncentration, og standardafvigelsen når i visse tilfælde helt op på ca. 50 mg/l (LOOP 2: 3-3,3 m.u.t.).

Figur 20 viser, at nitratkoncentrationerne i sandjordsoplandene ligger noget højere end i lerjordsoplandene. I lerjordsoplandene (LOOP 1 og 4) og i sandjordsoplandet (LOOP 2) falder nitratindholdet med dybden. Dette skyldes sandsynligvis nitratreduktion. I LOOP 4 (på Fyn) er

der målinger til 11 m under terræn. Her viser resultaterne, at nitratfronten ligger omkring 7 m.u.t., hvorfor grundvandet er nitratfrit under denne dybde.

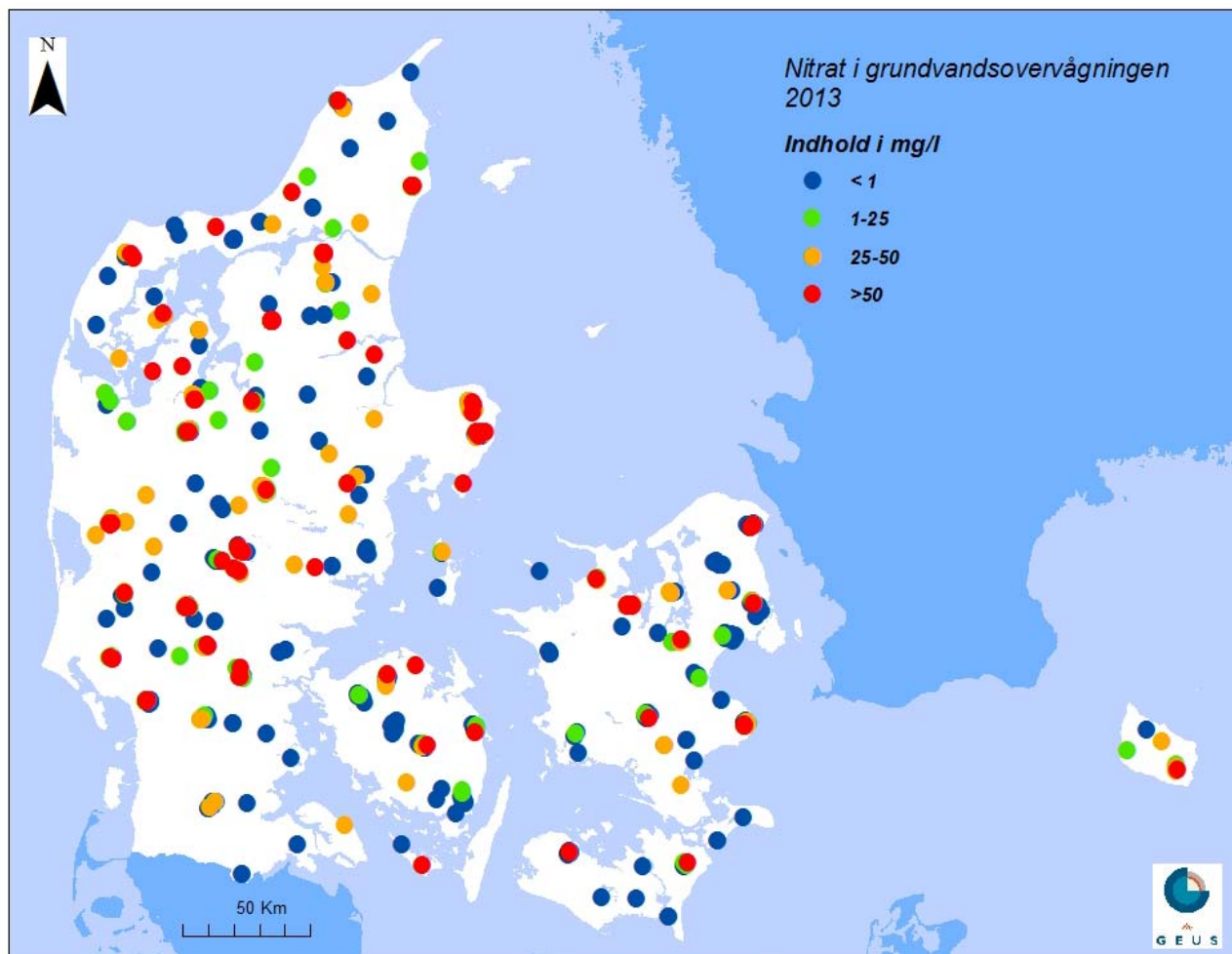
På sandjordsoplandene er der en stigning i nitratindholdet med dybden. Dette har sandsynligvis flere årsager, og skyldes dels lokale variationer i nitratreduktionsforholdene, dels at grundvandets strømningsveje til de enkelte indtag ikke nødvendigvis er horisontal, men har et mere kompliceret strømningsmønster, som påvirkes af nedbørsforholdene det enkelte år. En anden mulig forklaring kan være udviklingen i nitratkoncentrationerne, hvor effekten af landbrugsreguleringen hovedsagelig registreres i de øverste indtag.



Figur 20. Gennemsnitlig nitratkoncentration i grundvand opgjort på filterdybder (indtagets top) i m.u.t. for lerjordsoplandene og sandjordsoplandene for perioden 2008-2013. Gennemsnittet er baseret på alle målinger foretaget i perioden i det angivne dybdeniveau. Spredningen (standardafvigelsen) omkring gennemsnittet er angivet med tyndere streg.

Geografisk fordeling af nitrat i GRUMO i 2013

Figur 21 viser den geografiske fordeling af nitratindholdet i GRUMO i 2013. De nitraholdige indtag og indtagene med overskridelser af kvalitetskravet er tilfældigt fordelt i landet uden tydelig regional gruppering.



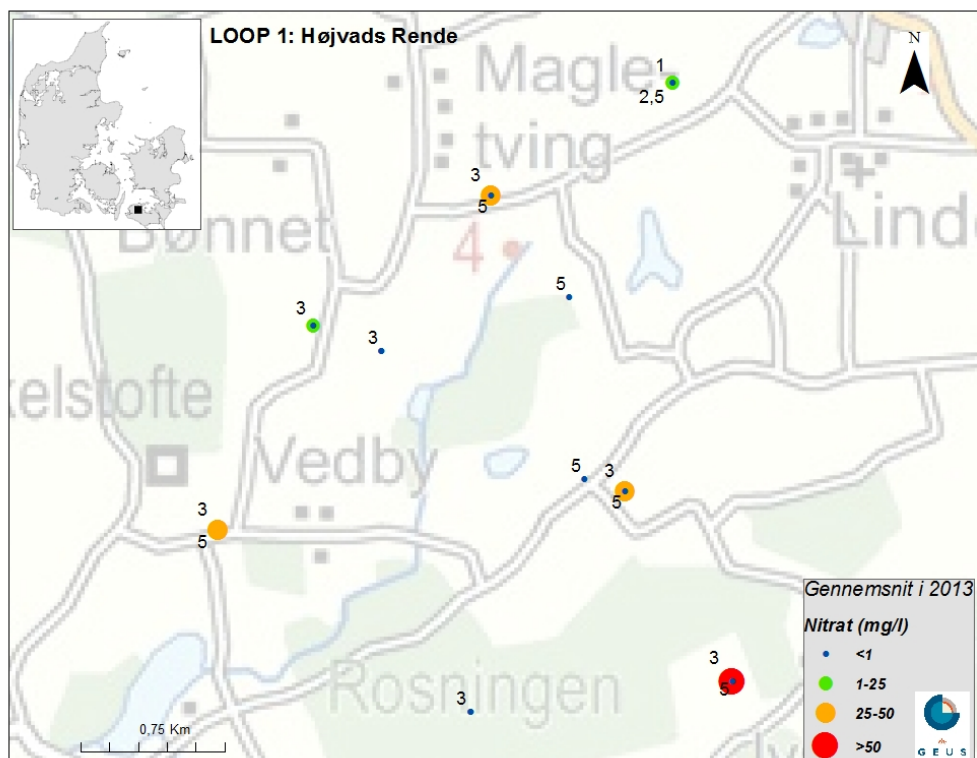
Figur 21. Nitratindholdet i grundvandet i GRUMO er opdelt på fire koncentrationsklasser i 2013.

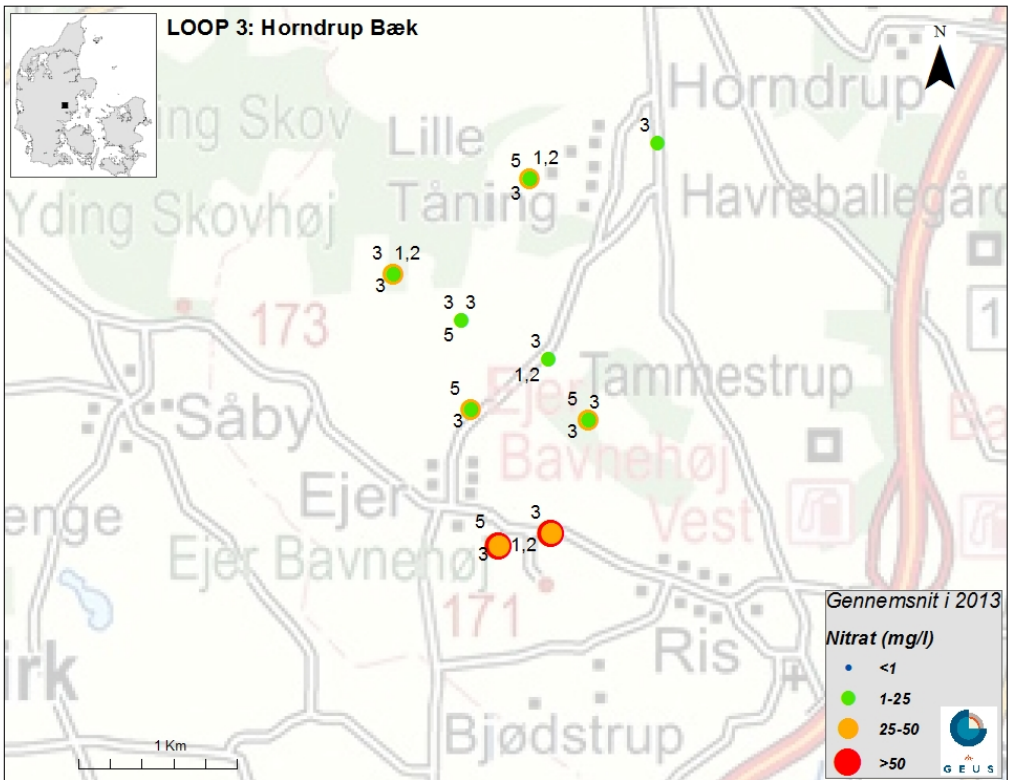
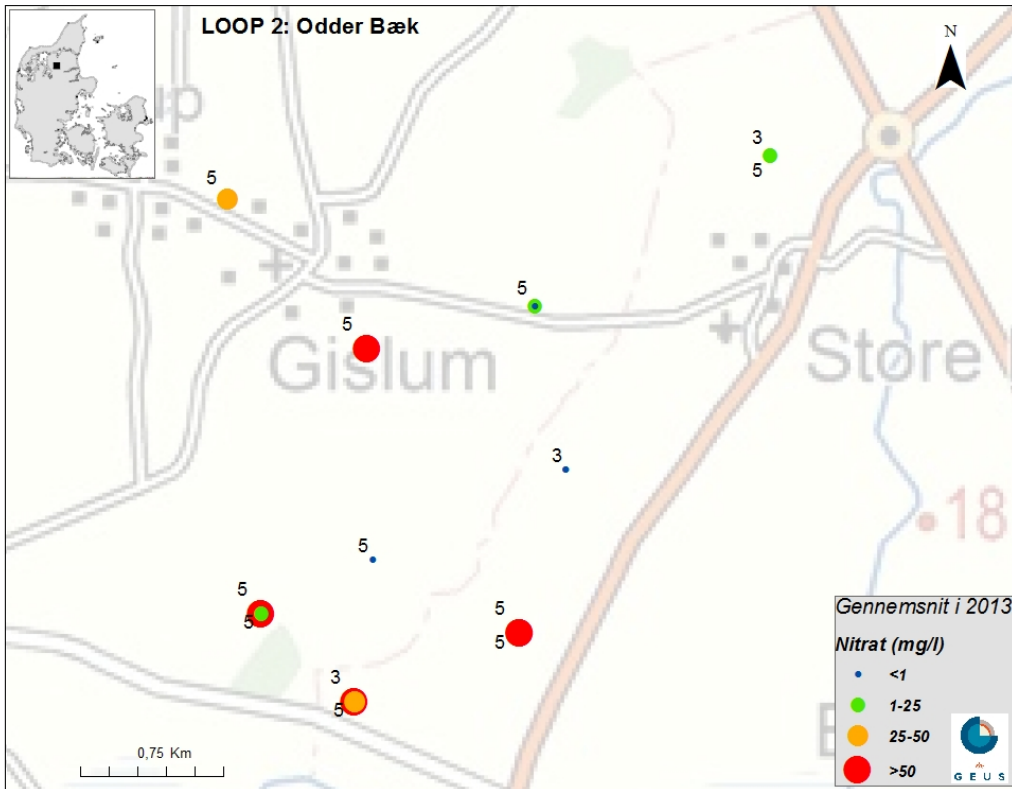
Geografisk fordeling af nitrat i LOOP i 2013

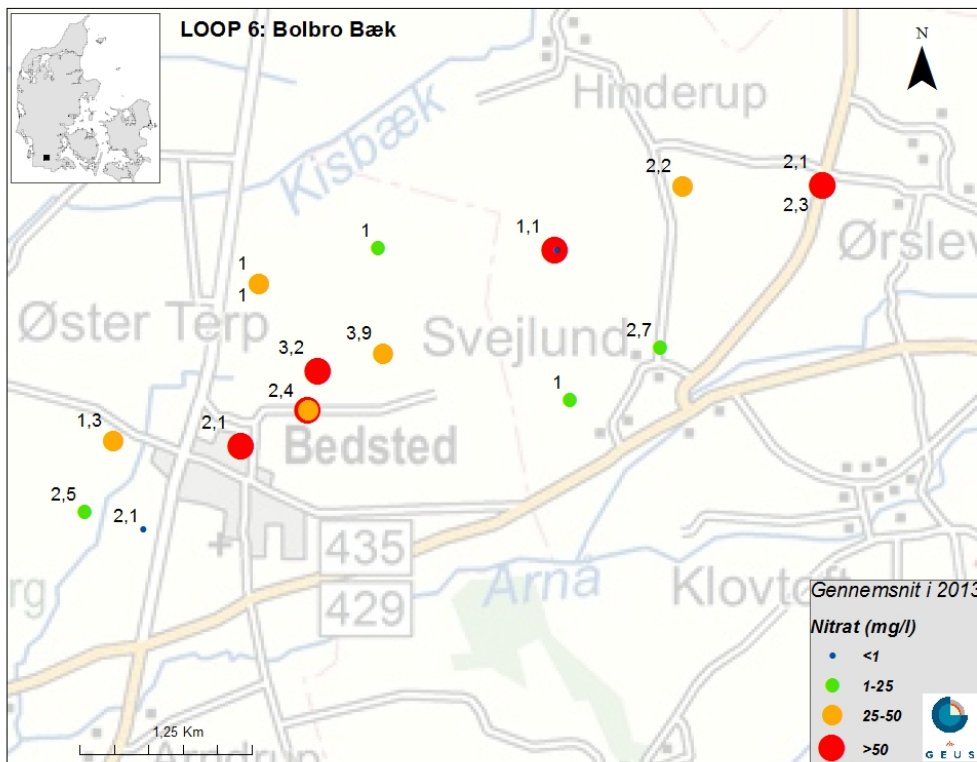
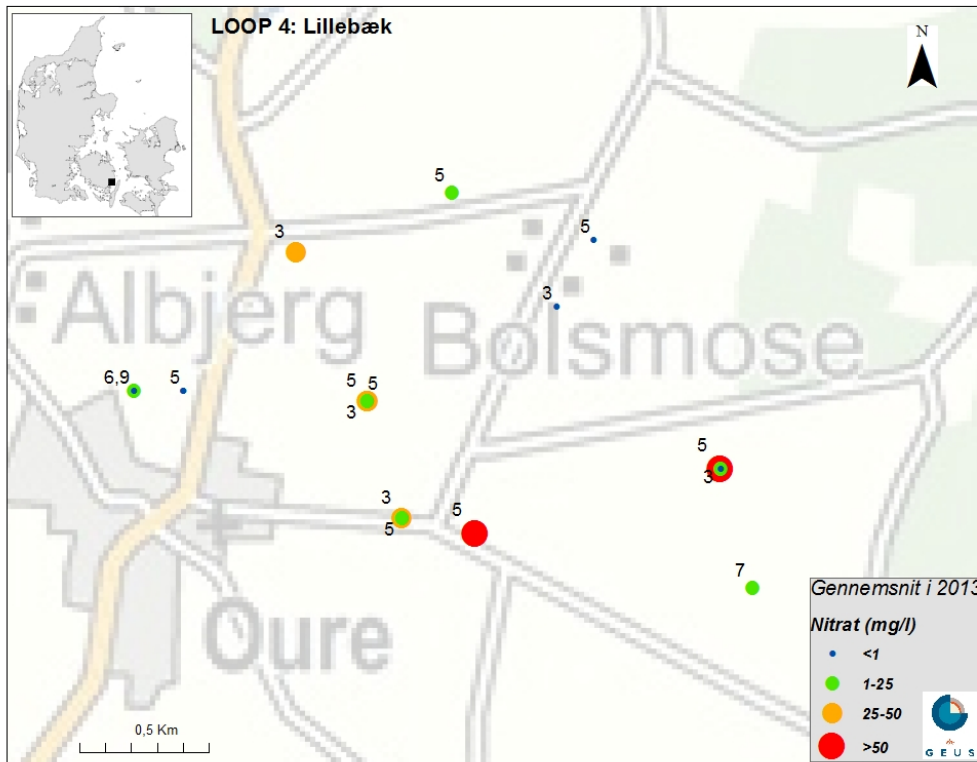
Figur 22 viser den geografiske fordeling af nitratindholdet i 2013 i de fem LOOP oplande:

- LOOP 1, Højvads Rende på Lolland (lerjord)
- LOOP 2, Odder Bæk i Himmerland (sandjord)
- LOOP 3, Horndrup Bæk i Midtjylland (lerjord)
- LOOP 4, Lille Bæk på Fyn (lerjord)
- LOOP 6, Bolbro Bæk i Sønderjylland (sandjord)

Figur 22 viser indtagsdybden ved siden af hvert punkt. I flere tilfælde ligger datapunkterne ovenpå hinanden, da den samme lokalitet kan have indtag i forskellige dybder. De største koncentrationer er tegnet nederst, således at indtag med mindre koncentrationer kan tegnes på samme sted med mindre signatur, og alle data kan ses.



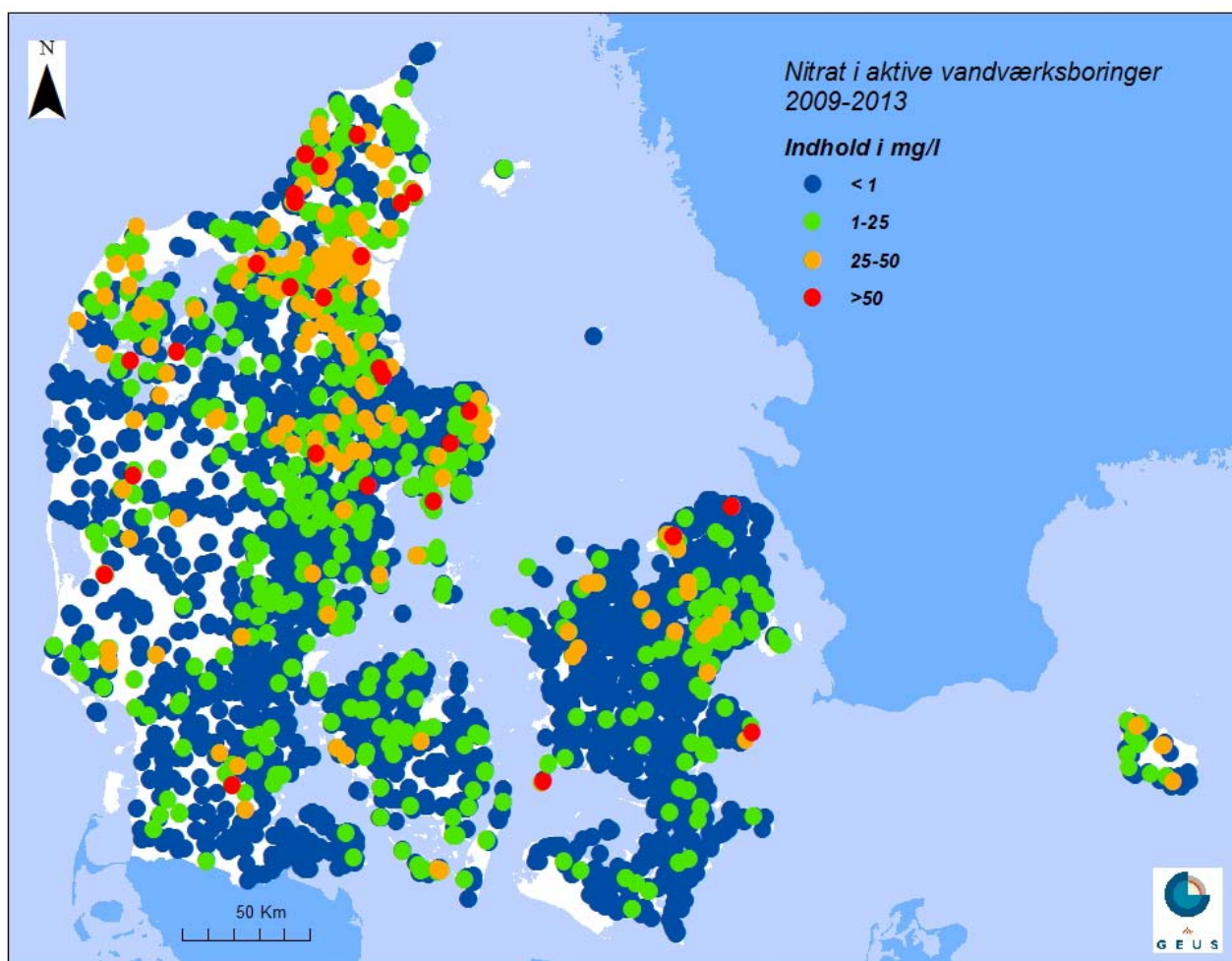




Figur 22. Nitratindholdet i grundvandet i overvågningsindtagene i de fem LOOP-oplande (gennemsnit per indtag) i 2013 er fordelt på fire koncentrationsklasser. Dybden (m u.t.) til toppen af indtagene er vist ved siden af hvert indtag.

Geografisk fordeling af nitrat i grundvand i vandværksboringer 2009-2013

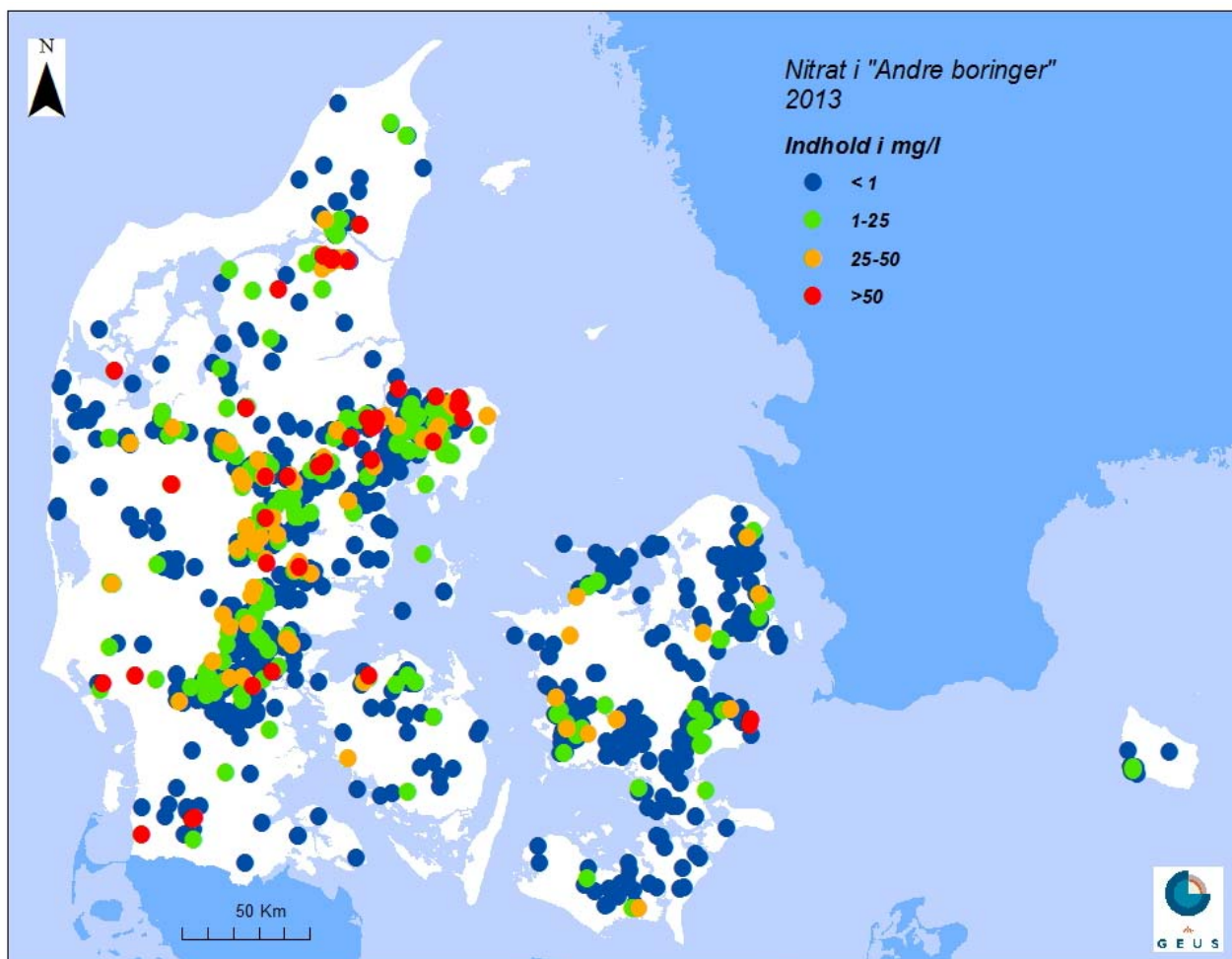
Figur 23 viser den geografiske fordeling af nitratindholdet i vandværksboringer hos aktive vandværker gennem de seneste fem år (2009-2013). Denne femårige periode er begrundet i, at Boringskontrollen, se kapitel 2 og 3, gennemføres i en turnus på tre til fem år. Kvalitetskravet for grundvand og drikkevand blev i perioden overskredet i kortere eller længere tid i 33 boringer. Den højst målte værdi i perioden var 115 mg/l. Der kan optræde data fra boringer, som er sat ud af drift, men som stadig overvåges. Nitrat i grundvand i vandværksboringer optræder særligt i Nordjylland, Thy, Himmerland og på Djursland. Dette hænger sammen med at i disse områder indeholder en større mængde af grundvandet nitrat end i resten af landet, hvor dybden til nitratfronten kan være blot få meter under terræn (Schullehner & Hansen, 2014).



Figur 23. Nitratindholdet i grundvandet i vandværksboringer fordelt på fire koncentrationsklasser. Data viser gennemsnit per. indtag for perioden 2009-2013 fra aktive vandværker, og der kan derfor indgå boringer, som ikke anvendes til drikkevandsforsyning.

Geografisk fordeling af nitrat i "Andre boringer" i 2013

Figur 24 viser for 2013 den geografiske fordeling af nitratindholdet i indtagene i "Andre boringer", som er restgruppen, der bl.a. består af forskellige typer af undersøgelsesboringer og lukkede vandværksboringer. Det fremgår af Figur 24, at indtagene i "Andre boringer" ikke er jævnt fordelt i landet, idet datatætheden er størst i Midtjylland og på Sjælland.



Figur 24. Nitratindholdet i grundvandet i gruppen "Andre boringer" (gennemsnit per indtag) er fordelt på fire koncentrationsklasser i 2013. "Andre boringer" er en restgruppe som bl.a. består af forskellige typer af undersøgelsesboringer og lukkede vandværksboringer.

Udvikling

Udviklingen i nitratindholdet i grundvandet vurderes udelukkende i forhold til udviklingen i iltet grundvand, hvor effekter af ændret udvaskning fra rodzone direkte kan sammenlignes med ændringer i nitratkoncentrationerne i grundvandet. Udviklingen i det iltede grundvands nitratindhold vurderes både i forhold til prøvetagningstidspunktet og i forhold til dannelses-tidspunktet for grundvandet, i de tilfælde hvor grundvandet er blevet dateret.

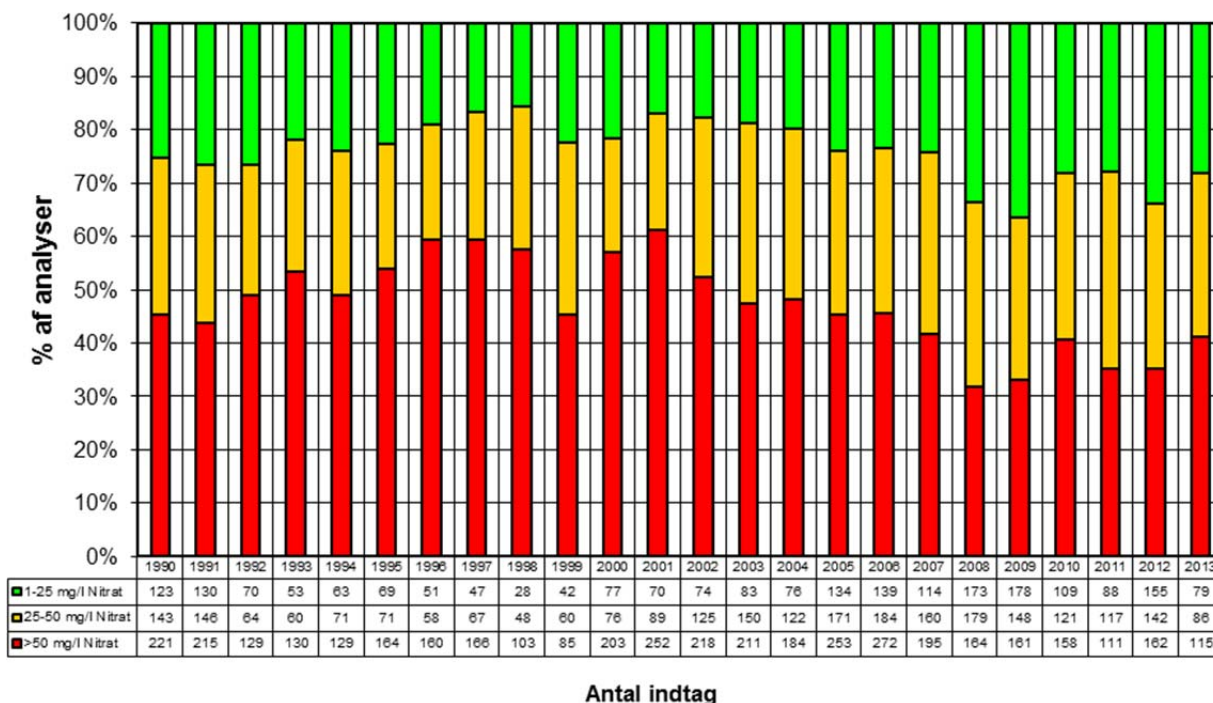
Udviklingen i nitrat i iltet grundvand i GRUMO i forhold til prøvetagningsåret

Figur 25 viser fordelingen af alle nitratanalyser fra det iltede grundvand i grundvandsovervågningen fra perioden 1990-2013 fordelt på tre koncentrationsklasser (1-25, 25-50 og >50 mg/l). Det iltede vand ligger over nitratfronten, og repræsenterer derfor den del af grundvandet, hvor der er nitrat i alle prøver. Under nitratfronten er der ikke nitrat i grundvandet, men lave indhold i prøverne kan bl.a. skyldes iltet ammonium.

Der er en tydelig tendens til, at andelen af indtag fra det iltede grundvand fra GRUMO, med koncentrationer over 50 mg/l har været aftagende, sådan at omkring 30-40 % af indtagene i de seneste prøvetagningsår har et indhold over 50 mg/l, mod 50-60 % frem til 2001. De seneste 6-7 år kan der ikke iagttages nogen udvikling i denne indikator.



Årlig fordeling af nitrat i iltet grundvand Grundvandsovervågningen 1990-2013

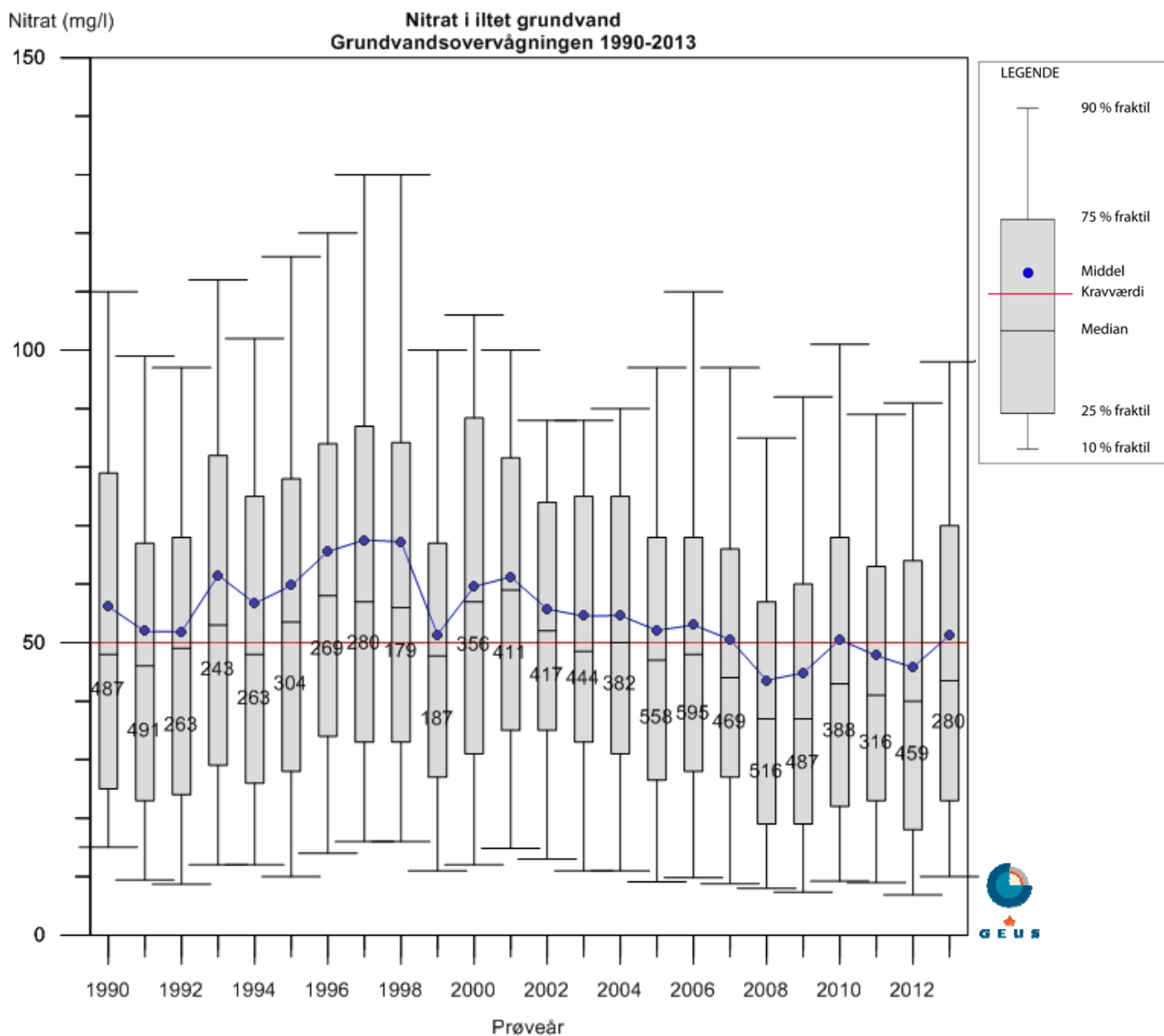


Figur 25. Tidsserie for den procentvise fordeling af nitrat (gennemsnit pr. indtag pr. år) fra iltet grundvand for prøver udtaget i perioden 1990-2013 i GRUMO, hvor nitratindholdet er opdelt på tre klasser (1-25, 25-50 og >50 mg/l nitrat). Antal analyser fra hvert år og klasse er anført i tabellen under figuren.

Figur 26 viser udviklingen, i det iltede grundvands nitratindhold for analyser fra GRUMO udført i perioden fra 1990 til 2013. Det iltede grundvands nitratindhold er vist som boksdiagrammer for hvert prøvetagningsår, hvor 10 %, 25 %, 50 % (median), 75 % og 90 % fraktillerne samt middelværdi og kvalitetskravet er vist. Det iltede grundvands nitratindhold udviser alle år en stor spredning. Medianværdien for nitrat i iltet grundvand ligger igennem hele prøvetagningsperioden under middelværdien, hvilket indikerer, at der forekommer enkelte meget høje nitratværdier. I prøvetagningsårene 1997-98 optræder de højeste værdier for 90 % fraktilen og

middelværdien. Derefter har nitratkoncentrationerne i iltet grundvand i forhold til prøvetagningsåret været faldende både hvad angår alle de viste fraktilværdier og middelværdien. De seneste 6-7 år kan der dog ikke iagttages nogen udvikling i denne indikator.

Median- og middelværdien har fra henholdsvis 2003 og 2007 ligget under eller tæt på kvalitetskravet på 50 mg/l nitrat.



Figur 26. Udviklingen i det iltede grundvands nitratindhold i GRUMO vist som boksdiagrammer for hvert prøvetagningsår i perioden 1990–2013. Antal af analyser er angivet hvert år.

Udviklingen i nitrat i iltet grundvand i LOOP i forhold til prøvetagningsåret

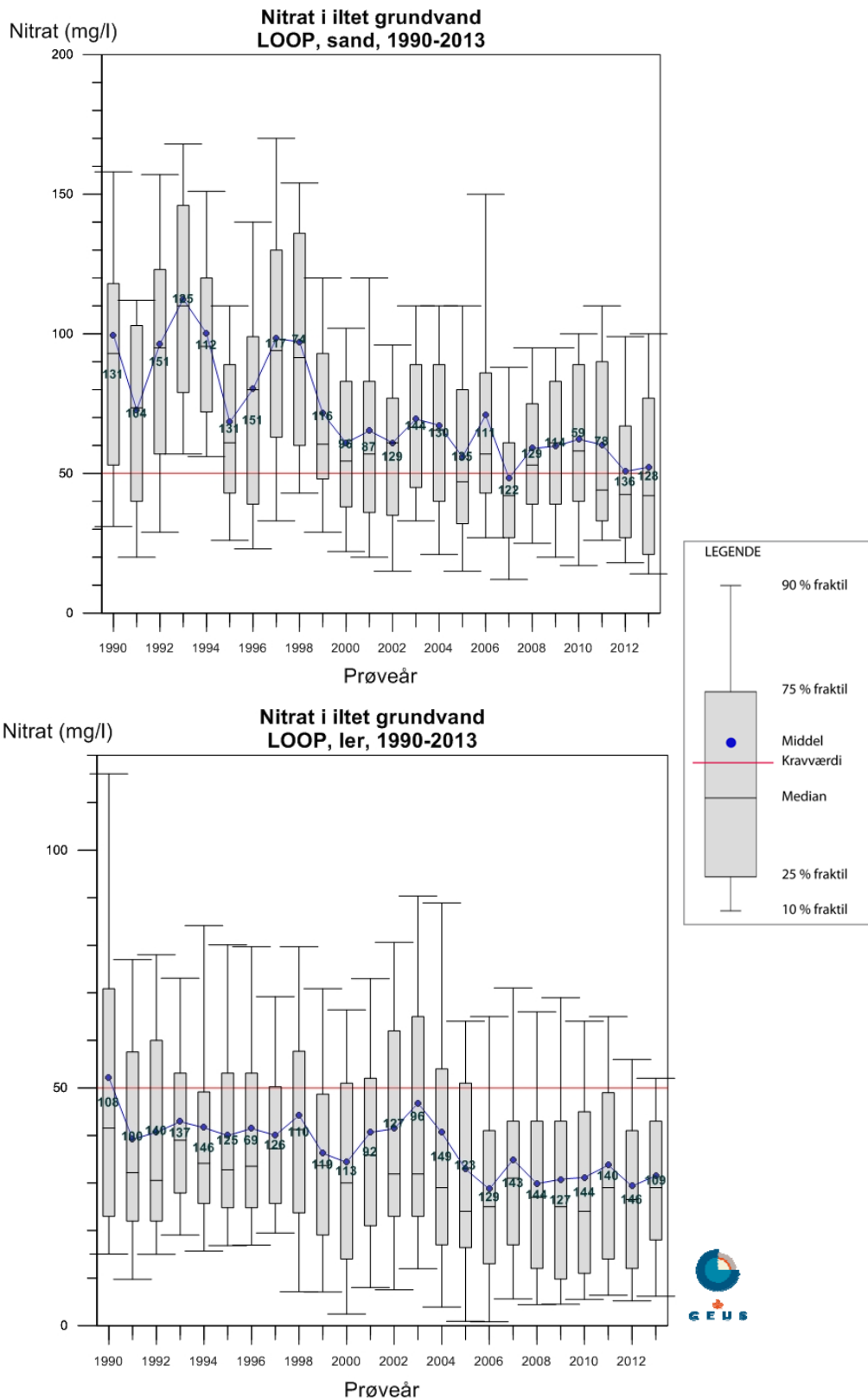
Figur 27 viser udviklingen i det iltede grundvands nitratindhold i LOOP for oplandene med sand (LOOP 2 og 6) og ler (LOOP 1, 3 og 4). I år vises kun udviklingen i nitrat i de indtag som monitorer iltet grundvand i LOOP, da det kun er disse analyser, som er direkte sammenlignelige med nitratudvaskningen fra rodzonen, og dermed evt. ændringer som følge af indsatserne for at nedbringe nitratindholdet i grundvandet.

I rapporten "Faglig vurdering af grundvandsboringer og pejleboringer i Landovervågningen (LOOP) 2010", (Hansen mfl., 2010) blev det konkluderet, at der var brug for en optimering af feltarbejdet i LOOP, særligt i forhold til måling af ilt, så indtagene med iltet grundvand kunne identificeres. Gennemgangen af data ved dette års og sidste års rapportering viser, at der nu gennemføres iltmålinger i felten i alle LOOP områderne. Dog er der ikke gennemført iltmålinger i LOOP 4 (Lille Bæk) i 2013. Detektionsgrænsen på iltmålingerne ligger højere end målinger i almindelige grundvandsboringer. Det skyldes, at der ved prøvetagningen normalt er utilstrækkeligt vand til at måle ilt i en flowcelle, jf. Teknisk Anvisning (Thorling, 2012b). Uanset den forhøjede detektionsgrænse er iltmålinger ved prøvetagningen i felten i LOOP meget vigtige for tolkning af fundene af nitrat i grundvandet.

Figur 27 viser, at der hvert år er stor spredning i de målte nitratkoncentrationer, og at der er en tendens til at denne spredning er blevet mindre de seneste 7-9 år. Generelt er der et højere nitratindhold i grundvandet i sandområderne end i lerområderne. Gennemsnitsværdierne for nitratindholdet i det øvre grundvand i sand- og lerjordsoplandene ligger lidt højere end medianværdierne, men har ellers et nogenlunde synkront forløb.

For sandjordsoplandene er der for perioden 1990-2013 et tydeligt fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold fra ca. 100 til ca. 50 mg/l. Faldet er størst frem til 2000, hvorpå ændringerne bliver mindre.

For lerområderne er der også et fald i det iltede grundvands gennemsnitlige nitratindhold i perioden 1990-2013 fra ca. 50 til ca. 30 mg/l. Faldet er størst frem til 2006, hvorpå ændringerne bliver mindre.



Figur 27. Udviklingen i det iltede grundvands nitratindhold i LOOP-oplande med sand (LOOP 2 og 6) og ler (LOOP 1, 3 og 4) vist som boksdiagrammer for hvert prøvetagningsår i perioden 1990-2013. Antallet er analyser er angivet hvert år.

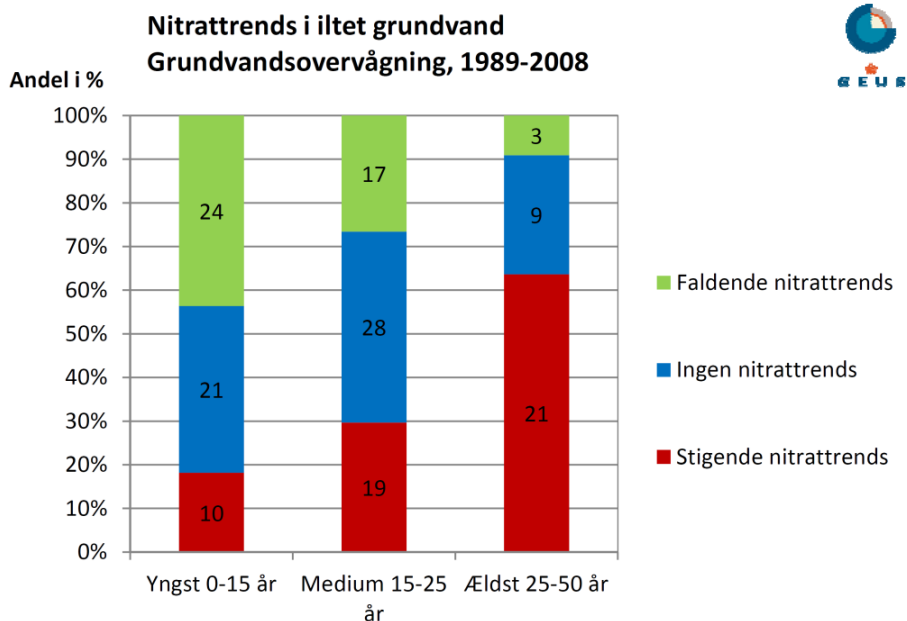
Udviklingen i nitrat i iltet grundvand i GRUMO i forhold til dannelsesåret for grundvandet

Eventuelle effekter af den generelle kvælstofregulering i landbruget siden 1985 ved de forskellige vandmiljøplaner mv. vil kunne erkendes i det iltede grundvand. Det skyldes, at koncentrationen af nitrat kan sammenlignes med nitratudvaskningen, da nitraten ikke er omsat ved reducerende processer. Datering af grundvandet giver mulighed for at sammenligne udviklingen i nitratkoncentrationer i iltet grundvand med udviklingen i kvælstofpåvirkningen fra landbruget.

Nitratindholdet infiltreret til grundvand, kan direkte sammenlignes med kvælstoftilførslen i landbruget eller nitratudvaskningen det pågældende år.

I rapporteringen for perioden 1989-2008 (Thorling m.fl., 2010a) var der fokus på udviklingen i nitratindholdet i iltet grundvand på indtagsniveau. Yderligere databearbejdningsdata er publiceret i Hansen et al. 2011 og Hansen et al. 2012. En statistisk dataanalyse af ca. 20 års overvågningsdata fra hele landet viste, at nitratindholdet og tilførslen af nitrat til iltet grundvand generelt har været faldende siden ca. 1980. Den generelle tendens med et faldende nitratindhold i iltet grundvand stemmer overens med den overordnede tendens for udviklingen i kvælstofoverskuddet i dansk landbrug.

Figur 28 viser en opsummering af de publicerede resultater fra 152 indtag med iltet CFC dateret grundvand. Det fremgår, at det yngste iltede grundvand (< 15 år) har flere overvågningsindtag med et signifikant faldende nitratindhold (44 %) end det ældste (25-50 år) iltede grundvand (9 %). Dog findes der stadig indtag, hvor nitratindholdet er stigende, men hvor kun ca. 18 % af det yngste iltede grundvand har et signifikant stigende nitratindhold, har 64 % af det ældste iltede grundvand et signifikant stigende nitratindhold. Det bemærkes også, at der i mere end 50 % af indtagene i det yngste grundvand ikke kan påvises en faldende tendens.



Figur 28. Andel af statistisk signifikante ($p < 0,05$) stigende og faldende nitrattrends samt ikke-signifikante ($p \geq 0,05$) nitrattrends i grundvandet inddelt i 3 aldersgrupper (modificeret efter Hansen m.fl., 2011). Antallet af undersøgte indtag i hver gruppe er vist.

Referencer nitrat

Dansk lovgivning mv.

Miljøministeriet, 2014b: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014. (Drikkevandsbekendtgørelsen)

EU direktiver.

EU, 1991: Europaparlamentet og Rådets direktiv 91/676/EOEF af 12. december 1991 om beskyttelse af vand mod forurening forårsaget af nitrater, de stammer fra landbruget. (Nitratdirektivet)

EU, 2006: Europaparlamentet og Rådets direktiv 2006/118/EF af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelse.(Grundvandsdirektivet)

Andre henvisninger:

Hansen, B., Mossin L., Ramsay L., Thorling L., Ernstsén V., Jørgensen J., og Kristensen M., 2009: Kemisk grundvandskortlægning. Geo-vejledning 6. GEUS, Særdgivelse <http://gk.geus.info/xpdf/kemisk-grundvandskortlaegning20110325.pdf> (25-08-14)

Hansen, B., Rasmussen, B.B., Sivertsen, J., Sørensen, E., Kristoffersen, V. & Christensen, K.S., 2010. Faglig vurdering af grundvandsboringer og pejleboringer i Landovervågningen (LOOP). Særdgivelse fra GEUS.

Hansen, B., Thorling, L., Dalgaard, T. & Erlandsen, M., 2011: Trend Reversal of Nitrate in Danish Groundwater – a Reflection of Agricultural Practices and Nitrogen Surpluses since 1950. Environmental Science and Technology, vol. 45 nr. 1 pp 228-234.

Hansen, B., Dalgaard, T., Thorling, L., Sørensen, B. & Erlandsen, M., 2012. Regional analysis of groundwater nitrate concentrations and trends in Denmark in regard to agricultural influence. Biogeosciences Vol 9, 5321-5346, 2012.

Nielsen, A.M., Hansen, B, Ernstsén, V., Rasmussen, P., Blicher-Mathiesen, G., & Greve, M.H., 2014. Odder Bæk – LOOP 2. Lokalitet 03, renovering og etablering af sugeceller og horisontal boring. GEUS rapport, 2014/82.

Schullehner, J. & Hansen, B. (2014): Nitrate exposure from drinking water in Denmark over the last 35 years. Environmental Research Letters 9 095001 [doi:10.1088/1748-9326/9/9/095001](https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/9/095001)

Thorling, L., 2012b: Prøvetagning af grundvand i felten. Teknisk anvisning. GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/g02_provetagning.pdf (25-08-14)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüschen, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L., 2010a: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2008. Teknisk rapport, GEUS 2010. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2008.htm (25.08.2014)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüschen, W., Møller, R.R. og Mielby, S., 2012: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2011. Teknisk rapport, GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2011.htm (25.08.2014)

6 Uorganiske sporstoffer

Sammenfatning og konklusion

En række uorganiske sporstoffer optræder i dansk grundvand i koncentrationer over kvalitetskravene. En del af grundvandets indhold af disse stoffer er naturligt forekommende, mens det i andre tilfælde skyldes påvirkning fra samfundsmæssige aktiviteter.

Resultaterne fra 2013 af grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer viser i overensstemmelse med tidligere års overvågning, at der er mange borer, hvor indholdet af sporstoffer i grundvandet overstiger drikkevandskvalitetskravene (grænseværdierne). Dette gælder især for arsen og nikkel, men også for aluminium og bor. I områder, hvor grundvandet har - ofte naturligt - høje indhold af disse stoffer, kan en simpel vandbehandling på vandværkerne og/eller fokus på indvindingsstrategien understøtte levering af drikkevand, der overholder kvalitetskraverne. Stofferne optræder derfor ikke i drikkevandet i samme omfang som i grundvandet.

Der er fundet overskridelser af kvalitetskravene for drikkevand for ét eller flere stoffer i 40 % af de undersøgte indtag i GRUMO og i 16 % af vandværksboringerne. Desuden viser GRUMO-resultaterne en samtidig overskridelse på to stoffer (ofte aluminium og nikkel), tre stoffer (ofte aluminium sammen med bly, cadmium, nikkel eller zink) og fire stoffer (aluminium, bly, kobber og zink) i henholdsvis 7,5, 4,5 og 1,5 % af indtagene.

Resultater for GRUMO i perioden 1993-2013 viser fra 2010 en stigning i andelen af indtag med koncentrationer af aluminium over kvalitetskravene, og i 2013 er det næsten hvert femte indtag. Dette hænger sammen med udbygningen af stationsnettet, der i de seneste år især har fundet sted i Vestjylland, hvor indholdet af aluminium som følge af lavere pH-værdier ofte er højere i grundvandet end i resten af landet.

Indledning

Uorganiske sporstoffer forekommer naturligt i relativt små mængder i grundvandet, typisk i størrelsesordenen µg/l. De uorganiske sporstoffer har meget forskellige kemiske egenskaber, anvendelser og geologisk forekomst. Stofgruppen uorganiske sporstoffer omfatter, bl.a. tungmetaller som cadmium og bly, men også letmetaller som aluminium og ikke-metaller som fx arsen og bor. Også den simple kemiske forbindelse cyanid (CN), som blandt andet optræder på gamle gasværksgrunde, indgår i gruppen af uorganiske sporstoffer. For en lang række sporstoffer må det anses for sandsynligt, at de målte indhold ud over det naturligt forekommende baggrundsindhold også rummer bidrag fra samfundsmæssig aktivitet.

Tabel 3 viser kvalitetskriterierne for de enkelte sporstoffer i drikkevand, grundvand og overfladevand. Den store variation i kvalitetskriterierne fra stof til stof skyldes de vidt forskellige kemiske egenskaber, der igen medfører stor variation i såvel de gavnlige som de toksiske og økotoxikologiske egenskaber.

Uorganiske sporstoffer	Grundvands kvalitets-kriterier (MST 2014)	Kvalitetskrav drikkevand ^a (MiM 2014b)	Kvalitetskrav for overfladevand (MiM 2010)			
			Fersk	Fersk/kort tid	Marin	Marin/kort tid
	µg/l	µg/l				
Aluminium	-	100			-	-
Antimon	-	2	113 ^c	177 ^c	11,3 ^c	177 ^c
Arsen	8	5	4,3 ^c	43 ^c	0,11 ^{c,d}	1,1 ^{c,d}
Barium	-	700	9,3 ^{c,d}	145 ^c	5,8 ^{c,d}	145 ^c
Beryllium	-	10	-	-	-	-
Bly	1	5	0,34 ^{c,f}	2,8 ^{c,f}	0,34 ^{c,f}	2,8 ^{c,f}
Bor	300	1.000/300 ^b	94 ^{cd} dog max 20.000 ^c	2080 ^d	94 ^{cd} dog max 20.000 ^c	2080 ^d
Cadmium (blødt vand ^e)	0,5	2	-	-	-	-
Cadmium (hårdt vand ^e)	0,5	2	-	-	-	-
Kobolt	-	5	0,28 ^{c,d}	18 ^c	0,28 ^{c,d}	34 ^c
Jod	-	-	10 ^d	10 ^d	10 ^d	10 ^d
Krom, total	25	20	-	-	-	-
Krom, VI	1	-	3,4 ^c	17 ^c	3,4 ^c	17 ^c
Krom III	-	-	4,9 ^c	124 ^c	3,4 ^c	124 ^c
Cyanider, uorganiske	50	50	-	-	-	-
Cyanider, syreflygtige	-	20	-	-	-	-
Kobber	100	100	1 ^{c,d} dog max 12 ^c	2,0 ^{c,d}	1 ^{c,d} dog max 2,9 ^c	2,0 ^{c,d}
Kviksølv	0,1	1/0,1 ^b	-	-	-	-
Litium	-	1000	-	-	-	-
Molybdæn	20	20	67 ^c	587 ^c	6,7 ^{c,d}	587 ^c
Nikkel	10	20	2,3 ^{c,d} dog max 3 ^c	6,8 ^c	0,23 ^{c,d} dog max 3 ^c	6,8 ^c
Selen	-	10	-	-	-	-
Strontium	-	- /10.000 ^b	210 ^{c,d}	553 ^{c,d}	210 ^{c,d}	553 ^{c,d}
Sølv	-	10	0,017 ^{c,d}	0,36 ^{c,d}	0,2 ^{c,d}	1,2 ^{c,d}
Tallium	-	1	0,48 ^{c,d}	1,2 ^{c,d}	0,048 ^{c,d}	1,2 ^{c,d}
Tin	-	10	-	-	-	-
Vanadium	-	-	4,1 ^{c,d}	57,8 ^c	4,1 ^{c,d}	57,8 ^c
Zink	100	100	7,8 ^{c,d}	8,4 ^{c,d}	7,8 ^{c,d}	8,4 ^{c,d}
Zink ¹	100	100	3,1 ^{c,d}	-	-	-

a) Ved indgang til ejendom;

b) Krav/Anbefaling;

c) Kvalitetskravet gælder for koncentrationen i opløsning, dvs. den opløste fase af en vandprøve, der er filtreret gennem et 0,45 µm filter eller behandlet tilsvarende;

d) Ved vurdering af overvågningsdata eller beregnede koncentrationer i et vådområde tages der hensyn til den naturlige baggrundskoncentration, hvis den gør det umuligt at overholde miljøkvalitetskravene;

- e) Nationalt miljøkvalitetskrav for forurenende stof med EU-miljøkvalitetskrav (jf. bilag 3 i MIM 2010);
- f) Ved vurdering af overvågningsresultater i forhold til miljøkravene (bilag 3, del B, punkt 3 i MIM 2010);
- g) korttidskvalitetskrav er ikke fastsat;
- h) Gældende værdi i bilag 3;
- i) Miljøkvalitetskravet gælder for blødt vand (Hårdhed < 24 mg CaO/l).

Tabel 3. Kvalitetskriterier for uorganiske sporstoffer i drikkevand, grundvand og overfladevand.

I forhold til menneskers helbred kan de uorganiske sporstoffer groft opdeles i tre grupper:

- de toksiske stoffer, der har sundheds- og miljømæssigt skadelige effekter (humantoksiske og økotoksiske) selv ved små koncentrationer
- de essentielle stoffer, der omfatter stoffer, som er nødvendige for den menneskelige organisme i små mængder, men som er sundhedsskadelige og økotoksiske i større koncentrationer
- de stoffer, som normalt ikke optræder i problematiske koncentrationer, men hvor stoffet kan have relevans, fordi det stedvis kan optræde i så høje koncentrationer, at det kan være enten sundhedsskadeligt eller have økotoksikologiske effekter fx aluminium og sølv, hvor de frie ioner er giftige.

De toksiske stoffer omfatter bl.a. antimon, arsen, bly, cadmium, kviksølv samt cyanid. Arsen er yderst giftigt for mennesker, og visse uorganiske arsenforbindelser kan forårsage kræft hos mennesker (Miljøstyrelsen, 1995).

De essentielle stoffer omfatter bl.a. krom, kobber, zink og selen. For selen er der en relativ lille forskel mellem den nødvendige dosis og en dosis med giftvirkning.

Restgruppen udgøres bl.a. af aluminium, barium, bromid, bor, jod, litium, molybdæn, strontium og sølv. For nogle stoffer, fx. beryllium, er der kun sparsom viden om deres effekter i de små koncentrationer, som normalt forekommer opløst i grundvand. Bor er normalt ikke til stede i problematiske koncentrationer i almindeligt fersk grundvand, og betragtes heller ikke som essentielt (Adriano, 2001). Bor anvendes bl.a. til trykimprægning af træ og i visse insekticider. Derudover er bor en indikator for saltvandsindtrængning.

Miljømål

Drikkevandskvalitetskravene for sporstoffer (grænseværdierne) er opdelt i to, dels en værdi ved indgang til ejendom og dels en anden (højere) værdi ved forbrugers taphane, med baggrund i risikoen for afsmitning af metaller fra installationer og rør (MIM, 2014b).

En række sporstoffer, herunder arsen og nikkel kan fjernes delvist ved vandbehandlingen, under forudsætning af at grundvandet indeholder de fornødne mængder af jern og mangan. Under iltningen på vandværket udfældes jern og mangan sammen med mange sporstoffer som okkerslam (Miljøstyrelsen, 1999). Koncentrationer af disse sporstoffer i drikkevandet, der leveres til forbrugerne, kan derfor forventes at være lavere, og er ofte lave nok til at overholde kvalitetskraverne sammenlignet med grundvandet i indvindingsboringerne. Indholdet af bor ændres ikke ved almindelig vandbehandling, og ved høje indhold i grundvandet må vandværket blande med mindre påvirket vand.

Datagrundlag

Tabel 4 viser hvilke analyseparametre, der indgår i overvågningsprogrammet for grundvand (GRUMO for programperioden 2011-2015) samt anvendes til overvågning af grundvandskvaliteten i vandværksboringerne i forbindelse med den obligatoriske boringskontrol (MiM, 2014b). Analysefrekvenserne i såvel GRUMO som i vandværksboringerne varierer fra årlige analyser til en analyse hvert 5-6 år.

Uorganiske sporstoffer	GRUMO	Vandværksboringer
Aluminium (Al)	X	X ^d
Arsen (As)	X	X
Barium (Ba)	X ^a	X
Beryllium (Be)	X ^b	
Bly (Pb)	X	
Bor (B)	X	X
Bromid (Br)	X ^c	
Cadmium (Cd)	X	
Jod (I)	X	
Kobber (Cu)	X	
Kobolt (Co)		X
Kviksølv (Hg)	X ^a	
Nikkel (Ni)	X	X
Strontium (Sr)		X ^e
Zink (Zn)	X	

a) Analyseres kun, hvis der er et behov fra påvirket overfladevand, for at kende baggrundskoncentrationer i lokale grundvandsforekomster.
b) Iværksættelse af overvågning afventer fastsættelse af grænseværdi for drikkevand.
c) Analyseres kun hvor der er mistanke om, at stigende klorid skyldes vejsalt eller, hvor der er behov for baggrundskoncentrationer i de lokale grundvandsforekomster.
d) Analyseres, hvor grundvandets pH er mindre end 6.
e) Analyseres, hvis vandet indvindes fra områder med Skrivekridt.

Tabel 4. Analyseparametre 2013 for uorganiske sporstoffer i grundvandsovervågningen og obligatoriske stoffer i vandværksboringer.

Tilstand og udvikling, Grundvandsovervågning

Fra 1993 til 2013 er i alt 24 uorganiske sporstoffer overvåget i kortere eller længere perioder. Der er fastsat drikkevandskvalitetskrav for 21 af disse. Der er i 2013 konstateret overskridelser af de "ved indgangen til forbrugers ejendom" fastsatte kvalitetskrav for syv af de målte stoffer, nemlig aluminium, arsen, bly, cadmium, kobber, nikkel, og zink.

Det generelle omfang af overskridelser for de vigtigste stoffer, samt den tidlige udvikling for perioden 1993-2009, fremgår af Thorling et al. (2010b). Tabel 5 viser udviklingen i aluminium, arsen og nikkel i perioden 1993-2013.

For aluminium har den procentvise overskridelse været nogenlunde konstant (<10 %) for perioden 1993-2009, mens den for perioden 2010-2013 stiger til 20 % af indtagene. Ligeledes er der for nikkel sket en stigning i den procentvise overskridelse for 2012 og 2013 sammenlignet med perioden 1993-2011. For arsen er der tale om et fald i den procentvise andel af indtag over kvalitetskravet for perioden 2009-2013. Disse ændringer er formentlig knyttet til de ændringer i stationsnettet, som har fundet sted de senere år. Flere vestjyske lokaliteter med grundvand med lavere pH-værdi og dermed mere aluminium kan være en medvirkende faktor. En nærmere analyse af udviklingen af aluminium, arsen og nikkel over tid ligger imidlertid uden for rammerne af dette års rapport.

År	Aluminium		Arsen		Nikkel	
	Indtag (antal)	Indtag >KK (%)	Indtag (antal)	Indtag >KK (%)	Indtag (antal)	Indtag >KK (%)
1993	210	8	232	19	255	5
1994	264	6	265	11	283	1
1995	364	14	364	11	381	4
1996	255	5	255	12	268	3
1997	276	7	277	12	290	2
1998	732	6	735	8	744	4
1999	746	8	750	10	758	4
2000	749	6	751	11	750	4
2001	771	6	771	11	771	4
2002	741	6	766	9	763	3
2003	751	6	787	10	763	3
2004	1	0	23	17	46	2
2005	726	9	901	9	915	5
2006	33	12	52	12	53	2
2007	879	9	880	9	880	6
2008	445	11	445	8	445	7
2009	807	8	807	7	807	3
2010	239	13	490	4	490	7
2011	583	11	590	7	590	6
2012	257	20	259	4	259	12
2013	134	20	134	4	134	21

Tabel 5. GRUMO: Antal indtag og procentvise overskridelser af kvalitetskravene (KK) for aluminium, arsen og nikkel for perioden 1993 til 2013.

I 2013 er 134 GRUMO-indtag analyseret for stofferne aluminium, arsen, bly, bor, beryllium, cadmium, jod, kobber, nikkel og zink.

Tabel 6 viser koncentrationsniveauerne for sporstoffer i GRUMO opgivet som middel og medianværdi samt 10 og 90 % fraktiler. Derudover vises antal indtag med overskridelse af kvalitetskrave. Overskridelserne er fordelt på 83 indtag, svarende til 40 % af de undersøgte indtag.

I 10 indtag (7,5 %) overskrides kvalitetskravet for to stoffer (ofte aluminium og nikkel) og i seks indtag (4,5 %) overskrides kvalitetskravet for tre stoffer (ofte aluminium med bly, cadmium, nikkel eller zink) og i to indtag (1,5 %) overskrides kvalitetskravet for fire stoffer (aluminium, bly, kobber og zink).

I 2013 overskrides kvalitetskravet (100 µg/l) for aluminium i 27 indtag, se Tabel 6. Dette ses primært i Midtjylland og mellem Hanstholm og Fjerritslev. Overskridelser for arsen (5 µg/l) er målt i seks indtag fordelt over hele landet. I tre indtag i området fra Aalborg og nord på overstiger indholdet af bor den vejledende værdi på 300 µg/l, men der forekommer ingen overskridelser af kvalitetskravene (1000 µg/l). Kilden til dette indhold er antagelig jordens naturlige indhold af forskellige borholdige mineraler (Flyvbjerg og Terkelsen, 2006).

Overskridelser for bly (5 µg/l) og kobber (100 µg/l) forekommer i henholdsvis seks og fire indtag, der alle findes i Midt og Vestjylland. Et par overskridelser for cadmium (2 µg/l) forekommer begge i Midtjylland. Kvalitetskravet for nikkel (20 µg/l) overskrides i 28 indtag, der primært findes vest for en linje fra Fjerritslev til Løgumkloster, samt i Køge-Faxe-Københavnsområdet. Overskridelserne for kvalitetskravet for zink (100 µg/l) sker i 10 indtag i Vestjylland og den centrale del af Sjælland.

Uorganisk sporstof	Detektionsgrænse µg/l	Kval. Krav µg/l	Analyser					Indtag		
			Fund %	10 % µg/l	Median	Middel	90 %	Antal	Antal >KK	% >KK
Aluminium	0,60	100	94	0,54	3,50	136	360	134	27	20,1
Arsen	0,03	5	94	0,07	0,52	1,29	3,45	134	5	3,7
Bly	0,03	5	49	0,03	0,03	1,10	0,78	134	6	4,5
Bor	10	1000	100	12	22	48	93	134	0	0,0
Beryllium	0,002	10	33	0,01	0,02	0,19	0,66	134	0	0,0
Cadmium	0,004	2	65	0,004	0,010	0,17	0,42	134	2	1,5
Jod	0,03		99	1,60	4,90	15	25	133	-	-
Kobber	0,04	100	77	0,04	0,39	14	13,5	134	4	3,0
Nikkel	0,03	20	92	0,04	1,50	14	39	134	28	20,9
Zink	0,5	100	75	0,50	5,70	36	100	134	10	7,5

Tabel 6. Sporstoffer GRUMO 2013. Antal undersøgte indtag, fundne koncentrationer med tilhørende detektionsgrænse og kvalitetskrav (KK).

Tilstand og udvikling, grundvand i vandværksboringer

For 2013 er der indberettet i alt 1642 analyser af uorganiske sporstoffer fra grundvand i vandværksboringer, fordelt på 1562 indtag. Hovedparten af indtagene er analyseret for de obligatoriske stoffer: arsen, barium, bor, kobolt og nikkel. Ud af de 1562 indtag er der fundet overskridelse af drikkevandskravene for ét eller flere stoffer i 251 indtag, svarende til 16 %. En samtidig overskridelse på to stoffer (nikkel med arsen eller kobolt) og tre stoffer (bor, kobolt og nikkel) forekommer i henholdsvis 0,12 og 0,06 % af indtagene.

Tabel 7 viser fund og overskridelser af kvalitetskravet for drikkevand for de målte sporstoffer for en 5-årig periode, 2009 til 2013. Tabel 8 viser, at de procentvise overskridelser for de enkelte sporstoffer for 2013 er i god overensstemmelse med data fra hele perioden 2009-2013.

Uorganisk sporstof	Direktionsgrænse	Kval. krav	Analyser					Indtag		
	µg/l	µg/l	Fund	10 %	Median	Middel	90 %	Antal	Antal	%
			%	µg/l			>KK		>KK	
Aluminium	7	100	55	1,1	7,0	11	20	316	5	1,6
Arsen	0,3	5	92	0,10	0,90	3,01	6,0	6021	709	11,8
Barium	1	700	100	10	58	80	170	6007	6	0,1
Bly	0,03	5	42	0,03	0,03	0,13	0,20	254	0	0,0
Bor	50	1.000	94	16	50	104	230	6012	18	0,3
Brom	4	-	99	58	83	110	160	-	-	-
Cadmium	0,004	2	15	0,004	0,004	0,008	0,015	242	0	0,0
Kobber	0,04	100	54	0,04	0,07	0,46	1,00	153	0	0,0
Kobolt	1	5	41	0,04	0,07	0,57	1,40	3132	66	2,0
Kviksølv	0,005	1	13	0,002	0,002	0,008	0,01	141	0	0,0
Nikkel	0,1	20	90	0,03	0,52	2,9	7,0	6043	349	1,7
Strontium	-	10.000*)	100	380	1365	2400	5450	497	17	3,2
Zink	0,5	100	59	0,50	0,92	6,02	20	245	0	0,0

Tabel 7. Sporstoffer i grundvandet i vandværksboringer for perioden 2009-2013. Antal undersøgte indtag, fundne koncentrationer med tilhørende detektionsgrænse og kvalitetskrav (KK).

*)Værdien for strontium er vejledende.

I 2013 er kvalitetskravet for arsen (5 µg/l) overskredet i 184 boringer fordelt over hele landet med undtagelse af det jyske område vest for Hovedopholdslinjen, hvor der ikke ses nogen overskridelser. De høje indhold af arsen kan som udgangspunkt forventes at være naturlige baggrundskoncentrationer (Larsen og Larsen, 2003), hvor indholdet vil være påvirket af de lokale geokemiske forhold, der bevirker, at de højeste arsen koncentrationer findes i reduceret grundvand (Larsen et al., 2009). Desuden kan indholdet af arsen påvirkes af den valgte pumpestrategi.

I 2013 er kvalitetskravet for nikkel (20 µg/l) overskredet i 31 boringer, der primært er placeret nord, vest og syd for København. Disse overskridelser er antagelig knyttet til en ikke bæredygtig

dig indvinding af grundvand og ændringer i grundvandsspejlet (Jensen et al., 2003). Den vejledende værdi for strontium (10.000 µg/l) er overskredet i 13 borer primært i Sydsjælland og Møn samt syd for København. Her er kilden til det høje indhold af strontium antagelig naturlig opløsning af strontium-rige mineraler i de kalkholdige lag (Bonnesen et. al, 2009).

Uorganisk sporstof	Detektionsgrænse	Kvalitetskrav	Analyser					Indtag		
			Fund	10 %	Median	Middel	90 %	Antal	Antal	%
	µg/l	µg /l	%	µg/l					>KK	>KK
Aluminium	7	100	49	1,60	7,0	9,1	11	106	1	0,9
Arsen	0,3	5	92	0,07	0,81	2,30	6,0	1561	185	11,9
Barium	1	700	99	9,9	59	79	170	1544	1	0,1
Bly	0,03	5	72	0,03	0,04	0,09	0,20	58	0	0,0
Bor	50	1000	97	14	50	96	225	1547	6	0,4
Brom	4	-	100	59	83	128	140	-	-	-
Cadmium	0,004	2	14	0,004	0,004	0,010	0,019	50	0	0,0
Kobber	0,04	100	58	0,04	0,11	0,64	1,00	47	0	0,0
Kobolt	1	5	46	0,04	0,05	0,39	1,50	1534	13	0,8
Kviksølv	0,005	1	2	0,002	0,002	0,007	0,002	42	0	0,0
Nikkel	0,1	20	83	0,03	0,47	2,62	6,10	1562	33	2,1
Strontium	-	10.000*)	100	300	1300	2550	6200	313	12	3,8
Zink	0,5	100	53	0,50	0,65	4,80	21	58	0	0,0

Tabel 8. Sporstoffer i grundvandet i vandværksboringer i 2013. Antal undersøgte indtag, fundne koncentrationer med tilhørende detektionsgrænse og kvalitetskrav (KK). Værdien for strontium er vejledende.

Referencer, Sporstoffer

Dansk lovgivning, vejledninger mv.

Miljøministeriet, 2010b. Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010.

Miljøministeriet, 2014. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014 (Drikkevandsbekendtgørelsen)

Miljøstyrelsen, 1995. Toksikologiske kvalitetskriterier for jord og vand - Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen nr. 12.

Miljøstyrelsen, 1998. Oprydning på forurenede lokaliteter – Hovedbind. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6.

Miljøstyrelsen, 1999. Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 17.

Miljøstyrelsen, 2014a. "Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand". Opdateret maj 2014.

EU- direktiver mv.

EU, 2000. Vandrammedirektivet. Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger.

EU, 2006. Grundvandsdirektivet. Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2006/118/EF af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelser.

Andre referencer og litteratur i øvrigt

Adriano, D. C, 2001. Trace elements in terrestrial environments (2. edition). Springer Verlag.

Bonnesen, E., Larsen, F., Sonnenborg, T., Klitten, K., og Stemmerik, L. 2009. Deep saltwater in chalk of north-west Europe origin, interface characteristics and development over glacial time. Hydrogeology Journal 17:1643-1663.

Flyvbjerg, J. og Terkelsen, M. 2006. Bor i grundvand og drikkevand i Roskilde Amt. Roskilde Amt.

Jensen, T.F., Larsen, F., Kjøller, C., Larsen, J.W. 2003. Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding-pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 5.

Larsen, F., Kjøller, C. og Gram, M. 2009. Arsen i dansk grundvand og drikkevand. Bind 1: Arsen i dansk grundvand. By- og Landskabsstyrelsen.

Larsen, C.L. og Larsen, F. 2003. Arsen i danske sedimenter og grundvand. Vand og Jord, 10. årgang nr. 4, side 147-151.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2010b. Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2009. Teknisk rapport, GEUS 2010.

Links.

GEUS, 1998. Viden om grundvand. Vandets kredsløb. www.geus.dk/viden_om/gv02-dk.html (25.08.2014)

Grundvandsovervågningens hjemmeside: www.grundvandsovervaagning.dk (19.08.2014)

Jordforurening, hjemmeside, www.jordforurening.info (19.08.2014)

JUPITER hjemmesiden: www.Geus.dk/jupiter/index-dk.htm (19.08.2014)

NOVANA hjemmeside:

www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/ (19.08.14)

Vandplanernes hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner (25.08.2014)

7 Pesticider

Sammenfatning og konklusion

Pesticider i grundvandsovervågningen

I 2013 blev der i grundvandsovervågningen fundet pesticider i 37 % af indtagene, mens kvalitetskravet (grænseværdien) på 0,1 µg/l var overskredet i 10 % af indtagene. Særligt de øvre grundvandsmagasiner er påvirket af pesticider og nedbrydningsprodukter fra disse, mens pesticidindholdet i det mere dybtliggende og ældre grundvand er mindre.

I de senere år har der i det øvre grundvand været tegn på en faldende andel af indtag med pesticider med koncentrationer over kvalitetskravet. Parallelt hermed ses en stigende hyppighed af indtag med pesticider i koncentrationer under kvalitetskravet i de øverste 50 m u.t. Dette peger på, at den gennemførte regulering af anvendelsen af pesticider nu giver resultat i det øverste og yngste grundvand.

Samtidig har der de senere år været en større andel af indtag med pesticider over kvalitetskravet i det dybereliggende og ældre grundvand. Dette skyldes, at en puls af pesticider bevæger sig ned gennem grundvandslagene på grund af en langsom nedbrydning i grundvandet af pesticider og ikke mindst de i dag forbudte pesticider. Det er således "fortidens synder", der i den dybere del af grundvandet giver anledning til en forringet grundvandskvalitet.

Pesticider kan inddeles i tre grupper: Godkendte, regulerede og forbudte i forhold til den administrative status pr. 1. aug. 2014. De regulerede er i denne sammenhæng stoffer, hvor der efter den oprindelige godkendelse er indført yderligere begrænsninger på anvendelsen af hensyn til beskyttelsen af grundvandet. I analyseprogrammet indgår i alt 31 stoffer, hvoraf de 21 stoffer stammer fra forbudte pesticider, mens fem er fra regulerede og fem er fra tilladte.

I 2013 blev der fundet godkendte stoffer i ca. 1,6 % af indtagene (0,2 % \geq 0,1 µg/l), mens regulerede stoffer blev fundet i 4,5 % (1,9 % \geq 0,1 µg/l) og forbudte stoffer i 34 % (8,8 % \geq 0,1 µg/l). Pesticidanalyserne for de sidste syv år viser, at ca. 80 % af fundene udgøres af forbudte stoffer.

Udvikling i koncentrationen i prøver med fund for fire udvalgte forbudte og regulerede stoffer (hhv. BAM og DEIA, og dichlorprop og bentazon), udviser generelt tendenser til faldende koncentrationer i prøver med fund, mens der ikke er tilstrækkelige data til at vurdere udviklingen for tilladte stoffer som fx glyphosat og dets nedbrydningsprodukt, AMPA.

Siden 2011 er der analyseret for ti stoffer, der ikke tidligere har indgået i overvågningen. De tre dominerende stoffer med relativt mange fund, for to af stoffernes vedkommende også over kvalitetskravet på 0,1 µg/l, er nedbrydningsprodukter fra forbudte triaziner. Af disse er didealkylhydroxy-atrazin påvist i 7,4 % af de undersøgte indtag i 2011-13 (ca. 1 % \geq 0,1 µg/l). De isopropyl-hydroxyatrazin blev påvist i 4,1 % af indtagene (hvoraf 0,1 % \geq 0,1 µg/l). Nedbrydningsproduktet PPU fra det forbudte pesticid rimsulfuron er påvist i 0,8 % af de undersøgte indtag, i alle tilfælde dog under kvalitetskravet. Et andet nedbrydningsprodukt fra rimsulfuron, desamino-PPU, er ikke påvist i de 863 undersøgte indtag. Fire stoffer, heraf tre godkendte er påvist én til to gange i koncentrationer under kvalitetskravet, mens et stof, hydroxyterbuthylazin, blev påvist i to indtag under kvalitetskravet.

En screening i 49 indtag for et svampemiddel til kartoffelplanter, metalaxyl-M og dets to nedbrydningsprodukter, blev gennemført i efteråret 2013. Dette resulterede i fund under kvalitetskravet i ét indtag i et område med kartoffeldyrkning, mens de tre stoffer ikke blev påvist i nogen af de øvrige områder, hvor der formodentlig ikke har været dyrket kartofler. Resultaterne herfra betyder, at stoffet fremover vil indgå i boringskontrollen i kartoffeldyrkningsområder (MIM, 2014b).

Sammenfatning og konklusion

Pesticider i grundvandet i vandværksboringer

Andelen af aktive vandværksboringer, hvor grundvandet indeholder pesticider, er de sidste 5-10 år stabiliseret på 25 %. I 2013 blev der således fundet pesticider i grundvandet i 25 % af de undersøgte vandværksboringer, mens kvalitetskravet på 0,1 µg/l (grænseværdien for drikkevand og grundvand for enkeltstoffer) var overskredet i 3,5 % af borerne. Denne påvirkningsgrad har været nogenlunde konstant siden 2004, hvor der var fund i 26 % af borerne, heraf 4,5 % over kvalitetskravet. Nedbrydningsproduktet BAM udgør fortsat det hyppigst fundne stof med fund i 19 % af de undersøgte vandværksboringer i 2013.

Fra januar 2012 er der gennemført en ændring af analyseprogrammet for pesticider i grundvandet fra vandværksboringerne, "Boringskontrollen", hvor der blev tilføjet 18 supplerende stoffer til det obligatoriske analyseprogram (MiM, 2014b) og fjernet 8 andre stoffer. Stoffer, som bl.a. er fundet i grundvandsovervågningen eller i Varslingssystemet for udvaskning af pesticider (VAP) til grundvandet. Af disse supplerende stoffer er nedbrydningsprodukt DEIA, fra det forbudte stof atrazin, fundet i 1,9 % af de analyserede prøver i 2012-2013, mens de øvrige nye stoffer kun er fundet i ca. 1 % eller mindre af de undersøgte vandprøver. Der er kun få fund over kvalitetskravet. Glyphosat er fundet i 0,3 % af analyserne.

I hele overvågningsperioden for pesticider og nedbrydningsprodukter fra 1992 til 2013 er der blevet analyseret for 171 forskellige stoffer. Det store antal af forskellige stoffer skyldes, at flere vandværkerne af egen drift har ønsket at undersøge grundvandet for så mange stoffer som teknisk muligt. Ud af de 171 stoffer blev der påvist 51 stoffer, hvoraf 35 i dag er forbudte, 13 regulerede og tre godkendte. Når disse stoffer fordeles på godkendte, regulerede og forbudte pesticider i forhold til antallet af analyser for hvert stof udgør de forbudte pesticider 24 % (5 % \geq 0,1 µg/l), mens de regulerede stoffer forekommer i 7 % (1 % \geq 0,1 µg/l), og godkendte stoffer forekommer i 0,6 % (0,1 % \geq 0,1 µg/l).

Indledning

I grundvand kan pesticider og deres nedbrydningsprodukter stamme fra erhvervsmæssig brug af pesticider i skov- og jordbrug, fra virksomheders og privates anvendelse i haver og anlæg samt fra ukrudtsbekæmpelse på befæstede arealer i byområder. Dertil kommer udvaskning fra spild og punktkilder fx vaskepladser, der håndteres særskilt af regionerne i forbindelse med Jordforureningsloven (MST, 2014; Tuxen et al, 2013). I den traditionelle vandbehandling på de danske vandværker, bliver pesticider og nedbrydningsprodukter kun i et begrænset omfang tilbageholdt eller nedbrudt. Grundvandets indhold af pesticider, har derfor direkte betydning for drikkevandskvaliteten. Pesticiderne kan også ende i overfladevand, når overfladenært grundvand og drænvand strømmer til vandløb og søer.

Miljømål

Ifølge Drikkevandsdirektivet og Grundvandsdirektivet er kvalitetskravet for pesticidindholdet i drikkevand og grundvand på 0,1 µg/l for enkeltstoffer af pesticider og relevante nedbrydnings-

produkter, mens det for summen af enkeltstoffer er 0,5 µg/l (EU, 1980 og 2006). I Danmark er sumværdien aldrig i anvendelse, da der i boringer med et samlet pesticidindhold over sumværdien praktisk taget altid er mindst ét stof, der overskrider kvalitetskravet på 0,1 µg/l.

7.1 Grundvandsovervågning

I grundvandsovervågningen analyseres der i den indeværende programperiode (2011-2015) for 31 pesticider og nedbrydningsprodukter fordelt på 11 aktivstoffer og 20 nedbrydningsprodukter, se Tabel 9. Ud af de 31 stoffer er fem stoffer pesticider og nedbrydningsprodukter fra midler godkendt uden restriktioner, fem stoffer er regulerede pesticider eller nedbrydningsprodukter fra godkendte midler med restriktioner, mens de resterende stoffer stammer fra forbudte pesticider.

Der er i 2013 gennemført en screening for det nu forbudte svampemiddel til kartoffelplanter, metalaxyl-M og dets to tilhørende nedbrydningsprodukter i 49 indtag.

Datagrundlag

Der er i dette afsnit anvendt pesticidanalyser fra grundvandsovervågningen fra perioden 1990-2013, begge år inklusive. Der har over årene indgået et varierende antal stoffer i analyseprogrammet. De første år blev der analyseret for otte stoffer. Siden har udvikling i analyseteknikkerne muliggjort opbygningen af et omfattende og dynamisk program, hvor nye pesticider inddrages, når det er relevant. Samtidig udgår pesticider, der kun sjældent eller aldrig findes i grundvandet.

Siden 2003 er der overvejende blevet analyseret for pesticider, hvor dateringer viser, at grundvandet er dannet efter år 1950. For at opnå bedre overensstemmelse med kravene til overvågning i Vandrammedirektivet overvåges i dag i en større andel af grundvand i risiko for ikke at opfylde miljømålene, se kapitel 2. Bl.a. af den grund har der siden 2007 været en højere analysefrekvens for de boringer, hvor tidligere målinger viser, at der er størst sandsynlighed for at finde pesticider og deres nedbrydningsprodukter.

Det betyder, at indtag, hvor der ikke tidligere er påvist pesticider, prøvetages hvert tredje år (2007-2010) og to gange på fem år i 2011-2015. Indtag, hvor der tidligere er påvist pesticider, prøvetages hvert år. Nye indtag i overvågningen undersøges for pesticider det første år og derefter med en hyppighed, der afhænger af analyseresultatet. Variationen i antal indtag, der analyseres pr. år, og i analysefrekvens betyder, at rapporteringen giver et billede af tilstanden i de indtag, der analyseres de enkelte år og perioder, men også at det er kompliceret at opstille meningsfulde generelle landsdækkende tidsserier, se også kapitel 2. Det betyder også, at de kumulative opgørelser i højere grad dækker risikoen for pesticidpåvirkning samlet set end resultaterne fra et enkelt års overvågning.

Tabel 9 viser den administrative status for de pesticider, der indgår i den nuværende programperiode 2011-2015 for GRUMO. Analyseresultater fra grundvandsovervågningen i 2013 fremgår af bilag 4 mens data fra hele monitoringsperioden 1989-2013 fremgår af bilag 5.

Pesticid/nedbrydningsprodukt*	Status	Bemærkning
Aminomethylphosphorsyre (AMPA)*	Godkendt	Nedbrydningsprodukt fra glyphosat.
Atrazin	Forbudt	Forbudt i 1994 af hensyn til grundvandet.
Bentazon	Reguleret	Begrænset i 1995-1997. Anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet.
4-CPP*#	Reguleret	Flere moderstoffer, nogle med anvendelsesrestriktioner. Forbudt eller pålagt væsentlige restriktioner.
2,6 DCP*#	Reguleret	Flere moderstoffer, nogle med anvendelsesrestriktioner. Forbudt eller pålagt væsentlige restriktioner.
Desamino diketo metribuzin*	Forbudt	Nedbrydningsprodukt fra metribuzin.
Deethyl atrazin*	Forbudt	Moderstof: bl.a. Atrazin.
Deethyldeisopropyl atrazin* (DEIA)	Forbudt	Nedbrydningsprodukt, der kan dannes af atrazin, terbuthylazin, simazin mfl.
Deisopropyl atrazin*	Forbudt	Moderstoffer: Atrazin, simazin, terbuthylazin og formentlig andre som cyanazin. Terbuthylazin: Restriktioner i 2003, godkendelse tilbagekaldt ultimo 2008 (EU vurdering), anvendelse forbudt i DK april 2009 pga. risiko for grundvandet.
Deethyl-hydroxy-atrazin ^{nyt*}	Forbudt	Moderstoffer: Atrazin, simazin, terbuthylazin og formentlig andre som cyanazin.
Deisopropyl-hydroxyatrazin ^{nyt*}	Forbudt	Moderstoffer: Atrazin, simazin, terbuthylazin og formentlig andre som cyanazin.
Didealkyl-hydroxyatrazin ^{nyt*}	Forbudt	Moderstoffer: Atrazin, simazin, terbuthylazin og formentlig andre som cyanazin.
2-hydroxyterbuthylazin ^{nyt*}	Forbudt	Moderstof: Terbuthylazin: Restriktioner i 2003, godkendelse tilbagekaldt ultimo 2008 (EU vurdering), anvendelse forbudt i DK april 2009 pga. risiko for grundvandet.
Dichlobenil	Forbudt	Forbudt i 1996 af hensyn til grundvandet.
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)*	Forbudt	Nedbrydningsprodukt fra dichlobenil.
2,6-Dichlorbenzoesyre*	Forbudt	Nedbrydningsprodukt fra dichlobenil.
Dichlorprop	Reguleret	Anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet. Begrænset i 1997.
Diketo metribuzin*	Forbudt	Nedbrydningsprodukt fra metribuzin.
Glyphosat	Godkendt	Godkendt, anvendt siden 1975.
Hexazinon	Forbudt	Forbudt i 1994 af hensyn til grundvandet.
Mechlorprop	Reguleret	Begrænset i 1997. Anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet.
Metribuzin	Forbudt	Forbudt i 2004 af hensyn til grundvandet.
4-nitrophenol*	Forbudt	Nedbrydningsprodukt fra parathion, forbudt i 1990. Kan være urenhed i andre midler og fra industrikemikalier.
Simazin	Forbudt.	Intet salg i Danmark efter 2004. Forbudt i EU 2005 af hensyn til grundvandet.
Trikloredikesyre (TCA)	Forbudt	Udfaset i Danmark (intet salg efter 1988) af hensyn

Pesticid/nedbrydningsprodukt*	Status	Bemærkning
		til grundvandet.
CYPM ^{nyt*}	Godkendt	Moderstof azoxystrobin, anvendt siden 1998.
Picolinafen ^{nyt}	Godkendt	Anvendt siden 2007.
CL153815 ^{nyt*}	Godkendt	Moderstof Picolinafen, anvendt siden 2007.
2-hydroxy-deethyl terbuthylazin ^{nyt*}	Forbudt	Moderstof terbuthylazin.
PPU ^{nyt*}	Forbudt	Moderstof rimsulfuron, solgt i små mængder 2001 til 2010.
PPU desamino, ^{nyt*}	Forbudt	Moderstof rimsulfuron, solgt i små mængder 2001 til 2010.

Tabel 9. Administrativ status pr. 1. aug. 2014 for de pesticider og nedbrydningsprodukter, der analyseres i grundvandsovervågningen (GRUMO). Nedbrydningsprodukter er markeret med *. I alt 10 nye pesticider og nedbrydningsprodukter analyseret i 2011-2013 er mærket med ^{nyt}. Den administrative status for nedbrydningsprodukter gælder moderstoffet. # 4-CCP og 2,6-DCPP kan være nedbrydningsprodukter eller urenheder fra phenoxysyrer som dichlorprop, mechlorprop og andre phenoxysyrer. 4-nitrophenol er både et nedbrydningsprodukt og industrikemikalie og kan derfor ikke alene relateres til pesticidanvendelse, såfremt stoffet findes under industriområder.

Tilstand, grundvandsovervågning

Tabel 10 og Figur 29 viser, at der i 2013 blev fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter i ca. 37 % af de undersøgte indtag, og kvalitetskravet på 0,1 µg/l var overskredet i ca. 10 %. Der var en lidt lavere fundandel i forhold til de sidste par år, som bl.a. skyldes, at der som led i udbygningen af stationsnettet er flere nye indtag fra dybere niveauer i grundvandet end i de sidste par år, se kap 2, Figur 7. Antallet af fund af de 10 nye stoffer i analyseprogrammet (2011-13) er ofte lavt, og stofferne optræder i indtag, hvor der allerede er andre fund af "gamle kendte" stoffer. Introduktionen af de 10 nye stoffer ændrer således ikke det generelle billede af stort set konstante fundprocenter for perioden 2007-13.

Det stigende antal fund af pesticider i grundvandsovervågningen i perioden frem til 1998, (Thorling mfl., 2012 og 2013) afspejler det forhold, at grundvandet i denne periode er blevet analyseret for stadig flere pesticider og nedbrydningsprodukter, hvilket også er tilfældet efter 2004, hvor analyseprogrammet dels medtager metribuzins nedbrydningsprodukter, og dels at andelen af indtag i højtliggende og mere påvirket grundvand forøges.

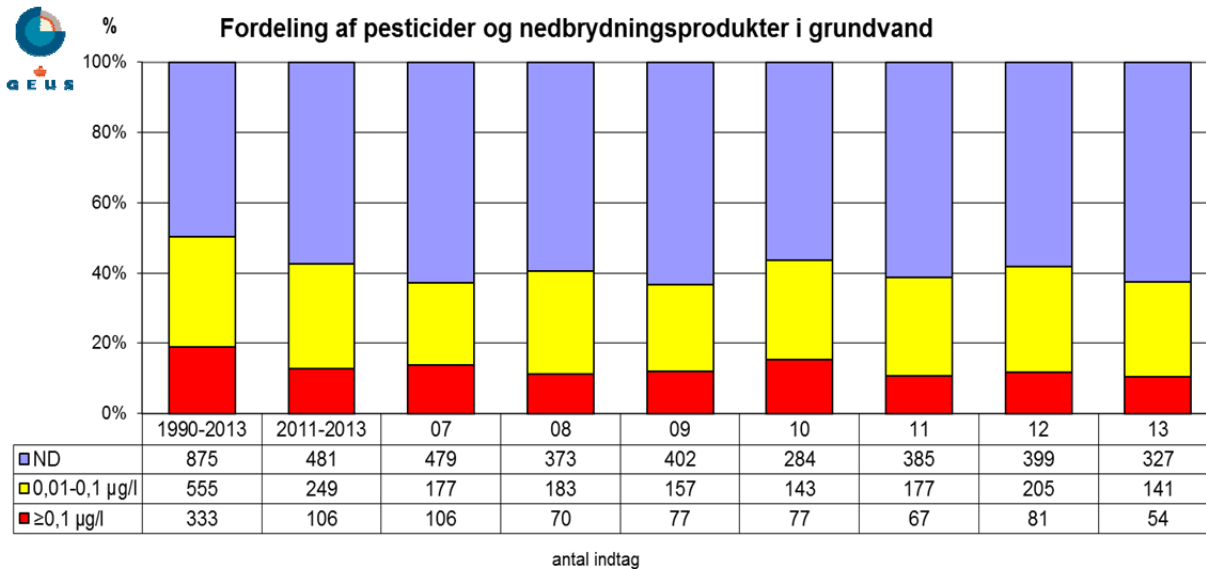
Pesticiderne og deres nedbrydningsprodukter kan bl.a. nedvaskes til grundvandet, når overskudsnedbør infiltrerer sammen med andre opløste stoffer fra de øvre jordlag. Et samspil mellem geologiske, hydrauliske, topografiske forhold og kraftige regnhændelser på udbringningstidspunktet kan betyde, at pesticiderne kan forekomme som pulser/fronter, der med grundvandet bevæger sig gennem grundvandsmagasinerne og i kortere eller længere periode påvirker de enkelte grundvandsmoniteringsindtag. Samtidig varierer forbrugsmønsteret af pesticider i et opland fra år til år. Dette betyder, at man ikke altid genfinder de samme pesticider eller nedbrydningsprodukter i de samme indtag fra år til år. De enkelte pesticider har meget forskellige fysisk-kemiske egenskaber, hvorfor de nedbrydes og tilbageholdes forskelligt i rodzonen og i de underliggende sedimentter, der udgør grundvandsmagasinerne. Nedbrydningsproduktet BAM, der er nedbrydes meget langsomt, genfindes ofte. Modsat gælder at andre stoffer, der i højere grad omsættes eller bindes, kun findes én enkelt eller få gange i samme indtag.

Tabel 10 og Figur 29 viser en kumulativ opgørelse over hele overvågningsperioden (1990-2013), der illustrerer, at der er fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter mindst én gang i ca. 50 % af de 1.763 undersøgte indtag, hvoraf der i knap 20 % af indtagene var en overskridelse af kvalitetskravet 0,1 µg/l en eller flere gange. Opgørelsen viser, hvor stor en andel af indtagene, der er sårbare overfor de påviste pesticider. Fund af forbudte pesticider i en boring er ikke ensbetydende med, at nuværende regelrette anvendelse af godkendte pesticider kan forurene boringen.

GRUMO	Analysér	Antal indtag			Andel indtag med fund (%)		
	Antal	i alt	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	i alt
2013	554	522	141	54	27,0	10,3	37,4
2012	691	685	205	81	29,9	11,8	41,8
2011	638	629	177	67	28,1	10,7	38,8
2010	506	504	143	77	28,4	15,3	43,7
2011-2013	1.882	836	249	106	29,8	12,7	42,5
1990-2013	16.480	1.763	555	333	31,5	18,9	50,4

Tabel 10. Pesticidfund i grundvandsovervågningen vist som hhv. antal og procentvis fordeling af analyserede indtag, opdelt på fund over og under kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Der er medtaget oplysninger om perioderne 2011-2013, hvor samme analyseprogram har været anvendt i hele perioden, den samlede periode 1990-2013 samt for de enkelte år, 2010, 2011, 2012 og 2013. Datasættene fra perioden 2011-13 er baseret på et analyseprogram, der omfatter 31 stoffer mod 21 stoffer i 2009-2010. De kumulative opgørelser for hele perioden, og for delperioden 2011-2013 viser, hvor stor en del af det overvågede grundvand, der er påvirket af denne forureningstype. Resultaterne for de enkelte år afhænger af hvilke indtag, der indgår det pågældende år, da ikke alle indtag prøvetages hver år.

Tabel 10 og Figur 29 viser også, at der i de tre seneste år (2011-2013), hvor der er analyseret for 31 stoffer (Tabel 9), på et eller andet tidspunkt er fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter i 43 % af de 836 undersøgte indtag, hvoraf kvalitetskravet på 0,1 µg/l var overskredet i 13 % af indtagene.



Figur 29. Pesticider i grundvand fra GRUMO vist som andel indtag med fund. De to første viser kumulative opgørelser for andel indtag med fund i perioderne hhv. 1990-2013 og 2011-2013. Andel indtag med fund de enkelte år i perioden 2007-2013 fremgår af de øvrige søjler. Resultaterne er på indtagniveau og opdelt i tre koncentrationsintervaller: $\geq 0,1$ µg/l, $[0,01-0,1[$ µg/l, samt ND (under detektionsgrænsen typisk $< 0,01$ µg/l). Antal indtag i hver kategori er anført under de enkelte år og perioder.

10 "nye" stoffer i analyseprogrammet

Der er i 2011- 2013 undersøgt for 10 "nye" stoffer, der ikke tidligere har indgået i analyseprogrammet for GRUMO. Disse stoffer omfatter såvel gamle, forbudte stoffer samt relativt nyligt godkendte stoffer. Stofferne og deres administrative status 2011-2013 fremgår af Tabel 11, mens bilag 4 og 5 viser henholdsvis data fra 2013 og hele overvågningsperioden 1990 -2013.

Tabel 11 viser andel indtag med fund af de 10 stoffer for perioden 2011-2013. Tabel 11 viser, at de tre hyppigst fundne "nye" stoffer i 2011-2013 er nedbrydningsprodukter fra i dag forbudte triaziner, fx atrazin. To af stofferne har også fund over kvalitetskravet. Af disse er didealkylhydroxy-atrazin påvist i 7,4 % af de undersøgte indtag i 2011-2013 (0,8 % $\geq 0,1$ µg/l). Deisopropyl-hydroxyatrazin blev påvist i 4,1 % af indtagene (0,1 % $\geq 0,1$ µg/l).

Triazin nedbrydningsproduktet, 2-hydroxyterbutylazin, blev påvist i to indtag, begge gange under kvalitetskravet på 0,1 µg/l.

Fire stoffer: 2-hydroxydesethylterbutylazin, CYPM (nedbrydningsprodukt fra azoxystrobin), det godkendte stof picolinafen og picolinafens nedbrydningsprodukt CI153815, er påvist én til to gange i koncentrationer under kvalitetskravet.

Nedbrydningsproduktet PPU, fra det forbudte pesticid, rimsulfuron, er påvist i syv ud af 834 undersøgte indtag svarede til 0,8 %, I alle tilfælde dog under kvalitetskravet. Et andet nedbrydningsprodukt fra rimsulfuron, PPU-desamino, var det eneste stof, der ikke blev påvist i nogen af prøverne i 2011-2013.

10 nye stoffer i 2011-2013	Status	Analyser	Antal indtag			Andel i %		
		Antal	i alt	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	i alt
Deethyl-hydroxyatrazin*	forbudt	1.851	835	14	0	1,7	0,0	1,7
Deisopropyl-hydroxyatrazin*	forbudt	1.851	835	33	1	4,0	0,1	4,1
Didealkyl-hydroxyatrazin*	forbudt	1.851	835	55	7	6,6	0,8	7,4
2-hydroxyterbuthylazin*	forbudt	1.844	834	2	0	0,2	0,0	0,2
CyPM* (Azoxystrobin)	godkendt	1.844	834	1	0	0,1	0,0	0,1
Picolinafen	godkendt	1.844	834	1	0	0,1	0,0	0,1
CH53815* (Picolinafen)	godkendt	1.844	834	1	0	0,1	0,0	0,1
2-hydroxydesethylterbutylazine*	forbudt	1.844	834	2	0	0,2	0,0	0,2
PPU (rimsulfuron)*	forbudt	1.844	834	7	0	0,8	0,0	0,8
PPU-desamino* (rimsulfuron)	forbudt	1.844	834	0	0	0,0	0,0	0,0

Tabel 11. GRUMO. 10 nye stoffer i perioden 2011-2013. Der er i analyseperioden optalt antal analyser, antal indtag analyseret, indtag med fund i koncentrationsintervallerne 0,01-0,1 µg/l og ≥ 0,1 µg/l. * Stoffet er et nedbrydnings-produkt. Navne i (parentes) er moderstof til nedbrydnings-produktet, se Tabel 9.

Tabel 12 viser, at der er påvist mindst ét de 10 "nye" stoffer i ca. 11 % af de analyserede indtag i perioden 2011-2013, mens 0,8 % af de analyserede indtag overskred kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Af Tabel 11 fremgår, at særligt tre triazinnedbrydningsprodukter findes hyppigt, mens de øvrige stoffer alle er påvist i under 1 % af indtagene.

Triazin-nedbrydningsprodukterne, der ikke tidligere har indgået i programmet, har samme moderstoffer som mange andre triazinnedbrydningsprodukter fra de hidtidige analyseprogrammer. Derfor forekommer de sandsynligvis også hovedsageligt i de indtag, hvor der tidligere er fundet andre pesticider. Dette betyder, at andelen af indtag med fund af pesticider i 2011-2013 ikke er steget i forhold til tidligere monitoringsår, se Figur 29.

10 nye stoffer 2011- 2013	Analyser	Antal indtag			Andel indtag med fund i %		
	Antal	i alt	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	i alt
10 "nye" stoffer	1.851	835	82	7	9,8	0,8	10,7
Alle 31 stoffer 2011-2013	1.882	836	249	106	29,8	12,7	42,5

Tabel 12. GRUMO. Kumulativ opgørelse for 2011-2013 for de 10 nye stoffer. Tabellen viser samtidigt fund af alle de 31 analyserede pesticider i samme periode. De 10 stoffer er en delmængde af disse 31 stoffer.

Godkendte, regulerede og forbudte stoffer

Fordelingen af godkendte, regulerede og forbudte stoffer er opgjort for perioden 2007-2013 samt for hvert enkelt år i samme periode, med udgangspunkt i den administrative status for stofferne i Tabel 9. I perioden er analyseprogrammet ændret, således der nu også analyseres for en række ekstra nedbrydningsprodukter fra såvel forbudte som godkendte pesticider. Fordelingen er ikke undersøgt i perioden før 2007, dels fordi analyseprogrammet ændres gennem tid med hensyn til prøvetagningsstrategi og antal stoffer, dels fordi en række pesticider løbende er fjernet fra markedet, og derfor ikke vil have samme administrative status i perioden. Det er således ikke muligt at gennemføre en meningsfuld sammenligning for perioden før 2007.

De godkendte og de regulerede pesticider anvendes stadig, mens forbudte pesticider ikke længere er i handlen. De regulerede er i denne sammenhæng stoffer, hvor der af hensyn til beskyttelsen af grundvandet er indført begrænsninger på anvendelsen efter den oprindelige godkendelse. Som det fremgår af Tabel 9 kan to nedbrydningsprodukter stamme fra såvel regulerede som forbudte pesticider. Disse er medtaget som regulerede stoffer.

2011-2013	Indtag			% af antal indtag			
	Antal	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	ND	0,01 - 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	Alle fund
Forbudte stoffer	836	326	90	61,0	28,2	10,8	39,0
Regulerede stoffer	836	49	15	94,1	4,1	1,8	5,9
Godkendte stoffer	835	17	5	98,0	1,4	0,6	2,0

Tabel 13. GRUMO: Fordelingen af fund i tre koncentrationsniveauer for perioden 2011-2013 opdelt på godkendte, regulerede og forbudte pesticider. Et indtag kan godt indeholde såvel forbudte som regulerede stoffer, og det enkelte indtag kan derfor godt optræde i flere af de tre kategorier. ND under detektionsgrænsen typisk, < 0,01 µg/l. Tabel 9 viser hvilke stoffer, der er godkendte, regulerede eller forbudte pr. 1 aug. 2014.

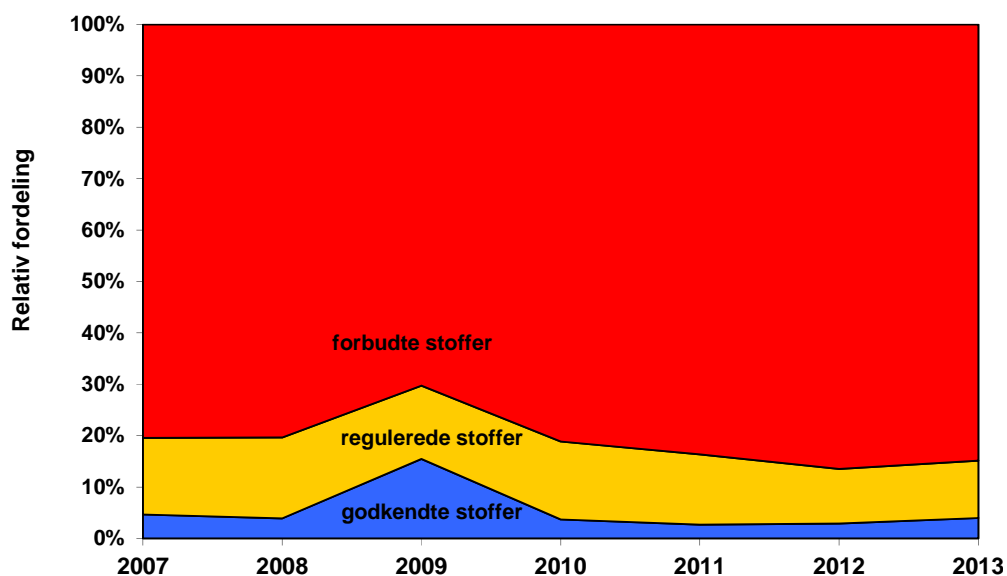
Tabel 13 viser, at der blev fundet godkendte pesticider eller nedbrydningsprodukter fra disse i 2011-2013 i 2 % af de analyserede indtag, mens kvalitetskravet på 0,1 µg/l var overskredet i 0,6 % af indtagene. Et indtag kan godt indeholde såvel forbudte som regulerede stoffer, og det enkelte indtag kan derfor godt optræde i flere af de tre kategorier.

De regulerede stoffer blev i perioden 2011-2013 fundet i ca. 6 % af de analyserede indtag, mens kvalitetskravet var overskredet i 1,8 %. Da mere end 75 % af det overvågede grundvand med kendt alder er ældre end 15 år (se kapitel 4, Figur 11) vil mange fund af de regulerede stoffer i grundvandet kunne stamme fra anvendelse af moderstofferne, før disse blev reguleret. Det fremgår af Tabel 13, at de forbudte pesticider, og nedbrydningsprodukter fra disse, er fundet langt hyppigere end de regulerede og godkendte pesticider, og at de forbudte pesticider er fundet i 39 % af indtagene, med en overskridelse af kvalitetskravet i 11 %.

Tabel 14 viser - opdelt på tilladte, regulerede stoffer og forbudte stoffer - fund og andelen af analyser, der overskrider kvalitetskravet opdelt på de enkelte år i perioden 2007-2013. Opgørelsen er baseret på analyser pr. år, fordi der kun i enkelte tilfælde i denne periode er udtaget mere end en vandprøve pr. år fra indtagene.

År		Antal Analyser			%		
		i alt	≥0,01 µg	≥ 0,1 µg	≥0,01 µg	0,01 - 0,1	≥0,1
Godkendte stoffer	2007	800	15	5	1,9	1,3	0,6
	2008	703	12	2	1,7	1,4	0,3
	2009	639	41	12	6,4	4,5	1,9
	2010	509	9	3	1,8	1,2	0,6
	2011	638	7	2	1,1	0,8	0,3
	2012	691	9	2	1,3	1,0	0,3
	2013	514	8	1	1,6	1,4	0,2
Regulerede stoffer	2007	802	48	16	6,0	4,0	2,0
	2008	709	49	14	6,9	4,9	2,0
	2009	641	38	14	5,9	3,7	2,2
	2010	509	37	16	7,3	4,1	3,1
	2011	639	36	12	5,6	3,8	1,9
	2012	691	33	9	4,8	3,5	1,3
	2013	514	23	10	4,5	2,5	1,9
Forbudte stoffer	2007	803	260	96	32,4	20,4	12,0
	2008	709	250	67	35,3	25,8	9,4
	2009	641	187	55	29,2	20,6	8,6
	2010	509	198	64	38,9	26,3	12,6
	2011	639	222	56	34,7	26,0	8,8
	2012	691	270	71	39,1	28,8	10,3
	2013	514	176	45	34,2	25,5	8,8

Tabel 14. Fordelingen af godkendte, regulerede og forbudte stoffer i grundvandsovervågningen for perioden 2007-2013. Der er anvendt samme analyseprogram i hhv. 2007-2010 og 2011-2013. Den administrative status for stofferne fremgår af Tabel 9.



Figur 30. Relativ fordeling af fund af godkendte, regulerede og forbudte pesticider og nedbrydningsprodukter fra disse i perioden 2007-2013, beregnet som andel analyser med fund pr. år for de tre stofgrupper, se Tabel 14. Den administrative status pr. 1. aug 2014 ses i Tabel 9.

Figur 30 viser den relative fordeling af andel fund for godkendte, regulerede og forbudte stoffer pr. år i 2007-2013. Det ses, at et ellers stabilt kurveforløb løftes af relativt mange fund af glyphosat og AMPA i 2009, se også Tabel 15. En udredning gennemført i 2009-2010 kunne ikke fastslå, årsagen til de særligt mange fund i 2009.

Dybdeafhængighed for pesticider, GRUMO

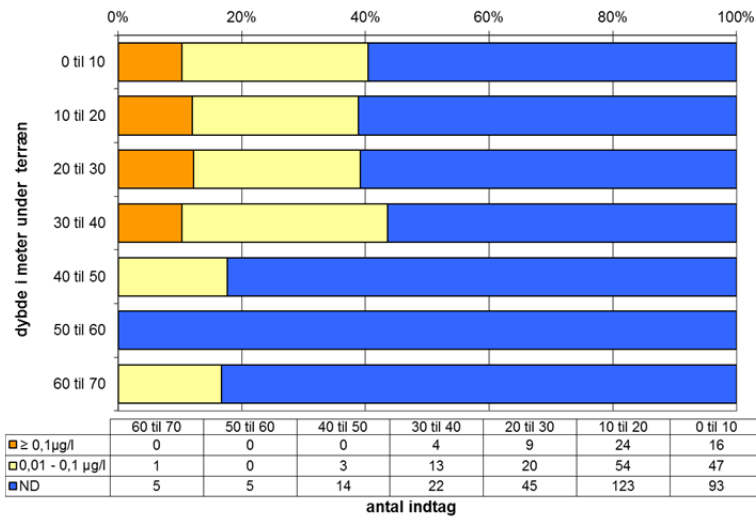
Figur 31 viser fordelingen af pesticider og nedbrydningsprodukter mod dybden udtrykt ved top af indtag. Der er kun set på indtag med en dybde indtil 70 m u.t for at sikre et tilstrækkeligt antal observationer i hvert dybdeinterval. Den øverste figur viser indtag prøvetaget i 2013. I midten er vist den kumulative status for perioden 2011-2013, hvor alle aktive indtag er analyseret mindst én gang. Den nederste figur viser den kumulative opgørelse for den samlede overvågningsperiode 1990-2013.

Figur 31 viser, at alle overskridelser af kvalitetskravet på 0,1 µg/l i 2013 optræder ned til 40 m u.t., og at der er fundet pesticider i koncentrationer over 0,01 µg/l i ca. 40 % af de undersøgte indtag ned til 40 m u.t. I 2013 er der ikke fundet så mange pesticider og nedbrydningsprodukter i dybere niveauer af magasinerne, hvilket bl.a. skyldes, at antallet af analyserede indtag i disse dybder er lavt.

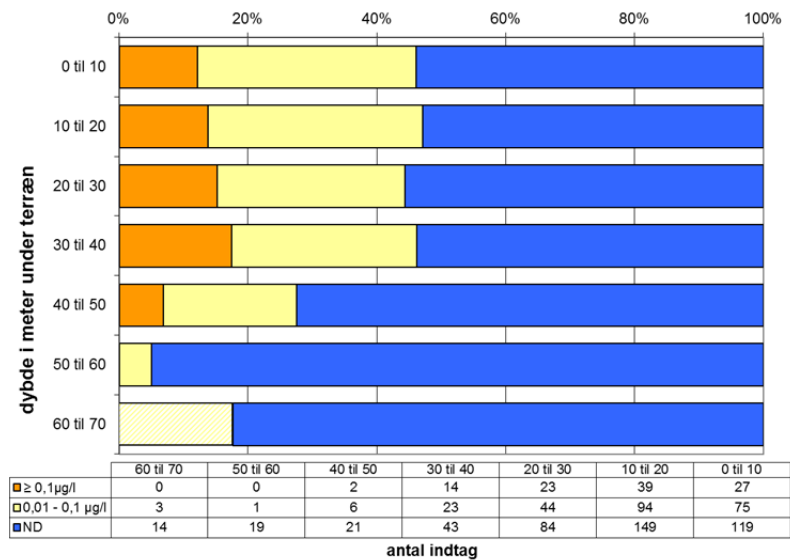
I perioden 2011-2013 ligger hyppigheden af pesticidfund omkring 45 % i intervallet 0-40 m u.t., herunder falder andelen af indtag med fund. I de øverste 40 m ses en tendes til, andelen af indtag med pesticidindhold over kvalitetskravet stiger med dybden. Dette mønster kan tyde på, at koncentrationerne er faldende for de pesticider og nedbrydningsprodukter, der udvaskes fra overfladen, se også Figur 32.

Den kumulative dybdemæssige fordeling fra hele overvågningsperioden 1990-2013 viser, at der er fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter mindst én gang i næsten 60 % af indtagene i dybdeintervallet 0-20 m u.t., og at kvalitetskravet er overskredet i ca. 25 % af indtagene i dette dybdeinterval. Antallet af fund aftager med dybden til ca. 25 % i intervallet 60-70 m u.t., hvor der er fundet ca. 5 % indtag med mindst én overskridelse af kvalitetskravet. Der er også fundet pesticider i større dybder. Data fra hele perioden viser samlet set, at det mest sårbare grundvand ligger tættest ved terræn.

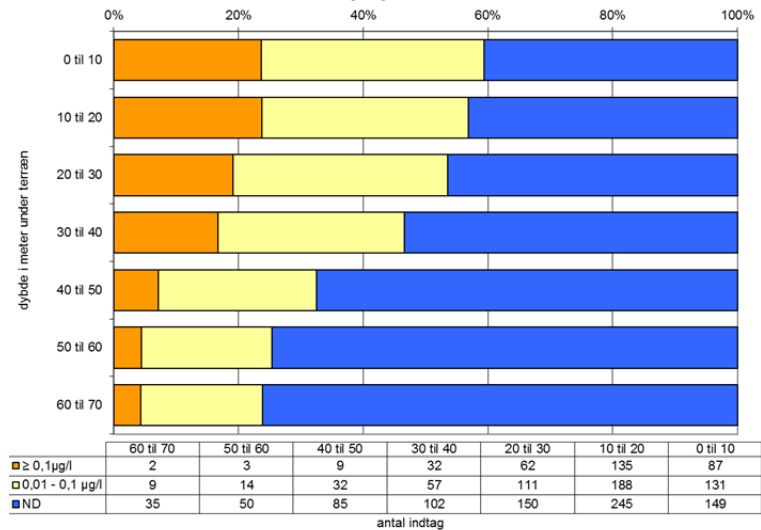
Dybdemæssig fordeling af pesticider og metabolitter
Grundvandsovervågning 2013



Grundvandsovervågning 2011 til 2013



Grundvandsovervågning 1990 til 2013



Figur 31. Dybdefordeling af pesticider og nedbrydningsprodukter fra GRUMO. De tre figurer viser: dybde fra terræn til top af indtag i 2013, i indeværende programperiode (2011-2013) samt i hele overvågningsperioden (1990-2013). Antal fund på indtagsniveau er vist i tabellerne under figurerne opdelt på tre koncentrationsniveauer: ND: ingen fund/ under detektionsgrænsen-typisk 0,01 µg/l; 0,01-0,1 µg/l og $\geq 0,1\mu\text{g/l}$. Antallet af analyserede indtag i 2013 og 2011-2013 er lavt i indtag under 50 m u.t.

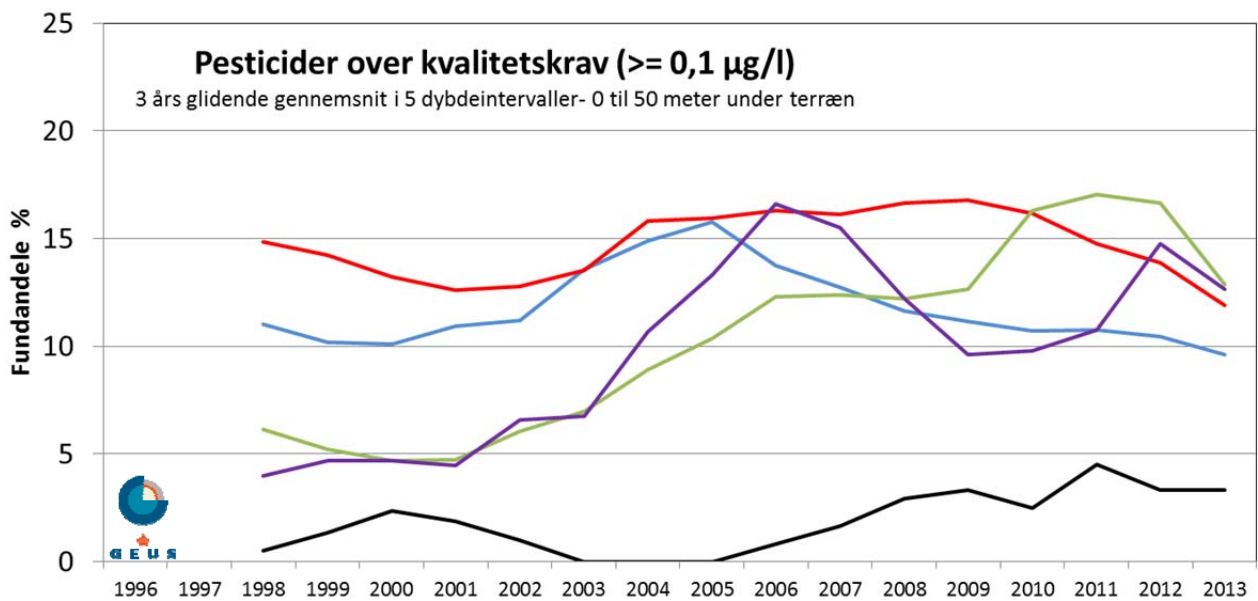
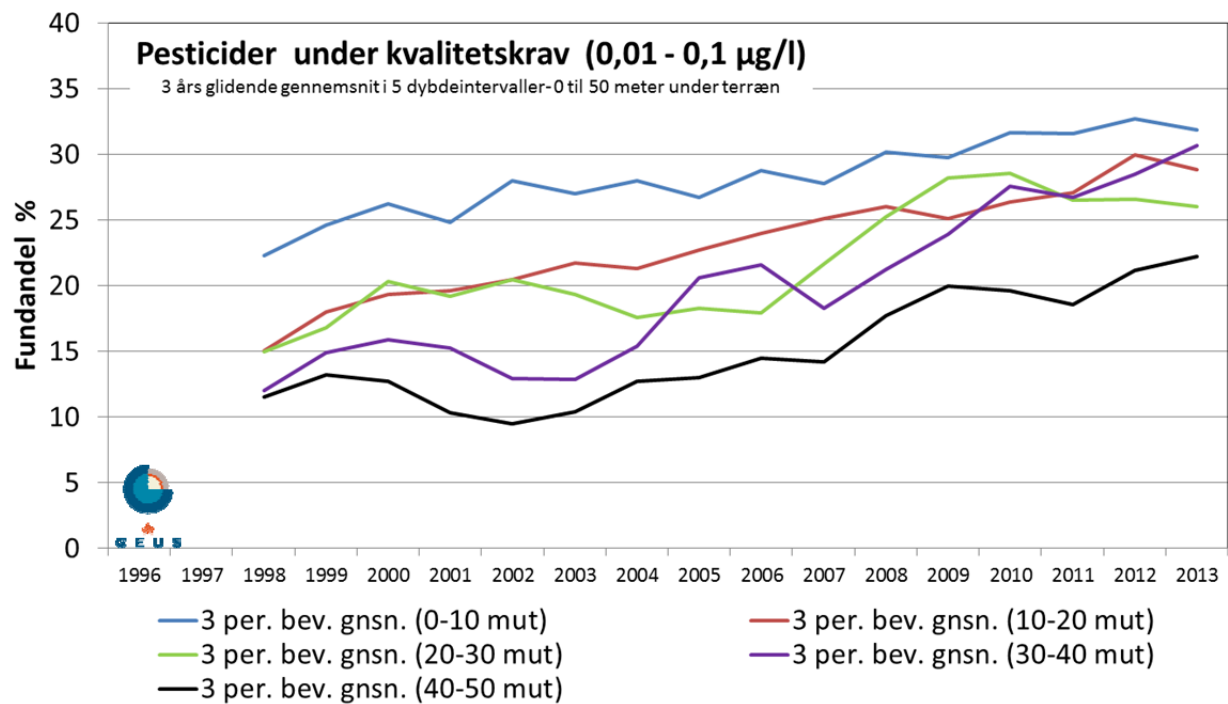
Figur 32 viser udviklingen af fundandele i fem dybdeintervaller for pesticider og nedbrydningsprodukter under og over kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Figur 32 øverst viser, at fundandelene for koncentrationer under kvalitetskravet stiger i alle fem dybdeintervaller gennem hele perioden.

Figur 32 nederst viser, at fundandelene over kvalitetskravet har udviklingstendenser, der går fra stigende til faldende, således at der først i det øverste interval fra ca. 2003 er et skrift fra stigende til faldende, hvorefter et skrift i udviklingstendensen indtræffer omkring 2008-2009 i intervallet 10-20 m u.t. Endeligt i det næste underliggende interval 20-30 m u.t. stiger fundandelene over kvalitetskravet frem til ca. 2012, og en optimistisk vurdering af resultaterne i 2013 kan være, at stigningen er ophørt også i dette dybdeinterval. Varierende andele af koncentrationer i intervallet 30-40 m.u.t gør det vanskeligt at vurdere, om der er en ændret påvirkningsgrad i denne dybde, og endeligt er der en fortsat generelt stigende tendens i det dybeste interval, der er medtaget her i 40-50 m u.t.

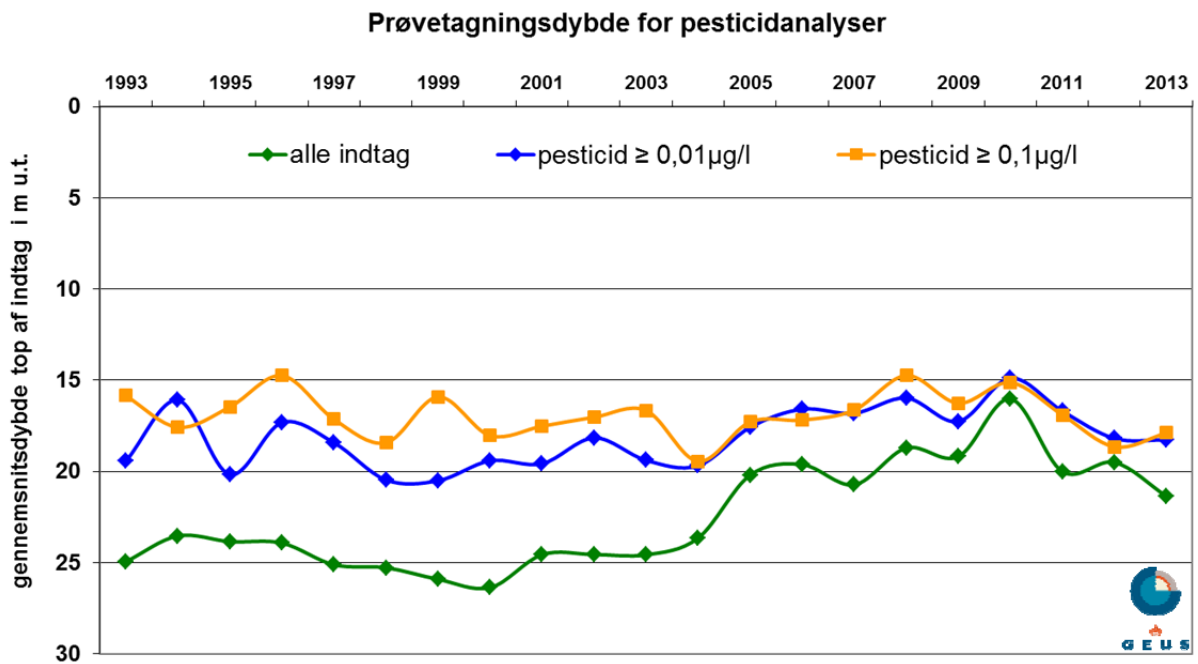
Dette mønster antyder, som før nævnt, at andelen af fund over kvalitetskravet falder i det øverste grundvand, hvilket kan betyde, at den samlede udvaskning af pesticider er ved at blive mindre, målt i andel indtag med koncentrationer større end 0,1µg/l. Det ses samtidig, at der gennem perioden er en stigende hyppighed af indtag med pesticider i koncentrationer, der er mindre end kvalitetskravet.

Dette viser, at en større del af grundvandet indeholder pesticider, men overvejende i koncentrationer under kvalitetskravet. Overvågningen er over tid i højere grad målrettet den mest sårbare del af grundvandet. Dette betyder, at man kunne forvente en stigende andel af pesticidfund for såvel høje koncentrationer som lave koncentrationer i det øverste grundvand, når overvågningen i højere grad målrettes den mest sårbare del af grundvandet. Dette ses ikke.

Figur 33 viser, hvordan udviklingen i den gennemsnitlige prøvetagningsdybde er ændret i perioden 1993 til 2013 for alle indtag, for indtag med fund og for indtag med fund $\geq 0,1\mu\text{g/l}$. Formålet med figuren er at vise, hvilken effekt den tidligere nævnte ændring i prøvetagningsstrategi, har haft på prøvetagningsdybden, se også kapitel 2, Figur 5. Det fremgår, at den gennemsnitlige dybde til toppen af indtagene er faldet fra 2003-2009, men også at den gennemsnitlige indtagsdybde er steget igen i 2011-13, hvilket er i overensstemmelse med inddragelse af nye dybere indtag i stationsnettet.



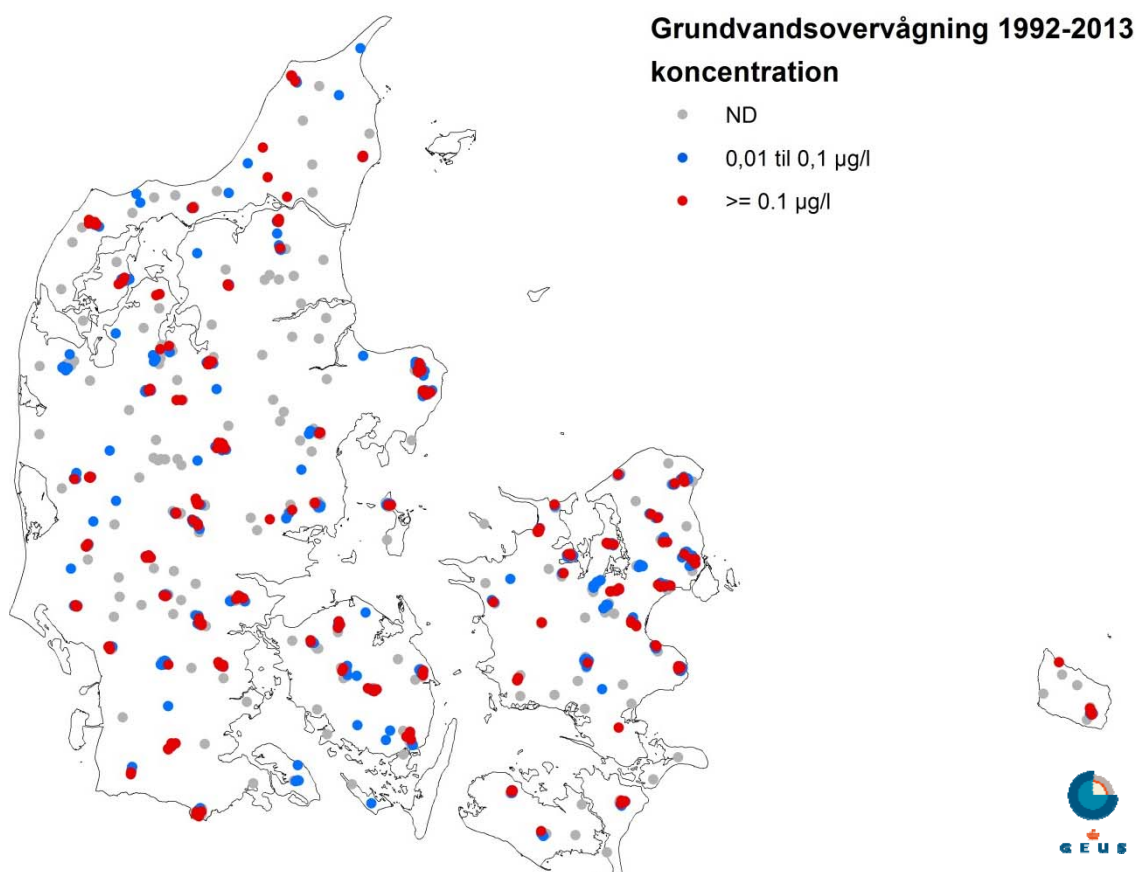
Figur 32. Tre års glidende gennemsnit (3 per. bev. gnsn.) i fem forskellige dybder for pesticider og nedbrydningsprodukter fra GRUMO i perioden 1996-2013. Øverst udviklingen for pesticider og nedbrydningsprodukter i koncentrationsintervallet 0,01-0,1µg/l, dvs. under kvalitetskravet. Nederst udviklingen for pesticider fundet i koncentrationer $\geq 0,1\mu\text{g/l}$, dvs. over kvalitetskravet.



Figur 33. Udvikling i gennemsnitlig dybde til ”top af indtag” i monitoringsperioden 1993-2013. Gennemsnittet er beregnet som gennemsnit til top indtag pr. år for alle pesticidanalyser pr. år. Udviklingen vist for alle prøvetagede indtag, indtag med fund $\geq 0,01\mu\text{g/l}$ og fund $\geq 0,1\mu\text{g/l}$.

Geografisk fordeling pesticider, grundvandsovervågning

Figur 34 viser den geografiske fordeling af pesticidindholdet i grundvandet i GRUMO-indtag med den højst målte koncentration i hele monitoringsperioden for hvert indtag. Kortet viser, at der er fundet pesticider jævnt fordelt i hele landet. Som det fremgår af Figur 31, er det især i det øvre grundvand, hvor der optræder fund. Da ikke alle indtag overvåges hvert år, er der ikke vist et kort for alene 2013. Kortet viser, at der ikke er nogen markant geografisk forskel på hvor i Danmark, der kan findes pesticider.



Figur 34. Geografisk fordeling af pesticidindholdet i grundvandet opdelt på tre koncentrationsniveauer: Ingen fund(ND)-under detektionsgrænsen-typisk 0,01 µg/l; 0,01-0,1 µg/l og på $\geq 0,1$ µg/l fra grundvandsovervågningsindtag i hele overvågningsperioden 1992-2013. Den største værdi i hele perioden er vist for hvert indtag.

Screening for metalaxyl-M efterår 2013.

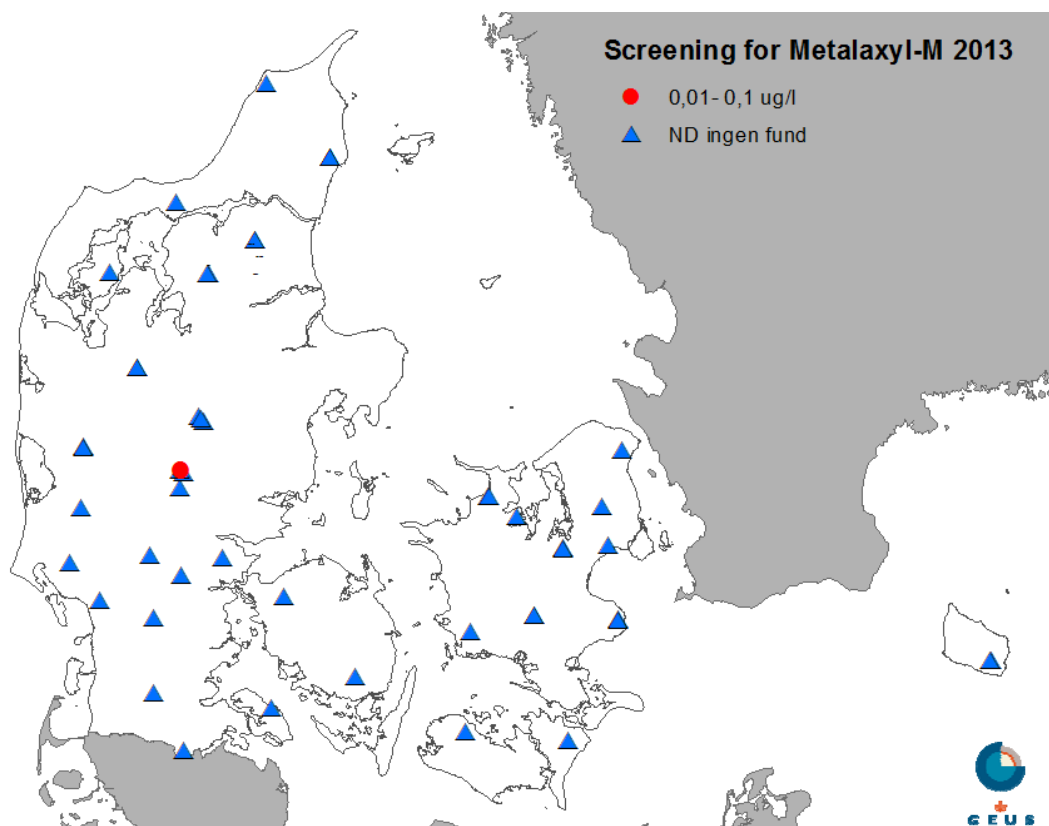
I efteråret 2013 blev der i 49 indtag fordelt over hele landet gennemført en screeningsundersøgelse for metalaxyl-M og to af dets nedbrydningsprodukter (CGA 108906 og CGA 62826). Denne screening blev iværksat, da data fra VAP viste, at disse stoffer kan udvaskes til grundvandet (se VAP hjemmesiden).

Metalaxyl-M har især været anvendt i forbindelse med dyrkning af kartofler. For at undersøge om stofferne optræder i andre dele af landet, blev screeningen tilrettelagt således, at der så vidt muligt ikke skulle være dyrket kartofler i oplandet til de indtag, der indgik i screeningen. Ved udvælgelsen af indtag til screeningen blev der prioriteret indtag fordelt over hele Dan-

mark, med indtag med en gennemsnitsdybde på 13 m u.t. og ikke dybere end 40 m u.t samt indtag, hvor dateringer viser opholdstider på max. 25 år.

Resultatet af screeningen resulterede i ét indtag med fund af Metalaxyl på 0,024 µg/l og CGA 62826 på 0,04 µg/l. Det viste sig efterfølgende, at der faktisk blev dyrket kartofler i oplandet til dette ene indtag.

Stofferne blev ikke påvist i andre indtag. Screeningsundersøgelsen giver derfor ikke anledning til en forventning om, at stoffet optræder andre steder i grundvandet end i områder med kartoffelavl. I det ene indtag med fund var ingen af stofferne tilstede i koncentrationer over kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Resultaterne herfra bidrager til beslutningen om, at stoffet fortsat vil indgå i boringskontrollen i kartoffeldyrkningsområder (MIM, 2014b).



Figur 35. Screeningsresultater for metalaxyl-M og to nedbrydningsprodukter heraf i efterår 2013 i 49 GRUMO indtag. På en lokalitet blev stofferne fundet under kvalitetskravene. Alle andre steder var indholdet under detektionsgrænsen (ND).

Udviklingstendenser, effektindikator for udvalgte stoffer

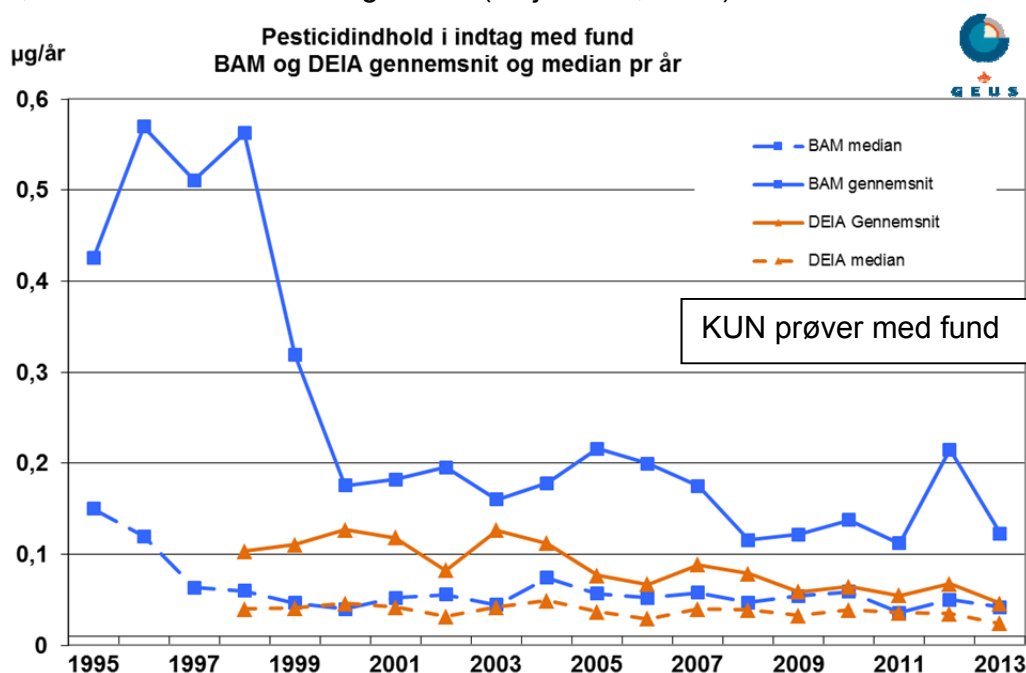
Figur 36, Figur 37 og Figur 38 viser en effektindikator for udviklingstendenser for udvalgte pesticider og nedbrydningsprodukter i grundvandet. Der er kun anvendt analyser med koncentrationer > 0,01 µg/l for de seks udvalgte stoffer:

- to nedbrydningsprodukter, BAM og DEIA, hvis moderstoffer er forbudte
- to regulerede pesticider bentazon og dichlorprop
- Det godkendte pesticid glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA.

Analyser uden fund er således ikke medtaget, da formålet er at vurdere, hvorledes udviklingen er for den del af grundvandet, der har pesticidindhold over detektionsgrænsen.

Fundene kan stamme fra forskellige borer og dybder fra år til år. Det skal bemærkes, at repræsentativiteten er lav for de år og stoffer, hvor der er få fund, idet enkelte fund får stor betydning for tidsseriens udseende. Udviklingstendenserne siger ikke noget om det totale indhold eller grundvandets generelle indhold, men viser en tidsmæssig udvikling i koncentration i borer med fund. Tabel 15 viser for hvert stof antal analyser og analyser med fund og uden fund for hvert år.

Figur 36 viser, at gennemsnits- og mediankoncentrationen for analyser med fund af BAM er faldet siden moderstoffet diclobenil blev forbudt i 1996 bortset fra i 2012, hvor der var et enkelt fund med høj koncentration (7,7 µg/l) i et indtag, DGU nr. 238.900, der ikke tidligere er analyseret. Denne boring har 17 indtag, hvor der tidligere er udtaget prøver med fund fra skiftende indtag gennem årene. Alle 17 indtag har indeholdt BAM, men dog i mindre koncentrationer. De mange indtag med fund, og de høje koncentrationer i grundvandet, tyder på, at kilden til disse fund kan være en gårdsplads eller en lignende lokalitet, hvor moderstoffet, dichlobenil, har været anvendt som granulat (Elkjær mfl., 2002).



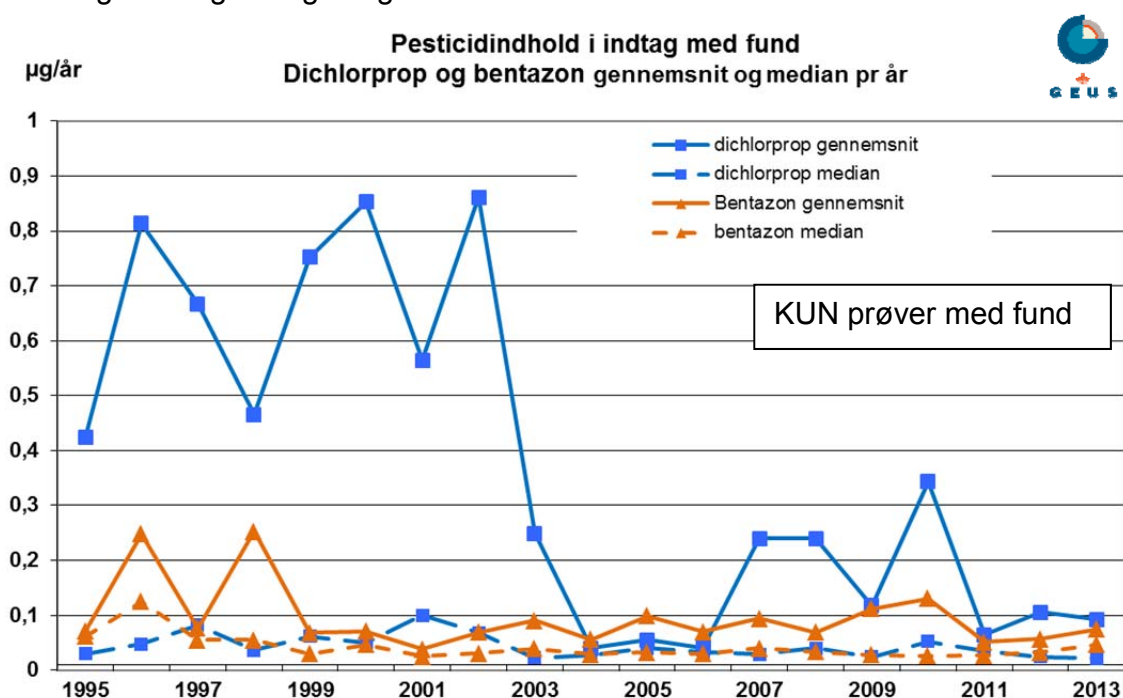
Figur 36. Gennemsnits- og mediankoncentrationer pr. år for analyser med fund af BAM og DEIA, der begge er nedbrydningsprodukter fra i dag forbudte stoffer. Alle koncentrationer er beregnet på grundlag af analyser med fund fra grundvandsovervågningen, mens analyser uden fund er udeladt. Det totale antal analyser med fund pr. år fremgår af Tabel 15.

For DEIA ses et mindre fald i koncentrationen efter ét af moderstofferne, terbuthylazin, blev reguleret i 2003 og forbudt i 2009. Da DEIA kan stamme fra en lang række triaziner, kan man ikke henføre faldet fra omkring 2003 og fremover til enkelte pesticider.

Figur 37 viser udviklingen for to regulerede pesticider i indtag med fund. Dichlorprop er siden 1997 kun anvendt i meget små mængder sammenholdt med det tidligere forbrug. Data fra et

enkelt opland i København er udeladt, da stofferne er fundet i meget høje koncentrationer. Dichlorprop's fundhyppighed i grundvand har gennem de senere år været faldende, og den lille stigning i 2012 i gennemsnitskoncentrationen skyldes et enkelt fund i St. Fuglede i Vest-Sjælland på 0,77 µg/l. I dette indtag er stoffet gennem de sidste dekader fundet i meget høje, men med aftagende koncentrationer, hvilket tyder på oprindelse fra en punktkilde (Tuxen, 2013).

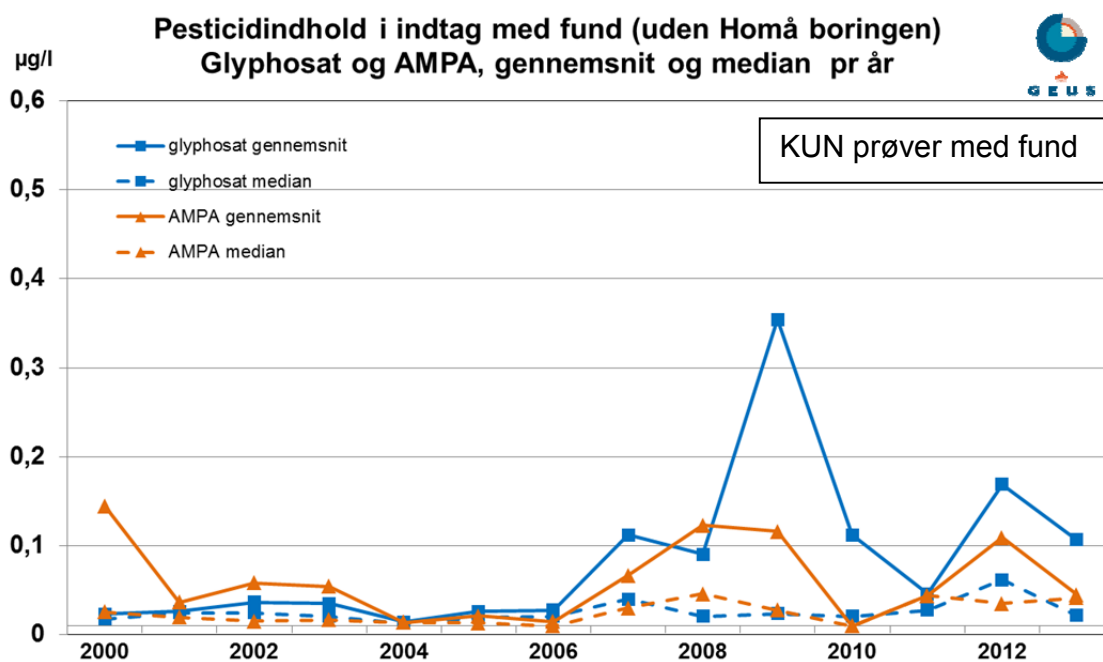
Bentazon blev reguleret i 1995-97. Dette reflekteres ikke i data, hvor der har været en fluktuerende gennemsnitskoncentration siden 1999. Forskellen på median- og gennemsnitskoncentration peger på, at der optræder enkelte høje koncentrationer samtidig med mange fund under kvalitetskravet (Christensen, 2013). Da dateringerne viser, at grundvandet i mange indtag er dannet før det tidspunkt reguleringen fandt sted, vil man vanskeligt kunne identificere eventuelle virkninger af reguleringen i grundvandet.



Figur 37. Gennemsnits- og mediankoncentrationer pr. år for dichlorprop og bentazon, der begge er regulerede aktivstoffer. Alle koncentrationer er beregnet på grundlag af analyser med fund fra grundvandsovervågningen. Analyser uden fund er udeladt. I figuren indgår heller ikke en række analyser af dichlorprop fra indtag under Nørrebroparken med høje koncentrationer, som formodentlig skyldes uheld eller behandling af befæstede arealer. Antal analyser og antal analyser med fund pr. år fremgår af Tabel 15.

Figur 38 viser udviklingen for glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA, – uden fund fra to indtag i overvågningsboring DGU nr. 71.483, hvor der er rejst tvivl om de tekniske forhold, se Thorling et al, 2013. Der var syv fund af AMPA i 2012, heraf to over kvalitetskravet, mens glyphosat blev fundet i seks indtag, heraf to over kvalitetskravet på 0,1 µg/l, se Tabel 15. I begge disse indtag var stofferne tidligere påvist. Figur 38 viser fluktuerende koncentrationer omkring og under kvalitetskravet. Der er tale om meget få analyser med fund, se Tabel 15, og kurveforløbene er derfor ikke repræsentative for grundvandet som sådan. Figuren kan derfor

ikke anvendes til at vurdere det generelle udviklingsforløb i grundvandet for tilladte stoffer herunder glyphosat.



Figur 38. Gennemsnits- og mediankoncentrationer pr. år for analyser med fund for glyphosat og glyphosats nedbrydningsprodukt AMPA. Glyphosat er godkendt uden særlig regulering. Figuren viser ikke fund fra to indtag, i DGU 71.483. Alle koncentrationer er beregnet på grundlag af analyser med fund fra grundvandsover-vågningen. Analyser uden fund er udeladt. Se også Tabel 15.

Tabel 15 viser forekomsten af de seks udvalgte stoffer i perioden 1999-2013. Den samlede fundandel og fundandel større end 0,1 µg/l er vist, sammen med antal analyser, analyser > 0,01 µg/l (fund) og antal analyser med fund \geq 0,1 µg/l. Udviklingen i fundandelene er påvirket af, at der indgår stadig flere terrænnære indtag, og dermed mere sårbart vand frem til 2012, mens der i 2013, også blev inddraget flere dybere indtag i overvågningen, se også kapitel 2, Figur 7. Dette betyder, som før nævnt, at tidsserierne ikke kan give et repræsentativt og dækkende billede af grundvandets tilstand, dels fordi det ikke er de samme indtag, der er prøvetaget hvert år, dels fordi antallet af analyser med fund er lavt.

BAM kan findes i mange indtag, selv om det efterhånden er mere end 15 år siden moderstoffet, dichlobenil, blev forbudt på det danske marked. Ud fra stoffernes kemiske egenskaber kan det forventes, at der stadig er bundet en betydelig pulje af BAM og dichlobenil i rodzonen, som langsomt omdannes og udvaskes. Da grundvandets opholdstid er over 15 år i hovedparten af indtagene, kan mange fund stamme fra udvaskning i anvendelsesperioden, se kapitel 4.

DEIA forekommer i stadig flere indtag, hvilket kan skyldes, at stoffet kan stamme fra nedbrydning af en lang række i dag forbudte triaziner, hvoraf et (terbuthylazin) først for nyligt er taget af markedet. Af nedbrydningsprodukter ud over DEIA bliver der nu også hyppigt fundet didealkylhydroxyatrazin, der optræder i ca. 8% af indtagene.

GRUMO analyser		1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
BAM	Antal	113	430	527	830	833	853	801	798	795	644	828	860	800	709	641	509	639	691	514
	Med fund	27	70	94	130	126	123	124	105	116	93	120	147	125	127	110	103	121	119	87
	≥0,1	15	37	36	43	32	30	35	35	39	40	42	53	47	39	33	37	30	40	25
	Andel fund	23,9	16,3	17,8	15,7	15,1	14,4	15,5	13,2	14,6	14,4	14,5	17,1	15,6	17,9	17,2	20,2	18,9	17,2	16,9
	Andel ≥0,1	13,3	8,6	6,8	5,2	3,8	3,5	4,4	4,4	4,9	6,2	5,1	6,2	5,9	5,5	5,1	7,3	4,7	5,8	4,9
DEIA	Antal				166	626	823	776	785	762	625	811	847	800	704	640	509	638	691	514
	Med fund				13	29	32	47	55	42	66	88	96	115	112	84	82	70	97	67
	≥0,1				4	8	12	11	11	14	22	18	26	32	20	16	13	10	18	11
	Andel fund				7,8	4,6	3,9	6,1	7,0	5,5	10,6	10,9	11,3	14,4	15,9	13,1	16,1	11,0	14,0	13,0
	Andel ≥0,1				2,4	1,3	1,5	1,4	1,4	1,8	3,5	2,2	3,1	4,0	2,8	2,5	2,6	1,6	2,6	2,1
bentazon	Antal	103	301	517	824	829	853	797	796	787	645	827	860	799	709	641	509	639	691	514
	Medfund	7	12	18	23	10	12	16	20	14	12	23	29	25	27	25	25	22	24	14
	≥0,1	1	7	5	5	2	3	2	5	2	1	3	7	7	6	6	9	3	3	4
	Andel fund	6,8	4,0	3,5	2,8	1,2	1,4	2,0	2,5	1,8	1,9	2,8	3,4	3,1	3,8	3,9	4,9	3,4	3,5	2,7
	Andel ≥0,1	1,0	2,3	1,0	0,6	0,2	0,4	0,3	0,6	0,3	0,2	0,4	0,8	0,9	0,8	0,9	1,8	0,5	0,4	0,8
dichlorprop	Antal	716	704	686	824	829	853	797	794	787	643	827	860	799	709	640	509	639	691	514
	Med fund	14	28	25	25	18	13	18	19	20	15	9	16	20	14	12	8	15	10	10
	≥0,1	8	14	15	11	9	5	11	10	8	4	4	6	4	5	4	2	3	1	1
	Andel fund	2,0	4,0	3,6	3,0	2,2	1,5	2,3	2,4	2,5	2,3	1,1	1,9	2,5	2,0	1,9	1,6	2,3	1,4	1,9
	Andel ≥0,1	1,1	2,0	2,2	1,3	1,1	0,6	1,4	1,3	1,0	0,6	0,5	0,7	0,5	0,7	0,6	0,4	0,5	0,1	0,2
glyphosat	Antal			46	202	720	837	782	788	769	630	813	847	800	703	639	509	638	691	514
	med fund			0			8	5	6	9	3	13	9	14	10	27	8	5	6	5
	≥0,1						0		1	1				5	2	9	3	2	2	1
	Andel fund						1,0	0,6	0,8	1,2	0,5	1,6	1,1	1,8	1,4	4,2	1,6	0,8	0,9	1,0
	Andel ≥0,1						0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,3	1,4	0,6	0,3	0,3	0,2
AMPA	Antal			46	202	720	824	782	789	771	630	813	847	799	703	639	509	638	691	514
	Medfund						13	9	6	7	1	4	6	3	8	25	2	4	7	4
	≥0,1						3	1	2	1				1	2	7	1	2	2	0
	Andel fund						1,6	1,2	0,8	0,9	0,2	0,5	0,7	0,4	1,1	3,9	0,4	0,6	1,0	0,8
	Andel ≥0,1						0,4	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	1,1	0,2	0,3	0,3	0,0

Tabel 15. Udvikling i fund af nedbrydningsprodukter fra forbudte stoffer (BAM og DEIA), regulerede stoffer (bentazon og dichlorprop) samt det godkendte stof glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA. Opgørelse er baseret på **antal analyser** med fund og antal analyser $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$ for de enkelte år. Grundvandsovervågning 1995-2013.

7.2 Grundvand i vandværksboringer

Tilstanden i grundvandet fra vandværksboringerne illustrerer tilstanden i den del af grundvandet, der anvendes til drikkevand og dermed befolkningens risiko for eksponering for pesticider i drikkevandet. Her redegøres for hvor stor en andel af vandværksboringerne, der har indeholdt pesticider eller nedbrydningsprodukter heraf i perioden 1992-2013, fund i forhold til dybder samt den geografiske fordeling af fund.

Da vandværkerne løbende nedlægger og etablerer boringer, afspejler udviklingen i fund pr. år ikke effekten af handleplaner rettet mod at forbedre tilstanden i grundvandsmagasinerne, men vandværkernes håndtering af problemerne med pesticider i de boringer, hvorfra der indvindes grundvand. I dette afsnit indgår kun vandværksboringer på aktive vandværker.

Datagrundlag

Analyseprogrammet for grundvandet i vandværksboringerne skal som minimum indeholde de stoffer, der fremgår af drikkevandsbekendtgørelsen, se Tabel 16 (NST, 2014).

Analyseprogrammet er pr. 1. jan. 2012 blevet udbygget med 18 stoffer, der omfatter såvel nye som ældre pesticider samt godkendte, regulerede og forbudte stoffer. Blandt andet skal der nu analyseres for glyphosat og AMPA, se Tabel 16 og Tabel 19. Samtidig hermed blev der fjernet 8 andre stoffer fra listen, som meget sjældent eller aldrig påvises i prøverne. Af de 21 pesticider og nedbrydningsprodukter fra det hidtidige analyseprogram, indgår 13 stadig i analyseprogrammet. Det tidligere analyseprogram bestod indtil 1. jan. 2012 af 23 obligatoriske stoffer (heraf to klorfenoler).

Ud over de obligatoriske pesticider gennemfører en del vandværker frivilligt analyser for en lang række andre stoffer, en slags frivillig boringskontrol, se også kapitel 2 om Boringskontrollen og for kommunernes dataindberetning.

I dette afsnit afrapporteres pesticidanalyser fra vandværksboringer gennemført af almene vandværker for perioden 1992-2013.

Tilstand, grundvand i vandværksboringer

Tabel 17 og Figur 39 viser udviklingen i fund af pesticider og deres nedbrydningsprodukter i grundvand fra vandværksboringer i perioden 1992-2013. I 2011-2013 blev der fundet pesticider i 23-25 % af de analyserede boringer, mens der i hele undersøgelsesperioden blev fundet pesticider i ca. 27 % af boringerne.

Fra omkring år 2000 har andelen af pesticidpåvirkede vandværksboringer været faldende, og andelen har de sidste 5-6 år stabiliseret sig omkring 20 til 25 %. Der blev i 2013 fundet pesticider i 25 % af vandværksboringerne, mens 3,5 % var med overskridelse af kvalitetskravet.

Pesticid/nedbrydningsprodukt	Administrativ status
Glyphosat ^{nyt}	Godkendt
AMPA* ^{nyt}	Godkendt
Bentazon	Reguleret
Simazin	Forbudt
Hexazinon	Forbudt
Atrazin	Forbudt
Deethylatrazin*	Forbudt
Deethylhydroxyatrazin* ^{nyt}	Forbudt
DEIA, Deethyldeisopropylatrazin* ^{nyt}	Forbudt
Deethylterbutylazin* ^{nyt}	Forbudt
Deisopropylatrazin*	Forbudt
Didealkyl-hydroxy-atrazin* ^{nyt}	Forbudt
Deisopropyl-hydroxy-atrazin* ^{nyt}	Forbudt
Hydroxyatrazin*	Forbudt
Hydroxysimazin* ^{nyt}	Forbudt
MCPA	Reguleret
Mechlorprop (MCP)	Reguleret
Dichlorprop (2,4-DP)	Reguleret
2,4-D	Reguleret
2,6-DCPP* ^{nyt}	Reguleret, forskellige kilder heraf er nogle forbudte andre regulerede
4-CPP* ^{nyt}	Reguleret, forskellige kilder heraf er nogle forbudte andre regulerede
Dichlobenil	Forbudt
2,6-dichlorbenzoesyre* ^{nyt}	Forbudt
BAM, 2,6-dichlorbenzamid*	Forbudt
4-nitrophenol* ^{nyt}	Forbudt
Diuron ^{nyt}	Forbudt
Ethylthiourea (ETU)* ^{nyt}	Fra regulerede, nedbrydningsprodukt bl.a. fra maneb og mancozeb
Metribuzin ^{nyt}	Forbudt
Metribuzin-diketo* ^{nyt}	Forbudt
Metribuzin-desamino* ^{nyt}	Forbudt
Metribuzin-desamino-diketo* ^{nyt}	Forbudt

Tabel 16. Administrativ status pr. 1. aug. 2014 for de 31 pesticider som indgår i overvågningen af vandværksboringerne – ”Boringskontrollen” fra 2012 (NST, 2014). Ud over disse 31 stoffer indgår også to chlorphenoler, der dog også kan have andre oprindelser end pesticider. Disse er ikke medtaget her. De 18 stoffer markeret med ^{nyt} er pr. 1. jan 2012 nye obligatoriske stoffer i analyseprogrammet. Nedbrydningsprodukter er markeret med *.

Aktive vandværksboringer	Analyser	Antal boringer			Andel boringer i %		
		I alt	0,01 - 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01 - 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	I alt
2013	1.986	1.717	371	60	21,6	3,5	25,1
2012	1.915	1.685	337	66	20,0	3,9	23,9
2011	2.026	1.789	338	69	18,9	3,9	22,8
1992-2013	30.985	6.188	1.362	326	22,0	5,3	27,3

Tabel 17. Pesticider i aktive vandværksboringer. Andel af boringer med hhv. 0,01-0,1µg/l, ≥0,1µg/l og med fund ialt i %.

Godkendte, regulerede og forbudte stoffer i grundvandet i vandværksboringer

Pesticiderne kan opdeles i tre grupper: Forbudte, godkendte og regulerede pesticider, efter den administrative status i Tabel 16, for analyserne udført i vandværksboringerne, på samme måde som det er gjort ovenfor i GRUMO-afsnittet, se Figur 30.

I hele perioden 1992–2013 er der samlet set blevet analyseret for 171 pesticider og nedbrydningsprodukter. Dette er et langt større antal stoffer end det obligatoriske antal i boringskontrollen, og skyldes mange vandværkers frivillige indsats. Ud af disse 171 stoffer, blev der fundet 51 stoffer, hvoraf 35 var forbudte, 13 regulerede og tre godkendte, se Tabel 18. Opgørelsen i forbudte, regulerede og godkendte stoffer omhandler de 51 stoffer, der er fundet i grundvandet i aktive vandværksboringer i 2013, og dermed ikke stoffer, der er fundet i lukkede vandværksboringer.

Status Vandværksboringer	Antal stoffer
Forbudte stoffer	35
Regulerede stoffer	13
Godkendte stoffer	3
I alt i antal påviste stoffer	51

Tabel 18. Antal forbudte, regulerede og godkendte pesticider eller nedbrydningsprodukter fundet i grundvandet i aktive vandværkers vandværksboringer i perioden 1992-2013. Den administrative tilstand er pr. 1. aug. 2014.

Tabel 19 viser en opgørelse over fordelingen af godkendte, regulerede og forbudte pesticider for perioden 1992-2013. Det fremgår, at de forbudte pesticider forekommer i 23,5 % af alle undersøgte vandværksboringer, og at 4,5 % af disse overskred kvalitetskravet på 0,1 µg/l. De regulerede stoffer forekommer i 7,0 % af de undersøgte boringer, mens kvalitetskravet er overskredet i 0,9 %. Det skal bemærkes, at fund af høje koncentrationer af regulerede stoffer kan stamme fra en mindre restriktiv anvendelse før reguleringen, men da opholdstiden af grundvand, der indvindes fra vandværksboringerne ikke er kendt, kan disse forhold ikke kvantificeres. Ofte er der tale om lange filtre, der opblander vand med meget forskellig alder fra forskellige dybder i magasinerne. De godkendte stoffer forekom i perioden i 0,6 % af de undersøgte boringer, mens der kun var tre fund over kvalitetskravet (0,1 %).

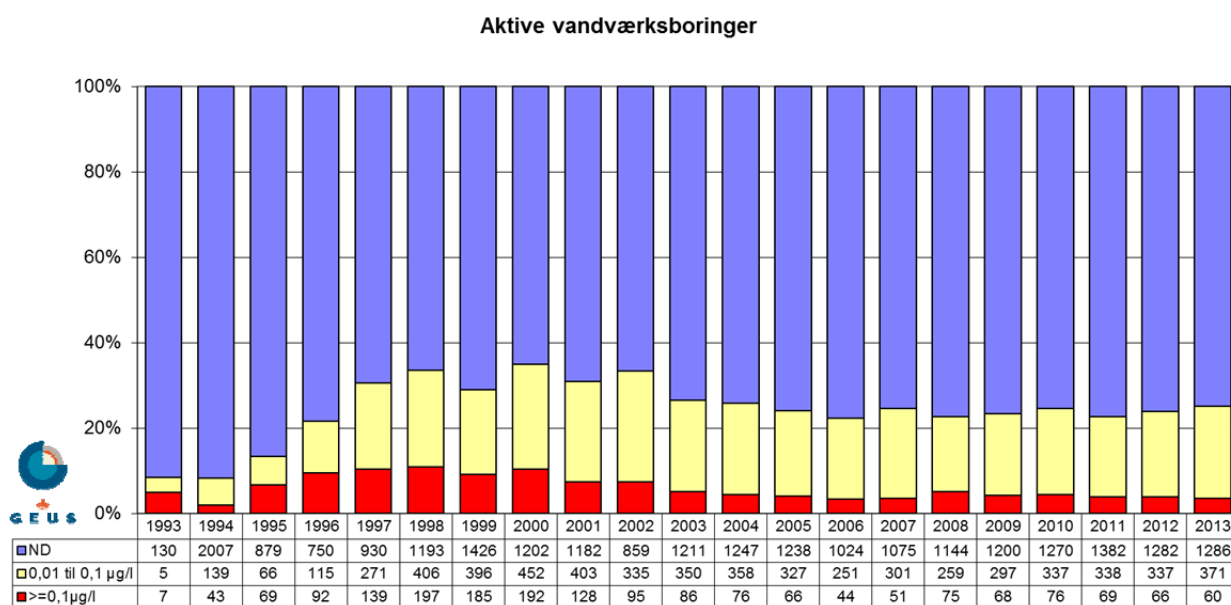
1992-2013	Antal vandværksboringer			% vandværksboringer			
	I alt	≥0,01 µg/	≥0,1 µg/l	ND	≥0,01 µg/	0,01-0,1µg/l	≥0,1 µg/
Forbudte stoffer	6186	1451	278	76,5	23,5	19,0	4,5
Regulerede stoffer	6176	433	54	93,0	7,0	6,1	0,9
Godkendte stoffer	3385	21	3	99,4	0,6	0,5	0,1

Tabel 19. Forekomst af godkendte, regulerede og forbudte pesticider for perioden 1992-2013 i grundvandet i vandværksboringer på aktive vandværker. Der er kun medtaget boringer, hvor der gennem de seneste 5 år er gennemført mindst en analyse for pesticider af vand udtaget fra boringerne. ND: under detektionsgrænsen typisk, < 0,01µg/l.

Da nogle vandværksboringer indeholder mere end ét stof, kan en boring være talt med flere gange i de tre kategorier. Denne opgørelse viser, at der er væsentlig færre fund i hver af de tre kategorier i vandværksboringerne sammenlignet med grundvandsovervågningen. JUPITER indeholder ikke historiske data om vandværksboringerne drift, så det er ikke muligt at opgøre, hvornår indvindingsboringerne har været aktive. Derfor er det ikke muligt at foretage et bagudrettet skøn over omfanget af forbudte, regulerede og godkendte stoffer.

Udvikling i grundvandet i vandværksboringer

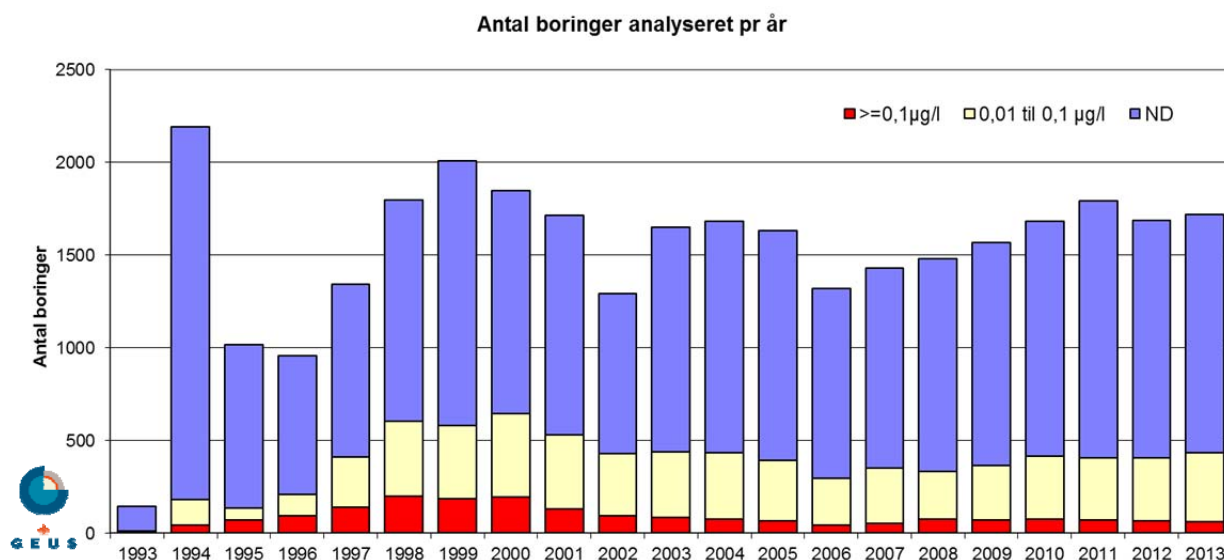
Figur 39 viser udviklingen i pesticidpåvirkningen af vandværksboringer hos aktive vandværker i perioden 1993-2013. For hvert år er påvirkningen angivet for de boringer, der var aktive i det pågældende år, og figuren viser således også data fra vandværker, der siden er lukket.



Figur 39. Fordeling af pesticidindholdet i grundvandet i vandværksboringer 1993-2013. Figuren viser status for de vandværker, der var aktive hvert af de viste år. Figuren indeholder ikke de samme boringer fra år til år, da disse analyseres i en turnus på op til 5 år, og der løbende lukkes eller etableres nye vandværksboringer. Resultater på indtagningsniveau er opdelt i tre koncentrationsintervaller: ≥0,1 µg/l, [0,01-0,1] µg/l, samt ND (under detektionsgrænsen typisk, < 0,01µg/l). Antal boringer i hver af de tre klasser er anført under de enkelte år. Hvert år viser data fra forskellige udtræk fra JUPITER, anvendt i den løbende rapportering.

Faldet omkring år 2000-2003 i andelen af boringer med fund over kvalitetskravet på 0,1 µg/l kan skyldes, at vandværkerne tager forurenede boringer ud af drift, idet data fra GRUMO viser, at fundhyppigheder som sådan ikke er faldet, skønt der er en tendens til lavere koncentrationer i det øverste grundvand, se Figur 31. Den stigende andel af boringer med fund op gennem 90'erne skyldes, at analyseprogrammerne gradvis omfattede flere og flere pesticider og nedbrydningsprodukter.

Figur 40 viser antal boringer undersøgt for pesticider i perioden 1993-2013, og viser de samme data, som er anvendt til Figur 39. Det ses, at antallet af boringer, der overstiger kvalitetskravet gennem de seneste fem år, er stabiliseret. De pesticider og nedbrydningsprodukter, der hyppigst findes i grundvandet i vandværksboringerne, er generelt stoffer, som er forbudte, og som ikke har været i handelen i 6 til 15 år, se Tabel 16, eller stoffer pålagt regulering i form af anvendelsesbegrænsninger i Danmark. Opholdstiden i grundvandsmagasinerne af det vand som vandværkerne indvinder til drikkevandsformål er ofte mere end 15 år, og det kan forventes, at pesticider fremover vil kunne påvirke grundvandet i vandværksboringerne, og dermed drikkevandet, i mange år.



Figur 40. Antal boringer med analyser af pesticider pr. år i vandværksboringer 1993-2013. Hvert år viser data fra forskellige udtræk fra JUPITER, anvendt i den løbende rapportering. Resultater på indtagniveau er opdelt i tre koncentrationsintervaller: $\geq 0,1$ µg/l, [0,01-0,1] µg/l, samt ND (under detektionsgrænsen typisk, $< 0,01$ µg/l).

Udvidelse af analyseprogrammet for vandværksboringer med 18 stoffer

Det nye analyseprogram pr. 1. januar 2012 er i forhold til tidligere udbygget med 18 stoffer. Tabel 20 viser alle analyser af de 18 stoffer for året 2013. De 18 stoffer er fundet i 5,9 % og kvalitetskravet er overskredet i 0,6 % af de analyserede vandværksboringer.

De 18 stoffer er analyseret i 3.033 vandværksboringer i 2012-2013, mens der til sammenligning i perioden 1992-2013 er undersøgt 6.188 vandværksboringer, svarende til at ca. 50 % af vandværksboringerne nu er analyseret for de nye stoffer.

18 nye stoffer	Analysér	Antal boringer			Andel boringer i %		
	Antal	I alt	0,01 - 0,1 µg/l	≥0,1 µg/l	0,01 - 0,1 µg/l	≥0,1 µg/l	I alt
2013, 18 nye stoffer	1.643	1.564	84	9	5,4	0,6	5,9
2012, 18 nye stoffer	1.614	1.533	88	9	5,7	0,6	6,3
2012-13, 18 nye stoffer	3.438	3.033	153	18	5,0	0,6	5,6
Alle aktive boringer 1992- 2013, alle stoffer	30.985	6.188	1.362	326	22,0	5,3	27,3

Tabel 20. Forekomst af de 18 nye stoffer i 2012-2013 i grundvandet i vandværksboringer, Antal analyser og boringer analyseret, med fund af i koncentrationsintervallet 0,01-0,1 µg/l og ≥ 0,1 µg/l. Tabellen har også medtaget alle vandværksboringer hos aktive vandværker analyseret i 1992-2013.

Grundvand i vandværksboringer	Antal analyser			Antal Boringer			Andel i %		
	I alt	0,01 - 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	I alt	0,01 - 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01- 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l
1992- 2013: Resultater fra gamle analyseprogram									
2,6-Dichlorbenzamid*	27.737	6485	1169	6177	1202	241	15,6	3,9	19,5
Mechlorprop**	25.797	534	26	6175	145	11	2,2	0,2	2,3
Bentazon	23.080	388	44	6163	179	22	2,5	0,4	2,9
Dichlorprop	25.752	394	47	6175	124	11	1,8	0,2	2,0
Hexazinon	23.086	347	61	6163	89	8	1,3	0,1	1,4
Atrazin, desethyl-*	23.008	256	21	6163	94	5	1,4	0,1	1,5
Atrazin	25.294	259	9	6172	108	9	1,6	0,1	1,7
Atrazin, desisopropy*	22.898	207	3	6163	87	2	1,4	0,03	1,4
MCPA	25.386	99	15	6174	45	8	0,6	0,1	0,7
Atrazin, hydroxy-*	21.611	80	5	6152	35	4	0,5	0,1	0,6
Simazin	25.286	84	6	6174	46	2	0,7	0,03	0,7
Dichlobenil	18.197	44	3	6024	43	3	0,7	0,05	0,7
2,4_D	25.106	13	1	6174	13	1	0,2	0,02	0,2

Grundvand i vandværksboringer	Antal analyser			Antal Boringer			Andel i %		
	I alt	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	I alt	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	0,01- 0,1 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l
2012- 2013: Resultater fra nye analyseprogram, 18 supplerende stoffer									
DEIA*	3.778	88	6	3233	63	6	1,8	0,2	1,9
4CPP*	6.448	124	25	3786	40	8	0,8	0,2	1,1
Metribuzin-desamino-*	3.327	35	1	2850	25	1	0,8	0,04	0,9
2,6-dichlorebenzoesyre*	3.617	35	0	3053	30	0	1,0	0	1,0
hydroxysimazin*	4.040	36	9	3266	4	2	0,1	0,1	0,1
2,6-DCPP*	5.397	33	0	3632	16	0	0,4	0	0,4
4-Nitrophenol*	3.957	23	0	3266	22	0	0,7	0	0,7
Didealkyl-hydroxy-atrazin*	3.245	14	1	2956	12	1	0,4	0,03	0,4
Glyphosat	4.603	14	2	3373	14	2	0,4	0,1	0,4

Grundvand i vandværksboringer	Antal analyser			Antal Boringer			Andel i %		
	I alt	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1	I alt	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	≥ 0,01 µg/l
Diuron	10.202	28	2	4727	18	2	0,3	0,04	0,4
Ethylentiurea*	3.370	7	1	3052	5	1	0,1	0,03	0,2
Deisopropyl-hydroxyatrazin*	3.257	5	0	2970	5	0	0,2		0,2
AMPA*	4.603	7	1	3378	7	1	0,2	0,03	0,2
Deethyl-hydroxyatrazin*	3.254	4	0	2967	3	0	0,1	0	0,1
Deethylterbutylazin*	4.861	2	0	3469	2	0	0,1	0	0,1
Metribuzin**	4.310	0	0	3272	0	0	0	0	0
Metribuzin-desamino*	3.064	0	0	2789	0	0	0	0	0
Metribuzin-diketo*	3.316	0	0	2847	0	0	0	0	0

Tabel 21. Pesticider i grundvandet i vandværksboringer. Tabellen viser antal analyser og boringer, og de tilhørende antal fund og fund $\geq 0,1$ µg/l. Øverste deltabel viser de 18 stoffer, der har været obligatoriske siden 2012. Nederste deltabel viser de hidtidige 31 obligatoriske stoffer for perioden 1992-2013. Der indgår også to chlorphenoler, der ikke er medtaget. Nedbrydningsprodukter har markeringen*

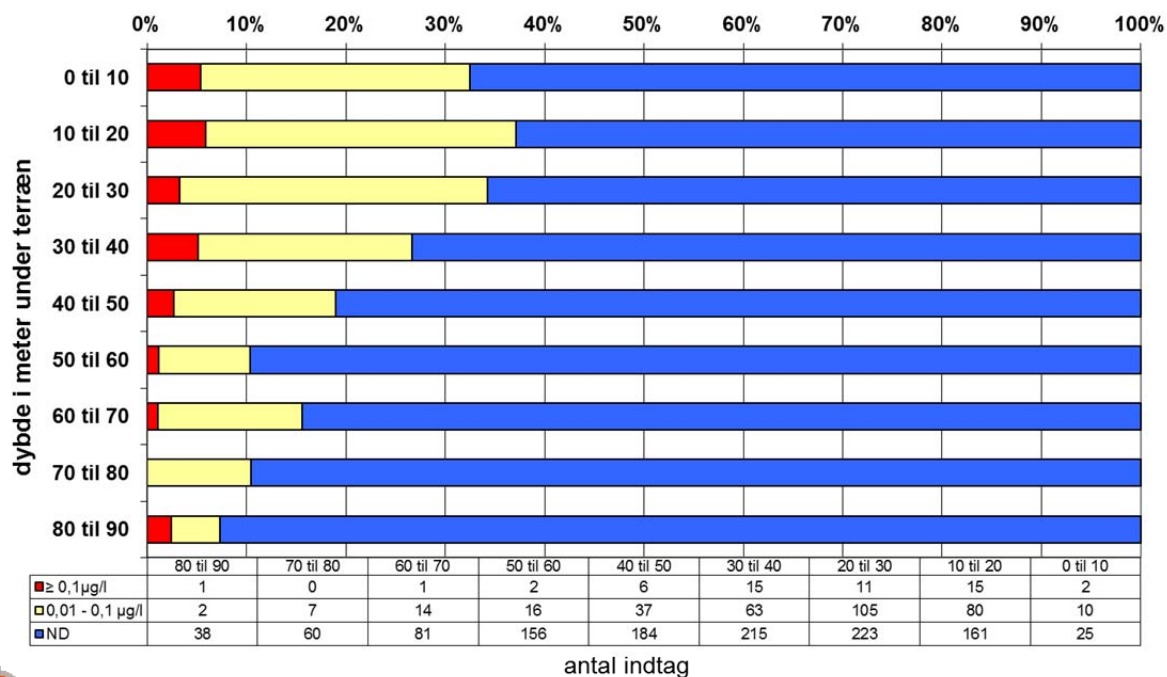
Tabel 21 viser de fundne stoffer i grundvandet i vandværksboringer på aktive vandværker. Det fremgår, at DEIA er fundet i 1,9 % af de analyserede boringer i 2012-2013, mens de øvrige nye stoffer alle er fundet i ca. 1% eller færre af de undersøgte boringer. Der er kun få fund over kvalitetskravet.

Vandværkernes indvindingsdybde og fund af pesticider

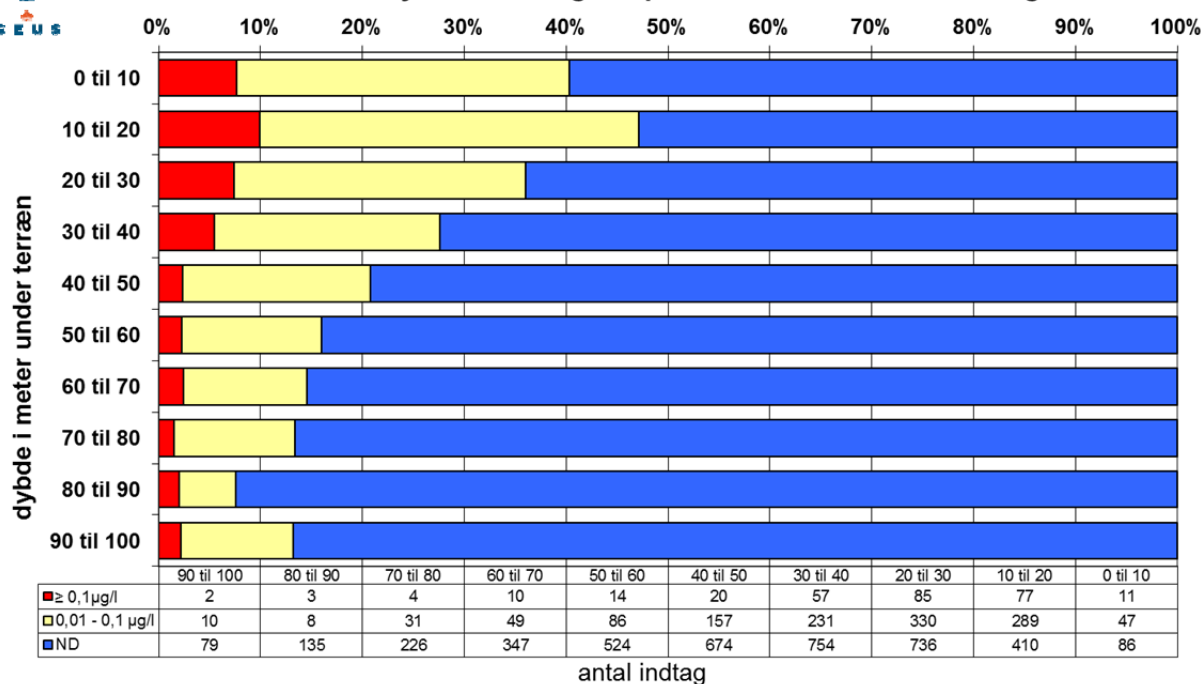
Figur 41 viser, hvorledes andelen af pesticidfund falder med dybden, målt som afstanden fra terræn til toppen af boringernes indtag. Det fremgår, at der i 2013 blev fundet pesticider i grundvandet i ca. 35 % af de aktive vandværksboringer, der indvandt grundvand fra intervallet 0 til 30 m u.t. Her af var der i ca. 5 % af boringerne et pesticidindhold over kvalitetskravet. De fleste undersøgte boringer har top af indtag mellem 20 og 50 m u.t., mens antallet af analyserede indtag i intervallet 0 til 10 m er lavt, se kap.2, Figur 6.

Fund af pesticider i vandværksboringer, der har været aktive i hele perioden 1992-2013, viser, at der er fundet pesticider mindst én gang i ca. 40 % af det øverste grundvand i intervallet 0 til 30 m u.t., heraf 8-10 % med et pesticidindhold over kvalitetskravet. Bemærk, at sammenlignet med overvågningsboringerne, se Figur 31, er der samlet set en mindre andel af grundvandet, der er påvirket, men i de dybere lag er der en større påvirkning, som kan skyldes at indvinding af vand trækker mere overfaldenært grundvand ned i større dybde, mens overvågningsboringer i højere grad viser repræsentative data for den dybde, hvor boringernes indtag er placeret.

Dybdefordeling for pesticider i vandværksboringer 2013



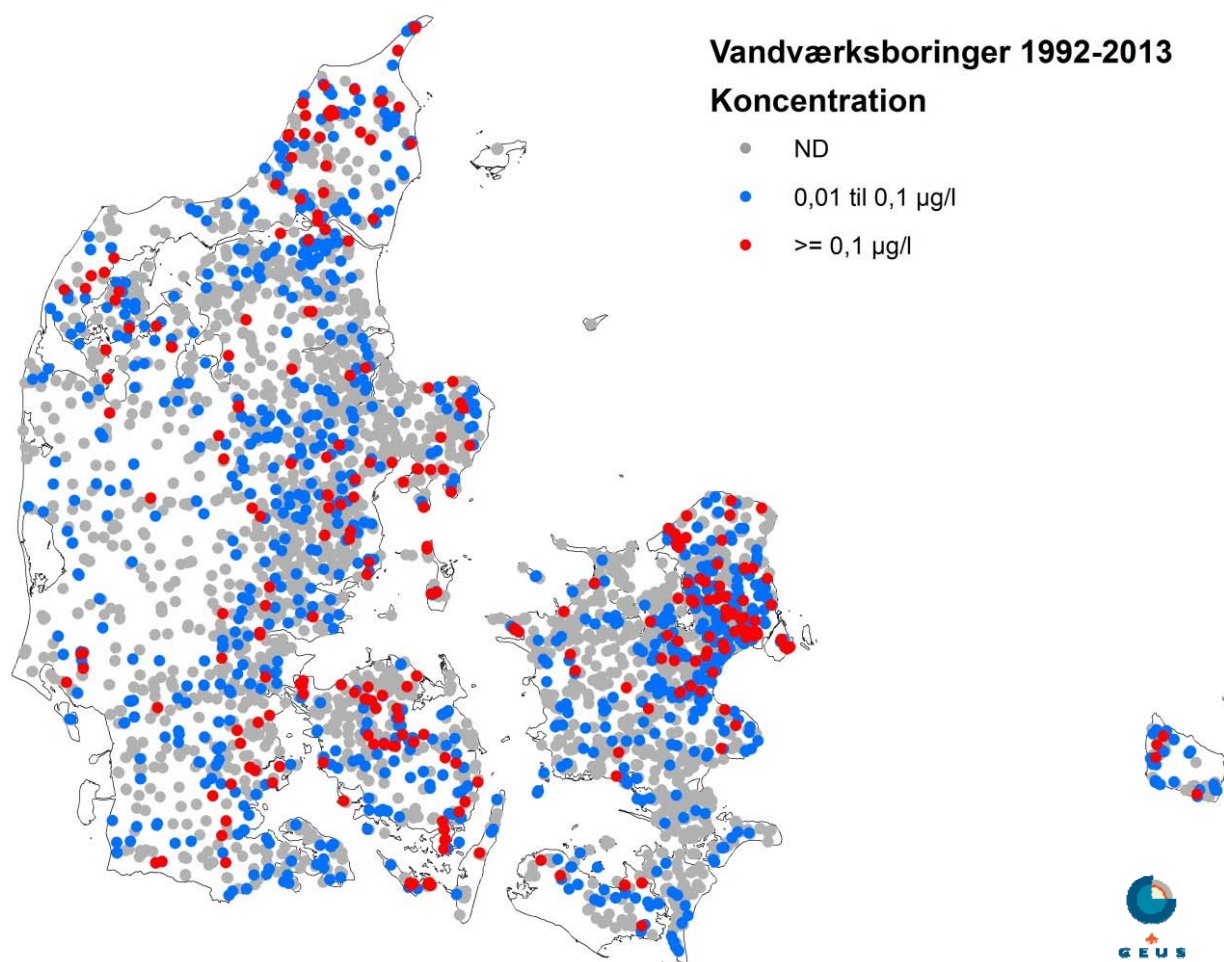
Dybdefordeling for pesticider i vandværksboringer 1992-2012



Figur 41. Dybdemæssig fordeling af pesticider i vandværksboringer vist som funktion af dybden til overkanten af indtaget. Øverst år 2013, nederst hele perioden 1992-2013. Kun boringer med oplysninger om dybde er medtaget: 1.593 boringer i 2013 og 5.703 boringer i 1992-2013. Der er kun data fra aktive vandværker. Resultater på indtagniveau er opdelt i tre koncentrationsintervaller: $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$, $[0,01-0,1] \mu\text{g/l}$, samt ND (under detektionsgrænsen typisk, $< 0,01 \mu\text{g/l}$).

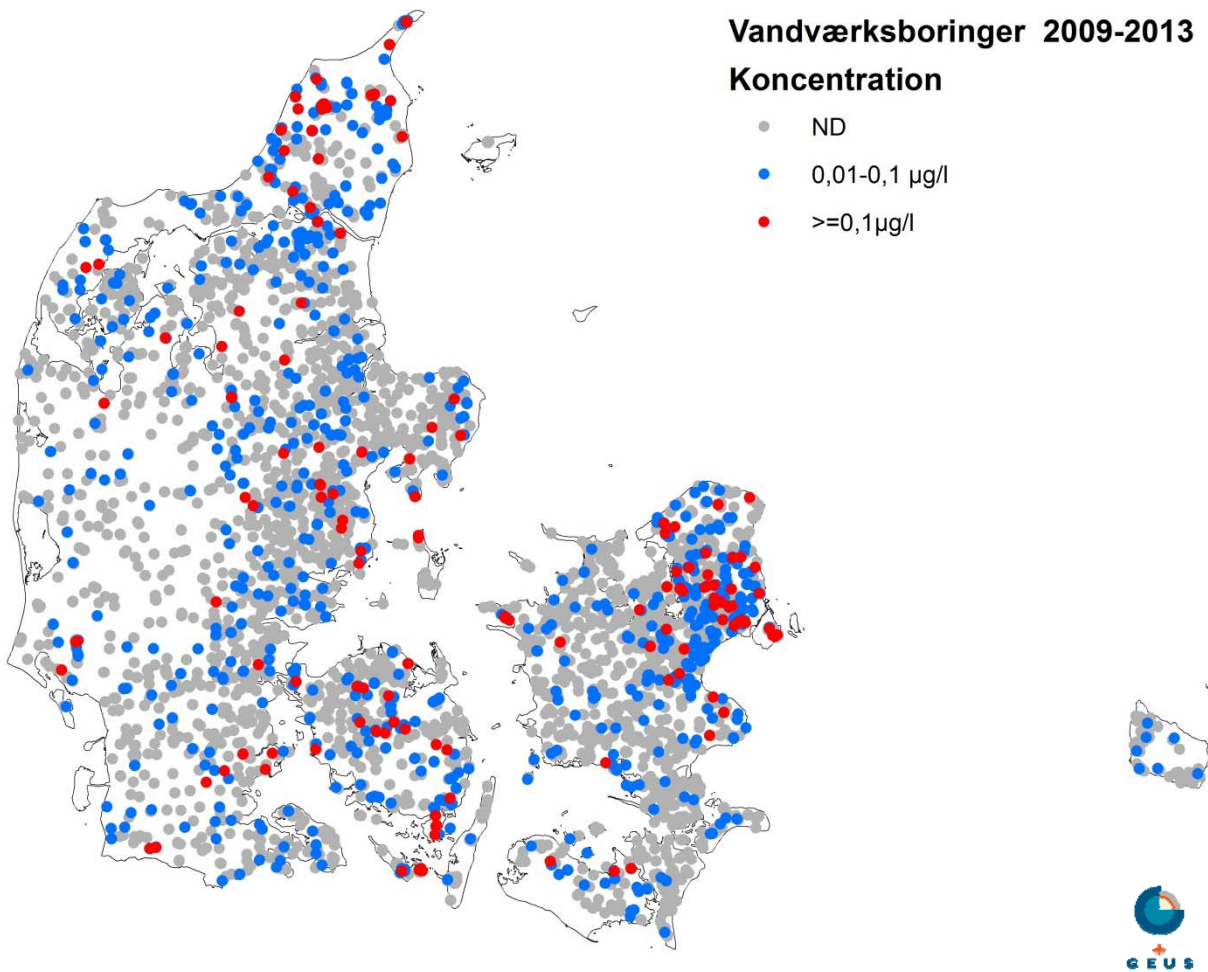
Geografisk fordeling af fund af pesticider og nedbrydningsprodukter

Figur 42 og Figur 43 viser fordelingen på landsplan af pesticidindholdet i grundvandet i vandværksboringer på aktive vandværker i henholdvis hele monitoringsperioden 1992-2013, samt i den seneste fem årsperiode, 2009-2013, hvor alle vandværksboringer skal være analyseret mindst én gang. Der foreligger ikke oplysninger om koordinater for alle boringer, og kortene viser derfor ikke alle analyserede boringer. De to kort viser, at der ved nogle større byer findes mange pesticider og nedbrydningsprodukter (fortrinsvis BAM, der stammer fra det forbudte pesticid dichlobenil), men også, at der er en overrepræsentation af fund af pesticider og nedbrydningsprodukter i lerede områder i den østlige del af Danmark, hvor der også findes den største befolkningstæthed (Brusch og Villholth, 2011).



Figur 42. Højeste koncentration for pesticider og nedbrydningsprodukter i grundvandet i vandværksboringer for aktive vandværker i perioden 1992-2013 (6.187 boringer). Resultaterne er opdelt i boringer uden fund (ND, under detektionsgrænsen, typisk 0,01 µg/l), fund af pesticider mellem 0,01 og 0,1 µg/l samt fund, der overstiger kvalitetskravet på 0,1 µg/l.

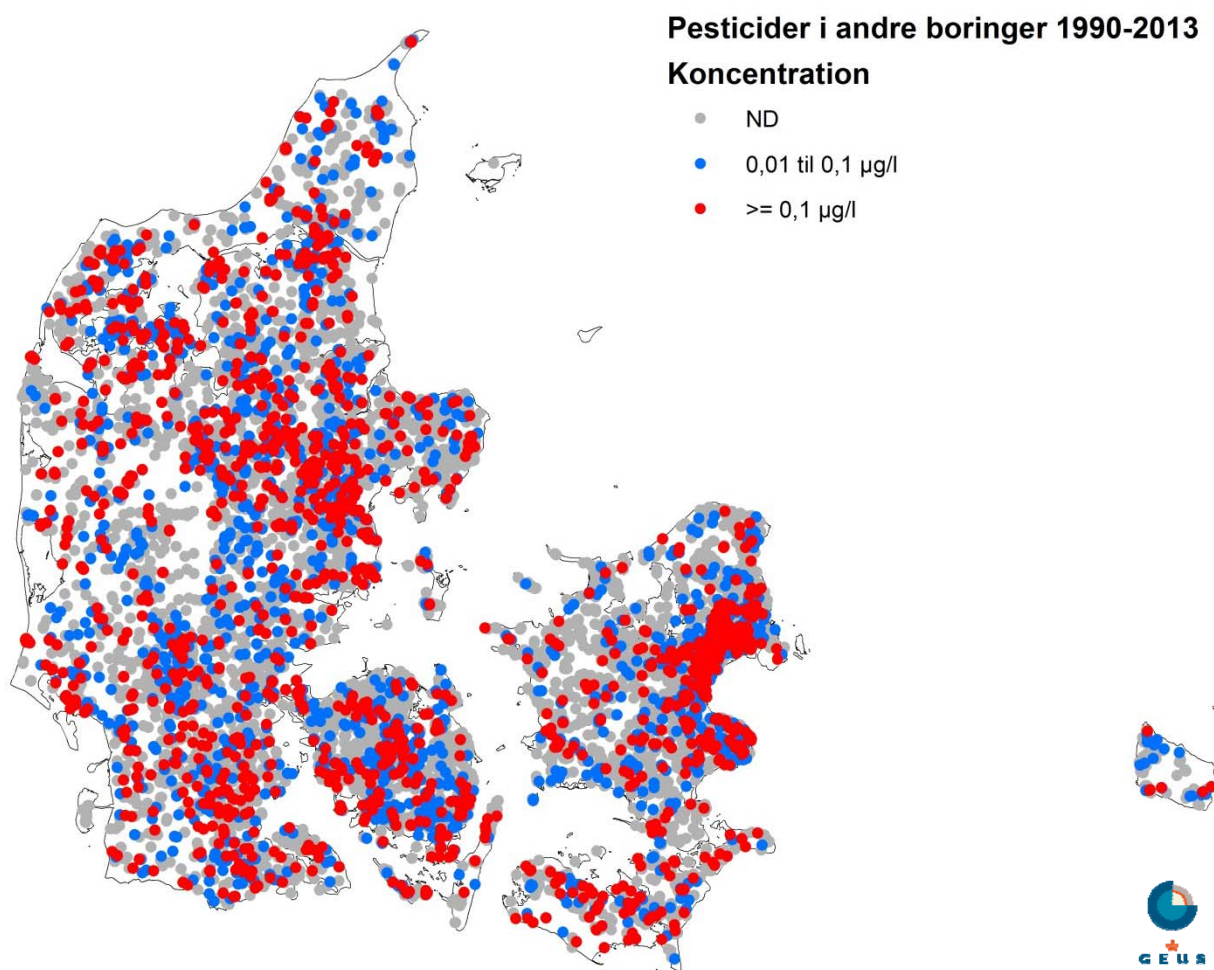
Der er ret få fund af pesticider og nedbrydningsprodukter på de sandede jyske hedesletter og bakkeøer, hvor vandværkerne generelt indvinder grundvand fra større dybder end i resten af landet. Samtidig er tætheden af vandværksboringer lav i disse områder på grund af den lavere befolkningstæthed.



Figur 43. Højeste koncentration for pesticider og nedbrydningsprodukter i grundvandet i vandværksboringer for aktive vandværker i fem årsperioden 2009-2013, (5.956 boringer). Resultaterne er opdelt i boringer uden fund (ND, under detektionsgrænsen, typisk 0,01 µg/l), fund af pesticider mellem 0,01 og 0,1 µg/l samt fund, der overstiger kvalitetskravet på 0,1 µg/l.

På Lolland ses en skarp grænse til et område på den sydligste del af øen. Dette skyldes, at netop i dette område findes få større, sammenhængende grundvandsmagasiner, da undergrunden hovedsageligt består af lavpermeabelt, tertiært ler, og at grundvandet i dybere liggende kalklag ofte er saltholdigt. Der findes derfor ikke ret mange aktive almene vandforsyningsboringer i området.

Figur 44 viser den geografiske fordeling af 10.822 boringer med kendte koordinater fra gruppen "Andre boringer". Der er fundet pesticider i 4.148 boringer, hvoraf 1.989 boringer én eller flere gange har overskredet kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Figuren viser i hovedtræk samme fordeling som i Figur 42 og Figur 43, men det ses dog, at der i denne gruppe af boringer, som bl.a. rummer nedlagte vandværksboringer er en større udbredelse af pesticider i Vestjylland.



Figur 44. Højeste koncentration for pesticider og nedbrydningsprodukter fundet i datasættet "Andre boringer" i perioden 1990-2013 (10.822 boringer). Resultaterne er opdelt i boringer uden fund (ND, under detektionsgrænsen, typisk 0,01 µg/l), fund af pesticider mellem 0,01 og 0,1 µg/l samt fund, der overstiger kvalitetskravet på 0,1 µg/l.

7.3 Pesticider fundet ved forskellige typer af overvågninger af grundvandet

Tabel 22 viser hvilke stoffer, der gennem de sidste ca. 20 år er fundet hyppigst i henholdsvis grundvandsovervågningen, vandværksboringer og gruppen "Andre boringer". "Andre boringer" omfatter bl.a. nedlagte vandværksboringer, små private vandforsyningsanlæg, der ofte forsyner enkeltliggende husstande i det åbne land, samt andre boringer. Tabellen omfatter hele overvågningsperioden, og stofferne er listet med faldende relativ hyppighed inden for hvert program.

BAM findes hyppigst i alle typer pesticidundersøgelser af dansk grundvand, men også de i dag forbudte triaziner og de tilhørende nedbrydningsprodukter forekommer med stor hyppighed i forhold til tidligere opgørelser, fx DEIA, der forekommer i næsten 15 % af indtagene i grundvandsovervågningen samt deiso-propylatrazin, deethylatrazin, didealkylhydroxyatrazin og atrazin.

Nedbrydningsproduktet desam(ino)-diketo-metribuzin fra pesticidet metribuzin (forbudt aktivstof i tidligere anvendte svampemidler til kartoffelplanter) er fundet i 5,1 % af indtagene i grundvandsovervågningen, Tabel 22, mens stoffet er fundet i ca. 1% i vandværksboringerne.

Det mest anvendte pesticid i Danmark, glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA, er fundet i GRUMO, og i flere boringer er der tale om genfund. Tabel 23 viser, at der i 2013 blev fundet glyphosat i 1 % af de undersøgte indtag. De ret høje fundandele for glyphosat og AMPA i gruppen "Andre boringer" i Tabel 22 stammer bl.a. fra en undersøgelse af små private vandforsyningsanlæg, (Brüsch og Rosenberg, 2008), hvor stoffet blev fundet i drikkevandsanlæg (bl.a. gravede brønde og boringer i bunden af gravede brønde), der indvinder grundvand fra højtliggende grundvand i lerede områder.

Tabel 23 viser for år 2013 de 20 hyppigst fundne pesticider opdelt på forskellige grupper af boringer. Azoxystrobin, som ikke er omfattet af den obligatoriske liste (tabel 17), men er fundet i en frivillig boringskontrol, er på denne liste det næst hyppigst fundne pesticid i boringskontrollen. Stoffet er forholdsvis nyt i Danmark og indgår ikke i gamle eller nye analysepakker i boringskontrollen.

Nedbrydningsproduktet CYPM (fra Azoxystrobin) indgår i GRUMO-programmet, se Tabel 9. Stoffet er fundet i to ud af 62 undersøgte indvindingsboringer. Begge fund er under kvalitetskravet.

Glyphosat er fundet i to vandværksboringer, mens AMPA er fundet i én vandværksboring i 2013, se bilag 5 og 7. I de aktive vandværksboringer er der i hele monitoringsperioden 1990-2013 fundet glyphosat i 0,4 % af de vandværksboringer, hvor der er analyseret for stoffet. I Bilag 10, er alle pesticidanalyser i JUPITER fra de standardiserede udtræksmoduler samlet, så man for hvert stof kan se hvor mange analyser, der er udført og hvor hyppigt, det er fundet. Alle analyserede stoffer er vist, også stoffer uden fund.

Tabel 23 viser, at langt de fleste pesticider og nedbrydningsprodukter bliver fundet i færre boringer i grundvandet i vandværksboringer, end i GRUMO og "Andre boringer".

Mechlorprop og dichlorprop forekommer i 2013 relativt sjældent i både vandværksboringer og i grundvandsovervågningen, mens begge stoffer findes hyppigt i "Andre boringer". Dette kan skyldes det forhold, at der netop i denne gruppe boringer ofte findes vandprøver, der er præget af punktkilder, mens man i grundvandsovervågningen oftere finder vandprøver, der er præget af fladebelastning (Tuxen, 2013). Da vandværkerne ofte indvinder store mængde vand fra de enkelte boringer, kan små koncentrationer fra fladebelastning blive fortyndet ved blanding af gammelt, rent grundvand med højtliggende forurenede grundvand, og andelen af fund i indvindingsboringerne vil derfor ofte være små.

Grundvandsovervågning 1990-2013			Vandværksboringer 1992-2013			Andre boringer 1990-2013		
Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l	Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l	Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l
BAM	20,6	8,1	BAM	19,5	3,9	BAM	29,1	0,30
DEIA	14,3	3,8	Bentazon	2,9	0,4	DEIA	7,0	0,30
Atrazin, desisopropyl	10,9	1,7	Mechlorprop	2,3	0,2	Atrazin, desethyl	6,7	0,07
4-Nitrophenol	8,7	0,6	Dichlorprop	2,0	0,2	Atrazin, desisopropy	6,6	0,07
Atrazin, desethyl-	7,6	1,4	DEIA	1,9	0,2	Atrazin	6,2	0,06
Didealk.-hydr.atraz.	7,3	1,0	Atrazin	1,7	0,1	4CPP,	5,0	0,13
Bentazon	6,9	2,0	Atrazin, desethyl-	1,5	0,1	4-Nitrophenol	5,0	0,20
Glyphosat	6,4	1,4	Hexazinon	1,4	0,1	AMPA	5,0	0,13
Atrazin	5,3	1,2	Atrazin, desisopropy	1,4	0,0	Simazin	4,8	0,05
Metribuz-desam- diketo	5,1	1,9	4CPP	1,1	0,2	Bentazon	4,3	0,05
Trikloredikesyre	4,9	1,2	2,6-dichlorebenzoyre	1,0		Mechlorprop	4,2	0,04
Dichlorprop	4,7	1,4	Metribuzin-desamino-	0,9	0,0	Dichlorprop	3,9	0,04
AMPA	4,3	1,1	Simazin	0,7	0,0	Glyphosat	3,7	0,10
Deisopr.-hydr.atraz.	4,2	0,2	MCPA	0,7	0,1	2,6-DCPP	3,0	0,11
Mechlorprop	4,1	1,0	Dichlobenil	0,7	0,0	Trikloredikesyre	2,8	0,55
Metribuzin-diketo	3,6	1,0	4-Nitrophenol	0,7		Lenacil	2,7	0,38
Simazin	2,8	0,5	Atrazin, hydroxy-	0,6	0,1	Metribuzin-desamino-	2,7	0,19
4CPP	2,6	0,9	2,6-DCPP	0,4		Atrazin, hydroxy-	2,5	0,03
2,6-dichlorebnzoyre	2,4	0,4	Glyphosat	0,4	0,1	Desethylterbutylazin	2,4	0,07
MCPA	2,4	0,4	Didealkyl-hydroxy-atrazin	0,4	0,0	Hexazinon	2,2	0,02

Tabel 22. De 20 hyppigst fundne stoffer i GRUMO (1990-2013), aktive vandværkers boringer (1992-2013) og i "Andre boringer" (1990-2013), der omfatter nedlagte vandværksboringer, vandværkernes egne overvågningsboringer og andre analyser fra fx små private vandforsyninger. De viste andele er beregnet med antal analyserede indtag/boringer, boringer med fund og fund $\geq 0,1\mu\text{g/l}$. Der er kun medtaget stoffer, analyseret i mere end 200 boringer fra GRUMO og vandværksboringer, mens der kun er medtaget stoffer, analyseret i mere end 500 boringer for "Andre boringer" for at undgå resultater fra forureningsundersøgelser af større special depoter. Se bilag 4-11 med oplysninger om antal analyser, antal boringer og koncentrationsintervaller. I opgørelsen for "Andre boringer" er fx parathion udeladt. Alle fund er dog medtaget i bilag 4-11. De beregnede fundandele for GRUMO viser, hvor stor en andel af indtagene, der én eller flere gange har indeholdt det enkelte stof i hele perioden 1990-2013. Andelen opgjort for hele perioden kan derfor ikke sammenholdes med fundandelen pr. år.

Grundvandsovervågning 2013			Vandværksboringer 2013			Andre boringer 2013		
Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l	Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l	Stofnavn	% ≥0,01 µg/l	% ≥0,1 µg/l
BAM	16,9	4,9	BAM	18,5	2,4	BAM	24,0	10,1
DEIA	13,0	2,1	Azoxystrobin	2,8		Desphenyl- chloridazon	15,3	6,2
Atrazin, desisopro- pyl	6,8		DEIA	2,1	0,3	DEIA	6,0	1,0
Metribuz-desam- diket	4,3	1,4	Bentazon	2,0	0,1	AMPA	5,8	1,1
CGA 62826	4,2		Mechlorprop	1,7		Bentazon	5,1	2,2
Atrazin, desethyl-	4,1	0,6	Hexazinon	1,6	0,2	Mechlorprop	4,8	1,9
Bentazon	2,7	0,8	Dichlorprop	1,5	0,3	Atrazin, desisopro- pyl	4,7	0,3
Atrazin	2,7	0,4	2,6-dichlore- benzoylsyre	1,2		Atrazin, hydroxy-	4,6	1,0
2,6- dichlorebnzoylsyre	2,1		Hydroxyter- butylazin	1,0		Glyphosat	4,5	0,9
Metalaxyl-M	2,1		Metribuzin- desamino-	0,8		Atrazin, desethyl-	4,4	0,8
Mechlorprop	1,9	1,0	Atrazin, desiso- propyl	0,8		Dichlorprop	4,4	1,7
Metribuzin-diketo	1,9	0,4	4CPP	0,7	0,1	Atrazin	4,0	0,9
Dichlorprop	1,9	0,2	Atrazin, desethyl-	0,5	0,1	Isoproturon	3,5	1,5
Didealk.-hydr.atraz.	1,6	0,4	2,6-DCPP	0,4		Simazin	3,4	0,3
Hexazinon	1,6	0,2	Atrazin, hydro- xy-	0,3		Metribuzin- desamino-	3,4	0,7
Simazin	1,4	0,4	4-Nitrophenol	0,3		4CPP	3,2	1,9
2,6-DCPP	1,2		Glyphosat	0,3	0,1	4-Nitrophenol	2,9	0,3
Glyphosat	1,0	0,2	hydroxysimazin	0,2		Hexazinon	2,4	0,6
PPU (IN70941)	1,0		Deethyl- hydroxy-atrazin	0,1		Dinoseb	2,3	1,9
4CPP	0,8	0,4	Diuron	0,1		2,6-DCPP	1,8	0,7

Tabel 23. Status 2013 for de 20 hyppigst fundne stoffer i analyseindsatsen 2013 for grundvands-
overvågningen, aktive vandværkers boringer og ”Andre boringer”. Der er kun medtaget stoffer, der
er analyseret i mere end 100 boringer fra ”Andre boringer”. Se også bilag 4-11 med oplysninger om
antal analyser, antal boringer og koncentrationsintervaller. Bemærk, at stoffet Azoxystrobin, der
ikke indgår i nogen af de obligatoriske analysepakker er analyseret i blot 72 vandværksboringer,
med fund i de to, se bilag 6.

Referencer, Pesticider

Dansk lovgivning, vejledninger mv.

Miljøministeriet 2011: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1024 af 31. oktober 2011. (Drikkevandsbekendtgørelsen)

Miljøministeriet, 2014: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014. (Drikkevandsbekendtgørelsen)

EU- direktiver

EU, 1980: Rådets direktiv 80/778/EØF af 15. juli 1980. (1. version af Drikkevandsdirektivet)

EU, 1998: Europaparlamentets og Rådets direktiv nr. 98/83/EF om kvaliteten af vand til drikkevand. (Drikkevandsdirektivet)

EU, 2000: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Vandrammedirektivet)

EU, 2006: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2006/118/EF af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelser. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Grundvandsdirektivet)

Andre referencer

Brüsch W. & Rosenberg P. 2008. Fund af glyphosat og AMPA i drikkevand fra små vandforsyningsanlæg i Storstrøms Amt. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1163, 2008.

Brüsch W. & Villholt, K. G., 2011: Punktkilders påvirkning af grundvandsressourcens kvalitet. Miljøprojekt Nr. 1395 2011, Miljøstyrelsen

Christensen L., S. Marcher, V. Møller, W. Brüsch, A. Rosenbom, A. Duer, M. Bach Madsen & M. Skriver, 2013: Bentazon. Anvendelse, regulering og fund i danske monitoringsundersøgelser. Orientering fra Miljøstyrelsen 1, 2013.

Elkjær, Lars, Hans Ole Hansen, Liselotte Ludvigsen, Marianne Marcher Juhl, Mette Skougaard, Claus Kirkegaard, John Bastrup, Jens Baumann, Flemming Larsen, Liselotte Clausen, Niels P. Arildskov, Peter R. Jørgensen, Jens Kistrup & Niels Henrik Spliid, 2002: Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt Nr. 732, 2002.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R. og Mielby, S., 2012: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2011. Teknisk rapport, GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2011.htm (5-11-13)

Thorling, L., Brüsch, W., Hansen, B., Langtofte, C., Mielby, S., Trolborg, L., og Sørensen, B.L., 2013: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2012. Teknisk rapport, GEUS 2013. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2012.htm (25-08-14)

Tuxen N., Roost, S., Kofoed, J.L.L., Aisopou, A., Binning, P.J., Chambon J., Bjerg, P.L., Thorling, L., Brüsch, W. og Esbensen, K., 2013. Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøprojekt nr. 1502, Miljøstyrelsen 2013.

Links:

Varslingssystemet for pesticider: www.pesticidvarsling.dk (25.08.2014)

8 Vandindvinding

Sammenfatning og konklusion

Den samlede oppumpede vandmængde i Danmark (uden markvanding) er på knap 500 mio. m³/år, og fra 2006 og frem har den været stabil eller svagt faldende.

Set under et har kommunerne det forløbne år gjort en markant indsats for at indberette rettidigt d. 1. april og rettet op på tidligere års fejlindberetninger.

Indvinding af grundvand til erhvervsvanding (markvanding, gartneri og dambrug) varierer markant fra år til år som følge af variationer i nedbørsmønstret. I 2011 nåede denne del af indvindingen over 300 mio. m³, hvilket svarer til over 40 % af den samlede grundvandsindvinding i Danmark, mens den for 2012 blot var på 166 mio. m³. Vandforbruget for virksomheder med egen indvinding er relativt konstant og har de seneste fire år ligget på mellem 42 og 44 mio. m³ om året dog med et svagt fald siden 2012.

Den samlede indvinding af overfladevand i Danmark ligger på blot ca. 10 mio. m³/år. Overfladevand anvendes ikke til drikkevand i Danmark, men bliver overvejende anvendt til erhvervsformål, grusvask indenfor råstofindustrien og til vanding.

De oppumpede vandmængder er en vigtig parameter i den nationale vandbalanceopgørelse, og uundværlige data som grundlag for vurderingen af grundvandsforekomsternes kvantitative tilstand i forbindelse med vandplanarbejdet. For at muliggøre en optimal vurdering af presset på den tilgængelige vandressource er der behov for, at kommunerne fortsat sikrer, indberetningen af de oppumpede vandmængder til den fælles offentlige database JUPITER til den fastsatte tidsfrist jf. Drikkevandsbekendtgørelsen (NST, 2014). Der sker løbende forbedringer i kommunernes indberetning, men der er fortsat behov for at enkelte kommuner kvalitetssikrer data og følger op på indberetningerne.

Indledning

Drikkevandsforsyningen i Danmark er udelukkende baseret på oppumpning af grundvand. Kun på Christiansø, er dette ikke muligt, og forsyningen der sker med afsaltet havvand. Drikkevandsforsyningen i Danmark er bygget op omkring en decentral struktur med godt 2.600 almene vandværker (jf. indberetningerne af oppumpede vandmængder), hvoraf ca. 330 var offentligt ejede pr. 1. jan 2010. De offentligt ejede almene vandforsyninger står for cirka 55 % af indvindingen, mens de privat ejede almene vandforsyninger står for cirka 45 %.

Kommunalbestyrelsen kan beslutte, at et ikke alment anlæg skal registrere indvindingen og indberette denne til kommunen i forbindelse med anlæggets indvindingstilladelse. De ikke almene anlæg omfatter institutioner og private virksomheder samt anlæg, der forsyner op til 9 husstande. Fælles for disse er, at der kun er indberetningspligt, hvis kommunalbestyrelsen beslutter det, hvilket der ikke er noget samlet nationalt overblik over. De indgår derfor ikke i opgørelsen.

I Danmark anvendes den største andel af de oppumpede vandmængder til drikkevandsforsyning, men der bruges også betragtelige mængder til andre formål, hvoraf markvandingen ud-

gør den største andel. Herudover anvendes grundvandet til en lang række forskellige formål indenfor industri, institutioner, gartneri og dambrug.

Den største indvinding af overfladevand, sker ved Kalundborg Forsyning, der indvinder små 4 mio. m³/år overfladevand, der oparbejdes til drikkevandskvalitet og leveres til lokale virksomheder.

Med det stigende fokus på klimaets betydning for den fremtidige vandindvinding er det af hensyn til forsyningssikkerhed og miljøpåvirkninger væsentligt, at man kender mængden og udviklingen af de vandmængder, der årligt oppumpes. Det skyldes, at grundvandet indgår som en vigtig del af vandets kredsløb. Når nedbørsmængden ændres som følge af klimaændringer eller markante vejrbegebenheder ændres den mængde grundvand, der er til rådighed til indvinding. Derved kan der blive behov for en ny afvejning af de oppumpede vandmængder i forhold til behovet for vandføring i vandløb, vandstanden i moser og søer mv. Lokalt og regionalt kan indvindingen have et omfang, der ikke er bæredygtig. For at kunne sikre en optimal udnyttelse af det til rådighed værende grundvand, er det nødvendigt at kende de samlede indvindinger lokalt, regionalt og på landsplan.

Miljømål

Efter Vandrammedirektivet (EU, 2000) er det en forudsætning for god kvantitativ tilstand i en grundvandsforekomst, at forekomsten ikke er udsat for menneskeskabte ændringer – fx ved indvinding af vand – der medfører sådanne påvirkninger af overfladevand og grundvandsafhængige økosystemer, at miljømålene for disse ikke kan nås. Indvinding kan også forårsage indtrængen af fx havvand, der gør grundvandet uegnet til drikkevand. Det er derfor nødvendigt at kunne dokumentere såvel den absolutte størrelse som ændringerne i den oppumpede grundvands- og overfladevandsmængde på såvel lokal som regional og national skala.

Datagrundlag

Til denne rapport er der pr. 20. maj 2014 foretaget et udtræk af indvindingsdata for grundvand og overfladevand. Udtrækket omfatter data for de vandmængder som kommunerne (tidligere, amterne) har indberettet til JUPITER for perioden 1989 frem til og med 2013.

I forbindelse med udtræk af data efter tidsfristens udløb har det igen i år vist sig, at flere af kommunerne ikke har indberettet data inden tidsfristen den 1. april 2014. Fem kommuner har ikke indberettet vandværkernes indvindingsdata for 2013 rettidigt. Samlet set vurderes der på den baggrund alene at mangle indberetning af omkring 21 mio. m³ for 2013. Det bemærkes også, at to kommuner fortsat mangler at indberette indvindingsdata for vandværkerne for 2006. I alt skønnes dette at udgøre 3,5 mio. m³.

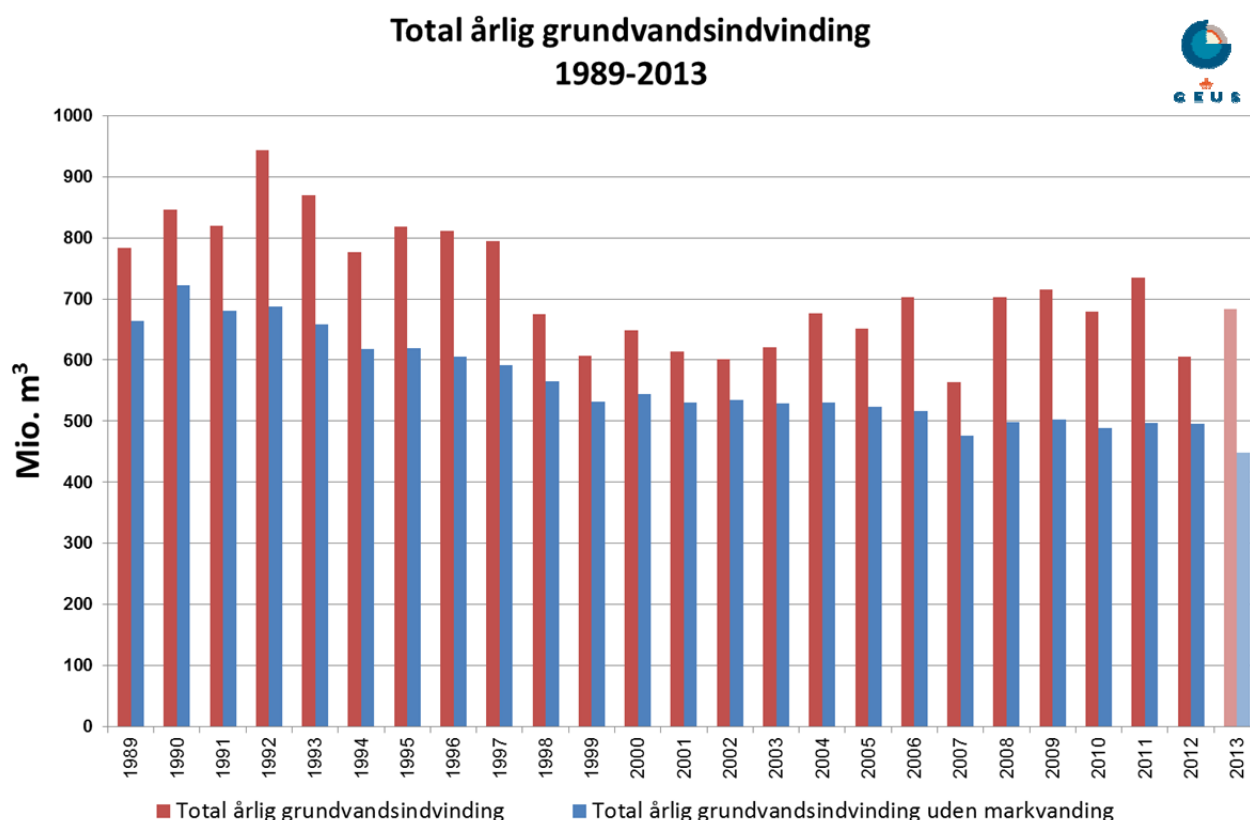
En række kommuner har det forløbne år rettet ældre forkerte data. Der har især været korrektioner af for store indberetninger. GEUS har derfor ikke i samme omfang som de seneste par år haft særlig fokus på at korrigere indberetningerne. På trods heraf mangler der som nævnt ved deadline formentlig stadig ca. 21 mio. m³ fra de almene vandværker.

Det vurderes, at datakvaliteten i år er blevet væsentligt forbedret.

Status og udvikling

Figur 45 viser den totale årlige oppumpede vandmængde for perioden 1989-2013 med røde søjler, mens de blå søjler viser de totale oppumpede vandmængder uden markvanding. Markvandingen er stærkt varierende og er især påvirket af variationer i vejret fra år til år.

Markvandingen i 2007 er lavere end i de andre år, men beregninger (Kolind, 2011, se også Thorling mfl., 2011) viser, at der var et markant mindre vandingsbehov i 2007 end i årene før og efter. Beregningerne illustrerer, at vandingsbehovet kan variere med flere hundrede procent fra år til år og udgøre meget betragtelige andele af oppumpningen på såvel lokal som national skala.



Figur 45. Den totale årlige grundvandsindvinding med og uden markvanding i perioden 1989-2013. Data fra 2013 vurderes at være ufuldstændige.

Udviklingen i de oppumpede vandmængder i Danmark (uden markvanding) viser fra 2006 og frem en svagt faldende tendens, tenderende til at være konstant efter 2009. Fra 1990 og frem til og med 1999 oppumpes der markant mindre og mindre grundvand, mens der fra 1999 og frem er en relativ konstant oppumpning, dog med en svag om end støt faldende tendens. Fra 1999 til 2012 er forskellen på største og mindste oppumpning opgjort uden markvanding 69 mio. m³.

Markvandingen udgør 25-30 % af de samlede oppumpede vandmængder i Danmark. Hvis den medregnes i den samlede indvinding slører det eventuelle udviklingstendenser i det øvrige vandforbrug betinget af konjunkturer og miljøpolitiske tiltag.

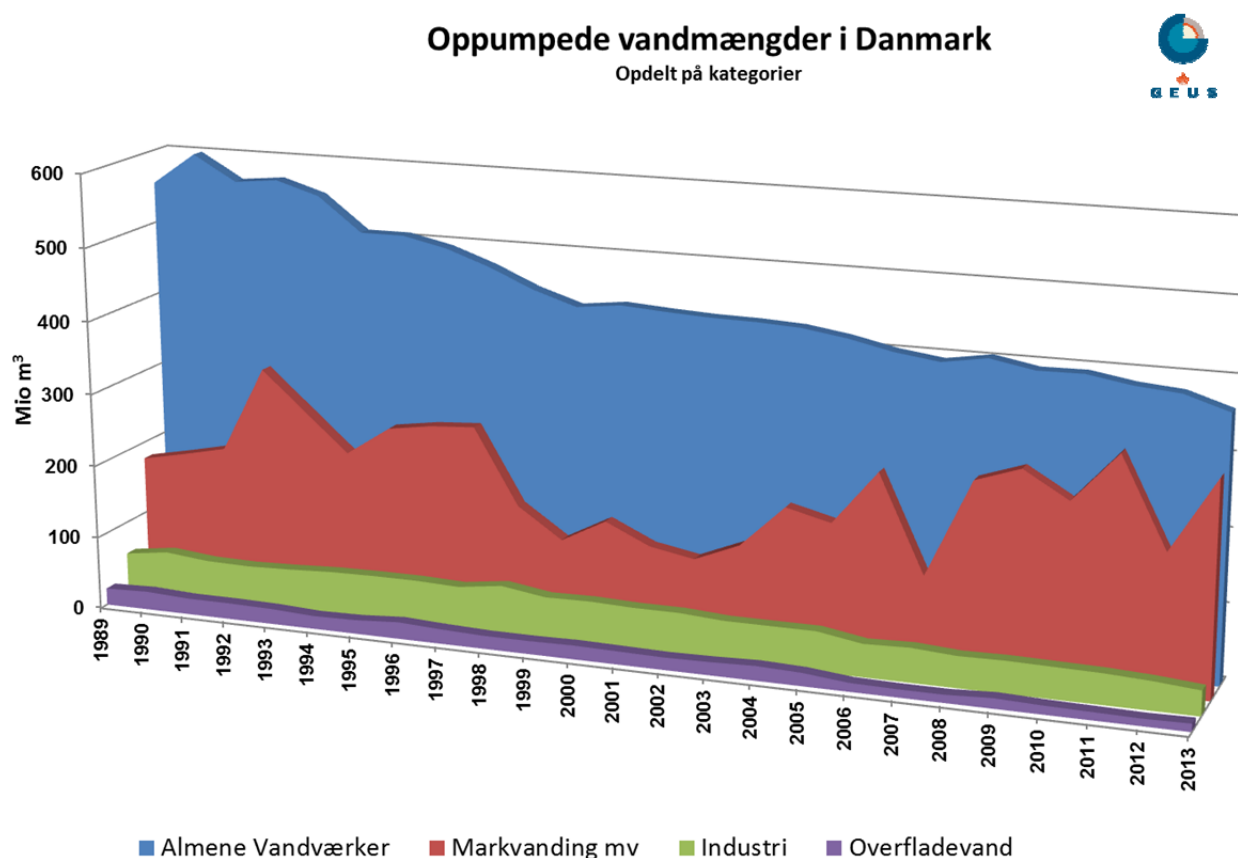
Der er som nævnt størst usikkerhed på 2013 data, og de er derfor vist med nedtonede farver i Figur 45. Med de ovenstående forbehold in mente kan det konkluderes, at den totale årlige oppumpning forsat ligger på et stabilt niveau omkring 500 mio. m³/år, hvis man ser bort fra markvandingen.

Indvindingen indenfor de enkelte kategorier

Figur 46 viser vandindvindingen for hele landet fordelt på fire hovedkategorier for perioden 1989-2013.

Kategorierne er:

- Almene vandværker: offentlige og private vandforsyningsanlæg
- Erhvervsvanding: dambrug, markvanding, gartneri
- Virksomheder med egen indvinding: erhverv, industri, institutioner, afværgepumpninger, grundvandssænkninger, enkeltindvindinger til husholdninger og anden grundvandsindvinding
- Overfladevand til alle formål
-



Figur 46. Vandindvinding i Danmark i perioden 1989-2013 er opdelt på almene vandværker, erhvervsvanding, industri og overfladevand. Opførelsen af indvinding af overfladevand fra før 1997 er upålidelig.

For kategorien almene vandværker ligger oppumpningen på et ret konstant niveau omkring 400 mio. m³. I 2008 er der en lidt højere værdi end for de nærmeste andre år, hvilket sandsynligvis skyldes fejlbehæftet indberetning. Indvindingen af overfladevand på 11 mio. m³ er vanskelig at erkende i figuren, og er ikke meget forskellig fra de foregående år. Overfladevand anvendt i dambrug indgår ikke i opgørelser over indvindinger. Det skyldes at dambrugenes anvendelse af overfladevandet praktisk taget ikke ændrer på vandføringen i vandløbene, idet vandet ledes tilbage til vandløbet efter gennemløb i dambruget. Det giver derfor en mere præcis opgørelse på opgørelser over indvinding af overfladevand at udelade dambrugene.

Indvinding af grundvand til markvanding, gartneri og dambrug (kategorien "erhvervsvanding") ligger tæt på normalen for perioden 2008-2013.

Vandforbruget for virksomheder med egen indvinding er relativt konstant, men ser ud til at være faldet en anelse de sidste par år.

De tre nævnte kategorier: almene vandværker, virksomheder med egen indvinding og overfladevand til alle formål har været ret konstante siden 2006 med værdier på knap 500 mio. m³. Variationen på ca. 10 mio. m³/år for de tre kategorier vurderes at ligge inden for de udsving, man kan forvente fra år til år pga. variationer i klima og forbrug.

Referencer, Vandindvinding

Dansk lovgivning, vejledninger mv.

Miljøministeriet, Danske regioner og KL, 2007: Dataansvarsaftalen, <http://internet.miljoportal.dk/Dokumenter%20alle/Dataansvarsaftalen%20Bilag%203%20Grundvand.pdf> (26-08-2014)

Miljøministeriet, 2009: LBK nr. 932 af 24/09/2009 af Lov om miljømål m.v. for vandforekomster og internationale naturbeskyttelsesområder (Miljømålsloven)

Miljøministeriet, 2013: LBK nr. 119 af 30/09/2013 om vandforsyning mv. (Vandforsyningsloven)

Miljøministeriet 2014b: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 292 af 26/03/2014 (Drikkevandsbekendtgørelsen).

Andre referencer:

Hvid, S. Kolind, 2011, Videnscentret for Landbrug. Markvandingsbehov 1987-2010, www.landbrugsinfo.dk/Planteavl/Vanding/Sider/pl_11_616.aspx, (5-11-13)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L., 2010a: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2008. Teknisk rapport, GEUS 2010. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2008.htm (5-11-13)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2010b: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2009. Teknisk rapport, GEUS 2010. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2009.htm (5-11-13)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2010.htm (5-11-13)

Links:

Vandplanernes hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner (26-08-2014)

9 Det Nationale Pejleprogram

Sammenfatning og konklusion

På baggrund af de 151 pejlestationer, som udgjorde Det Nationale Pejleprogram i 2013, overvåges og følges grundvandsstanden over hele landet i indtag med forskellige dybder.

Stationsnettet bliver i denne programperiode (2011-2015) revideret og udbygget, således at stationsnettet fremover bedre kan repræsentere og dække relevante grundvandsforekomster og dermed dække kravene til den kvantitative overvågning i Vandrammedirektivet (EU, 2000).

De seneste 100 år har nedbørsmængderne i Danmark været stigende, hvilket må forventes at afspejles i grundvandsstanden dels som en øget grundvandsressource, dels som forsumpning i lavbundsområder. Den gennemsnitlige nedbør er steget 4,4 % fra 1961-1990 frem til perioden 1991-2010, hvilket er en forøgelse af den gennemsnitlige årsnedbør på 33 mm/år på 30 år.

GEUS har vurderet repræsentative lange pejleserier indenfor fem geografisk definerede områder i terrænære indtag. Herudfra er noteret følgende tendenser:

Langsigtet udvikling. Flere, men ikke alle lange pejletidsserier, viser en svag stigning i grundvandsstand, i overensstemmelse med en generelt stigende nedbør.

Årsvariation. Tidsserierne viser en årsvariation i grundvandsstanden på op til 6 m.

Påvirkning fra den stigende nedbør i 1980'erne viser sig som et op til 2 m højere beliggende vandspejl.

Påvirkning fra tørre perioder. I den observerede periode har der været to nedbørsfattede hændelser i 1975-76 og 1996, som afstedkom øgede markvandingsbehov. Disse hændelser slår i flere tidsserier tydeligst igennem i de følgende 3-4 år for de regionale og dybe grundvandsforekomster, hvor grundvandsstanden nogle steder falder op til 3 m og andre steder ikke - som normalt - stiger i den efterfølgende vinterperiode.

Datakvaliteten i Det Nationale Pejleprogram er fortsat ikke tilfredsstillende, idet kun godt halvdelen af pejletidsserierne fra det nuværende pejlestationsnet vurderes at være af en god kvalitet. Der er konstateret mange fejl ved indberetningen af data. Naturstyrelsen og GEUS har haft og vil fortsat have fokus på datakvalitet og søge at strømline procedurer for indberetning, kvalitetskontrol for fremadrettet at få bedre udnyttelse af de indsamlede peyledata, blandt andet gennem en ny teknisk anvisning for dataarbejdet (Thorling mfl., 2014). I det omfang der foreligger viden og grunddata, vil der blive søgt rettet i tidligere indberetninger, så flest mulige data fra Det Nationale Pejleprogram kan anvendes til overvågningsopgaven fremover.

Indledning

I 2007 blev der etableret et Nationalt Pejleprogram med det formål at overvåge grundvandets kvantitative tilstand gennem målinger af kort- og langsigtede variationer i grundvandsstanden.

Variationer i grundvandsstanden kan skyldes flere faktorer. De kan skyldes kort- og langtidser ændringer i nettonedbøren og ændringer i indvindingen på lokal eller regional skala. Omfanget og typen af variationer i grundvandsstanden overvåges i Det Nationale Pejleprogram, hvor beligheden af grundvandsstanden i dag registreres dagligt i de fuldt udbyggede overvågningspunkter.

Det Nationale Pejleprogram skal kunne fungere som grundlag for fortolkning af andre pejleserier og enkeltmålinger af vandstanden og skal således afspejle repræsentative størrelser for reelle variationer i grundvandsstanden. Pejledata af god kvalitet er af stor betydning i vurderinger af vandstanden og til den langsigtede anvendelse til grundvandsmodeller i forbindelse med vurderinger af vandbalance, den tilgængelige mængde grundvand til vandforsyningsformål samt påvirkningen af grundvand og økosystemer.

Miljømål

Vandrammedirektivet (EU, 2000) foreskriver, at der skal være en overvågning af grundvandsstanden i tilknytning til vandplanarbejdet. "Overvågningsnettet udformes således, at det giver en pålidelig vurdering af den kvantitative tilstand for alle grundvandsforekomster eller grupper af grundvandsforekomster, herunder vurdering af den tilgængelige grundvandsressource."

Pejledata er en indikator for udviklingen i grundvandsressourcens størrelse. Ændringer i ressourcens størrelse har afgørende betydning for den mængde grundvand, der kan indvindes til drikkevandsforsyning, markvanding og andre humane behov samt for den økologiske tilstand i enge, moser, vandløb og søer mv. Derudover anvendes pejledata i forbindelse med risikovurderinger og planlægningsformål for fx oversvømmelser i bebyggede områder.

Det nationale pejlestationsnet

Naturstyrelsen overtog i forbindelse med kommunalreformen i 2007 ansvaret for det Nationale pejlestationsnet, som på det tidspunkt blev etableret på basis af amternes meget uensartede pejleprogrammer. Det nuværende Nationale Pejlestationsnet bygger på pejleboringer fra amterne suppleret med nye boringer, se kapitel 2, og ældre pejleboringer fra GEUS. Indtil 2007 var der ingen fælles national strategi for pejleprogrammerne, og stationsnettet var derfor i udgangspunktet afhængigt af de enkelte amters prioritering af opgaven.

Mange tidsserier går tilbage til 1980'erne, hvor amterne etablerede pejlestationer i forbindelse med grundvandsovervågningen. Enkelte tidsserier går helt tilbage til 1950'erne eller endnu tidligere. Naturstyrelsen har i de senere år nedlagt en del pejleboringer med dårlig/ukendt konstruktion eller med åbenlys påvirkning fra, fx nærliggende markvanding. Disse er erstattet med nye stationer, hvorfra tidsserierne selvsagt stadig er meget korte.

I 2013 indgik i alt 151 pejlestationer/indtag i Det Nationale Pejleprogram. I forhold til afrapporteringen i 2012 er der således sket en reduktion af nettet med 60 indtag, hvilket dækker både en tilgang og afgang af stationer, se kap.2, Figur 1.

Datagrundlag

I de fleste af pejlestationerne findes der nu dataloggere, som dagligt registrerer grundvandsstanden. Stationsnettet blev i 2012 suppleret med en række nye undersøgelsesboringer af høj kvalitet. Disse er etableret i forbindelse med den nationale grundvandskortlægning. Der er desuden kommet andre undersøgelsesboringer til med længere pejleserier.

Det er en udfordring at fastholde en ensartet og sammenlignelig indsamling af data til pejletidsserier i hele overvågningsperioden. Måleaktiviteterne og pejlingerne finder sted gennem mange årtier og kvaliteten af de indsamlede data er meget følsom over for ændringer i fx målepunkter, personale og måleteknologier.

Flere af tidsserierne i Det Nationale Pejlenet har et forløb, der indikerer, at fejl i data er opstået ved fx ændringer i boringens indmåling, skift i målepunkt uden efterfølgende konsekvensretelse af pejleserien eller fejl i indrapportering til JUPITER. Derudover er der i nogle helt specielle tilfælde situationer, hvor JUPITER beregner forkerte værdier for grundvandskote og nedstik (i forbindelse med ændring og/eller nyindmåling af målepunktet).

Det er ikke altid muligt at korrigere fejlene i de ældre pejletidsserier, fordi dokumentationen i de oprindelige målebøger, lokaliseringsskemaer og målepunkter ikke bliver gemt.

I den kommende programperiode er der derfor fortsat fokus på, at fejl og mangler udbedres. De tekniske anvisninger for indsamling af peyledata i felten og håndtering af data efterfølgende, skulle gerne forbedre datakvaliteten fremover (Thorling, 2012a og Thorling, 2014), men kan naturligvis ikke udbedre fortidens fejl i data.

Datagrundlag for afrapportering

Pejlingerne fra det Nationale Pejleprogram i JUPITER danner udgangspunkt for afrapporteringen for 2013. På grund af den store mængde data, der genereres fra stationer med dataloggere, er dataene i pejleserierne i den årlige afrapportering blevet reduceret til én pejling per døgn ved beregning af en gennemsnitlig døgnværdi.

Kvalitetsvurdering af pejletidsserier

Da pejletidsserierne er indsamlet over en lang periode og af forskellige instanser, er det nødvendigt at foretage en vurdering af deres kvalitet, inden de benyttes i afrapporteringen.

Kvaliteten og værdien af en tidsserie kan med fordel vurderes efter:

- længden af tidsserien
- hyppigheden af målinger
- aktualitet fx målinger i 2013
- dokumentation: lokalisering, beskrivelse af indretning, indmåling
- konsistens mellem geologisk og hydrologisk indmåling, jordlag og vandstand
- konsistens mellem dataene i pejletidsserien

I de senere år er der i forbindelse med afrapporteringen udført en kvalitetsvurdering af samtlige pejleserier ud fra en optegning af samtlige tidsserier. Denne vurdering danner basis for en

systematisk visuel kontrol af, om der i tidsserien er data fra afrapporteringsåret, om der er åbenbare datafejl, der bør rettes op, og om tidsserien er konsistent.

Pejletidsserierne skal kunne anvendes som en konsistent reference, hvorfra man kan vurdere udviklingstendenser uden meningsforstyrrende fejl. I den visuelle vurdering af kvaliteten er hver pejleserie derfor klassificeret som "usikker", hvis serien indeholder spring eller "outliers", som gør, at der ikke direkte kan estimeres en retvisende udvikling, eller "med datafejl", hvis serien indeholder enkelte meningsforstyrrende datapunkter.

I denne rapport er der foretaget en vurdering af kvaliteten af pejleserierne efter tre aldersgrupper. Der er pejleserier med pejledata målt i perioden 2007-2013, der er pejleserier med pejledata målt i en væsentlig del af overvågningsperioden fra før år 2000 og endelig er lange pejleserier defineret ved, at der indgår pejledata fra før år 1980.

Den geografiske fordeling af stationerne og vurderingen af deres kvalitet er sammenfattet på Figur 47, Figur 48, og Figur 49.

Af vurderingen fremgår, at:

- Næsten alle, dvs. 141 af de 151 pejlestationer indeholder målinger i 2013
- Der findes 147 pejleserier med målinger i perioden fra 2007-2013, og af disse vurderes 92 af høj kvalitet, svarende til godt 62 %
- Der findes 94 pejleserier med målinger fra før år 2000, og af disse vurderes 36 af høj kvalitet, svarende til godt 38 %
- Der findes 56 pejleserier med målinger fra før år 1980, og af disse vurderes 16 af høj kvalitet, svarende til godt 28 %.

I forhold til år 2012 spores der en lille procentvis fremgang i kvaliteten af pejleserierne (jf. ovenstående definition), hvilket især tilskrives opretning af de midtjyske serier.

Luftrykkets betydning

Grundvandsstanden i spændte/artesiske magasiner er meget følsom over for ændringer i det atmosfæriske luftryk. Dette reflekteres i pejledata på to forskellige måder. For det første ændres det faktiske grundvandsspejl i borerne, hvilket kaldes barometereffekten. For det andet bliver selve målingen påvirket af det atmosfæriske tryk, når der anvendes en tryktransducer, da den måler det samlede tryk af grundvand og atmosfære over transducere.

For at kunne afgøre om der er tale om en reel effekt på selve grundvandsspejlet er det vigtigt, at alle målte data korrigeres for den effekt atmosfæretrykket har på selve målingen. Kun derved kan effekten på ændringer i grundvandets trykniveau skelnes fra de måletekniske effekter (Thorling, mfl. 2014). Det er en forudsætning, for at korrektionen kan udføres, at der er registreret og indberettet samtidige værdier af atmosfæretrykket og pejlningen, hvilket ikke altid er tilfældet.

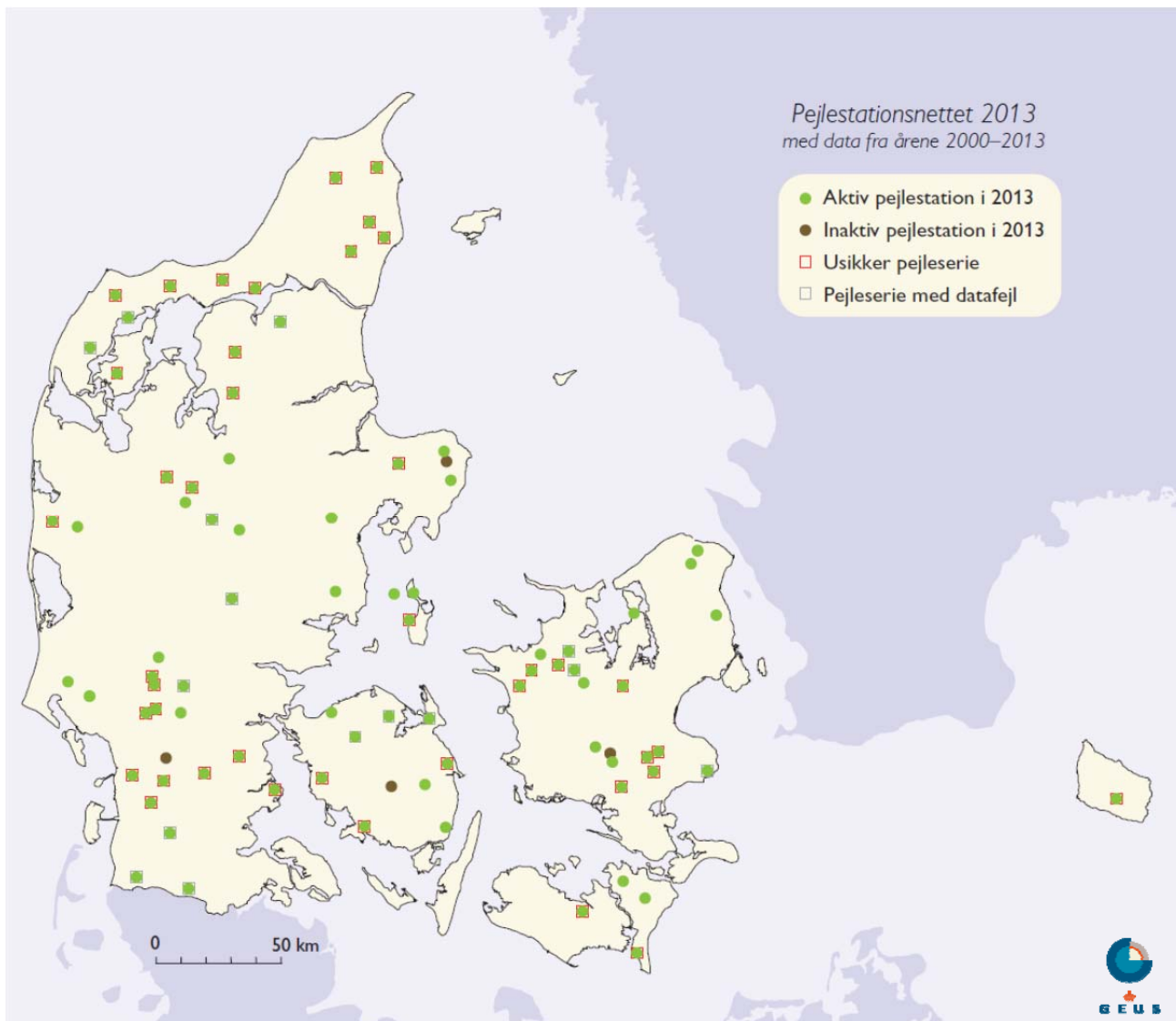
I 2012 blev det i udvalgte pejlestationer undersøgt, hvorledes luftrykket har påvirket pejletidsserier, der er målt med dataloggere. Det viste sig, at flere pejletidsserier var påvirket af æn-

dringer i det atmosfæriske tryk, og at der var tale om reelle påvirkninger og ikke måletekniske forhold.

I 2013 er der i forbindelse med stormhændelserne Allan (28. oktober 2013) og Bodil (5. december 2013) indrapporteret kortvarige ændringer i potentiale og saltholdighed i kystnære indtag. En nærmere analyse af konsekvensen af disse trykændringer i relevante indtag udestår endnu. Det illustrerer dog værdien af det nationale pejleprogram, at det kan opfange denne type begivenheder og sikre data til kvantificering af denne type påvirkning.



Figur 47. Det Nationale Pejleprogram, tidsserier fra 2007-2013 er angivet med aktuell status for aktive og inaktive stationer i 2013. Signaturer med firkant viser pejleserier af lavere kvalitet.



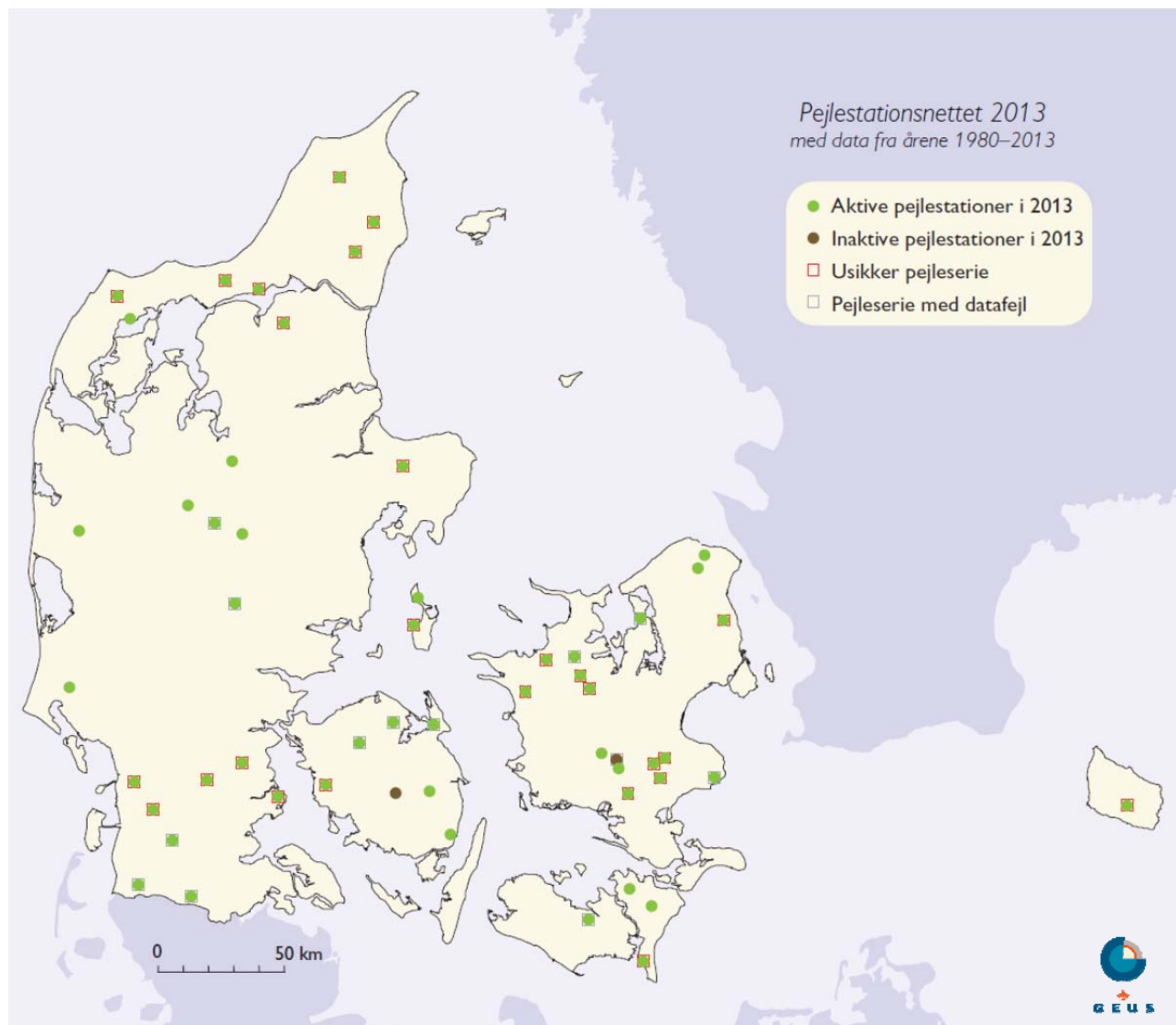
Figur 48. Det Nationale Pejleprogram, tidsserier med pejledata fra år 2000 er angivet med aktive og inaktive stationer i 2013. Signaturerne med firkant viser, hvor der er pejleserier af lavere kvalitet.

Nedbørens betydning

Viden om den geografiske fordeling og tidslige udvikling af nedbørens størrelse, er nødvendig for at vurdere, om der sker klimatiske ændringer, der kan forventes at påvirke størrelsen af grundvandsdannelsen i de overvågede grundvandsmagasiner. Hvis der er god hydraulisk kontakt fra overfladen og ned til et grundvandsmagasin, vil magasinet reagere hurtigt på en nedbørsbegivenhed. Det modsatte vil gælde for et dybere magasin, hvor der er dårligere hydraulisk kontakt.

Af DMI's hjemmeside (DMI, 2014) fremgår, at den gennemsnitlige nedbør de sidste ca. 20 år i det centrale Jylland er over 900 mm/år, mens den over Kattegat og Bornholm er blot ca. 500 mm/år. Figur 50 viser, at nedbørsmængden i Danmark har været stigende de sidste 100 år. Den gennemsnitlige årsnedbør for klimanormalperioden 1961-1990 er beregnet til 712 mm. I perioden fra 1990-2013 har årsnedbøren ligget omkring 745 mm, dvs. der har været en stig-

ning på 33 mm svarende til 4,4 %. Temperaturen og antallet af solskinstimer er ligeledes steget i perioden.

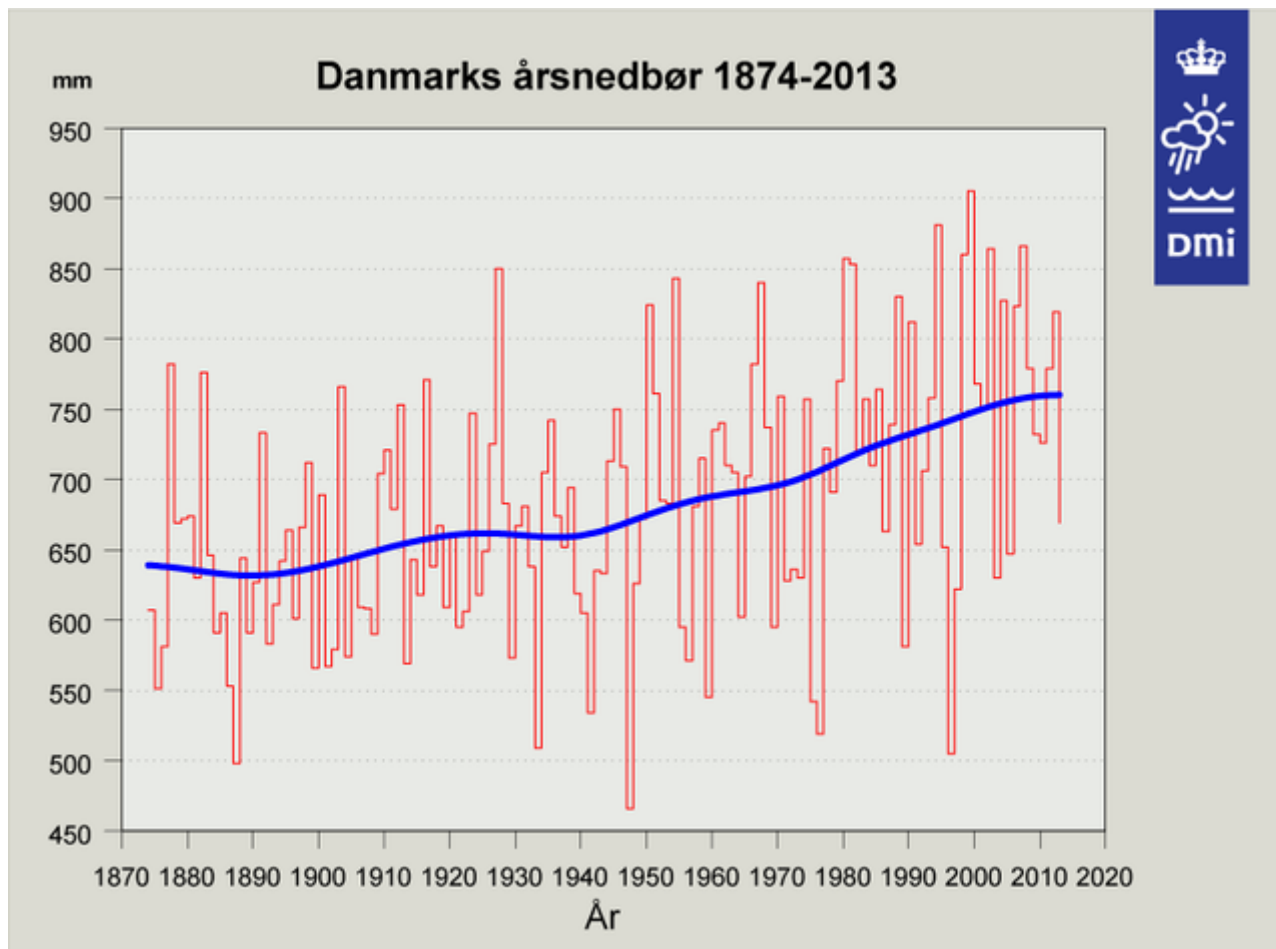


Figur 49. Det Nationale Pejleprogram, tidsserier med pejledata siden 1980 er opdelt i aktive og inaktive stationer i 2013. Signaturerne med firkant viser, hvor der er pejleserier af lavere kvalitet.

På trods af stigningen i årsnedbør kan det være vanskeligt på landsplan direkte at se, hvordan ændringerne i nedbøren udmønter sig i pejleserierne. Det skyldes, at noget af den ekstra nedbør strømmer af overfladisk (især om vinteren), og noget fordampes som følge af højere temperaturer (især om sommeren), hvorfor kun en del af nedbøren siver ned til grundvandet, som nettonedbør, se kapitel 4, Figur 9.

Stigningen i grundvandsstanden som følge af 100 mm ekstra nedbør kan skønsmæssigt beregnes til 0,5 m, forudsat der er et porevolumen på 30 % i sedimentet. En sådan stigning vil typisk forekomme, hvor der er frie magasiner i nedsivningsområderne. Derimod er det vanske-

ligere at beregne effekten i udstrømningsområderne, fordi der lokalt kan ske opstuvning og således forekomme meget højere vandstand, eller der omvendt lokalt kan forekomme dræn, vandløb mv., som fastholder grundvandstanden i det eksisterende niveau.



Figur 50. Danmarks årsnedbør siden 1874. Landsgennemsnit beregnet på basis af et antal udvalgte stationer. Den blå kurve er ni års Gaussfiltrerede værdier (DMI's hjemmeside, 2014).

Nedbøren falder ikke jævnt over året eller på landsplan, og det er - foruden langsigtede tendenser - vigtigt at vurdere effekten af årsvariationer og ekstremhændelser, fx tørre perioder.

I 1980'erne konstateredes øget nedbør i en længere årrække, og der har omvendt været to markante nedbørsfattede hændelser siden pejleserierne påbegyndtes, hvor årsnedbøren var under 2/3 af det normale, nemlig i 1975-1976 og i 1996. Den første tørre periode resulterede i øgede investeringer i markvandingsanlæg, som også efterfølgende gav sig udslag i planlægningsmæssige tiltag for at undgå uønskede effekter på grundvand og vådområder.

Som følge heraf er det i de følgende afsnit analyseret, hvordan udvalgte repræsentative pejle-tidsserier reagerer over tid. I de viste tidsserier over grundvandsstanden er det relevant at kigge efter den landsdækkende konsekvens af stigende nedbør generelt og i 1980'erne, og den landsdækkende konsekvens af de ekstremt tørre perioder i 1975-1976 og i 1996.

Betydning af vandindvinding

Udviklingen i vandindvindingen er beskrevet kapitel 8. Det generelle fald i den samlede indvinding må her forventes at give anledning til en stigende vandstand. Tørre forår og somre, hvor der pågår markvanding, vil kunne medføre, at grundvandsstanden sænkes om sommeren og vise sig som større forskel mellem sommer- og vintervandstand.

Det er i en tidligere GRUMO-rapport (Thorling, mfl., 2011) vist, at der er en tydelig påvirkning af grundvandsstanden fra vandindvinding i en pejleboring på Sjælland. Denne pejleboring er oprindeligt etableret af et af de større vandselskaber, og forløbet af vandspejlet er et tydeligt eksempel på konsekvensen af udviklingen af det danske vandforbrug fra starten af 1970'erne frem til den efterfølgende reduktion i 1990'erne - som følge af øget miljøbevidsthed og indførelse af vandafgifter.

Udvikling af grundvandsstand i udvalgte terrænnære indtag

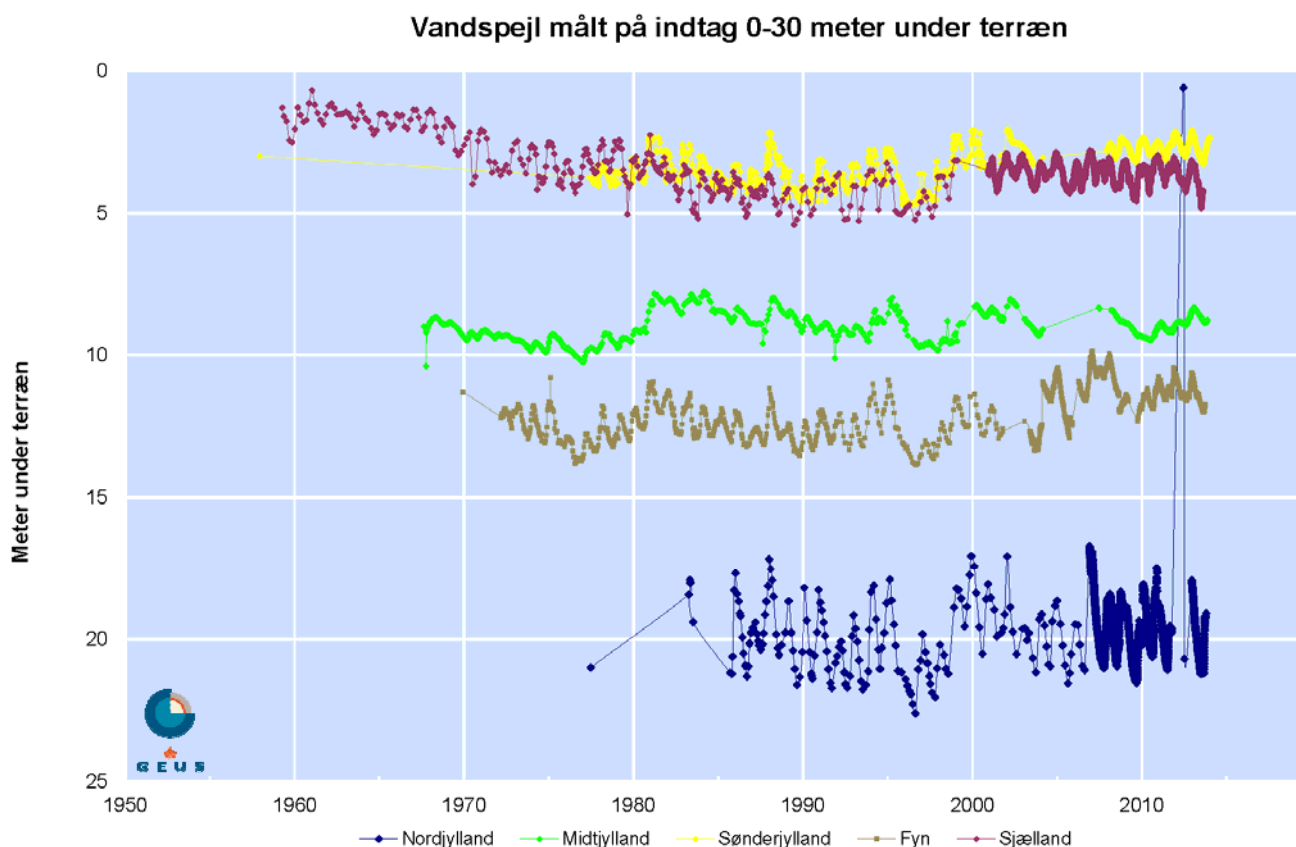
På baggrund af analysen af pejleseriernes kvalitet er der i 2013 udpeget en lang repræsentativ tidsserie for terrænnære indtag. Udviklingen i dybden til grundvandspejlet i boringer med indtag beliggende relativt terrænnært (0-30 m u.t.) er præsenteret ved følgende fem pejleserier:

- Nordjylland DGU nr. 22.368 indtag 1 (Kalk/kridt, frit magasin).
- Midtjylland DGU nr. 76.853 indtag 1 (Kvartært sand, frit magasin).
- Sønderjylland DGU nr. 166.485 indtag 1 (Sand, frit magasin)
- Fyn DGU nr. 155.184 indtag 1 (Sand, spændt magasin)
- Sjælland DGU nr. 216.272 indtag 1 (Kalk/kridt, spændt magasin).

Figur 51 viser pejleserier for perioden 1950-2013. De viste pejleserier er målt i såvel kvartære som prækvartære magasiner. Grundvandsstanden ligger ned til 22 m u.t. Den fynske og sjællandske boring er sat i spændte magasiner.

Figur 52 indeholder et udsnit af pejleserierne (måleperiode 1990-2006), der illustrerer effekten af tørkeperioden i 1996.

Disse pejletidsserier anvendes i det efterfølgende til at vurdere tendenser i udviklingen af grundvandsstanden samt størrelsesordener på konsekvenser af påvirkninger fra klimaudvikling, større vejrmæssige hændelser og udefrakommende faktorer.



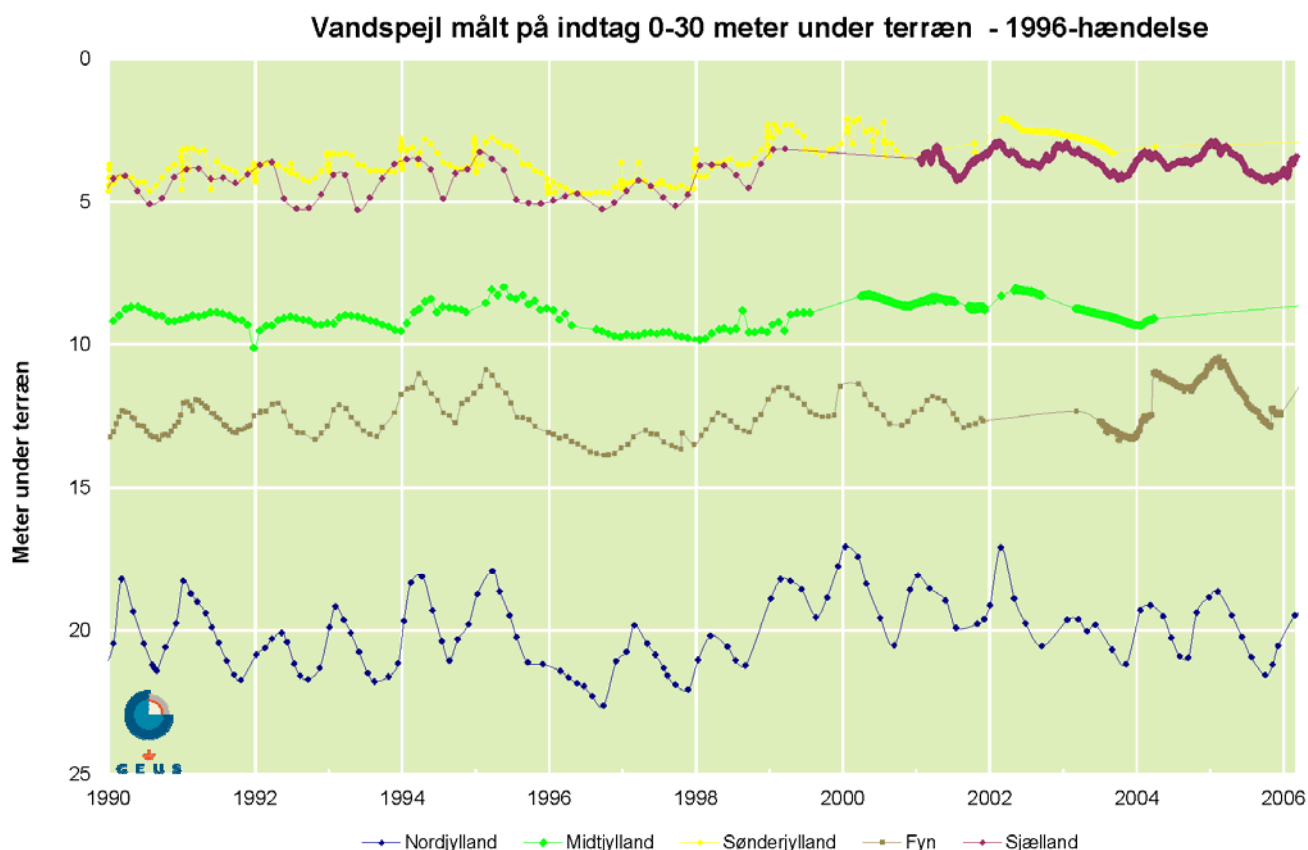
Figur 51. Pejletidsserier for terrænnære indtag, med top af indtag 0- 30 m u.t. (Grundvandsstand i m u.t.)

Langsigtet udvikling. Den midtjyske, sønderjyske og fynske pejletidsserie viser samme overordnede forløb og stor overensstemmelse. Den sjællandske pejleserie har faldende vandstand frem til midten af 1990'erne. Den nordjyske pejleserie har stor amplitude/udsving hen over året. Niveaueet på grundvandsstanden varierer inden for 2-3 m i perioden.

Årsvariationen for den nordjyske serie har et udsving på op til 6 m, mens de øvrige serier typisk ligger inden for 2 m.

Påvirkning fra den stigende nedbør i 1980'erne viser sig som en hævnning af grundvandsstanden på op til 1-2 m undtagen den sjællandske serie.

Påvirkning fra tørre perioder ses i 1975-1976 og i 1996 ved et fald i vandstanden på 1-2 m 3-4 år efter hændelsen. I den nordjyske pejleserie iagttages der kun et fald i vandstanden i den efterfølgende vinter (årsudsvinget).



Figur 52. Pejletidsserier (vandstand m u. t.) for terrænnære indtag. Figuren er et udsnit (1990-2006) af Figur 51 og fremhæver påvirkningen fra den tørre periode i 1996.

Referencer. Det Nationale Pejlenet

Dansk og EU lovgivning, vejledninger mv.

EU, 2000: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Vandrammedirektivet)

Miljøministeriet, 2013: LBK nr. 1606 af 26/12/2013. Lov om vandplanlægning (Miljømålsloven)

Andre referencer

DMI, 2014: Klimaudviklingen frem til i dag. www.dmi.dk (5.08.14)

Thorling, L., 2012a: Pejling af grundvandsstanden i felten. Teknisk anvisning. GEUS, 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/g03_pejlinger.pdf (5.11.13)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsck, W., Møller, R.R. og Mielby, S., 2012: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2011. Teknisk rapport, GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2011.htm (25.08.2014)

Thorling, L., Thomsen, C. T., Sørensen, E. N. og Wandall, T., 2014: Datateknisk anvisning for pejledata. Teknisk rapport GEUS. <http://www.geus.dk/DK/water-soil/monitoring/groundwater-monitoring/Documents/dTA-PEJL-endelig.pdf>

Links:

NOVANA hjemmeside:

www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/ (19.08.14)

Vandplanernes hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner (19.08.14)

10 Referencer

Dansk lovgivning, vejledninger mv.

- By og landskabsstyrelsen, 2010: Vejledning om indberetning og godkendelse af vandforsyningsdata. November 2010
- Miljøministeriet, Danske regioner og KL, 2007: Dataansvarsaftalen, <http://internet.miljoeportal.dk/Dokumenter%20alle/Dataansvarsaftalen%20Bilag%203%20Grundvand.pdf> (26-08-2014)
- Miljøministeriet, 2009: LBK nr. 932 af 24/09/2009. Lov om miljømål m.v. for vandforekomster og internationale naturbeskyttelsesområder (Miljømålsloven)
- Miljøministeriet, 2009a: LBK nr. 1427 af 04/12/2009. Bekendtgørelse af lov om forurenede jord (Jordforureningsloven)
- Miljøministeriet, 2010: Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010 om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet.
- Miljøministeriet, 2011: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 900, 17. august 2011. (Analysekvalitetsbekendtgørelsen)
- Miljøministeriet, 2013: LBK nr. 1199 af 30/09/2013 om vandforsyning mv. (Vandforsyningsloven)
- Miljøministeriet, 2013a: LBK nr. 1606 af 26/12/2013. Lov om vandplanlægning (Miljømålsloven)
- Miljøministeriet, 2014. Naturstyrelsen database for kvalitetskrav for overfladevand. <http://naturstyrelsen.dk/vandmiljoe/havet/havmiljoe/kvalitetskrav-for-overfladevand/database/> (26-08-2014)
- Miljøministeriet, 2014a: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 231, 5 marts 2014 (Analysekvalitetsbekendtgørelsen)
- Miljøministeriet, 2014b: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. – Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014. (Drikkevandsbekendtgørelsen)
- Miljøstyrelsen, 1988: Sammenstilling af det totale overvågningsprogram i henhold til vandmiljøplanen, okt. 1988.
- Miljøstyrelsen, 1990: Vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 3, 1990.
- Miljøstyrelsen, 1997: Boringskontrol på vandværker. – Vejledning fra Miljøstyrelsen 2/1997.
- Miljøstyrelsen, 1998. Oprydning på forurenede lokaliteter – Hovedbind. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6.
- Miljøstyrelsen, 1999: Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Vandfonden. – Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen 17/1999.
- Miljøstyrelsen, 2005: Vejledning om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 3, 2005.
- Miljøstyrelsen, 2010a: "Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand". (5-11-13) www.mst.dk/NR/rdonlyres/95E72216-4024-4881-AE3A-5FA05E2A486F/84000/MaSt01forsuringkvgBATbladudenkorr.pdf
- Miljøstyrelsen, 2013: Status and Trends of Aquatic Environment and Agricultural Practice in Denmark. Report to the European Commission for the periode 2008-20011. (83 pp)
- Miljøstyrelsen, 2014: Redegørelse om jordforurening 2012. Redegørelser fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2014.
- Miljøstyrelsen, 1998. Oprydning på forurenede lokaliteter – Hovedbind. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6.
- Miljøstyrelsen, 2014a. "Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand". Opdateret maj 2014.
- Naturstyrelsen, DMU og GEUS, 2011: Det nationale overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-15. Programbeskrivelse www.naturstyrelsen.dk/naturbeskyttelse/national-naturbeskyttelse/overvaagning-af-vand-og-natur/novana-program (26-08-2014)

EU- direktiver

- EU, 1980: Rådets direktiv 80/778/EØF af 15. juli 1980. (1. version af Drikkevandsdirektivet)
- EU, 1991: Europaparlamentet og Rådets direktiv 91/676/EOEF af 12. december 1991 om beskyttelse af vand mod forurening forårsaget af nitrater, de stammer fra landbruget. (Nitratdirektivet)
- EU, 1998: Europaparlamentets og Rådets direktiv nr. 98/83/EF om kvaliteten af vand til drikkevand. (Drikkevandsdirektivet)
- EU, 2000: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Vandrammedirektivet)

EU, 2006: Europaparlamentets og Rådets Direktiv 2006/118/EF af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelser. EFT L 327 af 22.12.2000. p. 1-72 og 10 bilag. (Grundvandsdirektivet)

EU, 2009: Kommissionens direktiv 2009/90/EF af 31. juli 2009 om tekniske specifikationer for kemisk analyse og kontrol af vandets tilstand som omhandlet i Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 200/60/EF. P1-36. (Analysekvalitetsdirektivet)

Andre referencer

Adriano, D. C., 2001: Trace elements in terrestrial environments (2. edition). Springer Verlag.

Blicher-Mathiesen, G., Rasmussen, A., Andersen, H.E., Timmermann, A., Jensen, P.G., Hansen, B. & Thorling, L., 2015: Landovervågningsoplande 2013. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 154 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. XX

DMU, 2007: NOVANA – det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse del 1, 2 og 3. Faglig rapport fra Danmarks Miljøundersøgelser nr. 495 og 508

Bonnesen, E., Larsen, F., Sonnenborg, T., Klitten, K., og Stemmerik, L. 2009. Deep saltwater in chalk of north-west Europe origin, interface characteristics and development over glacial time. Hydrogeology Journal 17:1643-1663.

Brüsch W. & Rosenberg P. 2008. Fund af glyphosat og AMPA i drikkevand fra små vandforsyningsanlæg i Storstrøms Amt. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1163, 2008.

Brüsch, W. og Villholt, K. G., 2011: Punktkilders påvirkning af grundvandsressourcens kvalitet. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt Nr. 1395, 2011

Christensen L., S. Marcher, V. Møller, W. Brüsch, A. Rosenbom, A. Duer, M. Bach Madsen & M. Skriver, 2013: Bentazon. Anvendelse, regulering og fund i danske monitoringsundersøgelser. Orientering fra Miljøstyrelsen 1, 2013.

DANVA, 2006: Vandstatistik. Drikkevand og spildevand 2005.

DMI, 2014: Klimaudviklingen frem til i dag. www.dmi.dk (26-08-2014)

DMU, 2009: Kvalitetssikring af kemiske analyser i NOVANA.

Elkjær, Lars, Hans Ole Hansen, Liselotte Ludvigsen, Marianne Marcher Juhl, Mette Skougaard, Claus Kirkegaard, John Bastrup, Jens Baumann, Flemming Larsen, Liselotte Clausen, Niels P. Arildskov, Peter R. Jørgensen, Jens Kistrup & Niels Henrik Spliid, 2002: Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt Nr. 732, 2002.

Flyvbjerg, J. og Terkelsen, M. 2006. Bor i grundvand og drikkevand i Roskilde Amt. Roskilde Amt.

Fredericia, J., Larsen, F. og Madsen, B., 1992: Grundvandsforurening i områder med moræneler. Vand og Jord, Nr. 3, 1992.

Freeze, R.A. og Cherry, J.A., 1979: Groundwater Printice-Hall Inc. 604 sider.

Hansen, B., Mossin L., Ramsay L., Thorling L., Ernstsen V., Jørgensen J., og Kristensen M., 2009: Kemisk grundvandskortlægning. Geo-vejledning 6. GEUS, Særudgivelse <http://gk.geus.info/xpdf/kemisk-grundvandskortlaegning20110325.pdf> (25.08.14)

Hansen, B., Rasmussen, B.B., Sivertsen, J., Sørensen, E., Kristoffersen, V. & Christensen, K.S., 2010. Faglig vurdering af grundvandsboringer og pejleboringer i Landovervågningen (LOOP). Særudgivelse fra GEUS.

Hansen, B., Thorling, L., Dalgaard, T. & Erlandsen, M., 2011: Trend Reversal of Nitrate in Danish Groundwater – a Reflection of Agricultural Practices and Nitrogen Surpluses since 1950. Environmental Science and Technology, vol. 45 nr. 1 pp 228-234.

Hansen, B., Dalgaard, T., Thorling, L., Sørensen, B. & Erlandsen, M., 2012. Regional analysis of groundwater nitrate concentrations and trends in Denmark in regard to agricultural influence. Biogeosciences, vol. 9, 5321-5346, 2012.

Henriksen, H.J., Rasmussen, J., Olsen, M. og Troldborg L., 2014: Implementering af modeller til brug for vandforvaltning. Delprojekt: "Effekt af vandindvinding". Udkast Version Juni 2014 – Leverance I udarbejdet for Miljøministeriet

Hensel D.R., 2006: Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. Chemosphere 65, 2006, 2434 – 2439.

Hinsby, K., Harrar, W.G., Nyegaard, P., Konradi, P., Rasmussen, E.S., Bidstrup, T., Gregersen, U. & Boaretto, E. 2001: The Ribe Formation in western Denmark: Holocene and Pleistocene groundwaters in a coastal Miocene sand aquifer. In: Edmunds and Milne (Eds.): Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geol. Soc. Spec. Publ., 189, 29-48.

- Hinsby, K., Højberg, A.L., Engesgaard, P., Jensen, K.H., Larsen, F., Plummer, N.L., and Busenberg, E., 2007: Transport and degradation of Chlorofluorocarbons (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark. *Water Resources Research*, vol. 43, W10423, doi: 10.1029/2006WR005854.
- Hinsby, K., Purtschert, R., Edmunds, W.M., 2008: Groundwater age and quality. In P. Quevauviller (ed.), *Groundwater Science and Policy - an International Overview*. RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. pp. 217-39.
- Hvid, S. Kolind, 2011., Vindencentret for Landbrug. Markvandingsbehov 1987-2010, www.landbrugsinfo.dk/Planteavl/Vanding/Sider/pl_11_616.aspx (5.11.13)
- Håkansson, E. og Schack Pedersen, S.A., 1992: Varv, Prækvaltære Varv-kort.
- Jensen, T.F., Larsen, F., Kjølner, C., Larsen, J.W. 2003. Nikkefrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerændring-pumpning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 5.
- Knudsen, C., 1999: Nikkel i grundvand. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Rapport 1999/57.
- Kudsk, P., 1999: Danmarks Jordbrugsforskning, Flakkebjerg. <http://www.fsp.dk/planteavl/Additivers%20indflydelse.htm>
- Laier, T. og Thorling, L., 2005: Tidsserier og datering, anvendelse af overvågningsdata. ATV møde 5. okt. 2005; Grundvandsmonitoring, teori, metoder og cases.
- Laier, T., 2014: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer -pilotprojekt. GEUS-notat 05-VA-14-01
- Laier, T., 2014a: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He metoden. GEUS-notat 05-VA-14-04
- Larsen, F., Kjølner, C. og Gram, M. 2009. Arsen i dansk grundvand og drikkevand. Bind 1: Arsen i dansk grundvand. By- og Landskabsstyrelsen.
- Larsen, C.L. og Larsen, F. 2003. Arsen i danske sedimenter og grundvand. *Vand og Jord*, 10. årgang nr. 4, side 147-151.
- Mielby, S., Ditlefsen, C. og Olesen, H., 2009: "Geovejledning 4. Potentialekortlægning. Vejledning i udarbejdelse af potentialekort". GEUS, 2009:
- Nielsen, A.M., Hansen, B, Ernsten, V., Blicher-Mathiesen, G., & Greve, M.H., 2014. Odder Bæk – LOOP 2. Lokalitet 03, renovering og etablering af sugeceller og horisontal boring. GEUS rapport, in prep.
- Post, V.E.A. og von Asmuth, J.R., 2013: Hydraulic head measurements – new technologies, classic pitfalls. *Hydrogeology Journal* nr 21 , 2013, p. 737-750.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. & Larsen, F. (1991): Nitrate Reduction in An Unconfined Sandy Aquifer - Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling. *Water Resour.Res.* 1991, 27 (8), 2027–2045.
- Qevauviller, P., 2005: Groundwater monitoring in the context of EU legislation: reality and integration needs. *J. environmental monitoring*, 2005, vol 7 pp89-102.
- Schullehner, J. & Hansen, B. (2014): Nitrate exposure from drinking water in Denmark over the last 35 years. *Environmental Research Letters* 9 095001 [doi:10.1088/1748-9326/9/9/095001](https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/9/095001)
- Stockmarr, J. (red) 2001: Grundvandsovervågning 2001, Teknisk rapport, GEUS 2001. <http://www.geus.dk/DK/water-soil/monitoring/groundwater-monitoring/Documents/g-o-2001-indl.pdf>
- Thorling, L., 2012a: Pejling af grundvandsstanden i felten. Teknisk anvisning. GEUS, 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/g03_pejlinger.pdf (25.08.2014)
- Thorling, L., 2012b: Prøvetagning af grundvand i felten. Teknisk anvisning. GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/g02_provetagning.pdf (25.08.2014)
- Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L., 2009: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2007. Teknisk rapport, GEUS 2009. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2007.htm (25.08.2014)
- Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L., 2010a: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2008. Teknisk rapport, GEUS 2010. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2008.htm (25.08.2014)
- Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2010b: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2009. Teknisk rapport, GEUS 2010. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2009.htm (25.08.2014)
- Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L., 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2010.htm (25.08.2014)

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsich, W., Møller, R.R. og Mielby, S., 2012: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2011. Teknisk rapport, GEUS 2012. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2011.htm (25.08.2014)

Thorling, L., Brüsich, W., Hansen, B., Langtofte, C., Mielby, S., Troldborg, L., og Sørensen, B.L., 2013: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2012. Teknisk rapport, GEUS 2013. www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2012.htm (25.08.14)

Thorling, L., Thomsen, C. T., Sørensen, E. N. og Wandall, T., 2014 : Datateknisk anvisning for pejledata. Teknisk rapport GEUS. <http://www.geus.dk/DK/water-soil/monitoring/groundwater-monitoring/Documents/dTA-PEJL-endelig.pdf>

Thorling, L. & Sørensen, B.L., 2014: Grundvandets kemiske tilstandsvurdering Vandområdeplan 2015-2021, data og metodevalg. GEUS rapport 2014/78. http://www.geus.dk/DK/water-soil/water-management/Sider/grundvand_kemiske_tilstand.aspx (19.3.15)

Troldborg, L., Sørensen, B.L., Kristnensen, M. & Mielby, S., 2014: Afgrensning af grundvandsforekomster. Tredje revision af grundvandsforekomster i Danmark. GUES rapport 2014/58. http://www.geus.dk/DK/water-soil/water-management/Documents/GEUS_Rapport_58_2014_Final_web.pdf (19.3.15)

Tuxen N., Roost, S., Kofoed, J.L.L., Aisopou, A., Binning, P.J., Chambon J., Bjerg, P.L., Thorling, L., Brüsich, W. og Esbensen, K., 2013. Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøprojekt nr. 1502, Miljøstyrelsen 2013.

Links og hjemmesider:

BRIDGE-Background Criteria for the Identification of Groundwater Thresholds (<http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>) (25.08.2014)

DMI, Dansk meteorologisk institut, hjemmeside: www.dmi.dk (25.08.2014)

EEA hjemmeside: <http://www.eea.europa.eu/> (19.8.2014)

GEUS, 1998 : Viden om grundvand. Vandets kredsløb. www.geus.dk/viden_om/gv02-dk.html (25.08.2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos naturstyrelsen: www.naturstyrelsen.dk/vandmiljoe/vand-i-hverdagen/grundvand/grundvandskortlaegning/ (19.8.2014)

Grundvandskortlægningens hjemmeside hos GEUS: www.geus.dk/DK/water-soil/mapping/groundwater-mapping/Sider/default.aspx (3.2.2015)

Grundvandsovervågningens hjemmeside: www.grundvandsovervaagning.dk (19.08.2014)

Jordforurening, hjemmeside, www.jordforurening.info (19.08.2014)

JUPITER hjemmesiden: www.Geus.dk/jupiter/index-dk.htm (19.08.2014)

NOVANA hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Naturbeskyttelse/National_naturbeskyttelse/Overvaagning_af_vand_og_natur/ (19.08.14)

DK modellens hjemmeside: www.vandmodel.dk (25.08.2014)

STANDAT hjemmesiden, DCE, 2014: <http://dce.au.dk/overvaagning/standat/> (25.08.2014)

Vandplanernes hjemmeside: www.naturstyrelsen.dk/Vandet/Vandplaner (25.08.2014)

Varslingssystemet for pesticider: www.pesticidvarsling.dk (25.08.2014)

BILAG:

Grundvand Status og udvikling 1989 – 2013

GEUS 2014

Redaktør: Lærke Thorling

Forfattere:

Lærke Thorling

Walter Brusch

Troels Laier

25. marts 2015

bilagene kan hentes på nettet på: www.grundvandsovervaagning.dk

Indholdsfortegnelse:

Indhold

Indholdsfortegnelse:	2
Bilag 1	3
Datering af grundvand 2012-2013, resultater og diskussion	3
Bilag 2.....	12
Datering Grundvandsovervågning 2013	12
GEUS notat 05-VA-14-01: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt	12
Bilag 3.....	26
Datering Grundvandsovervågning 2014.....	26
GEUS notat 05-VA-14-04: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He-metoden	26
Bilag 4.....	59
GRUMO - Pesticider og nedbrydningsprodukter, 2013.....	59
Bilag 5.....	60
GRUMO - Pesticider og nedbrydningsprodukter, 1990 til 2013.....	60
Bilag 6, Vandværksboringer på aktive vandværker i 2013.....	64
Antal analyser og antal indtag analyseret for pesticider og metabolitter.....	64
Bilag 7.....	66
Vandværksboringer på aktive vandværker, hele monitoringsperioden.....	66
Bilag 8.....	70
Andre Analyser, 2013.....	70
Bilag 9.....	73
Andre Analyser, hele monitoringsperioden.....	73
Bilag 10.....	80
Pesticidfund i 2013 for alle udførte analyser fra alle datakilder, dvs GRUMO, vandværksboringer og "andre analyser".....	80
Bilag 11.....	83
Afrapportering af NOVANA screeningsundersøgelse: Afklaring af mulig forekomst af PFOS, PFOA og lignende PFCforbindelser i grundvand	83

Bilag 1

Datering af grundvand 2012-2013, resultater og diskussion

Relevans af datering

I forbindelse med udbygning af det distribuerede stationsnet, se kapitel 2, er der et fornyet behov for datering af de enkelte indtag. Ligeledes er der behov for en gentagen datering i specielt de iltede indtag, se kapitel 4. De nye dateringer foretages med tritium/helium metoden, da CFC-metoden ikke længere er anvendelig til datering af ungt grundvand, idet CFC indholdet i atmosfæren nu falder, se kapitel 3, som følge af Montreal Protokollen i 1987, om beskyttelse af ozonlaget gennem reduktion af CFC-udslip. De første 45 prøver til tritium/helium datering blev udtaget i 2012, og yderlige 92 blev udtaget i 2013. Resultaterne herfra præsenteres samlet i dette års rapport nedenfor.

Tritium/helium (^3H - ^3He) datering

Kender man forholdet mellem ^3H (tritium) og dets henfaldsprodukt ^3He (helium-3) i grundvand kan man i princippet bestemme alderen (t) af grundvandet ud fra tritiums halveringstid (12,43 år). En konsekvens heraf er fx at alderen af grundvand, der indeholder lige store mængder ^3H og ^3He , må være 12,43 år, da baggrundsværdien for ^3He er forsvindende lille.

^3H dannes naturligt i atmosfæren i små mængder pga. den kosmiske stråling, og resulterer i et ^3H indhold i nydannet grundvand på omkring 5 – 10 TU (1 tritium unit = 10^{18} ^3H /mol H). Tritiumindholdet i atmosfæren havde et maksimum i 1963 pga. brintbombe sprængningerne, men er nu 50 år senere (fire halveringstider) faldet tilbage til nær det naturlige niveau, se Figur 1.

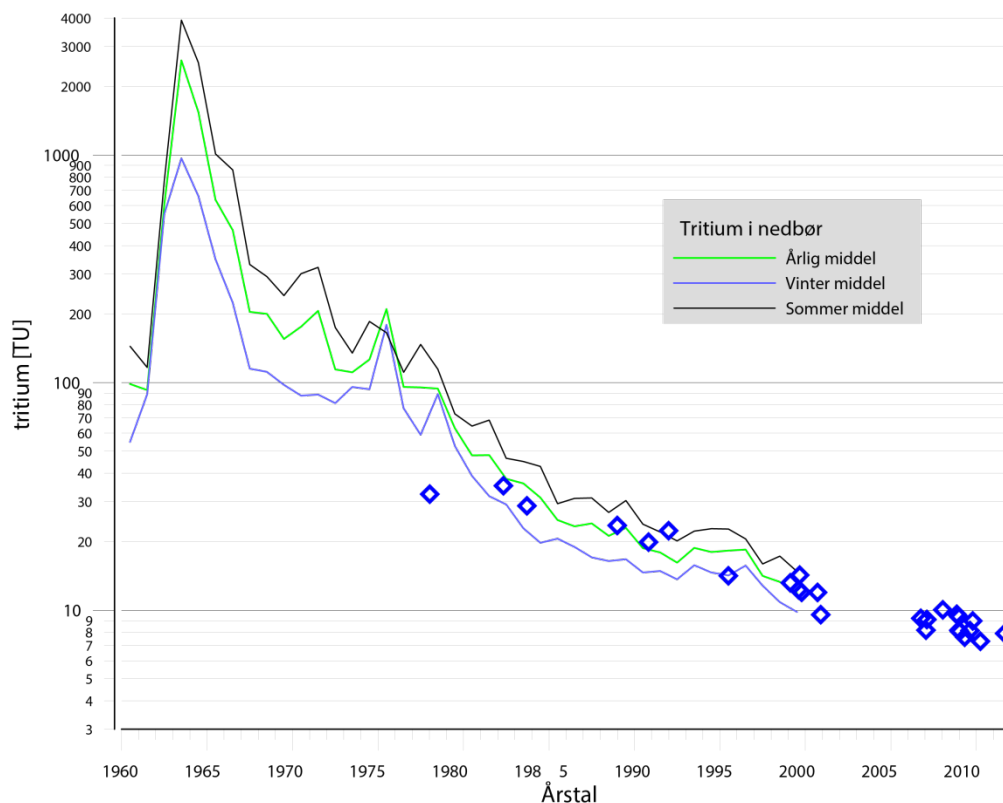
Aldersbestemmelse ved hjælp af $^3\text{H}/^3\text{He}$ metoden er ikke begrænset til perioden kendetegnet ved et kraftigt forøget ^3H indhold fra brintbombe sprængningerne, men kan anvendes til alle tider, så længe der er et målbart tritiumindhold tilbage i vandet. Med de detektionsgrænser, der arbejdes, med er metoden begrænset til datering af grundvand yngre end 50-75 år.

En direkte måling af tritiumindholdet ved analyse med scintillationstælling, der benyttedes ved dateringerne med forhøjet tritium fra brintbombsprængningerne (især i 1990'erne), er i mange tilfælde ikke nøjagtig nok til analyse af det naturlige tritiumindhold i grundvandet. I stedet foretages en indirekte måling, vha. den dannede ^3He mængde efter 6 måneder. Det betyder, at en analyse af ^3H er tidskrævende og tager minimum et halvt år.

Udtagning af vandprøver til ^3H analyser er enkel, idet én liter vand i en tætsluttende flaske er tilstrækkelig. Vandprøver til ^3He analyser skal derimod forsegles i kobberrør, der lukkes hermetisk. Opsamling i kobberrør kræver, at boringen pumpes kontinuerligt med en minimumsydelse, hvilket ikke var muligt for en række lavt ydende borer i GRUMO-stations-nettet. For en del af disse borer blev der forsøgsvis udtaget prøver for ^3He analyse af de i vandet opløste gasser vha. en såkaldt diffusions sampler, der anbragtes i boringen i niveau med filter og udtaget efter minimum to døgn.

Resultaterne fra dateringsindsatsen 2012-13, fremgår af bilag 1 og 2, der viser hvilke borer, der er undersøgt og resultaterne herfra.

Figur 1 viser, at tritiumindholdet i atmosfæren (^3H typisk bundet i vandmolekyler), nåede et maksimum i 1963 pga. brintbombe sprængningerne, men er nu, 50 år senere (fire halverings-tider, svarende til $1/16$), faldet til nær det naturlige niveau. Faldet skyldes således ikke alene henfald, men også den løbende udskiftning af vandindholdet i atmosfæren.



Figur 1. Tritium, ^3H i nedbør og det oprindelige tritiumindhold i grundvand (\diamond), som funktion af det beregnede infiltrationsår, for prøver udtaget under pilotprojektet i 2012. Bemærk logaritmisk y-akse.

Beregning af grundvandets oprindelige tritium indhold (summen af ^3H og ^3He) viser en stigende påvirkning fra de forhøjede tritiumindhold, jo ældre grundvandet er. Der er en god overensstemmelse med de fundne opholdstider, og dermed de beregnede infiltrationsår, og det tritium indhold man havde i atmosfæren på infiltrationstidspunktet, se Figur 1.

Pilotprojekt: 45 Dateringer i 2012

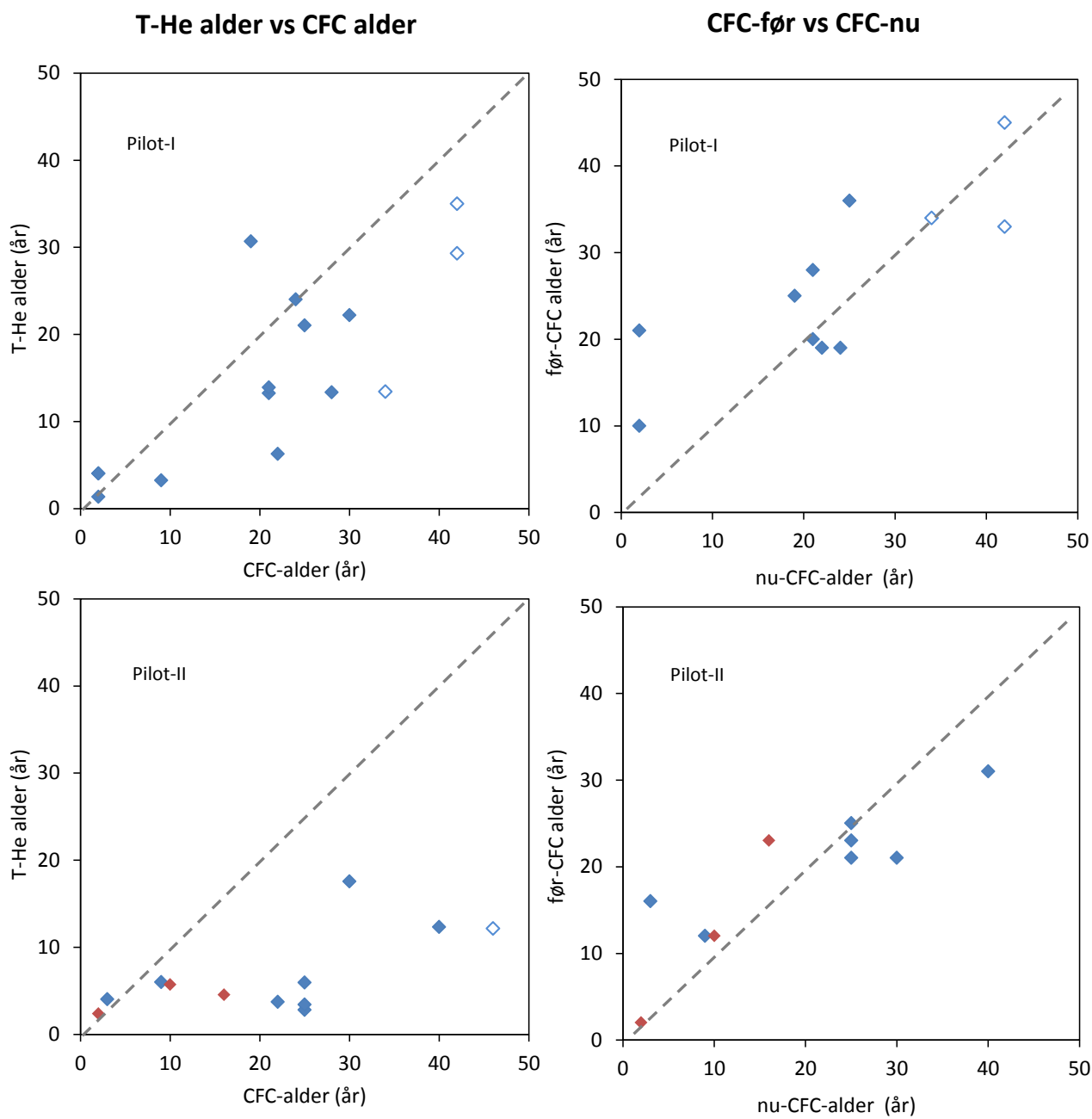
Pilotprojektet i 2012 omfattede 45 indtag i overvågningsområderne, Homå, Havdal, Fillerup og Hvinningdal i Øst- og Midtjylland. Undersøgelsen omfattede både nye og gamle borerer med såvel som lavt ydende og højt ydende indtag, men fortrinsvis indtag med iltholdigt grundvand. I de lavt ydende borerer anvendtes diffusionssamlere til prøvetagning af ^3He , mens såvel diffusionssamlere som kobberrør blev anvendt til prøvetagning af ^3He i de højt ydende borerer. I 1997-1998 var de fleste (30) af de gamle overvågningsboringer dateret med CFC, dengang CFC-metoden endnu var anvendelig for helt ungt grundvand. Det gav gode muligheder for sammenligning af de nye dateringer med ^3H - ^3He og CFC.

Konklusionerne af undersøgelserne var, at ^3H - ^3He metoden fungerede tilfredsstillende, når prøverne for ^3He blev udtaget i kobberrør, mens resultaterne for diffusion sampler teknikken var knap så tilfredsstillende, fordi ^3He enten ikke kunne bestemmes eller gav usikre data for halvdelen (12) af de undersøgte (24) indtag.

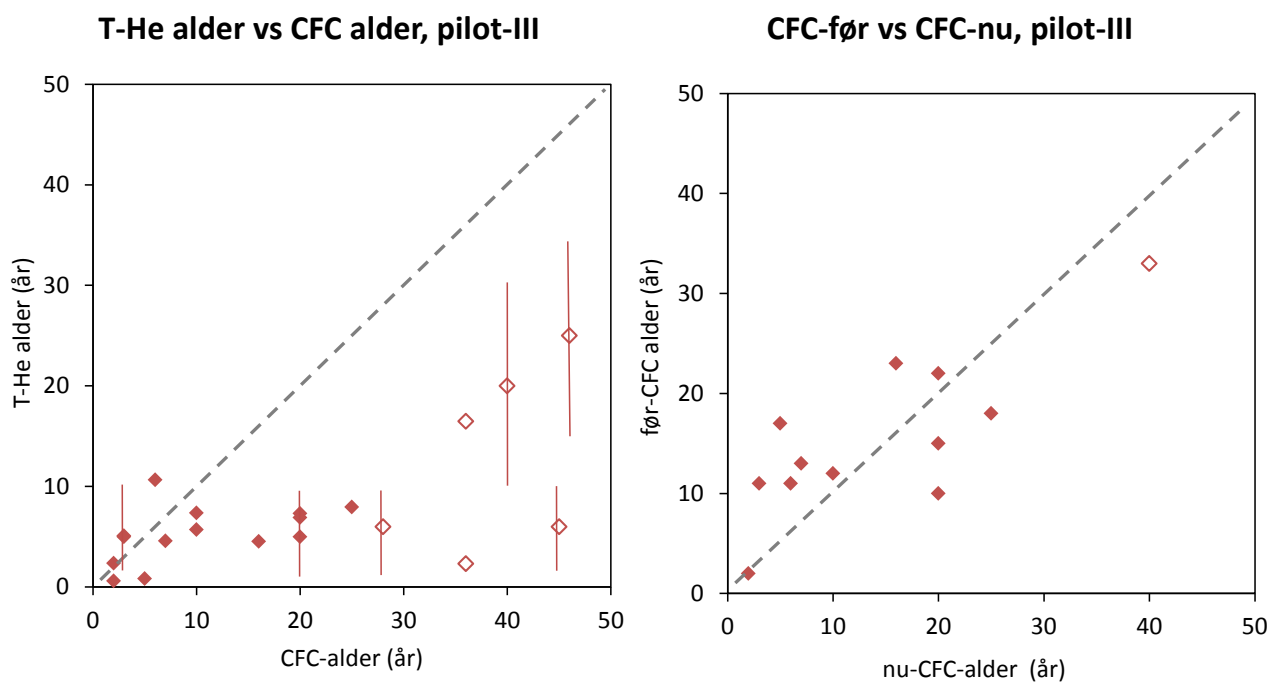
Årsagerne skønnedes at være lige dele tekniske vanskeligheder ved metoden, som problematiske forhold i selve de lavtydende borer. Derfor vises resultaterne for de to dateringsmetoder hver for sig Figur 2 viser den fundne alder ved CFC metoden x akse og ved ^3H - ^3He metoden på y akse. For de 26 prøver udtaget med kobberrør, viste sammenligningen af CFC og ^3H - ^3He resultaterne for Hvinningdalområdet (pilot-II) signifikant dårligere overensstemmelse end for de tre andre overvågningsområder (pilot-I). For borerne i Hvinningdal var der en klar forskel på indtag, der var placeret i et rent sandprofil og indtag placeret under lerlag, idet førstnævnte gav væsentlig bedre overensstemmelse mellem ^3H - ^3He og CFC dateringer.

Indtagene under lerlaget ligger nedstrøms i forhold til det rene sandområde, så forklaringen på den dårlige overensstemmelse mellem ^3H - ^3He og CFC alder kan være opblanding af vand med forskellig alder. Opblanding af meget gammelt vand fra lerlag med relativt ung vand i sandlag eller opblanding som følge af en delvis opadrettet gradient i ådalen, vil resultere i en forskellig alder afhængig af dateringsmetoden, idet ^3H - ^3He metoden vil give alderen af den unge komponent, mens CFC pga. fortyndingen vil give en markant højere alder. En nøjere tolkning af andre grundvandsparametre vil sandsynligvis kunne afgøre i hvilket omfang den dårlige overensstemmelse mellem ^3H - ^3He og CFC alderen i det pågældende område skyldes opblanding af forskellige vandtyper.

I seks af prøverne udtaget med diffusionssamplers var det ikke muligt at bestemme ^3He indholdet og dermed få en nøjagtig bestemmelse af alderen af grundvandet. Tritiumindholdet for disse indtag varierede mellem 4,2 og 7,9 TU, og ved at sammenholde disse tritiumværdier med tritium i nedbør, Figur 1, og tritiums halveringstid har vi skønnet et aldersinterval for grundvandet fra de nævnte indtag, Figur 3. Blandt de øvrige diffusions samplers prøver havde laboratoriet knyttet kommentarer til seks af prøverne, som man skønnede var blevet påvirket af delvis afgang. Det resulterede i for lave ^3He værdier, og dermed for lave aldre. Det kunne ikke med sikkerhed afgøres om afgang skyldtes tekniske vanskeligheder eller afgang under naturlige forhold. Naturlig afgang af grundvand forekommer tæt under vandspejl i områder med høj N_2 dannelse pga. denitrifikation.



Figur 2. Krydsplot af ^3H - ^3He og CFC alder og CFC "før og nu" alder se tekst. Pilot-I (Havdal, Homå, Fillerup), Pilot-II (Hvinningdal). Rød signatur for diffusions sampler metode. Bemærk gentagen CFC datering med 15 års mellemrum giver sammenlignelige dateringer, mens der specielt i pilotområde II er forskel på dateringen med de to metoder.



Figur 3. Pilot-III diffusionssampler metoden. Krydsplot af ^3H - ^3He og CFC alder og CFC "før og nu" alder (se tekst). Lodret streg markerer interval for prøver hvor kun tritium er bestemt (se tekst). Bemærk CFC dateringen med 15 års mellemrum, giver sammenlignelige resultater, mens CFC ikke har en tilfredsstillende overensstemmelse med datering med ^3H - ^3He , når prøverne er udtaget med diffusionssampler.

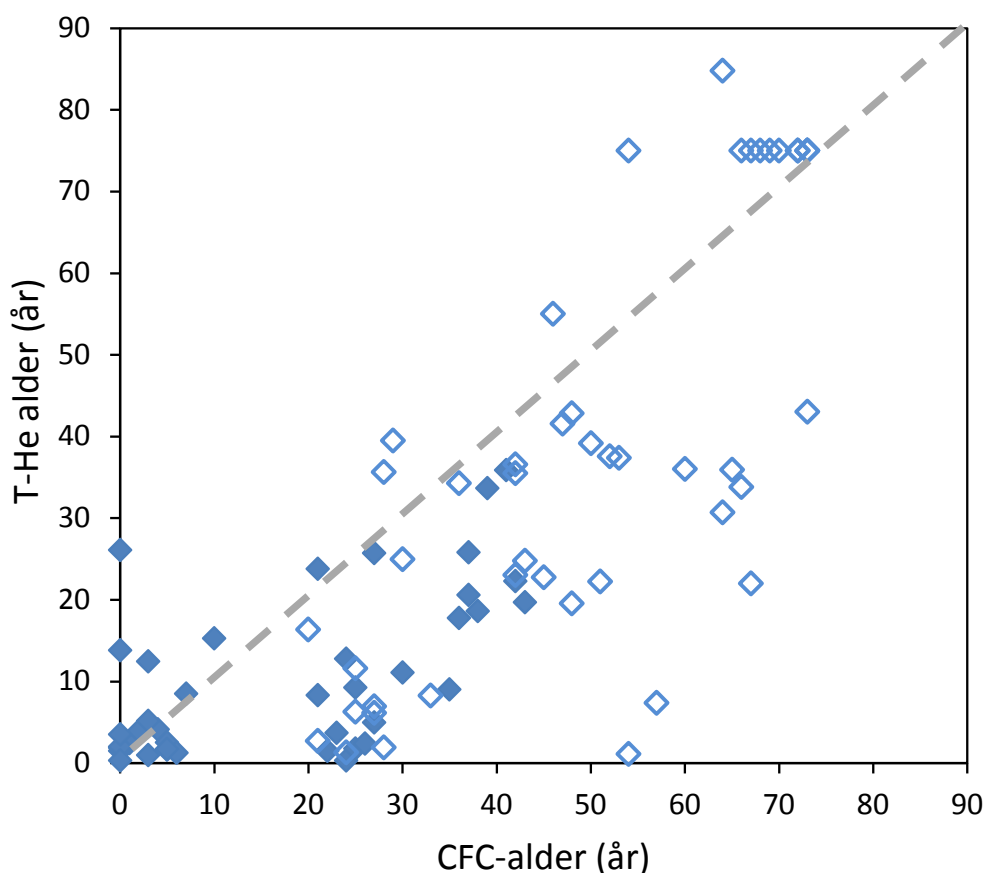
92 dateringer i 2013

I 2013 blev 92 indtag dateret med såvel ^3H - ^3He som CFC. Efter pilotprojektet i 2013 skulle alle nye indtag der var inddraget i overvågningsprogrammet de seneste 8 år så vidt muligt dateres, og derudover skulle der i fornødent omfang dateres alle indtag med nitrat og ilt, til at understøtte tidsserieanalyserne for udviklingen i nitrat i grundvand.

Selvom CFC metoden ikke længere kan anvendes til præcis datering af ungt grundvand, dvs. grundvand dannet inden for de seneste ca. 20 år, blev der med henblik på metodesammenligning alligevel foretaget CFC datering af alle nye grundvandsprøver. Såvel ^3H - ^3He som CFC datering af grundvand fra den landsdækkende undersøgelse, viser stor aldersspredning. 51 af indtagene indeholdt grundvand med en opholdstid under 20 år bestemt med ^3H - ^3He metoden, mens kun 24 af indtagene ud fra CFC metoden havde opholdstider under 20 år, se Figur 4.

En af årsagerne til at CFC metoden generelt finder en længere opholdstid/højere alder end ^3H - ^3He metoden er delvis nedbrydning af CFC under iltfrie betingelser (åbne symboler). Delvis nedbrydning af CFC (særligt CFC-11) under iltfri betingelser er et kendt fænomen, (Hinsby et al, 2007), hvorfor man ved tolkning af fx udvikling af fx grundvandets nitratindhold over tid benytter alder baseret på iltholdigt grundvand. Dateringer med ^3H - ^3He vil ikke være påvirket af denne fejlkilde.

T-He alder vs CFC alder



Figur 4. Krydsplot af alderen (opholdstiden) af grundvand fra 92 borer dateret med CFC og ^3H - ^3He i 2013. Grundvand med iltindhold under 1 mg/l er angivet med åbent symbol.

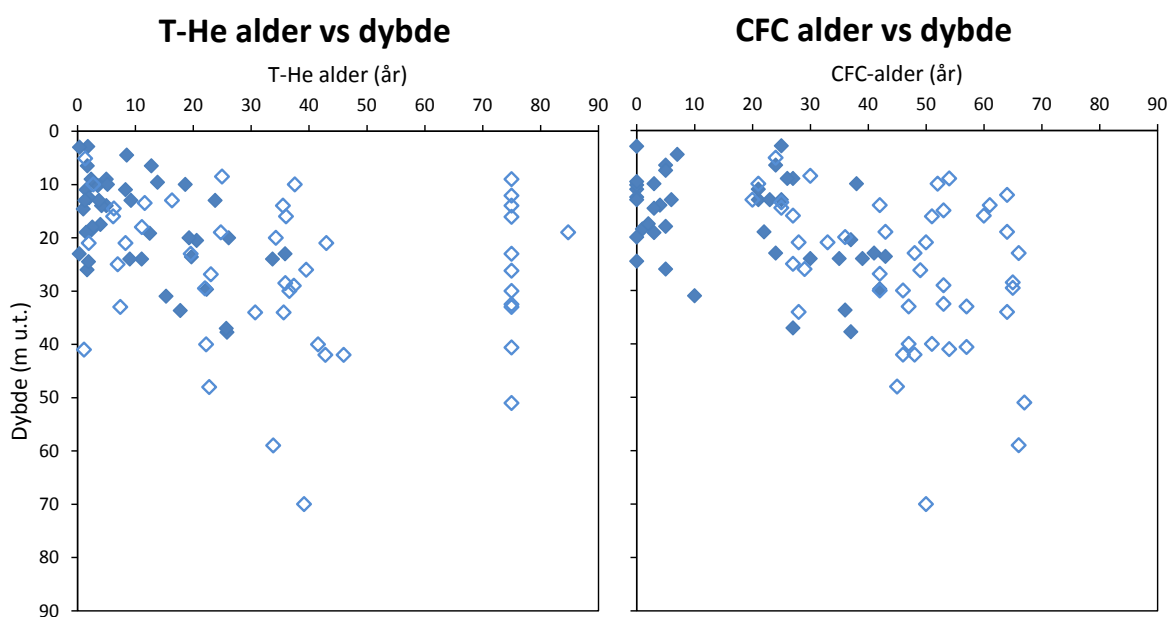
Diskussion af metodevalg og fortolkning af dateringerne.

Opblanding af grundvand med forskellig aldersfordeling kan ske i fx opsprækket moræneler, hvor det relativt hurtigt strømmende vand i sprækkerne udveksler molekyler/atomer med vandet i matrix. Udvekslingen mellem sprækker og matrix afhænger af molekylernes størrelse, og er derfor hurtigst for små molekyler som f.eks. vand (H_2O) og opløst helium (He).

Forudsætningen for at opnå samme alder med begge dateringsmetoder er, at grundvandet strømmer ved stempelstrømning, hvilket kun er tilfældet i homogene sandmagasiner med frit vandspejl. Den længste opholdstid, der kan bestemmes ved de to dateringsmetoder, ligger omkring 70 år, og for prøver med tritium mindre end 0,1 TU er alderen sat til 75 år, se bilag 2 og 3. Et forhøjet indhold af helium-4 (^4He) som opstår ved naturlig radioaktivitet i sedimenterne (fx radioaktivt Uran, ^{235}U) optræder i en del af disse prøver, antyder en betydelig længere opholdstid end 75 år. Bemærk, at alle vandprøver med vand med opholdstider over 75 år afspejler reducerende forhold, dvs. ingen nitrat og ilt.

Prøverne med lavt tritiumindhold stammede alle, på nær en, fra Sydsjælland og Lolland-Falster, hvor de øverste lag består af tæt ler. Som det fremgår af grundvandets aldersfordeling

mod dybden kan man i disse egne finde 75 år gammelt vand i blot 10 m dybde. Figur 5 viser, at der i de øverste 40 m optræder grundvand med meget forskelligt dannelsesstidspunkt, og dermed opholdstid, og at der selv i de øverste 20 m ikke er nogen sammenhæng mellem dybde og opholdstid, når alle indtag sammenlignes fra både iltede, anoxiske og reducerede zoner. I udstrømningsområder med opadrettet gradient, kan der træffes endog meget gammelt grundvand tæt ved terrænen. Det skal dog bemærkes, at gennemsnitsalderen falder med dybden, da opholdstiden i magasinerne generelt stiger med dybden. Det unge vand i de øverste 30 m kan også være tilknyttet områder hvor den umættede zone er stor, idet grundvandsspejlet i flere indtag i overvågningen ligger mere end 15 m u.t.



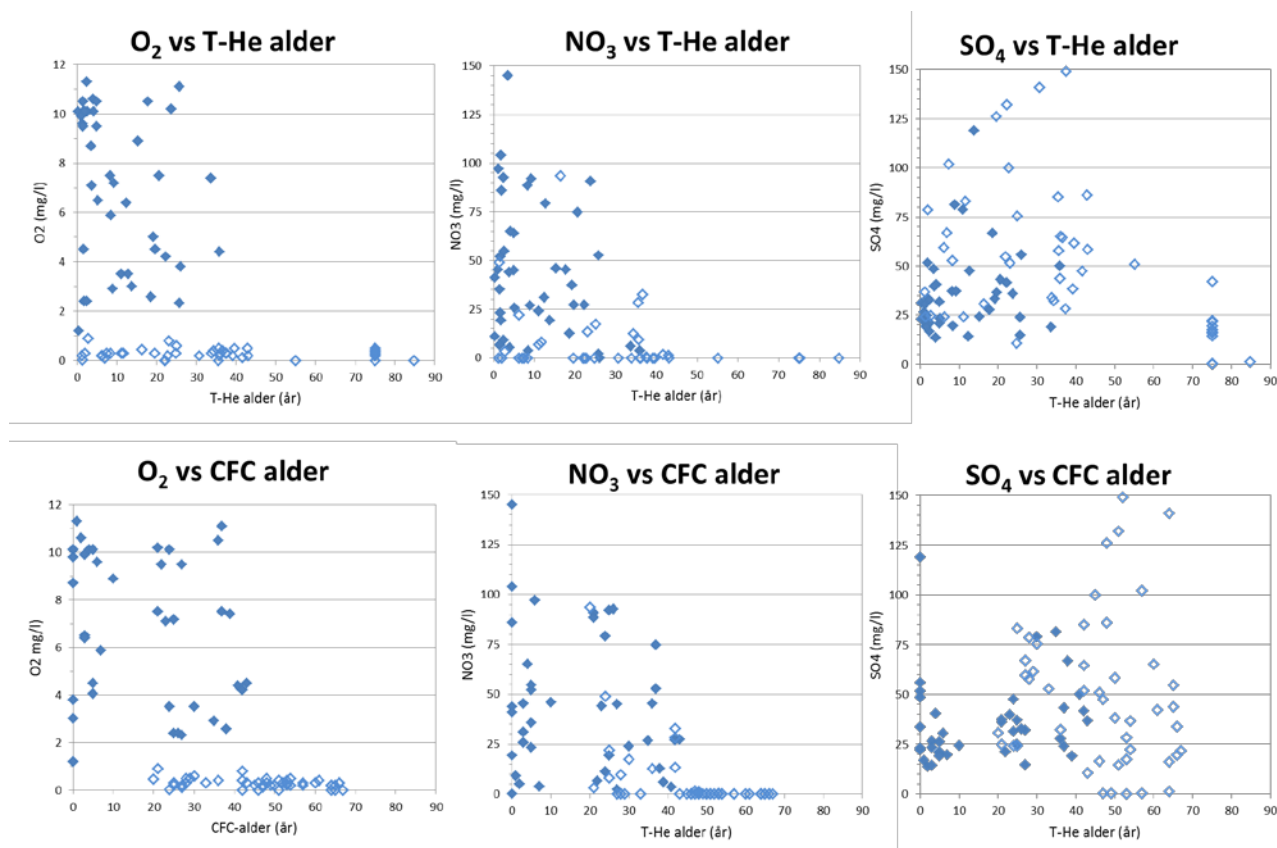
Figur 5. Dateringer 2013: Aldersfordeling mod dybde. Mørke symboler for iltholdigt grundvand og åbne symboler for $O_2 < 1$ mg/l.

For at give en maksimal datamængde til tolkning af udviklingstendensen for grundvandets nitratindhold, burde dateringerne ideelt set kun have været foretaget på iltholdigt grundvand. Dels for at undgå støj på dateringerne som følge af denitrifikation, hvilket specielt giver upålidelige CFC dateringer, men i terrænnært grundvand også øger risikoen for afgang af 3H . Behovet for datering af nye indtag og ønsket om en landdækkende undersøgelse, har imidlertid også skullet tilgodeses, og det samlede resultat af dateringerne resulterer i et aldersmønster, som afspejler Danmarks vekslende geologi. Dateringerne af indtag uden nitrat, kan anvendes til at fastlægge fremtidig prøvetagningsstrategi for de nye indtag, og til at evaluere fund af andre stoffer, herunder pesticider.

3H - 3He dateringer er indtil nu kun undtagelsesvis foretaget i Danmark, og som regel i forbindelse med forskningsprojekter. Resultatet af de mange nye dateringer med begge metoder giver forbedrede muligheder for tolkning af udviklingstendens for grundvandskvalitet i områder, med vekslende geologi,

Figur 6 viser de parametre, der normalt viser markant variation med alderen af grundvandet,

mendata vil ikke blive kommenteret yderligere før de er blevet grundigere bearbejdet. Det bør dog bemærkes, at nitrat kun er fundet i grundvand der er mindre end ca. 40 år uanset metoden.

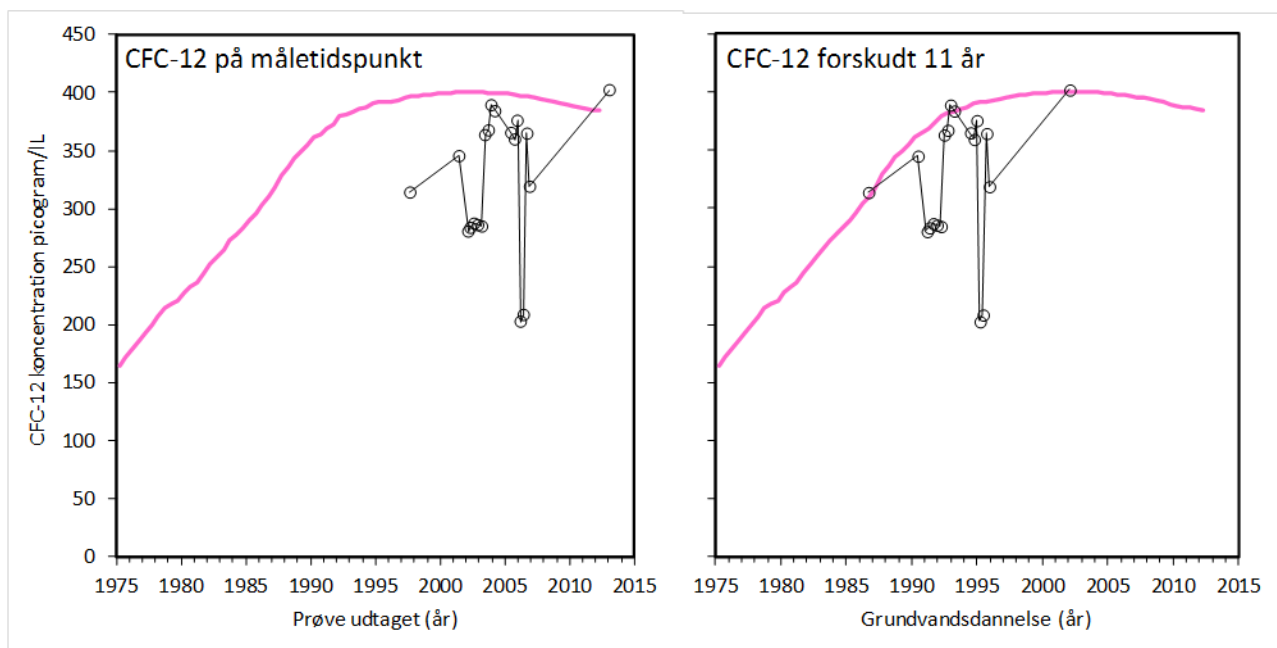


Figur 6. Variation af udvalgte grundvandsparametre som funktion af opholdstiden. Åbne symboler er fra prøver med et iltindhold på < 1 mg/l. (data fra 2013 og 2014)

Gentagne dateringer af grundvand

Datering af grundvand fra samme indtag til forskellige tider er kun gennemført i begrænset omfang og oftest for indtag, hvor der var begrundet formodning om skiftende alder ud fra markante skift i en eller flere grundvandsparametre. Figur 7 viser et eksempel på gentagen CFC datering for indtag DGU nr. 71.532-1 i Havdal overvågningsområdet. Enkelte andre borer har også vist store udsving i alder, der som regel kunne begrundes i periodevis ændringer af dybde til grundvandspejlet. Gentagne dateringer på andre mere normale indtag viser væsentlig mindre, men dog signifikante, udsving i alder som omtalt i overvågningsrapporterne for 1999 og 2000.

Som nævnt var der tidligere foretaget datering på 30 af de 45 indtag, der indgik i pilot undersøgelsen, og resultaterne af de nye CFC dateringer "nu" er sammenlignet med de tidligere "før" dateringer i Figur 2 og Figur 3. Overensstemmelsen mellem CFC alder før og nu er rimelig god for flere borer, men enkelte borer viser meget store udsving, der kunne indikere forhold, der ligner eksemplet i Figur 7. Resultatet af dateringerne vil blive brugt til en nøjere tolkning af udviklingstendenser for forskellige grundvandsparametre i de pågældende borer.



Figur 7. Havdal 71.532 (A) CFC-12 på prøvetidspunkt, (B) CFC-12 flyttet 11 år til årstal for grundvandsdannelsen

Referencer, grundvandets strømning og alder

Fredericia, J., Larsen, F. og Madsen, B., 1992: Grundvandsforurening i områder med moræneler. Vand og Jord, Nr. 3, 1992.

Freeze, R.A. og Cherry, J.A., 1979: Groundwater Printice-Hall Inc. 604 sider.

Henriksen, H.J., Rasmussen, J., Olsen, M. og Troldborg L., 2014: Implementering af modeller til brug for vandforvaltning. Delprojekt: "Effekt af vandindvinding". Udkast Version Juni 2014 – Leverance I udarbejdet for Miljøministeriet

Hinsby, K., Harrar, W.G., Nyegaard, P., Konradi, P., Rasmussen, E.S., Bidstrup, T., Gregersen, U. & Boaretto, E. 2001: The Ribe Formation in western Denmark: Holocene and Pleistocene groundwaters in a coastal Miocene sand aquifer. In: Edmunds and Milne (Eds.): . Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geol. Soc. Spec. Publ., 189, 29-48.

Hinsby, K., Højberg, A.L., Engesgaard, P., Jensen, K.H., Larsen, F., Plummer, N.L., and Busenberg, E., 2007: Transport and degradation of Chlorofluorocarbons (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark. Water Resources Research, vol. 43, W10423, doi: 10.1029/2006WR005854.

Hinsby, K., Purtschert, R., Edmunds, W.M., 2008: Groundwater age and quality. In P. Quevauviller (ed.), Groundwater Science and Policy - an International Overview. RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. pp. 217-39.

Håkansson, E. og Schack Pedersen, S.A., 1992: Varv, Prækvarter Varv-kort.

Laier, T. og Thorling, L., 2005: Tidsserier og datering, anvendelse af overvågningsdata. ATV møde 5. okt. 2005; Grundvandsmonitoring, teori, metoder og cases.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Iversen, C.H. og Højberg, A.L. 2009: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2007. Teknisk rapport, GEUS 2010.

www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/1989_2007.htm (5-11-13)

Hansen, B., Thorling, L., Dalgaard, T. & Erlandsen, M., 2011: Trend Reversal of Nitrate in Danish Groundwater – a Reflection of Agricultural Practices and Nitrogen Surpluses since 1950. Environmental Science and Technology, vol. 45 nr. 1 pp 228-234.

Bilag 2

Datering Grundvandsovervågning 2013

GEUS notat 05-VA-14-01: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Tritium-helium analyser udført 2013 i Bremen og Utah. Prøverne er udtaget i perioden 17-12-2012 til 28-01-2013. Alle CFC analyser er udført på GEUS laboratorium.

Boring DGU nr.	Gr_nr	Filter top m	Tritium 3H, TU	Helium-3 3He*, TU	Alder år	gml. tritium analyser		gml. CFC datering		Ny CFC datering		
						prøvedato	3H, TU	prøvedato	alder, år	min	max	
71. 470-1	70.14.11.02	15	5,5	1,6	4,6	07-02-91	47,1	24-03-98	13	→	0	13
71. 476-2	70.14.24.03	11,5	6,0	4,9	10,7	05-08-91	19,9	31-03-98	11	→	3	6
71. 757-3	70.14.24.02	15,7	7,4	0,4	0,8			15-06-05	17	→	4	6
71. 757-2	70.14.15.01	30	7,6	‡	‡					→	0	6
71. 480-1	70.14.24.01	15,1	6,3	2,1	5,1	06-02-91	49,8	18-03-98	11	→	0	6
71. 757-1	70.14.08.01	32,6	7,0	-0,2	-0,6					→	0	3
71. 473-1	70.01.19.01	16,4	6,2	3,5	8,0	13-02-91	46,5	23-03-98	18	25		
71. 511-1	70.01.20.02	13,13	6,5	3,3	7,3	27-04-92	18,3	01-09-97	10	20		
71. 522-2	70.01.28.01	30	7,6	3,6	6,9	18-05-93	22	01-09-97	22	20		
71. 630-1	70.01.03.04	15,6	6,0	‡	‡			30-08-00	33	40		
71. 439-4	70.01.33.04	15,95	7,0	‡	‡					45		
71. 770-4	70.01.27.01	19	7,9	‡	‡					20		
71. 569	70.01.26.01	26	7,3	0,6	1,4	01-10-95	15	02-09-97	21	→	0	4
71. 568	70.01.20.01	26,28	6,3	29,0	30,7	01-10-95	30	03-09-97	25	19		
71. 522	70.01.25.01	54	4,5	27,9	35,0	22-11-93	10,2	01-09-97	33	42		
71. 567	70.01.21.01	33	6,1	17,5	24,0	01-10-95	32	02-09-97	19	24		
71. 532-1	70.01.34.03	28	6,5	1,7	4,1	17-05-93	13	02-09-97	10	→	0	4
71. 771-3	70.01.30.01	30	5,7	6,3	13,2			05-10-06	20	21		
71. 775-1	70.01.30.02	13	5,7	14,2	22,2					30		
71. 775-2	70.01.29.01	8,9	6,0	7,2	13,9			10-10-06	28	21		
71. 774-1	70.01.31.03	20	6,5	2,7	6,3			06-10-06	19	22		
71. 765-3	70.14.13.01	26	5,8	6,5	13,4			09-10-06	34	34		
71. 478	05.95.07.02	26,4	6,8	15,5	21,0	06-02-91	17,5	25-03-98	36	25		
91. 104	05.95.01.01	19	6,7	7,5	13,4					28		
60. 98-1	05.95.01.02	13,5	7,6	‡	‡					53		
60. 98-2	05.95.10.01	3	7,5	‡	‡					28		
78. 1060-1	70.12.26.02	17,5-19,5	6,0	3,1	7,4					→	0	20
99. 631	70.12.20.02	11	7,5	1,9	4,0					→	0	4
99. 473	70.12.35.01	15,95	7,5	1,5	3,2					→	1	18
99. 627-1	70.12.29.01	21	8,9	1,2	2,3					36		
98. 1118-1	70.12.09.01	26,2	4,0	6,2	16,5					36		
98. 918-1	70.02.14.02	39,9	4,2	0,0	-0,2					46		
78. 779	70.13.05.01	35	5,5	23,2	29,3			02-06-98	45	42		
86. 1629	70.13.04.02	24,7	6,4	1,6	4,0	27-02-92	14,5	01-10-97	16	<18		
86. 1628	70.13.10.01	25,1	6,5	2,6	5,9	03-07-90	33,6	07-10-97	23	25		
86. 1632	70.13.12.01	35,9	5,8	2,3	6,0	24-10-90	16,2	29-09-97	12	<21		
86. 1633-1	70.13.25.03	30	7,1	2,7	5,7	10-07-90	18,3	01-10-97	12	→	4	16
86. 2074-3	70.13.08.01	26	6,9	1,0	2,4			06-09-06	2	→	2	20
86. 1630-1	70.13.02.01	35,35	7,7	2,2	4,5	03-03-92	15,1	30-09-97	23	16		
87. 1036	70.13.14.02	37,6	4,8	4,7	12,1					46		
87. 1040	70.13.07.01	45,1	6,0	6,0	12,3	10-07-90	36,7	06-10-97	31	40		
87. 1038	70.13.13.01	38,4	6,2	1,4	3,7					22		
86. 1634	70.13.09.01	41,8	6,2	1,1	2,8	09-07-90	19,3	06-10-97	25	25		
86. 1631	70.13.27.03	36,6	6,7	1,4	3,4	23-10-90	16,7	29-09-97	21	25		
86. 2079		41	5,3	8,9	17,5			07-09-06	21	30		

‡ 3He ikke kunne måles. 3H & 3He*. Data i lyseblå felter stammer fra diffusions samplers.

→ CFC metoden ikke kan anvendes direkte til datering, da der er tale om ungt vand.

Til: Naturstyrelsen, H. U. Jakobsen

Fra: GEUS, T. Laier

Kopi til: Fl. Larsen; L. Thorling Sørensen og B. K. Jensen

Fortroligt: **Nej**

Dato: 2. april 2014

GEUS-NOTAT nr.: [05-VA-14-01](#)

J.nr. GEUS: 210-00007

Emne: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Aldersbestemmelse af grundvand indgår som en del af undersøgelserne i det nationale overvågningsprogram for grundvand 2011-15, men da de tidligere benyttede dateringsmetoder ikke længere er egnede til ungt vand blev det besluttet benytte tritium-helium-3 (T-He) metoden. GEUS har i samarbejde med udenlandske laboratorier afprøvet metoden i 2010 i to af pesticidvarslingsområderne med positivt resultat. Derfor indgik Naturstyrelsen i januar 2013 aftale med GEUS om datering af ungt grundvand fra 50 overvågningsboringer med henblik på at afprøve T-He dateringsmetoden i det nationale overvågningsprogram. Boringerne blev udvalgt i det tidligere Aarhus Amts overvågningsområde, hvorfra prøver blev udtaget i perioden 17. december – 29. januar 2013.

Til prøveindsamling for T-He datering benyttes to forskellige teknikker, enten forsegling i kobber-rør eller opsamling vha. diffusions-sampler, sidstnævnte teknik anses for mest velegnet for boringer med lav ydelse. Der blev indsamlet lige mange prøver med hver af de to forskellige teknikker og begge teknikker benyttedes i fem af boringerne til brug for sammenligning. Resultatet af feltundersøgelser og aldersbestemmelse af grundvand for de 5 boringer, hvor forskellige teknikker anvendtes blev rapporteret i GEUS notat 05-VA-13-05 af 24. maj 2014. Til dateringerne for de fem boringer benyttedes tritium værdier bestemt ved scintillationsmetoden, i stedet for ved helium3 tilvækst metoden, der normalt anvendes af de to dateringslaboratorier. Scintillationsmetoden er mindre nøjagtig ved meget lave tritium-værdier, men blev brugt som supplement ved de 5 boringer for at opnå et hurtigere resultat. Helium3 tilvækstmetoden kræver ”inkubationstid” på 6 mdr. eller mere.

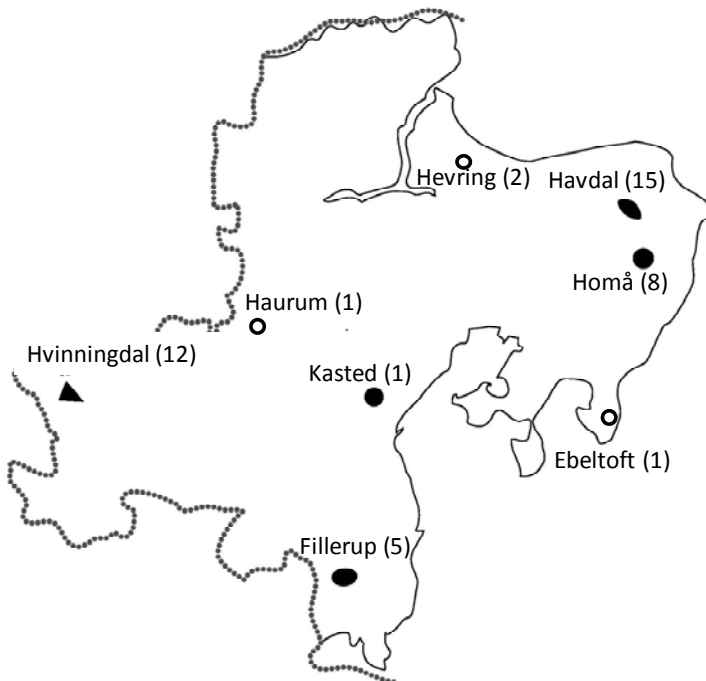
Resultaterne af dateringer med kobberrørsteknikken blev modtaget ultimo august 2013, ca. 7 mdr. efter laboratoriet havde modtaget prøverne, mens resultaterne for diffusions-sampler-teknikken først blev modtaget marts måned i år, pga. forskellige laboratorievanskeligheder. Nærværende notat rapporterer alle dateringsresultater og giver en kort vurdering af de forskellige prøvetagningsteknikker. Omtalen af feltundersøgelserne bygger i store træk på det tidligere status notat.

Udvælgelse af egnede borer

I første omgang blev nye borer, der ikke tidligere var blevet dateret, udvalgt hvis de skønnedes egnede. Det drejede sig om i alt 16 borer. Montejus borer skønnedes generelt ikke egnede fordi de ikke kan give et kontinuerligt flow, der er nødvendig for opsamling i kobberrør. Boringerne er heller ikke egnede for opsamling med diffusions sampler, fordi det ikke er muligt at placere dem i boringen i niveau med filteret, hvilket er en forudsætning for denne metode. Blandt de borer, hvorfra grundvandets alder tidligere er blevet bestemt med enten CFC eller tritium metoden eller begge, udvalgte de borer, der havde vist det yngste vand, og som i øvrigt skønnedes egnede. Hanne Lauge Knudsen, NST Aarhus var behjælpelig med fremskaffelse af aktuelle boretekniske oplysninger og erfaringer fra tidligere feltarbejde

Feltarbejde

De første prøver til datering med tritium-helium metoden blev udtaget med diffusions-sampler, og det var planen, at alle prøver skulle udtages med denne teknik. Det viste sig imidlertid, at det ikke var muligt at anbringe diffusions-sampleren i niveau med filteret i de borer, hvor der var installeret fast MP1 pumpe, uden først at fjerne denne. MP1 pumpen er tilsluttet en kraftig teflonslange, så det ville være praktisk umuligt at fjerne pumpen, og opbevare denne inklusive den op til 45 m lange lidet fleksible slange i de to døgn diffusions-sampler skulle være nedsænket i boringen. Det blev derfor besluttet at rekvirere kobberrør for udtagning af prøver fra borer med MP1 pumpe, før anden prøvetagningsrunde.



Figur 1 Prøvelokaliteter, GRUMO = udfyldt signatur, enkeltboringer = åben signatur. Tal i parentes angiver antal prøver

Tabel 1 Lokalteter og prøvenumre jfr. Figur 1 og Tabel 2

Lokalitet	Prøvenumre
Homå	1-7, 23
Havdal	8-22
Ebeltoft	24
Hevring	25-26
Haurum	27
Fillerup	28-32
Kasted	33
Hvinningdal	34-45

Der blev udtaget prøver fra i alt 45 borer på 8 lokaliteter, heraf 5 overvågningsområder (GRU-MO), vist på figur 1 og i tabel 1. I alt blev der udtaget 50 prøver, 24 stk. i kobberrør og 26 stk. i diffusions-sampler tabel 2. Grundvand fra fem borer i Havdal området blev udtaget med begge teknikker, med henblik på at sammenligne resultaterne af to teknikker. Desuden blev der udtaget ekstra vandprøver for tritium bestemmelse ved scintillationsmetoden.

Metoder og prøvetagningsteknik

Tritium, den radioaktive brintisotop, ³H, dannes i den øvre atmosfære pga. den kosmiske stråling. Den radioaktive brint indgår i atmosfærens vanddamp og ender via nedbør i grundvandet. Under det hydrologiske kredsløb mindskes tritium i grundvandet med tiden pga. radioaktivt henfald, og måling af tritium og dets henfaldsprodukt helium-3, ³He, kan derfor fortælle hvor lang tid siden grundvandet blev dannet. Tritiums halveringstid er bestemt til 12,43 år, som dermed er grundvandets alder, hvis der er lige meget tritium og helium-3 i vandet. Generelt kan grundvandets alder (t) beregnes vha. nedenstående formel, hvor ³He er det dannede helium-3 ved tritiums ³H henfald.

$$t = 12.43 / \ln 2 * \ln(1 + \frac{{}^3\text{He}}{{}^3\text{H}})$$

Prøver for tritiumanalyse opsamles i 1 liters flasker med tætsluttende låg, så udtagning af prøver til dette formål var derfor en simpel sag. Opsamlingen af prøver til helium-3 analyse udgør en større udfordring i det prøvebeholderen skal lukkes fuldstændig hermetisk også med hensyn til de meget små helium atomer. Vandprøverne opsamles enten i et kobberrør, der sammenklemmes i begge ender, figur 2 C-D, eller de i grundvandet opløste gasser opsamles i et ligeledes tæt metalrør, se figur 2 A-B. Silikoneslangen mellem de to røde o-ringe, figur 2 A, tillader udveksling af gas molekyler mellem gasfasen inden i den lille beholder og de i grundvandet opløste gasser. Efter 1-2 døgn repræsenterer gassen i beholderen de i vandet opløste gasser, og prøven er klar til at blive taget op. Før diffusions-samplern trækkes op af boringen lukkes ventilen mellem det silikonebetrukne filter og det lille metalrør ved hjælp af pneumatik, herefter forsegles det lille metalrør med en klempe, figur 2B.



Figur 2 Prøvetagningsudstyr for helium-3 analyse af grundvand. Diffusionsamplere A-B, kobberrør C-D.

De indsamlede prøver blev sendt til analyse i løbet af ugen efter afslutningen af feltarbejdet. Gasprøver fra diffusions-samlere blev sendt til universitetet i Utah, og vandprøver i kobberrør til universitetet i Bremen. Analysemetoder for de forskellige teknikker er beskrevet af hhv Gardner and Solomon (2009) og Sültenfuss et al. (2009). De to laboratorier modtog også 1 liters vandprøver for præcisionsbestemmelse af tritium ved helium-3 tilvækst metoden. Scintillationslaboratoriet i Krakow modtog 1 liters prøver fra de fem borer i Havdal, hvor begge teknikker blev anvendt, se tabel 2.

Bestemmelse af grundvandets alder ved forskellige tracer teknikker tager ikke højde for grundvandets strømningsmønster, og den beregnede alder er derfor kun lig vandets sande alder, i tilfælde af simpel stempelstrømning, som f. eks. i et homogent sandmagasin med frit vandspejl. Er der tale om et mindre simpelt strømningsmønster, f. eks. sprækkestrømning i moræneler eller kalk, kan flere tracer teknikker benyttes for at få et mere realistisk indtryk af vandets alder. Foruden prøver til tritium-helium datering blev der derfor også udtaget prøver til CFC datering af grundvandet. Analyserne blev foretaget i GEUS CFC laboratorium.

Resultater

Resultaterne af tritium-helium3 (T-He) dateringerne ved kobberrørsmetoden blev modtaget ultimo august 2013, ca. 7 måneder efter prøvernes fremsendelse, mens resultaterne for diffusions-samplermetoden først forelå primo marts i år, se tabel 3. Resultaterne af tritium bestemmelse ved scintillationsmåling af de fem prøver fra Havdal blev modtaget allerede i april 2013 og sendt videre til laboratorierne i Bremen og Utah med anmodning om at få bestemt en foreløbig alder, så snart deres helium-3 resultater var klar. Resultaterne, modtaget i maj 2013, er vist i tabel 4 med angivelse af T-He alder for hver metode. Til sammenligning er også resultaterne af CFC dateringerne for de samme boringer vist i tabel 4. Princippet bag CFC dateringsmetoden er kort beskrevet i Appendiks A

Alderen af grundvand fra de fem Havdal boringer bestemt ved T-He metoden ligger mellem 4 og 23 år, tabel 4. CFC dateringerne viser generelt noget højere alder, godt 5 år, for de samme boringer. Forskellen i alder kan være reel, da reservoirbjergarten i de pågældende boringer består af kalk, og grundvandet derfor strømmer i sprækker. Grundvandet i de pågældende boringer er udtaget 2 til 10 m under grundvandsspejlet, tabel 2. De tre af boringerne er højt ydende, 13 – 20 liter per minut, mens to andre er lavt ydende ca. 2 -3 liter per minut, tabel 6. Udtagning af prøve nr. 21 fra boring DGU nr. 71.774 var vanskelig da vandspejlet sænkedes til nær top af filter selv ved lav pumpe rate, ca. 2-2,5 liter minut. De vanskeligere prøvetagningsforhold kan måske være en del af forklaringen på den større forskel i alder bestemt ved henholdsvis T-He (6,3-7,7 år) og CFC (22 år).

T-He alder ved diffusions sampler teknikken mangler for prøverne 18 og 20, boringerne 71.771-3 og 71.775-2, fordi universitetet i Utah ud fra deres analyser skønnede, at ”sampleren” figur 2A ikke havde været åben under de 140 timers opsamlingsfase i boringen, tabel 2. T-He dateringerne for de øvrige 3 prøver viser rimelig god overensstemmelse mellem de to forskellige teknikker, og tritium målingerne for alle fem boringer viser relativ god overensstemmelse mellem de tre laboratorier.

De senest fremsendte resultater fra Utah viser, at det ikke var muligt at bestemme alderen af grundvandet i 6 af de 26 prøver, der blev udtaget med diffusions sampler, og at dateringerne af flere af de øvrige prøver formentlig er fejlbehæftede jfr. kommentarerne i det fremsendte dataark, tabel 5. Tabellerne med målte og beregnede værdier er meget omfattende for begge laboratoriers vedkommende og kun de vigtigste resultater er medtaget i tabellerne i dette notat. Det gælder også for tabel 5, hvor kun den beregnede alder, ΔNe (%) og kommentarerne er vist. Delta neon, ΔNe (%), er nul, hvis der er ligevægt mellem atmosfære og grundvand for neons vedkommende. I søer er ΔNe (%) normalt nul, men i grundvand ses ofte værdier over nul, fordi mikroskopiske atmosfærebobler fanges pga. skiftende grundvandspejl. Neon indholdet måles af begge laboratorier, som korrigerer for ekstra atmosfærisk luft ”excess air” i prøverne før beregning af T-He alder, kolonne 2 i tabel 5. Universitet i Utah bestemmer foruden neon også de tungere ædelgasser krypton (Kr) og Xenon (Xn), hvilket muliggør en bedre korrektion (Aeschbach et al., 2009), som er benyttet ved beregning af T-He alder i kolonne 3 i tabel 5. Korrektion vha. alle ædelgasser i stedet for kun neon giver i de fleste tilfælde signifikant højere alder sammenlign kolonne 2 og 3 i tabel 5.

Afgasning af vand påvirker aldersbestemmelse

De prøver, der ikke kunne dateres eller som giver usikre resultater, er kendetegnet ved negativ ΔNe (%), tabel 5, der kan forklares som delvis afgasning af vandet. Det er påfaldende, at alle målinger/beregninger af titrigen helium3 ($^3\text{He}^*$) for diffusions sampler prøverne ligger under 6,2 TU (tabel 3), eneste undtagelse er en af de tidligt analyserede prøver (boring 71.775-1) i tabel 4, der viser 11,9 TU. Sidstnævnte boring viste $^3\text{He}^*=14,2$ TU med kobberrørsteknikken. CFC dateringerne tyder ikke på, at grundvandet generelt er yngre i boringer, der blev dateret med diffusions sampler teknikken end i boringer dateret med kobberrørsteknikken. Noget kunne derfor tyde på, at de generelt lave $^3\text{He}^*$ tal for de sidst rapporterede diffusions sampler prøver skyldes delvis tab af helium3 muligvis via diffusion.

For 22 af de 24 kobberrørprøver lå ΔNe (%) mellem 1 og 27%, og kun 2 prøver (22 og 40) viste negative ΔNe (%) værdier hhv. $\div 61$ og $\div 17\%$. Den negative værdi for prøve 40 (boring 87.1036) skyldes sandsynligvis naturlig afgasning pga. denitrifikation, der giver forhøjet N_2 indhold i vandet. Vandspejlet står ca. 34 m u. t. eller kun ca. 3,5 m over top af filter i boringen, derfor er naturlig afgasning mulig, som beskrevet af Visser et al. (2009), når variationerne i grundvandets ilt og nitratindhold tages i betragtning. Naturlig afgasning medfører ikke blot tab af ^3He men også tab af CFC, og effekten af tabene er modsat rettede når det gælder beregning af vandets alder. T-He metoden vil give lavere alder, mens CFC vil give højere alder. Det kan være forklaringen på den store forskel for de to metoder hhv. 12 år og 46 år for boring 84.1036, tabel 3. Prøve 22 stammer fra en af de to montejust boringer der var med i undersøgelsen, og afgasningen kan enten være naturlig, vandspejlet står i eller lige over top af filter, eller være en følge af prøvetagningsmetoden, der indebærer fyldning af boringen med nitrogen under tryk. Også denne boring viser stor forskel i alder mellem T-He og CFC metoden, hhv. 13 år og 34 år. Den anden montejustboring 71.569, hvor vandspejlet står godt 3 m over top af filter, viser ikke tegn på afgasning (ΔNe (%)=11) og ingen markant forskel på datering med T-He hhv. CFC metoden, tabel 3.

Foreløbige erfaringer mht. boringers egnethed for datering med T-He metoden

Overvågningsboringer med relativ høj ydelse og fast MP1 pumpe og kan uden større vanskeligheder benyttes til indsamling af prøver for tritium-helium datering. Opsamling af prøver til helium-3 analyse foretages lettest med kobberrør. Diffusions-samlere er i og for sig ikke vanskeligere at benytte, men optagning af prøver kræver, at man besøger boringen en ekstra gang, og feltarbejdet er derfor lidt mere tidskrævende. Under feltarbejdet i Aarhus området opstod der ind i mellem tvivl om filterets faktiske dybde, og det kan være et problem for udtagning med diffusions-sampler, da denne skal placeres i niveau med filteret, hvor der sker en kontinuerlig udskiftning af vand som følge af strømning.

Til boringer med lav ydelse benyttes enten AP1, en type blærepumpe, eller Montejus. Sidstnævnte vil oftest være uegnet for begge prøvetagningsteknikker for helium-3. For at teste om Montejus boringer alligevel kunne bruges (godt at vide i tilfælde af værdifulde prøveserier), blev der forsøgsvis udtaget prøver fra to Montejus boringer (tabel 6, nr.13 og 22). De to boringer var kendetegnet ved et passende stort volumen 3,5- 4 liter vand per tømning til at opsamling i kobberrør (volumen ca. 0,1 liter) skønnedes at være forsvarlig. AP1 pumperne, der ligesom Montejeus benytter intervaltømning af filter, blev erstattet af enten MP1 eller Whale pumpe, i tilfælde af at ydelsen var tilstrækkelig høj. Hvis ikke, anbragtes diffusions-samplers efter renpumpning med AP1 pumpen. Hvis det var muligt at sænke AP1 pumpen under filteret kunne diffusions-sampler sidde i boringen samtidig med AP1 pumpen. Hvis AP1 ikke kunne skubbes under filterniveau, blev pumpen trukket op før diffusions-samplers blev anbragt. AP1 kunne ikke placeres i boringen samtidig med diffusions-sampler, og måtte derfor opbevares andet sted under feltarbejdet.

Anbefalinger

Resultaterne af tritium-helium dateringerne viser, at metoden fungerer tilfredsstillende, i hvert fald for boringer med passende høj ydelse. For denne type boringer viser dateringerne både i de to pesticid varslingsområder og i GRUMO boringerne i Aarhus området, at tritium-helium dateringerne giver pålidelige resultater og derfor kan anbefales til datering af andre overvågningsboringer. Med hensyn til valg af prøvetagningsteknik anbefales det at anvende kobberrør til forsegling af vandprøver for analyse af de grundvandet opløste gasser, der anvendes til beregning af tritium helium3. Diffusions sampler teknikken anses for mindre velegnet, dels pga. vanskeligere prøvetagningsforhold, og dels fordi analyselaboratoriet, der er velrenommeret i forskningssammenhæng, ikke synes gearret til at løse opgaver på kommercielle vilkår.

Tabel 2 Prøver udtaget for aldersbestemmelse, forsejlet i hhv. Cu-rør og Diffusions sampler

ID	Nr	Boring	Kote	Filter top m	interval m	vandspejl m u.t.	Prøver udtaget		-----Prøve type -----				CFC
							Dato	kl	Diff Sam	Timer	Cu-rør	3H	
		DGU nr.	m										
DK2012	1	71. 470-1	23,7	15	1	10,11	17-12-2012	12:00	x	74		1	x
DK2012	2	71. 476-2	33,3	11,5	1	7,98	17-12-2012	14:05	x	91		1	x
DK2012	3	71. 757-3	33,4	15,7	1	14,06	17-12-2012	15:45	x	72		1	x
DK2012	4	71. 757-2	33,4	30	1	18,18	17-12-2012	16:15	x	72		1	x
DK2012	5	71. 480-1	32,8	15,1	1	12,35	18-12-2012	10:10	x	70		1	x
DK2012	6	71. 757-1	33,4	32,6	1	18,16	18-12-2012	12:00	x	52		1	x
DK2012	7	71. 473-1	24,3	16,4	1	10,04	18-12-2012	14:25	x	49		1	x
DK2012	8	71. 511-1	31,0	13,13	0,47	10,21	18-12-2012	16:30	x	66		1	x
DK2012	9	71. 522-2	40,8	30	1	27,11	19-12-2012	09:35	x	49		1	x
DK2012	10	71. 630-1	15,7	15,6	1	9,65	19-12-2012	12:25	x	46		1	x
DK2012	11	71. 439-4	29,5	15,95	0,5	14,7	19-12-2012	14:35	x	45		1	x
DK2012	12	71. 770-4	33,7	19	1	12,98	19-12-2012	16:30	x	43		1	x
DK2013	13	71. 569	37,5	26	0,2		21-01-2013	11:00			x	1	x
DK2013	14	71. 568	30,0	26,28	1	19,42	21-01-2013	13:40			x	1	x
DK2013	15	71. 522	40,8	54	6	27,01	21-01-2013	15:45			x	1	x
DK2013	16	71. 567	31,2	33	2	18,33	21-01-2013	17:00			x	1	x
DK2013	17	71. 532-1	30,9	28	1	18,33	22-01-2013	09:30	x	142	x	3	x
DK2013	18	71. 771-3	43,9	30	1	24,63	22-01-2013	11:10	x	142	x	3	x
DK2013	19	71. 775-1	12,5	13	1	6,70	22-01-2013	13:20	x	140	x	3	x
DK2013	20	71. 775-2	12,5	8,9	0,6	6,78	22-01-2013	14:20	x	139	x	3	x
DK2013	21	71. 774-1	24,6	20	1	17,50	22-01-2013	17:00	x	137	x	3	x
DK2013	22	71. 765-3	36,0	26	0,5		23-01-2013	11:10			x	1	x
DK2013	23	71. 478	32,7	26,4	1,1	17,92	23-01-2013	12:20			x	1	x
DK2013	24	91. 104	27,4	19	7	13,16	23-01-2013	15:10			x	1	x
DK2013	25	60. 98-1	2,4	13,5	1	1,16	24-01-2013	10:10	x	97		1	x
DK2013	26	60. 98-2	2,4	3	1	1,23	24-01-2013	10:50	x	97		1	x
DK2013	27	78. 1060-1	88,2	17,5-19,5	1	16,65	24-01-2013	15:05	x	94		1	x
DK2013	28	99. 631	66,7	11	1	9,47	24-01-2013	17:30			x	1	x
DK2013	29	99. 473	64,6	15,95	1	6,04	24-01-2013	18:35			x	1	x
DK2013	30	99. 627-1	59,6	21	1	20,27	25-01-2013	11:00	x	98		1	x
DK2013	31	98. 1118-1	64,7	26,2	1	23,04	25-01-2013	10:30	x	98		1	x
DK2013	32	98. 918-1	80,1	39,9	0,7	37,99	25-01-2013	12:45	x	97		1	x
DK2013	33	78. 779	60,2	35	1	16,09	26-01-2013	11:40			x	1	x
DK2013	34	86. 1629	80,9	24,7	1	19,33	26-01-2013	13:40			x	1	x
DK2013	35	86. 1628	82,9	25,1	1		26-01-2013	15:10			x	1	x
DK2013	36	86. 1632	91,6	35,9	1		26-01-2013	16:35			x	1	x
DK2013	37	86. 1633-1	86,6	30	1	25,34	27-01-2013	10:45	x	48		1	x
DK2013	38	86. 2074-3	82,4	26	1	20,94	27-01-2013	12:25	x	47		1	x
DK2013	39	86. 1630-1	91,0	35,35	1	33,47	27-01-2013	14:00	x	46		1	x
DK2013	40	87. 1036	87,7	37,6	1		27-01-2013	15:45			x	1	x
DK2013	41	87. 1040	87,7	45,1	1		28-01-2013	14:20			x	1	x
DK2013	42	87. 1038	86,9	38,4	1		28-01-2013	15:20			x	1	x
DK2013	43	86. 1634	90,6	41,8	1	37,53	28-01-2013	16:30			x	1	x
DK2013	44	86. 1631	91,2	36,6	1		28-01-2013	17:35			x	1	x
DK2013	45	86. 2079	92,5	41	1	35,26	29-01-2013	09:40			x	1	x

Tabel 3 Resultater af grundvandsdatering, nye og tidligere målinger

ID	Nr	Boring DGU nr.	Filter top m	vandspejl m u.t.	Tritium 3H, TU	Helium-3 3He*, TU	Alder år	gml. tritium analyser		gml. CFC datering		Ny CFC datering		
								prøvedato	3H, TU	prøvedato	alder, år	min	max	
DK2012	1	71. 470-1	15	10.11	5.5	1.6	4.6	07-02-91	47.1	24-03-98	13	→	0	13
DK2012	2	71. 476-2	11.5	7.98	6.0	4.9	10.7	05-08-91	19.9	31-03-98	11	→	3	6
DK2012	3	71. 757-3	15.7	14.06	7.4	0.4	0.8			15-06-05	17	→	4	6
DK2012	4	71. 757-2	30	18.18	7.6	‡	‡					→	0	6
DK2012	5	71. 480-1	15.1	12.35	6.3	2.1	5.1	06-02-91	49.8	18-03-98	11	→	0	6
DK2012	6	71. 757-1	32.6	18.16	7.0	-0.2	-0.6					→	0	3
DK2012	7	71. 473-1	16.4	10.04	6.2	3.5	8.0	13-02-91	46.5	23-03-98	18	25		
DK2012	8	71. 511-1	13.13	10.21	6.5	3.3	7.3	27-04-92	18.3	01-09-97	10	20		
DK2012	9	71. 522-2	30	27.11	7.6	3.6	6.9	18-05-93	22	01-09-97	22	20		
DK2012	10	71. 630-1	15.6	9.65	6.0	‡	‡			30-08-00	33	40		
DK2012	11	71. 439-4	15.95	14.7	7.0	‡	‡					45		
DK2012	12	71. 770-4	19	12.98	7.9	‡	‡			04-10-06	15	20		
DK2013	13	71. 569	26		7.3	0.6	1.4	01-10-95	15	02-09-97	21	→	0	4
DK2013	14	71. 568	26.28	19.42	6.3	29.0	30.7	01-10-95	30	03-09-97	25	19		
DK2013	15	71. 522	54	27.01	4.5	27.9	35.0	22-11-93	10.2	01-09-97	33	42		
DK2013	16	71. 567	33	18.33	6.1	17.5	24.0	01-10-95	32	02-09-97	19	24		
DK2013	17	71. 532-1	28	18.33	6.5	1.7	4.1	17-05-93	13	02-09-97	10	→	0	4
DK2013	18	71. 771-3	30	24.63	5.7	6.3	13.2			05-10-06	20	21		
DK2013	19	71. 775-1	13	6.70	5.7	14.2	22.2					30		
DK2013	20	71. 775-2	8.9	6.78	6.0	7.2	13.9			10-10-06	28	21		
DK2013	21	71. 774-1	20	17.50	6.5	2.7	6.3			06-10-06	19	22		
DK2013	22	71. 765-3	26		5.8	6.5	13.4			09-10-06	34	34		
DK2013	23	71. 478	26.4	17.92	6.8	15.5	21.0	06-02-91	17.5	25-03-98	36	25		
DK2013	24	91. 104	19	13.16	6.7	7.5	13.4					28		
DK2013	25	60. 98-1	13.5	1.16	7.6	‡	‡					53		
DK2013	26	60. 98-2	3	1.23	7.5	‡	‡					28		
DK2013	27	78. 1060-1	17,5-19,5	16.65	6.0	3.1	7.4					→	0	20
DK2013	28	99. 631	11	9.47	7.5	1.9	4.0					→	0	4
DK2013	29	99. 473	15.95	6.04	7.5	1.5	3.2					→	1	18
DK2013	30	99. 627-1	21	20.27	8.9	1.2	2.3					36		
DK2013	31	98. 1118-1	26.2	23.04	4.0	6.2	16.5					36		
DK2013	32	98. 918-1	39.9	37.99	4.2	0.0	-0.2					46		
DK2013	33	78. 779	35	16.09	5.5	23.2	29.3			02-06-98	45	42		
DK2013	34	86. 1629	24.7	19.33	6.4	1.6	4.0	27-02-92	14.5	01-10-97	16	<18		
DK2013	35	86. 1628	25.1		6.5	2.6	5.9	03-07-90	33.6	07-10-97	23	25		
DK2013	36	86. 1632	35.9		5.8	2.3	6.0	24-10-90	16.2	29-09-97	12	<21		
DK2013	37	86. 1633-1	30	25.34	7.1	2.7	5.7	10-07-90	18.3	01-10-97	12	→	4	16
DK2013	38	86. 2074-3	26	20.94	6.9	1.0	2.4			06-09-06	2	→	2	20
DK2013	39	86. 1630-1	35.35	33.47	7.7	2.2	4.5	03-03-92	15.1	30-09-97	23	16		
DK2013	40	87. 1036	37.6		4.8	4.7	12.1					46		
DK2013	41	87. 1040	45.1		6.0	6.0	12.3	10-07-90	36.7	06-10-97	31	40		
DK2013	42	87. 1038	38.4		6.2	1.4	3.7					22		
DK2013	43	86. 1634	41.8	37.53	6.2	1.1	2.8	09-07-90	19.3	06-10-97	25	25		
DK2013	44	86. 1631	36.6		6.7	1.4	3.4	23-10-90	16.7	29-09-97	21	25		
DK2013	45	86. 2079	41	35.26	5.3	8.9	17.5			07-09-06	21	30		

Utah's diffusions-sampler resultater er markeret med blå. ‡) markerer, at prøven ikke kunne dateres med følgende begrundelse: "Age calculation not possible – sample contains large amounts of excess He4, excess air or the sample is stripped". Øvrige resultater repræsenterer kobberørprøver analyseret i Bremen. De nye CFC dateringer giver 2 aldre for yngre grundvand, se forklaring i Appendiks A.

Tabel 4 Sammenligning af aldersbestemmelser af grundvand ved forskellige metoder

Boring	Filter	vandsp	Tritium, 3H, TU			ædelgas analyser		tritium-helium-3 alder				CFC-alder				
			Scintillation	3He-tilvækst		Helium-3, 3He*, TU		Bremen		Utah		Krakow		gml. CFC datering		Ny CFC datering
DGU nr.	top m	m u.t.	Krakow	Bremen	Utah	Bremen	Utah	Bremen	Utah	Bremen	Utah	prøvedato	år	år	min	max
71. 532-1	28	18,33	6.2 ± 0.4	6,5	5,7	1,7	1,9	4,1	5,0	4,2	4,6	02-09-97	10	→	0	4
71. 771-3	30	24,63	4.7 ± 0.4	5,7	4,7	6,3	0,0	13,2		15,1		05-10-06	20	21		
71. 775-1	13	6,70	5.4 ± 0.4	5,7	5,0	14,2	11,9	22,2	21,6	23,1	20,7			30		
71. 775-2	8,9	6,78	5.3 ± 0.4	6,0	6,1	7,2	0,4	13,9		15,5		10-10-06	28	21		
71. 774-1	20	17,50	6.3 ± 0.4	6,5	6,0	2,7	3,3	6,3	7,7	6,4	7,5	06-10-06	19	22		

Tabel 5 Beregning af alder for grundvand ved diffusions sampler teknik, Utah

Sample I.D.	Age - using Ne only (yrs)	Age - using CE model (yrs)	ΔNe (%)	Notes
DK2012-01	-2.3	4.6	25.38	
DK2012-02	1.9	10.7	52.45	
DK2012-03	0.8	-0.5	-1.60	Slight stripping
DK2012-04	‡	‡	-33.59	Appears stripped
DK2012-05	-1.9	5.1	28.90	
DK2012-06	-0.5	-0.6	1.14	
DK2012-07	6.6	8.0	34.63	
DK2012-08	6.9	7.3	5.35	
DK2012-09	6.6	6.9	0.49	
DK2012-10	‡	‡	-10.83	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2012-11	‡	‡	-10.85	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2012-12	‡	‡	16.84	Poor gas model fit - sample appears to contain excess air
DK2013-17	3.3	5.0	5.42	
DK2013-18	-1.0	-0.1	2.75	
DK2013-19	23.3	21.6	-4.63	Some stripping; Excess He4 - age sensitive to Rterr
DK2013-20	-5.1	1.1	16.98	
DK2013-21	5.6	7.7	9.47	
DK2013-25	‡	‡	-41.38	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2013-26	‡	‡	-45.28	Poor gas model fit - sample appears stripped
DK2013-27	5.5	7.4	10.79	
DK2013-30	-1.5	2.3	24.24	
DK2013-31	15.8	16.5	9.68	
DK2013-32	-15.4	-0.2	24.05	Excess He4 - age sensitive to Rterr
DK2013-37	5.7	1.1	-6.36	Slight stripping
DK2013-38	1.8	2.4	3.82	
DK2013-39	0.3	4.5	24.88	

‡ Age calculation not possible – sample contains large amounts of excess He4, excess air or the sample is stripped.

Prøverne DK2013-17 til -21er vist i tabel 4 i samme rækkefølge.

Tabel 6 Boretekniske oplysninger, Diffusions-Samplers er hovedsagelig anvendt i boringer med lav ydelse

ID Nr.	etablår	Boring		Filter		Boring mm	Pumpe normal	Ydelse l/min	Pumpe benyttet	Ydelse l/min	diff. sampl	Cu rør
		dgunr	gr_nr	top	bund							
1		71. 470	70.14.04.01	15	16	63	AP1	0,2-0,4		0,8	x	
2		71. 476	70.14.11.02	11,5	12,5	63	AP1	0,4-1	whale	1,4	x	
3		71. 757	70.14.24.03	15,7	16,7	63	2 * whale	2		5,0	x	
4		71. 757	70.14.24.02	30	31	63	AP1	0,3-1		0,8	x	
5		71. 480	70.14.15.01	15,1	16,1	63	AP1	0,7		0,8	x	
6		71. 757	70.14.24.01	32,6	33,6	63	AP1	0,5-1		0,7	x	
7		71. 473	70.14.08.01	16,4	17,4	63	AP1	0,5-1	whale	2,0	x	
8		71. 511	70.01.19.01	13,13	13,6	63	AP1	ca 1		0,9	x	
9		71. 522	70.01.20.02	30	31	63	AP1	0,5		0,5	x	
10		71. 630	70.01.28.01	15,6	16,6	63	AP1	0,6	whale	1,7	x	
11		71. 439	70.01.03.04	15,95	16,45	40	AP1	0,16		0,14	x	
12	2005	71. 770	70.01.33.04	19	20	63	Mobil MP1	20		22	x	
13		71. 569	70.01.27.01	26	26,2	63	Montejus	"3L"		"4L"		x
14		71. 568	70.01.26.01	26,28	27,28	63	AP1	0,15	Mobil MP1	6		x
15		71. 522	70.01.20.01	54	60	125	SP8	72		103		x
16		71. 567	70.01.25.01	33	35	125	SP5	36		31		x
17		71. 532	70.01.21.01	28	29	63	AP1	Lav	Mobil MP1	3	x	x
18	2005	71. 771	70.01.34.03	30	31	63	Mobil MP1	13			x	x
19	2005	71. 775	70.01.30.01	13	14	63	Mobil MP1	20		10	x	x
20	2005	71. 775	70.01.30.02	8,9	9,5	63	Mobil MP1	20		10	x	x
21	2005	71. 774	70.01.29.01	20	21	63	3*whale	0,6	Mobil MP1	2,5	x	x
22	2005	71. 765	70.01.31.03	26	26,5	63	Montejus	"3,8L"		"3,5L"		x
23		71. 478	70.14.13.01	26,4	27,5	63	MP1	30		33		x
24	2012	91. 104	05.95.07.02	19	25	125	Mobil MP1	20		24		x
25	2007	60. 98	05.95.01.01	13,5	14,5	63?	Mobil MP1	21		9	x	
26	2007	60. 98	05.95.01.02	3	4	65	Mobil MP1	9		6	x	
27	2011	78. 1060	05.95.10.01				Mobil AP1	ca 0,2	Mobil MP1	1	x	
28		99. 631	70.12.26.02	11	12	63	MP1	30		15		x
29		99. 473	70.12.20.02	15,95	16,95	63	MP1	4		5		x
30	2003	99. 627	70.12.35.01						Mobil MP1	2,7	x	
31	2004	98. 1118	70.12.29.01						AP1	0,7	x	
32		98. 918	70.12.09.01						AP1	0,24	x	
33		78. 779	70.02.14.02	35	36	63	MP1			9		x
34		86. 1629	70.13.05.01	24,7	25,7	63	MP1	20		6		x
35		86. 1628	70.13.04.02	25,1	26,1	63	MP1	20		12		x
36		86. 1632	70.13.10.01	35,9	36,9	63	MP1	20		10		x
37		86. 1633	70.13.12.01	30	31	63	AP1	0,3	Mobil MP1	6	x	
38	2005	86. 2074	70.13.25.03	26	27	63	Mobil MP1	20		8,5	x	
39		86. 1630	70.13.08.01	35,35	36,35	63	AP1	0,2	Mobil MP1	2,3	x	
40		87. 1036	70.13.02.01	37,6	38,6	63	MP1	20		9		x
41		87. 1040	70.13.14.02	45,1	46,1	63	MP1	10		9		x
42		87. 1038	70.13.07.01	38,4	39,4	63	MP1	20		10		x
43		86. 1634	70.13.13.01	41,8	42,8	63	MP1	20		9		x
44		86. 1631	70.13.09.01	36,6	37,6	63	MP1	20		10		x
45	2005	86. 2079	70.13.27.03	41	42	63	Mobil MP1	13		6		x

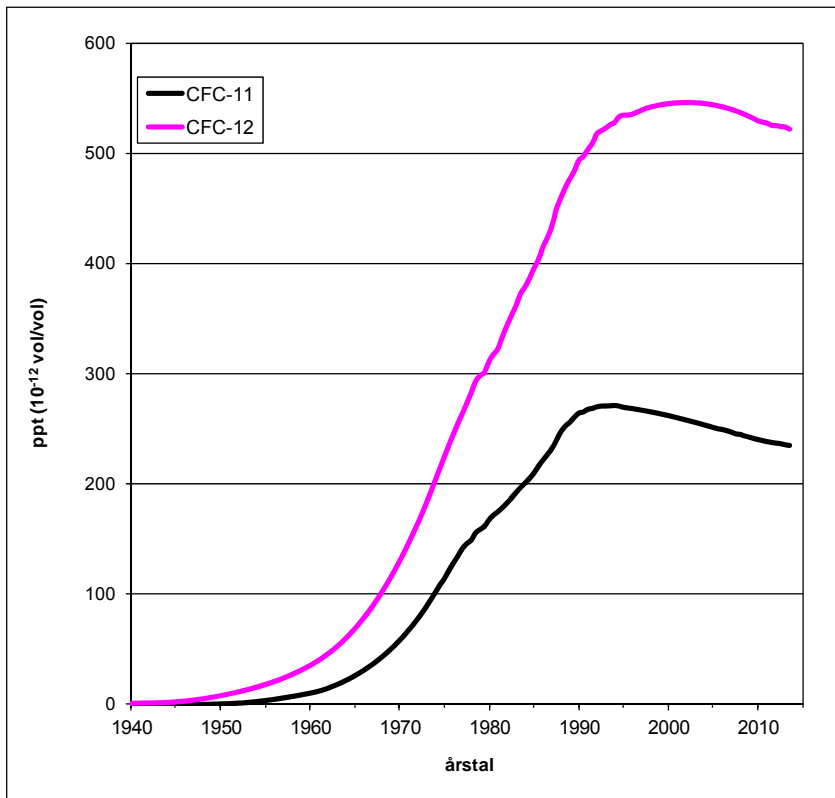
Referencer

Aeschbach-Hertig, H., El-Gamal, H., Wieser, M. and Palcsu, L.. 2008. Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase. *Water Res. Res.* 44.W08449, doi:10.1029/2007WR006454

Gardner, P. and Solomon, D.K., 2009. An advanced passive diffusion sampler for the determination of dissolved gas concentrations. *Water Res. Res.* 45. W06423, doi:10.1029/2008WR007399.

Sültenfuß, J., Roether, W. and Rhein, M., 2009. The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45:2, 83-95

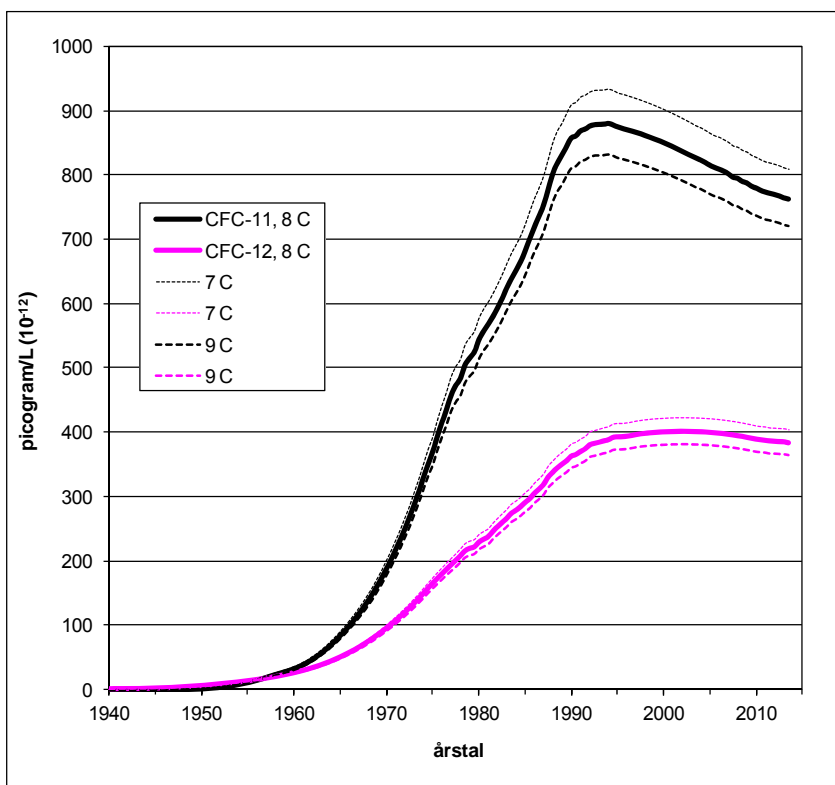
Visser, A., Schaap, J.D., Broers, H.P. and Bierkens, M.F.P, 2009. Degassing of $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFCs and SF₆ by denitrification: measurements and two-phase transport simulations. *Journal of Contaminant Hydrology* 103(3-4): 206-218, doi:10.1016/j.jconhyd.2008.10.013



APPENDIKS A

CFC daterings-metoden

Stigningen i atmosfærens indhold af CFC-11 og CFC-12 afspejlede sig i et stigende CFC-indhold i grundvandet via nedbøren. Dette forhold benyttedes ved aldersbestemmelse af grundvandet frem til år ca. 2000. Siden er CFC metoden blevet mindre sikker til datering af ungt grundvand.



CFC-11 er lettere opløselig i vand end CFC-12, og derfor ses højere CFC-11 koncentration. Vandets temperatur bestemmer, hvor meget gas der kan opløses. Tolkning af grundvandets alder baserer sig på, at ligevægt mellem gasfase og vandfase hersker ved vandspejlet, hvor temperaturen er ca. 8 °C, årets middeltemperatur. Det er en god tilnærmelse, hvis vandspejlet ligger 5 m u. t. eller dybere. Ved terrænnært vandspejl kan ligevægtstemperaturen svinge, og dermed påvirke CFC indholdet.

For CFC nær maksimum koncentration ses to løsninger mht. alder.

Bilag 3

Datering Grundvandsovervågning 2014.

GEUS notat 05-VA-14-04: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He-metoden

Tritium helium analyser udført 2014 i Bremen. Prøverne er udtaget i perioden 11-11-2013 til 10-12-2013. Alle CFC analyser er udført på GEUS laboratorium.

DGU nr.	GRUMO nr.	Tritium TU	He-3 (tritiogen) TU	T+He-3 TU	Alder antal år	infiltration årstal	CFC alder antal år	Bemærninger
4. 225 -2	07.97.16.02	2,93					53	
15. 693-1	07.97.05.01	4,15	42,8	47,0	42,8	1971,1	48	
15. 693-3	07.97.05.03	5,40	8,1	13,5	16,3	1997,6	20	
16. 1286-1	07.97.06.01	5,07	4,4	9,5	11,1	2002,8		
17. 1087-1	07.97.07.01	0,05	5,6	5,6	84,8	<1955	64	low tritium, <1955, little radiogenic 4He
18. 385-1	80.13.21.01	6,50	1,0	7,5	2,4	2011,5	1	
18. 387-1	80.13.23.01	7,00	1,7	8,7	4,0	2010,0	2	
25. 633-2	07.97.10.02	6,55	44,8	51,3	36,6	1977,3	42	
25. 633-3	07.97.10.03	6,15	39,1	45,3	35,5	1978,4	42	
26. 4032-3	07.97.11.03	4,47	28,7	33,2	35,6	1978,3	28	
30. 1373-1	76.14.08.01	5,02	1,6	6,6	5,0	2008,9		
30. 1377-1	76.14.12.01	4,90	0,5	5,4	1,7	2012,3	5	
30. 1389-3	07.97.12.03	6,26	20,4	26,6	25,7	1988,2	27	
40. 1366-1	80.14.13.01	6,60	0,5	7,1	1,3	2012,6	6	
40. 1370-1	80.14.17.01	6,80			1,0		3	extreme excess air, recent tritium
40. 1372-1	80.14.19.01	6,20	1,6	7,8	4,1	2009,8	4	
40. 1374-1	80.14.21.01	6,70	-0,8	5,9	-2,3	2016,2	0	
40. 1377-1	80.14.24.01	6,74	0,8	7,5	1,9	2012,0	0	
40. 1592-2	07.97.42.02	5,16	29,4	34,6	33,8	1980,1	66	
41. 1536-2	07.97.23.02	6,07	56,9	63,0	41,6	1972,4	47	
41. 1537-3	07.97.22.03	5,17	37,2	42,37	37,4	1976,52	53	corrected
46. 814-2	06.96.16.02	5,24	10,5	15,8	19,6	1994,4	48	
47. 1168-3	06.96.09.03	4,84	27,4	32,2	33,7	1980,2	39	
49. 1031-1	07.97.02.01	4,83	3,3	8,1	9,2	2004,7	25	
50. 702-1	07.97.15.01	5,12	14,4	19,5	23,8	1990,2	21	
53. 618-4	06.96.22.04	5,79	5,0	10,8	11,1	2002,8	30	
53. 653-2	06.96.10.02	5,37	10,0	15,3	18,6	1995,3	38	
55. 1082-1	06.96.23.01	5,20	3,1	8,3	8,3	2005,6	21	
56. 896-1	76.11.05.01	6,81	0,1	6,9	0,3	2013,6	24	
56. 995-1	76.11.11.01	5,93	3,9	9,9	9,0	2004,9	35	
56. 999-1	76.11.08.01	6,60	0,6	7,2	1,5	2012,4	22	
57. 762-3	06.96.12.03	7,59	35,1	42,7	30,7	1983,2	64	
66. 1743-1	76.11.16.01	6,30	1,0	7,3	2,5	2011,4	5	
66. 1747-1	76.11.13.01	6,74	44,0	50,7	35,9	1978,0	41	
66. 1875-3	06.96.13.03	6,50	1,1	7,6	2,7	2011,2	21	
66. 2071-1	05.95.18.01	6,53	2,7	9,2	6,2	2007,8	27	
66. 2071-2	05.95.18.02	7,05	1,0	8,1	2,4	2011,5	26	little degassing
71. 962-1	70.14.26.01	7,56	18,8	26,4	22,2	1991,7	51	
72. 962-2	70.14.26.02	4,48	0,5	5,0	1,9	2012,0	28	large excess air
77. 1585-1	05.95.20.01	5,23	16,1	21,3	25,0	1989,0	30	
77. 1585-2	05.95.20.02	4,90	4,5	9,4	11,6	2002,3	25	

Tabellen fortsætter næste side

Tabellen fortsat fra forrige side

DGU	GRUMO	Tritium	He-3 (tritiogen)	T+He-3	Alder	infiltration	CFC alder	Bemærninger
nr.	nr.	TU	TU	TU	antal år	årstal	antal år	
84. 2772-1	06.96.19.01	7,10	0,7	7,8	1,7	2012,2	5	
86. 1848-2	06.96.14.02	8,50	28,4	36,9	26,1	1987,8	0	
86. 2071-3	06.96.15.03	4,40	6,0	10,4	15,3	1998,6	10	
88. 1268-2	05.95.14.02	0,07	0,0		75	<1950	67	radiog. 4He, low tritium, <1950
88.1346 -4	05.95.04.04	5,91	1,9	7,8	5,0	2009,0	27	
88. 1348-3	05.95.15.03	5,27	11,5	16,8	20,6	1993,3	37	
93. 1253-1	06.96.20.01	7,70	2,6	10,3	5,2	2008,7	3	
94. 2947-1	06.96.21.01	7,88	0,7	8,6	1,5	2012,4	0	
105. 1701-3	60.11.19.03	6,15	16,3	22,5	23,0	1990,9	42	
105. 1702-2	60.11.19.02	5,53	13,9	19,4	22,3	1991,6	42	
105. 1703-1	60.11.19.01	5,37	17,6	22,9	25,8	1988,1	37	
105. 1705-3	60.11.20.03	5,44	11,0	16,5	19,7	1994,2	43	
105. 1706-2	60.11.20.02	4,71	8,1	12,8	17,8	1996,2	36	
105. 1827-1	65.11.06.01	8,00	0,2	8,2	0,3	2013,6	0	
106. 1535-1	05.95.21.01	6,70	2,8	9,5	6,3	2007,6	25	
106. 1536-1	05.95.22.01	4,90	5,2	10,1	12,8	2001,1	24	
107. 1568-2	05.95.16.01	0,68	0,0	0,7	1,1		54	high excess air, low tritium, mixed water
112. 1250-3	04.94.04.03	5,51	3,3	8,8	8,3	2005,6	33	
113. 1863-1	04.94.05.01	8,48	4,1	12,5	6,9	2007,0	27	
114. 1437-1	55.01.09.01	8,10	0,6	8,7	1,3	2012,6	24	
114. 1857-4	04.94.06.04	6,42	52,9	59,3	39,5	1974,4	29	
121. 955-1	55.13.09.01	4,60	9,0	13,6	19,3	1994,6		
123. 1218-6	04.94.08.06	6,79	40,0	46,7	34,3	1979,6	36	
125. 2024-1	60.13.26.01	8,00	0,8	8,8	1,8	2012,1	25	
135. 1443-1	42.13.13.01	4,91	32,4	37,3	36,0	1977,9	60	
147. 1001-2	03.93.11.02	8,11	59,0	67,1	37,6	1976,4	52	little degassing, radiogenic 4He
164. 1253-1		0,47			55	<1960	46	low tritium, <1960
164. 1452-1	03.93.10.01	4,82	2,5	7,3	7,4	2006,5	57	
164. 1454-1	03.93.09.01	1,82	5,5	7,3	24,8	1989,2	43	low tritium, but bomb component + radiogenic 4He = mixed water
198. 544-1	30.01.06.01	1,14	7,4	8,6	35,9	1978,0	65	low tritium, mixed water
198. 690-1	30.16.07.01	7,50	0,9	8,4	2,0	2011,9	0	
198. 693-1	30.16.10.01	6,60	1,4	8,0	3,5	2010,4	0	
199. 1007-2	20.11.08.02	5,70	5,8	11,5	12,5	2001,5	3	
207. 3003-1	15.11.10.01	4,10	4,8	8,9	13,8	2000,1	0	radiog. 4He
200. 3703-1	15.11.10.02	3,82	30,7	34,6	39,2	1974,8	50	radiog. 4He + tritium = mixed water
200. 3703-2	15.14.05.01	6,79	17,7	24,43	22,7	1991,17	45	corrected
217. 1190-1	02.92.12.01	0,03	-0,4		75		57	very low tritium, <1930
217. 1190-2	02.92.12.02	4,57	46,8	51,4	43,0	1970,9	50	
220. 686-1	02.92.08.01	0,02	-0,9		75		46	very low tritium, <1930
222. 647-1	02.92.14.01	-0,02	-0,2		75		54	radiog. 4He, very low tritium, <1930
222. 648-1	02.92.15.01	-0,01	-1,1		75		49	radiog. 4He, very low tritium, <1930
222. 648-2	02.92.15.02	6,40	1,5	7,9	3,7	2010,2	23	
227. 250-1	02.92.16.01	0,01	6,9		75		47	very low tritium, <1930
233. 331-2	02.92.09.02	0,08	0,4		75		66	low tritium, <1940
237. 616-1	02.92.17.01	-0,01	-1,7		75		61	very low tritium, <1930
241. 208-1	02.92.07.01	0,04	10,1		75		64	very low tritium, <1940
242. 347-1	02.92.13.01	0,03			75		53	very low tritium, <1940
242. 347-3	02.92.13.03	0,03	1,6		75		51	very low tritium, <1940
244. 621-1	01.91.10.01	3,84	9,4	13,3	22,0	1991,9	65	radiog. 4He, low tritium, mixed water
245. 213-1	01.91.18.01	6,10	-0,5	5,6	-1,7	2015,6	5	radiog. 4He, high tritium, no such possible mixing
246. 802-3	01.91.06.03	6,60	4,1	10,7	8,5	2005,4	7	

Til: Naturstyrelsen, H. U. Jakobsen

Fra: GEUS, T. Laier

Kopi til: Fl. Larsen; L. Thorling og B. K. Jensen

Fortroligt: **Nej**

Dato: 16. januar 2015

GEUS-NOTAT nr.: [05-VA-14-04](#)

J.nr. GEUS: 210-00007

Emne: Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He metoden

Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer ved T-He metoden

Resumé

Alderen af grundvand spænder fra 0,3 til 84 år eller mere i de 92 overvågningsboringer, som Naturstyrelsen udpegede og rekvirerede til ny aldersbestemmelse. Alderen blev bestemt ved hjælp af tritium-helium metoden (T-He) og suppleret med aldersbestemmelse ved CFC metoden. Grundvandets oprindelige tritiumindhold, der er lig summen af tritium og tritigent helium-3, blev sammenlignet med nedbørens tritiumindhold på tidspunktet for grundvandsdannelsen for at kontrollere om T-He alderen viste en simpel sammenhæng mellem grundvandets alder og infiltrationsårstal, eller om der kunne være tale om blanding af vandtyper. Det første viste sig at være tilfældet for de fleste af boringerne. Andre boringer viste mere eller mindre tydelige tegn på blanding af vand af forskellig alder, det gjaldt særligt for områder med vekslende lag af sand og ler. Udvælgelseskriterierne for de 92 boringer, der sigtede på at gøre undersøgelsen landsdækkende omfattende nye boringer, betød at kun knap halvdelen af dateringerne kan anvendes til etablering af trends for udviklingen af f.eks. grundvandets nitratindhold inden for de seneste tyve til tredive år. Undersøgelsen anses alligevel for at være vellykket fordi den dokumenterer, at T-He metoden kan anvendes til datering af grundvand over et langt tidsinterval (0-90 år), og for lerlagenes vedkommende informere bedre end andre daterings metoder om stofudvekslingen mellem vand i sprækker og i matrix.

Baggrund

Afprøvning af tritium-helium (T-He) metoden til aldersbestemmelse af grundvand blev gennemført som et pilotprojekt for Naturstyrelsen med tilfredsstillende resultat i 2012 til 2013. Naturstyrelsen (NST) besluttede derfor at gennemføre endnu en undersøgelse af grundvandets alder i 92 overvejende nye boringer som led i det nationale overvågningsprogram for grundvand 2011-15. Resultatet af T-He dateringerne for de 92 boringer præsenteres i dette notat.

Pilotprojektet omfattede 45 boringer i det tidligere Aarhus Amts overvågningsområde, hvor to forskellige teknikker for udtagning af prøver til heliumanalyse blev testet: 1) forsegling af vandprøver i

kobberrør, og 2) opsamling af de i grundvandet opløste gasser vha. diffusions-samplers. Begge teknikker og principperne bag T-He metoden er forklaret i GEUS Notat 05-VA-14-01, tillige med resultaterne af T-He dateringerne. Resultaterne i Pilotprojektet viste, at kobberrørsteknikken fungerede tilfredsstillende, mens diffusions-sampler metoden ikke gjorde. De mindre gode resultater for sidstnævnte metode, skyldes dels teknikken selv og dels de vanskelige forhold omkring lavt ydende borer, hvor difussionssampler blev anvendt. Kobberrørsteknikken lader sig ikke anvende på denne type borer.

Udvælgelse af borer

Udvælgelse af de 92 borer blev foretaget af NST, der lagde vægt på datering af grundvand fra nye borer i overvågningen, og på at dateringen var landsdækkende. Hvor det var muligt udpegedes indtag med iltholdigt grundvand. En del borer havde tidligere været forsøgt dateret med CFC metoden, men uden held af forskellige årsager. Til sammenligning havde NST til pilotprojektet udvalgt borer, der var særligt egnede til monitoring af kvælstofbelastningen, dvs. borer hvor grundvandet indeholdt opløst ilt, så denitrifikation ikke påvirkede nitratindholdet. Mange af borerne havde været dateret tidligere med CFC metoden, hvilket gjorde det lettere at vælge de borer, der ville være optimale for datering med T-He metoden.

Feltarbejde

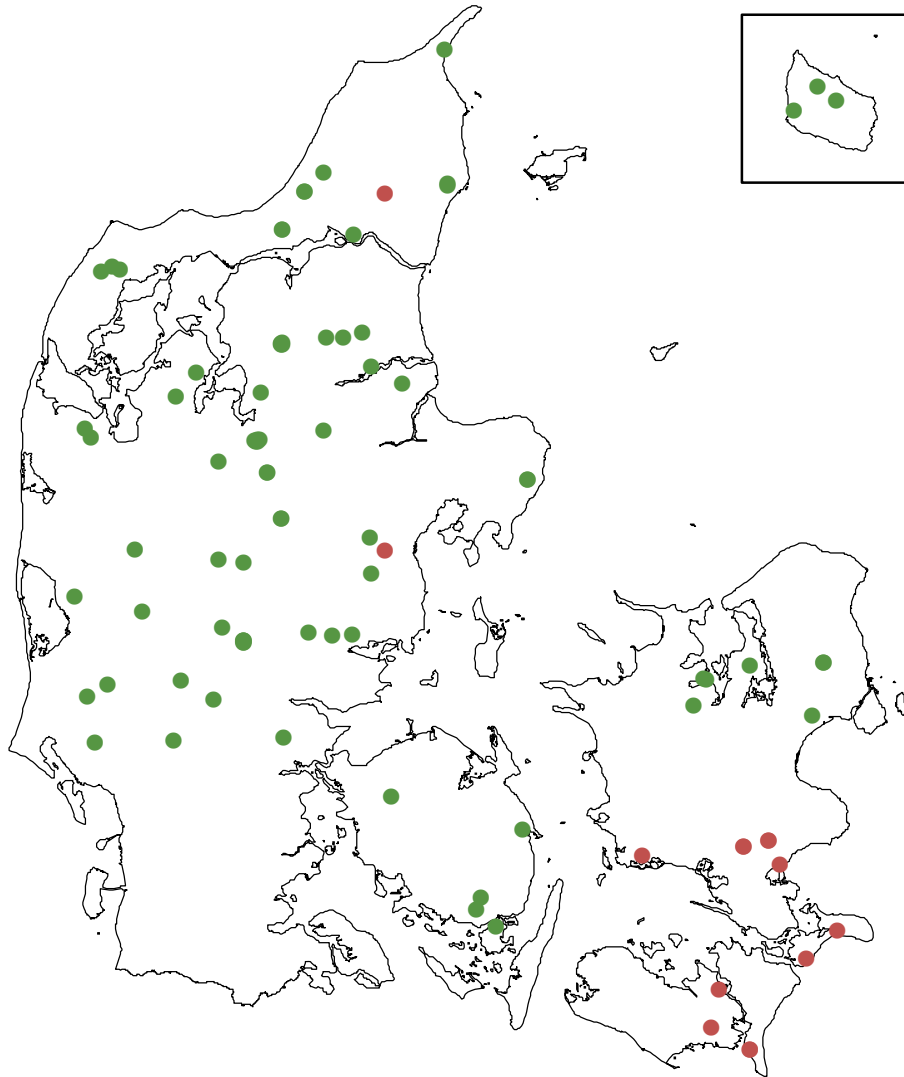
GEUS stod for indsamling af vandprøver i samarbejde med Naturstyrelsens lokale afdelinger. Indsamling af vandprøver for T-He datering begyndte i Nordjylland den 13. november 2013 og sluttede på Bornholm den 10. december 2013. Renspumpning blev foretaget med dykpumpe, enten permanent eller midlertidig installeret, undtagen for fire borer, hvor montejus princippet blev anvendt. Feltnålinger af vandets iltindhold, pH, ledningsevne og temperatur blev foretaget inden prøver til dateringer blev udtaget. Følgende prøver blev udtaget: 1 liter i plastflaske for tritium, ca. 50 mL forseglede i kobberrør for heliumanalyse samt 100 mL i glasflaske for CFC-analyse. Der blev taget dobbeltprøver til alle analyser. Boringernes placering er vist i Figur 1, og de tekniske oplysninger vedrørende borerne og pumpetyperne ses i Appendiks A, Tabel 2.

Analyser

Prøver forseglede i kobberrør blev sendt til universitet i Bremen for analyse af helium og neon, sammen med 61 stk. 1 liters prøver for tritium analyse ved helium-3 tilvækst metoden. De resterende 31 1 liters prøver blev til sendt AGH laboratoriet i Krakow for analyse af tritium ved scintillationsmetoden. CFC analyser blev foretaget i GEUS' CFC laboratorium.

Tritiumanalyserne blev som nævnt udført ved henholdsvis scintillation og helium-3 tilvækst metoderne, sidstnævnte metode blev foretrukket, hvor forholdene indikerede ældre grundvand. Helium-3 tilvækst metoden kræver væsentlig længere tid, minimum 6 måneder, end scintillationsmetoden, ca.

2 måneder, men har en bedre detektionsgrænse, ca. 0,03 TU sammenlignet med 1 TU for scintillation. Er tritiumindholdet nær eller under detektionsgrænsen (0,03 TU) anses grundvandet for at være 75 år gammelt eller mere.

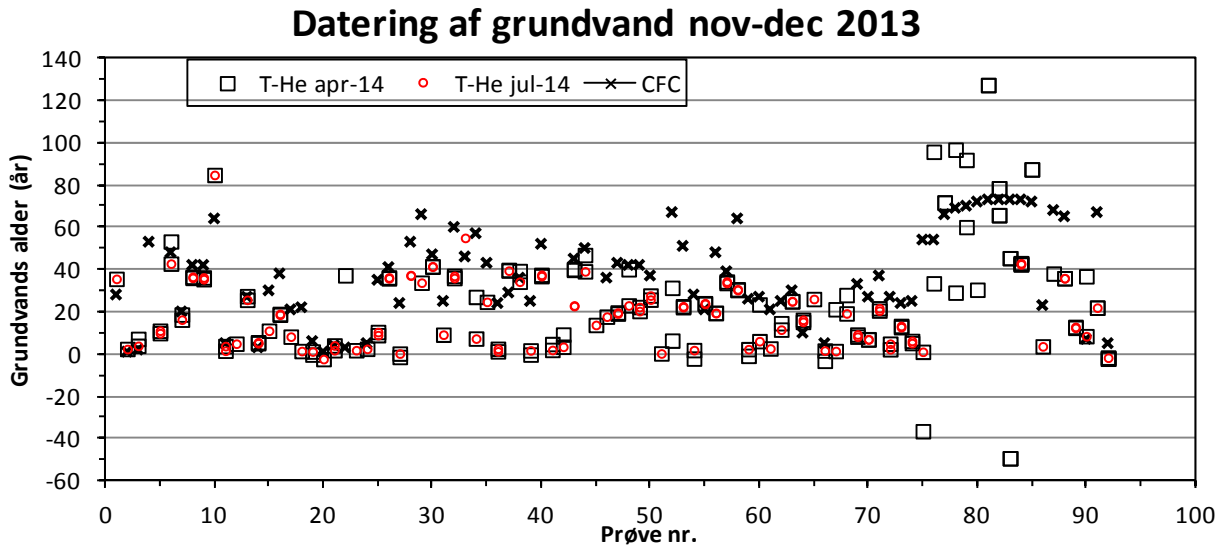


Figur 1 Lokalitetskort med borer, hvor tritium-helium datering af grundvand er foretaget. Grøn signatur viser grundvand med tritium, rød signatur lav (<0,1 TU) tritium, mindre sikker datering.

Resultater

En oversigt over alle T-He og CFC dateringer er vist Figur 2. De første T-He resultater blev modtaget i april 2014 med bemærkning om, at resultaterne var foreløbige. Årsagen var dels problemer med massespektrometeret, men også at en del prøver viste et meget ringe indhold af tritium. De endelige resultater modtaget i juli indeholdt korrektioner for nogle få prøver, og bekræftede at tri-

tumindholdet var så lavt, at der ikke kunne beregnes en sikker alder. Alderen er sat til >75 år i de tilfælde, hvor laboratoriet i Bremen ikke har angivet nogen T-He alder, Appendiks A Tabel 1. Grundvandets oprindelige indhold af naturligt tritium (5-8 TU) vil efter 75 år være reduceret til ca. 0,1 TU pga. radioaktivt henfald. For prøver med tritium indhold under 0,1 TU er alderen sandsynligvis endnu højere idet nogle af prøverne, også viser høje indhold af ⁴He, Figur 3.

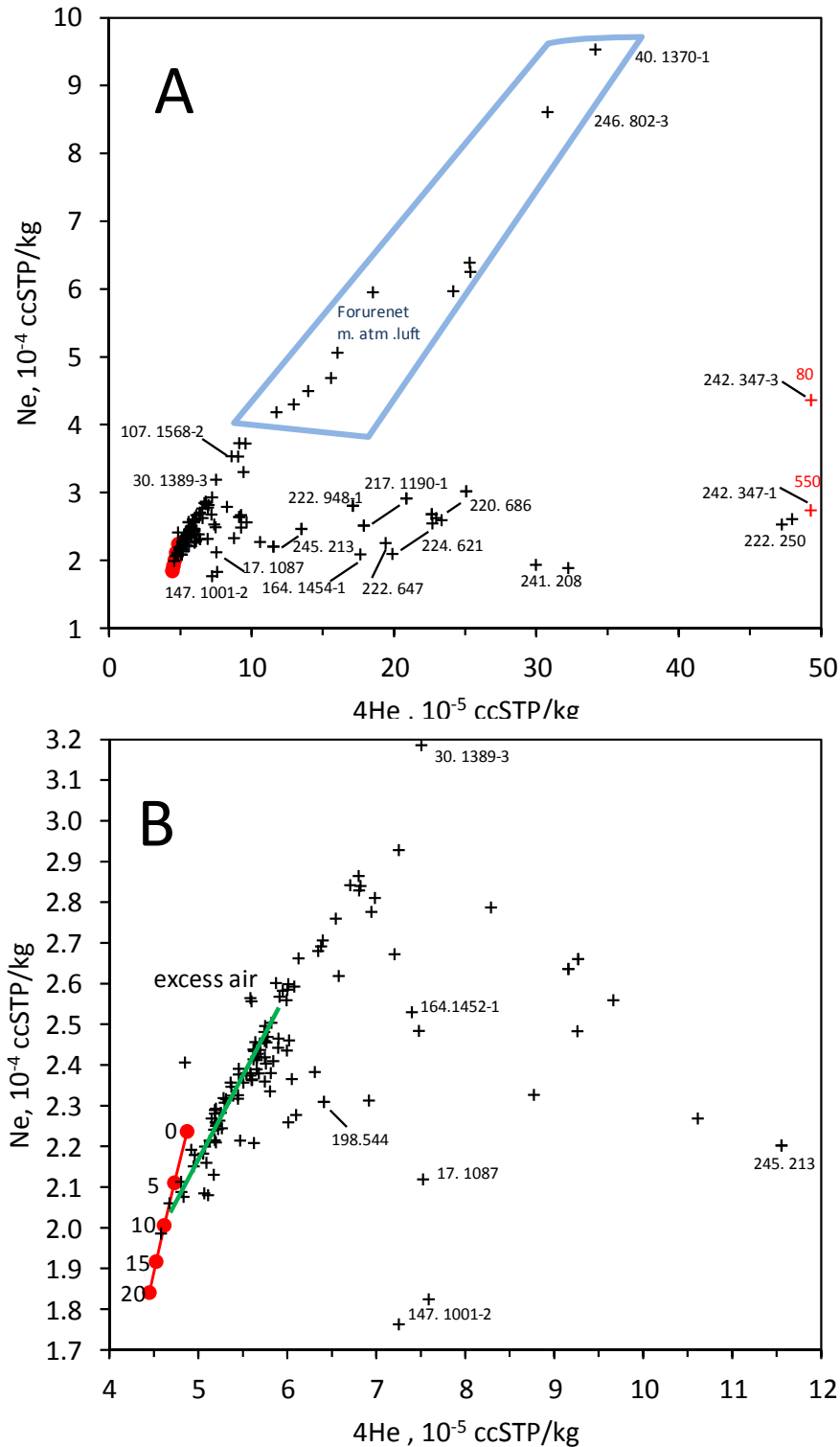


Figur 2 Resultater af T-He og CFC aldersbestemmelse af grundvand fra 92 overvågningsboringer efter prøvenummer.

Helium-4 (⁴He) frigives ved radioaktivt henfald af thorium og uran, og grundvand med høje ⁴He indhold kan betragtes som meget gammelt vand. Ud fra de pågældende lags indhold af thorium og uran er det teoretisk set muligt at skønne vandets alder ud fra ⁴He indholdet, men beregninger af den art ligger udenfor den aktuelle opgaves løsning.

Til sammenligning kan det anføres, at ⁴He indholdet i alle prøverne fra det tidligere Pilotprojekt lå under $7 \cdot 10^{-5}$ ccSTP/kg. Også neon (Ne) viste mindre spredning under Pilotprojektet, idet Ne indholdet lå under $2,6 \cdot 10^{-4}$ ccSTP/kg.

I rapporteringen af Pilotprojektets resultater var opmærksomheden rettet mod de to forskellige teknikker i feltarbejdet, mens detaljer vedrørende laboratoriarbejdet ikke blev omtalt. Analyseresultater for kobberrørsprøverne i Pilotprojektet var typiske for ungt grundvand og tolkning af måledata behøvede derfor ikke nærmere omtale. Anderledes forholder det sig med analyseresultater for de nye prøver, hvoraf flere ligger uden for det typiske område for ungt grundvand Figur 3. Derfor kan det være på sin plads at præsentere tolkning af måledata foruden tabellen med T-He aldre, Appendiks A.



Figur 3. Neon og helium-4 i vandprøver. (A) Prøver indenfor polygon er forurenet med atmosfærisk luft. Røde tal angiver ^4He koncentration udenfor skala. (B) Udsnit af A, ligevægtskoncentration med atmosfærisk luft ved forskellige temperaturer er angivet med rød signatur. Effekt af excess air vist ved grøn linje. Data forsynet med indtag nummer omtales i teksten.

Luftforurening i nogle prøver

Indholdet af neon i grundvand stammer udelukkende fra atmosfæren og koncentrationen bestemmes af vandets temperatur (ligevægt) og et ekstrabidrag "excess air" som er typisk for grundvand. Excess air skyldes optag af mikroskopiske luftbobler pga. grundvandspejlets dynamiske karakter, men de eksakte fysiske processer er endnu ikke forstået fuldtud. De meget høje Ne indhold ($> 3 \cdot 10^{-4}$ ccSTP/kg) for nogle prøvers vedkommende er ikke bare excess air, men skyldes forurening af prøven med atmosfærisk luft, Figur 3A. Prøven fra boring 40.1370-1 var forurennet så meget, at den beregnede T-He alder på 37 år blev anset for urealistisk høj og derfor udeladt i den endelige rapport fra laboratoriet i Bremen, Figur 3A (prøve nr. 22). Boringen omtales nærmere i afsnittet "mindre præcise resultater". I boringen 246.802-3 stod vandspejlet tæt ved top af filter i boring, så det kan måske være forklaringen på luftforurening af den ene af to prøver fra denne boring. Den anden prøve var ikke forurennet. I laboratorierapporten fra april var alderen for begge prøver beregnet, henholdsvis 36 og 8,5 år, men i juli rapporten var alderen for den forurenede prøve udeladt, Figur 2 (prøve nr. 90). For de øvrige luftkontaminerede prøver viste det sig, at det kun var den ene af dobbeltprøverne, der var forurennet. Også i de tilfælde var T-He alderen væsentlig højere for den kontaminerede prøve sammenlignet med den ikke-kontaminerede.

Beregning af T-He alder

Baggrund. Tritium, den radioaktive brintisotop, ^3H , dannes i den øvre atmosfære pga. den kosmiske stråling. Den radioaktive brint indgår i atmosfærens vanddamp og ender via nedbør i grundvandet. Under det hydrologiske kredsløb mindskes tritium i grundvandet med tiden pga. radioaktivt henfald. Måling af tritium og dets henfaldsprodukt *titrigen* helium-3, $^3\text{He}^*$, kan derfor fortælle hvor lang tid siden grundvandet blev dannet. Tritiums halveringstid er bestemt til 12,43 år, som dermed er grundvandets alder, hvis der er lige meget tritium og *titrigen* helium-3 i vandet. Generelt kan grundvandets alder (t) beregnes vha. nedenstående formel, hvor $^3\text{He}^*$ er det dannede helium-3 ved tritiums ^3H henfald.

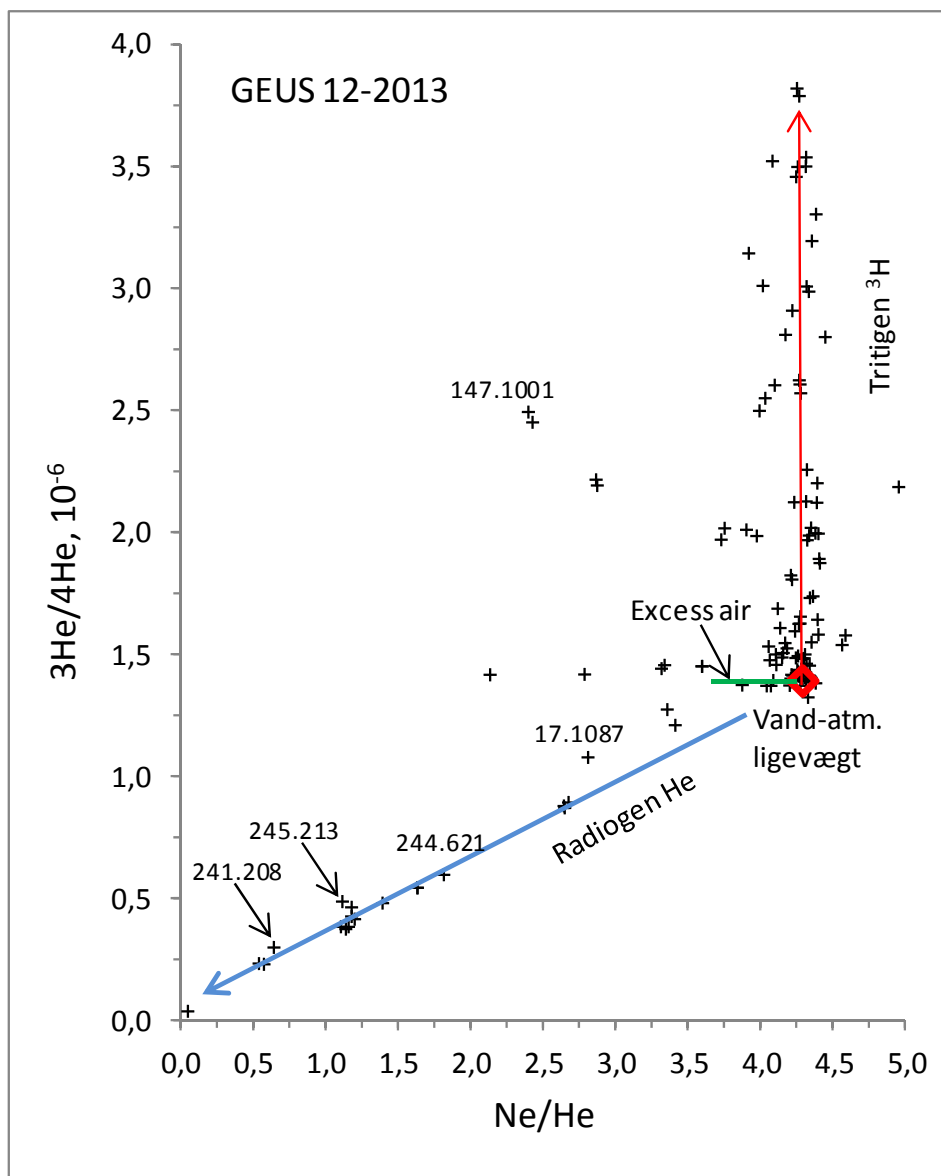
$$t = 12.43 / \ln 2 * \ln(1 + \frac{^3\text{He}^*}{^3\text{H}})$$

Analysen for tritium kan gennemføres ved scintillation eller helium-3 tilvækst, mens bestemmelse af *titrigen* $^3\text{He}^*$ kræver beregninger, som forudsætter analyser af Ne, ^4He og forholdet mellem helium isotoperne $^3\text{He}/^4\text{He}$ i vandprøven. *Titrigen* $^3\text{He}^*$ beregnes som forskellen mellem det totale helium-3 (^3He) i vandprøven og ^3He , stammende fra atmosfæren i ligevægt med grundvandet.

Koncentrationen af ^3He i vand er så lav, at den ikke kan måles direkte, men må bestemmes ud fra en kombination af målingerne af ^4He og $^3\text{He}/^4\text{He}$ forholdet i vandprøven. Ne målingerne er nødvendige for at kunne korrigere for excess air, og bestemme ligevægtskoncentration af ^4He , og dermed også ^3He koncentrationen ved hjælp af $^3\text{He}/^4\text{He}$ forholdet. Beregningerne er illustreret i Figur 4, hvor den

røde pil markerer ^3He indholdet over ligevægtsbidraget fra atmosfæren, og dermed indholdet af *titrigen* $^3\text{He}^*$. For prøver med høje ^4He indhold (lav Ne/He) er det desuden nødvendig at korrigere for radiogent bidrag, hvor $^3\text{He}/^4\text{He}$ forholdet antages at være $1 \cdot 10^{-8}$. For prøver med meget høje ^4He indhold, var det nødvendigt at fortynde prøven, med større usikkerhed til følge oplyste laboratoriet. Usikkerheden har været så stor for nogle prøver, at laboratoriet undlod at give en alder i den endelige rapportering, og nøjedes med at tilføje, kommentarer som f.eks. <1930, se appendiks A.

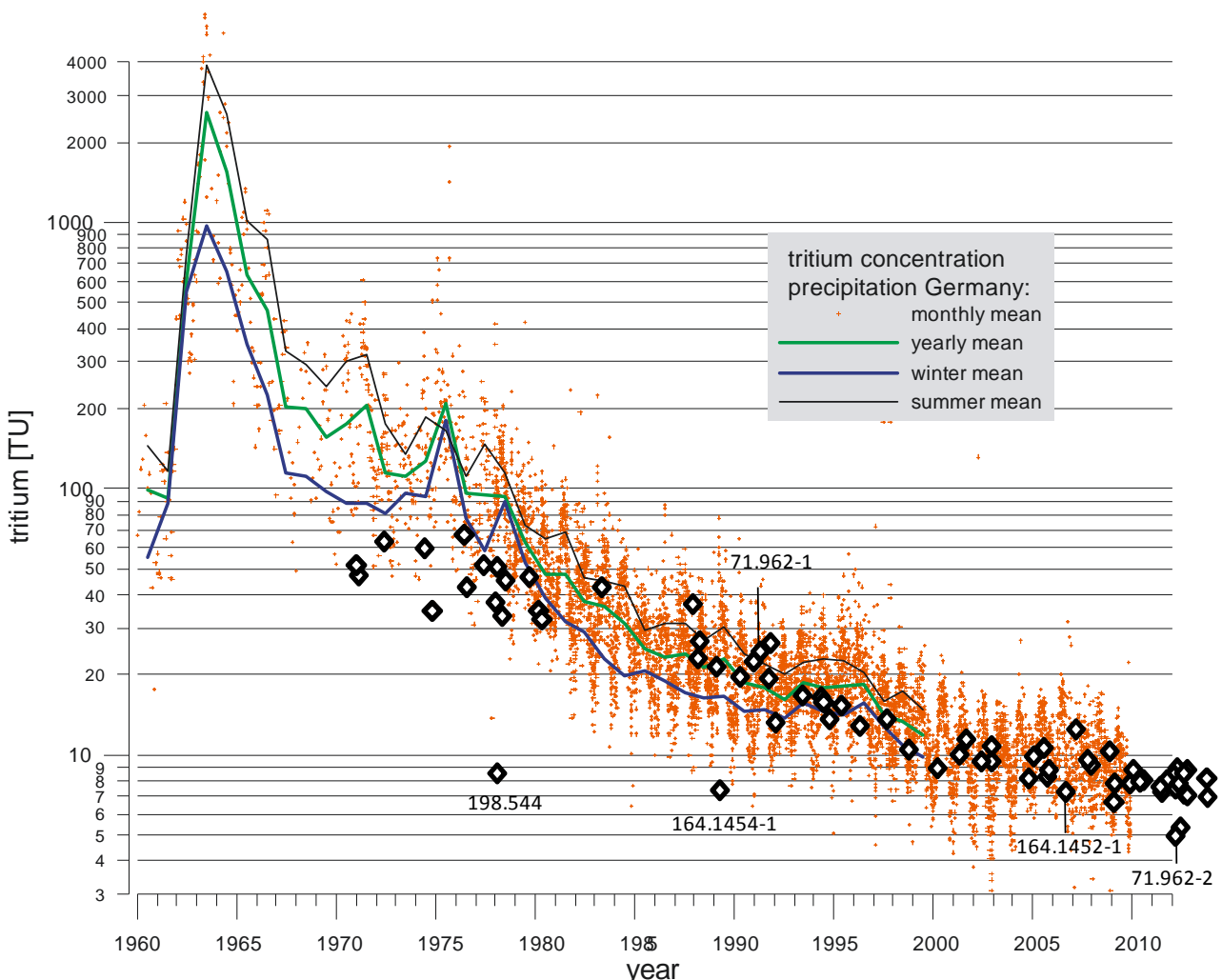
T-He alderen af grundvandet varierer fra 0,3 til 84 år, for de prøver hvor både tritium og titrigen helium-3 var til stede, Appendiks A. Som nævnt ovenfor viste det høje helium-4 i nogle prøver, at alderen sandsynligvis er langt højere for nogle prøver med meget lavt tritium (<0,1 TU).



Figur 4 Illustration af beregningsmåden for *titrigen* $^3\text{He}^*$ vha. målte Ne/He og $^3\text{He}/^4\text{He}$ forhold.

Blanding af vand af forskellig alder

Beregning af grundvandets oprindelige tritiumindhold $T(0)$, summen af ^3H og $^3\text{He}^*$, giver mulighed for at kontrollere om T-He alderen er udtryk for vandets "sande" alder eller om der er tale om blanding af grundvand af forskellig alder. Det oprindelige tritiumindhold plottes versus infiltrations år/måned sammen med tritium data for nedbør, og hvis punkterne ligger tæt på middel tritium for nedbør på tidspunktet for infiltration, er det rimeligt at antage at T-He alderen er tæt på vandets sande alder, hvilket ses at være tilfældet for de fleste af prøverne, Figur 5. Det oprindelige tritium, henholdsvis 7,3 og 8,5 TU, for borerne DGU nr. 164.1454 og 198.544 ligger markant under det forventede indhold i betragtning af vandets alder på 24,8 henholdsvis 35,9 år. For disse to borer er der oplagt tale om blanding af vand af forskellig alder, som anført under bemærkninger i tabellen i Appendiks A. Også for andre borer tyder sammenligninger af oprindelige tritium og alder af vand, at der er tale om opblanding af vandtyper, se bemærkningerne i Appendiks A.



Figur 5 Oprindeligt tritiumindhold ($T+^3\text{He}^*$) i grundvand på infiltrationstidspunktet, data med indtag nummer omtales i teksten.

For flere af de gamle overvågningsboringer blev der i første halvdel af 1990'erne foretaget bestemmelse af tritium i grundvandet for at afgøre om vandet var ungt eller gammelt, dvs. om det var påvirket af det markant forøgede tritiumindhold i atmosfæren, som følge af atomprøvesprængningerne. Lå tritiumindholdet under detektionsgrænsen (scintillationsmetoden) på 1 TU, var vandet gammelt, dvs. dannet før 1950. Med de nye T-He aldersbestemmelser er mulig at beregne det oprindelige tritiumindhold T(0) ud fra arkivmålingerne ved hjælp af formlen:

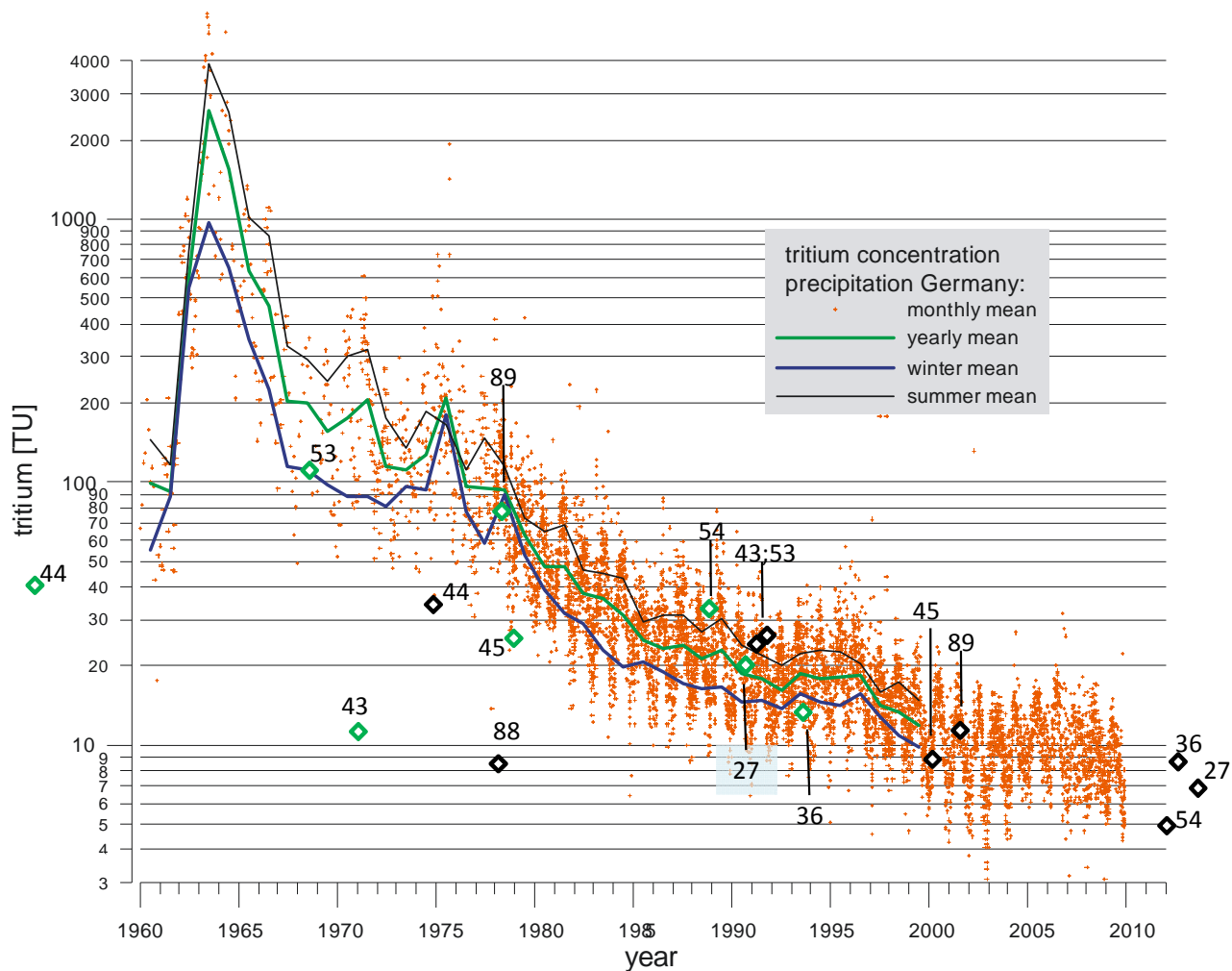
$$T(0) = T \cdot \exp(\ln 2 \cdot t / t_{1/2})$$

Hvor T er tritium målt til tiden t, og t_{1/2} er tritiums halveringstid på 12,43 år. Beregningerne er vist i Tabel 1 og resultaterne plottet i Figur 6.

Tabel 1. Oprindeligt tritiumindhold for nye (T+³He*) og tidligere tritium analyser T(0) (beregnet)

ID	Boring DGU nr.	Ind tag	infiltration måned-år	Tritium T+3He	Tritium, arkiv dato	T (TU)	infiltration måned-år	Tritium, T(0) beregnet
27	56. 896	1	juli 13	6,9	28-11-90	20,0	august 90	20,3
53	71. 962	1	september 91	26,4	06-09-90	32,4	juni 68	111,9
54	71. 962	2	december 11	5,0	06-09-90	29,9	oktober 88	33,3
36	114. 1437	1	juli 12	8,7	09-11-94	12,5	juli 93	13,5
88	198. 544	1	januar 78	8,6	29-11-93	<1	januar 58	<7,3
89	199. 1007	2	juni 01	11,5	06-09-90	39,0	marts 78	78,1
44	200. 3703	1	oktober 74	34,6	01-09-93	4,6	juli 54	40,9
43	200. 3703	2	marts 91	24,5	01-09-93	3,2	december 70	11,4
45	207. 3003	1	januar 00	8,9	26-08-92	11,9	november 78	25,7

For den relativt nye boring 71.962 er arkivdata for 71.483 benyttet. Afstanden mellem de to boringer er 50 m, og indtag sidder i samme dybder.

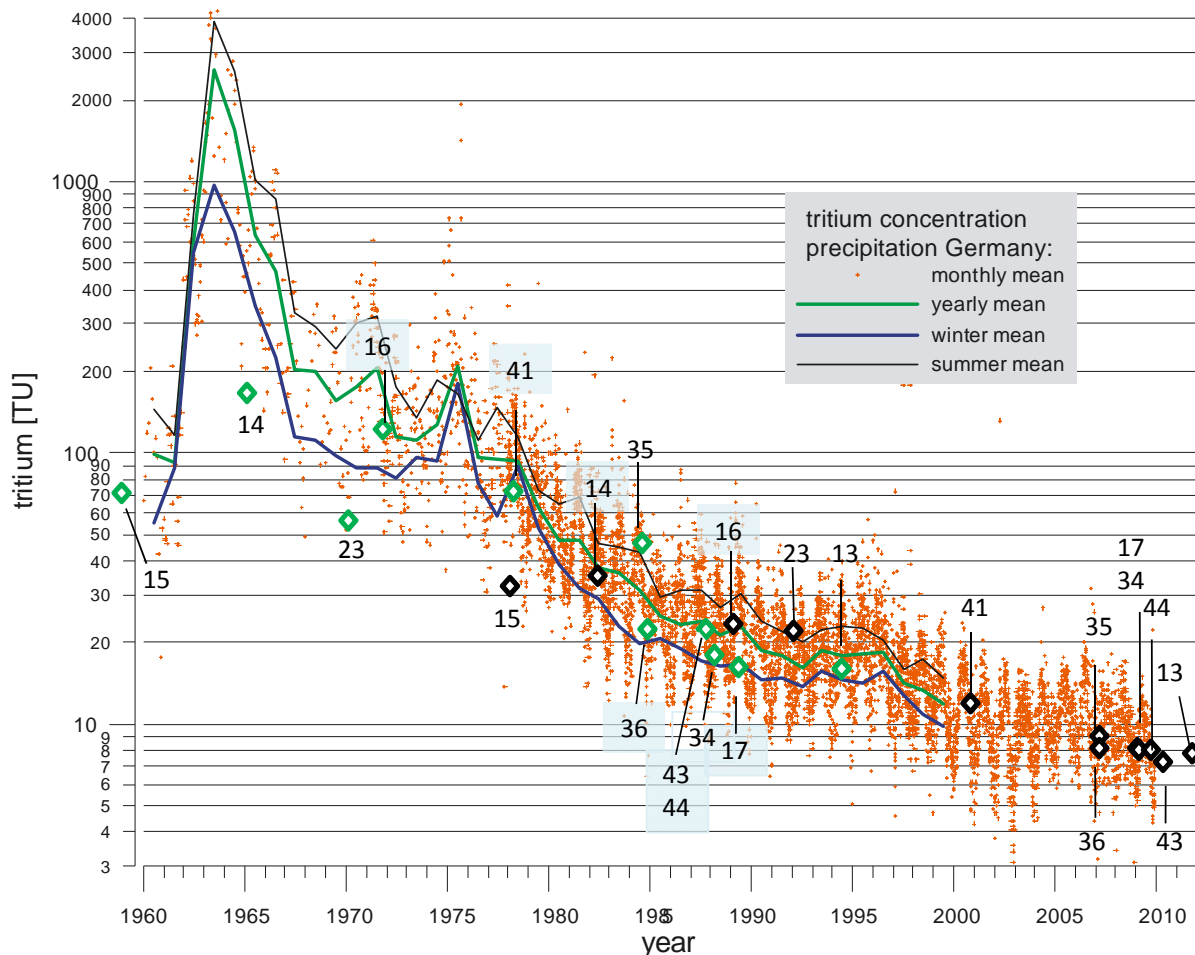


Figur 6 Oprindeligt tritiumindhold (Tabel 1) i grundvand på infiltrationstidspunkt. Sort = nye analyser (2013), grøn = tidligere analyser.

For fuldstændigheds skyld er beregninger af oprindeligt tritiumindhold for nye og tidligere målinger også foretaget for Pilotprojektets borer, se Tabel 2 og Figur 7.

Tabel 2. Pilotprojekt, oprindeligt tritiumindhold for nye og tidligere tritium analyser

ID	Boring DGU nr.	Ind tag	infiltration måned-år	Tritium T+3He	Tritium, arkiv dato	T (TU)	infiltration måned-år	Tritium, T(0) beregnet
13	71. 569	1	september 11	7,9	01-10-95	15,0	maj 94	16,2
14	71. 568	1	maj 82	35,3	01-10-95	30,0	januar 65	166,2
15	71. 522	1	januar 78	32,4	22-11-93	10,2	november 58	71,9
16	71. 567	1	januar 89	23,6	01-10-95	32,0	september 71	122,3
17	71. 532	1	januar 09	8,2	17-05-93	13,0	april 89	16,3
23	71. 478	1	januar 92	22,4	06-02-91	17,5	januar 70	56,6
34	86. 1629	1	januar 09	8,1	27-02-92	14,5	februar 88	18,1
35	86. 1628	2	februar 07	9,1	03-07-90	33,6	juli 84	46,8
36	86. 1632	1	februar 07	8,2	24-10-90	16,2	november 84	22,6
41	87. 1040	2	oktober 00	12,0	10-07-90	36,7	marts 78	73,0
43	86. 1634	1	april 10	7,3	09-07-90	19,3	september 87	22,6
44	86. 1631	1	september 09	8,1	23-10-90	16,7	maj 87	20,2



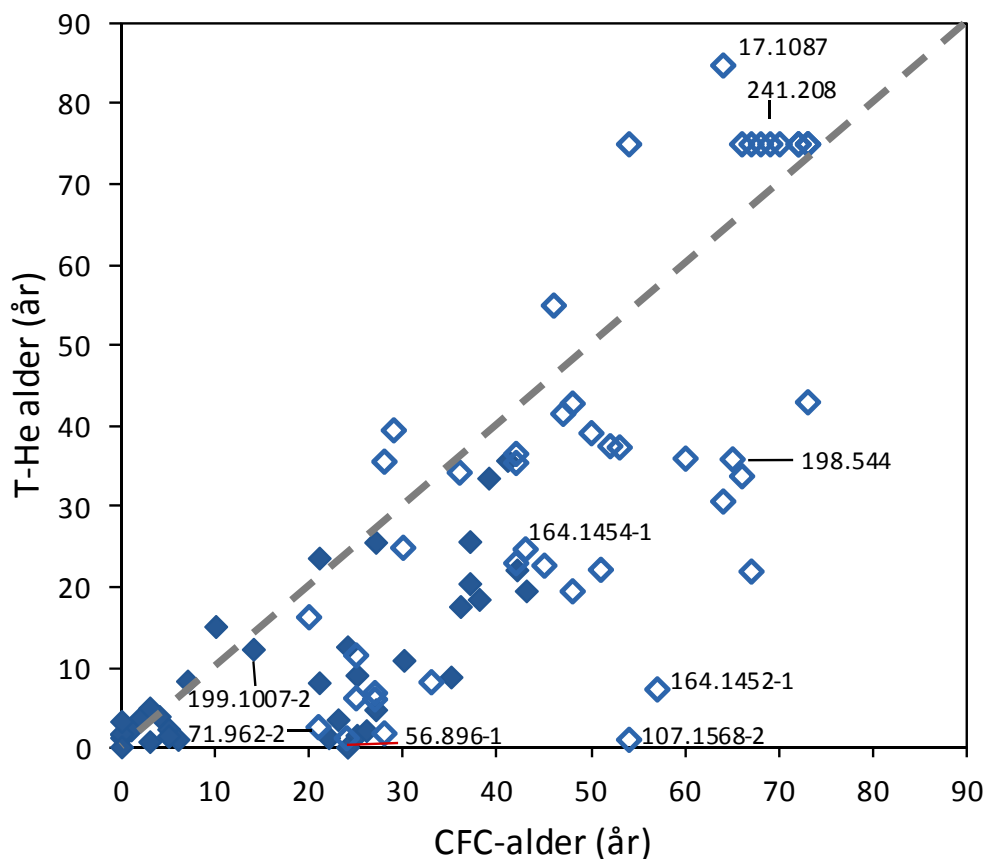
Figur 7. Oprindeligt tritiumindhold (Tabel 2) i grundvand på infiltrationstidspunktet. Sort = nye analyser (2013), grøn = tidligere analyser

Det oprindelige tritiumindhold beregnet ud fra arkivdata bekræfter tolkningen med hensyn til hvilke boringer, der repræsenterer sand alder af grundvand og hvilke der repræsenterer blandingsvand. Forskellen på de to typer af boringer ses tydeligere for arkivdata end ud fra de nye dateringer, sandsynligvis pga. de højere tritium indhold fra atomprøvesprængningerne i førstnævnte. Endnu en måde at afgøre om T-He alderen repræsenterer grundvandets sande alder får man ved at sammenligne med CFC alderen. Hvis de to metoder giver samme alder inden for de respektive metoders usikkerhed er der god sandsynlighed for at man har bestemt grundvandets sande alder.

CFC aldersbestemmelse af grundvand

Resultaterne af CFC aldersbestemmelse af grundvand fra samtlige boringer, Appendiks C, blev fremsendt til Naturstyrelsen den 8. januar 2014. I Appendiks A er kun de beregnede aldre for CFC metoden vist. Aldersbestemmelse ved de to metoder er sammenlignet i Figur 8.

T-He alder vs CFC alder

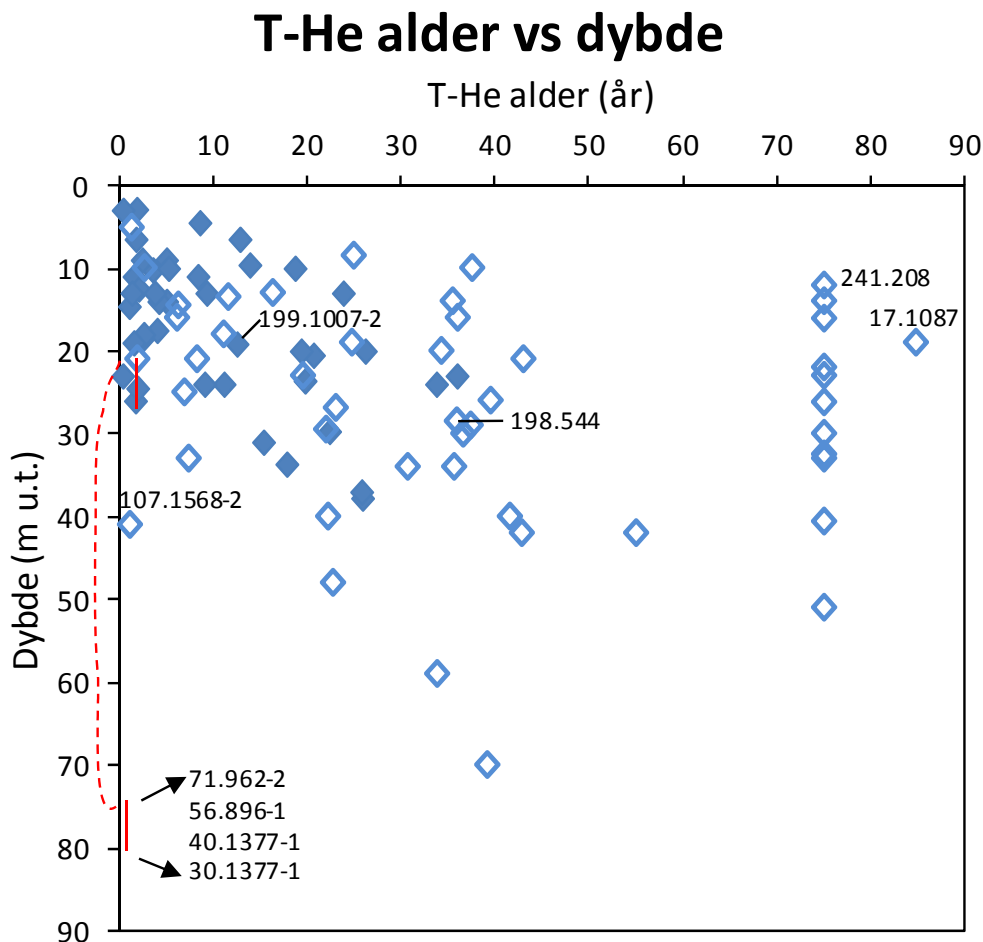


Figur 8. Krydsplot af T-He og CFC alder af grundvand fra 92 boringer. Grundvand med iltindhold under 1 mg/L er angivet med åbent symbol. Data med indtag DGU nummer omtales i teksten.

CFC alderen er generelt højere sammenlignet end T-He alderen som det fremgår af Figur 8. Forklaringerne herpå kan være følgende: 1) delvis nedbrydning af CFC under anoxiske betingelser, 2) blanding af vand med forskellig alder. Anvendelse af resultaterne af begge dateringsmetoder tillige med tolkning på basis af det oprindelige tritiumindhold, Figur 6-7, samt dybde og geologiske forhold giver gode muligheder for at vurdere grundvandets strømningsforhold.

Grundvandets alder i relation til geologiske forhold

Som ventet stiger grundvandets alder med dybden, Figur 9, men der er ikke tale om en jævn stigning for alle områder set under et, dels fordi dybden til grundvandsspejlet varierer, fra 1,7 til 37 m u.t., og dels fordi de geologiske forhold varierer i betydelig grad. Både T-He og CFC dateringsmetoden ”måler” tiden fra grundvandsspejlet, hvor vandet sidst var i kontakt med atmosfæren.



Figur 9. Tritium-helium alder versus dybde. Grundvand med iltindhold under 1 mg/L er angivet med åbent symbol. Data med indtag DGU nummer er omtalt i teksten.

For at illustrere betydningen af de geologiske forhold for grundvandets alder har GEUS udvalgt en række boringer, Tabel 3, som vil blive kommenteret i det følgende. Boringernes DGU nr. er også markeret i de forskellige figurer for at skabe et bedre overblik

Tabel 3 T-He og CFC datering for udvalgte boringer

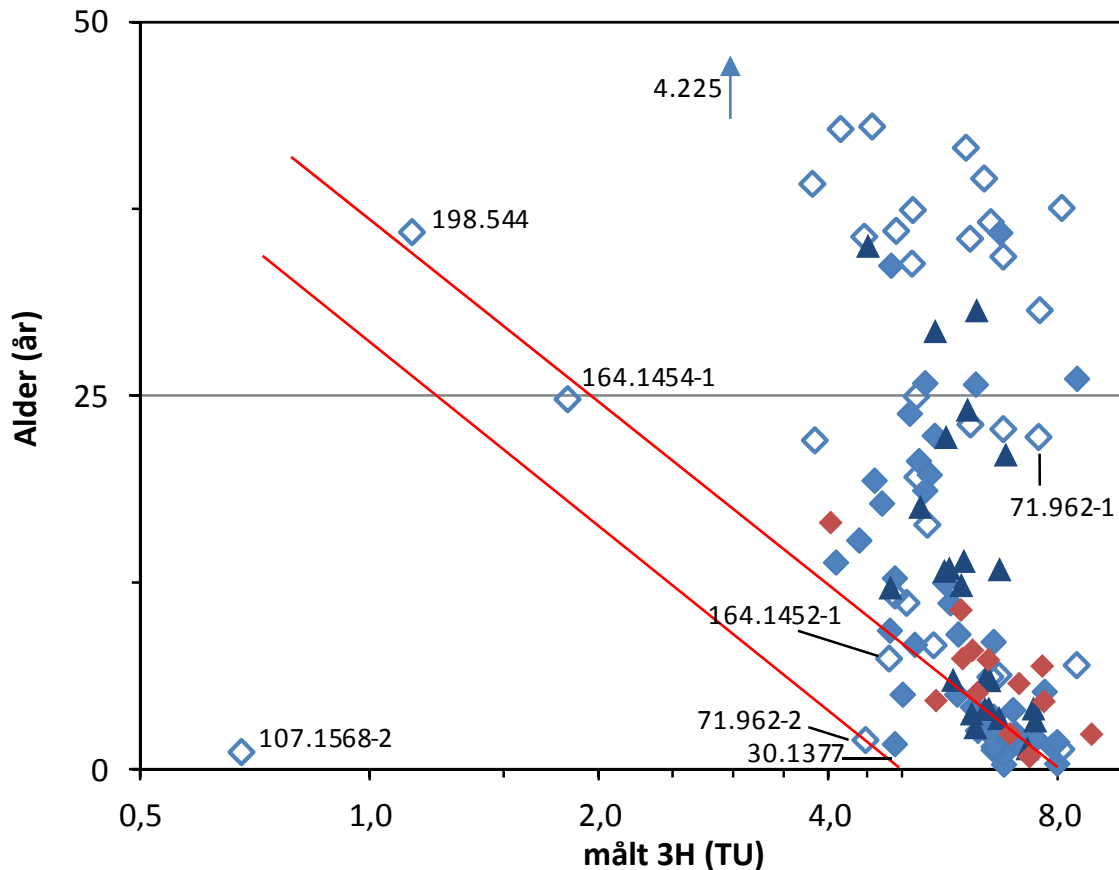
T-He ID	DGU nr.	Ind tag	Δ Ne %	Tritium 3H, TU	Helium-3, 3He* TU (1)	TU (2)	T-He Alder år (1)	år (2)	Bemærkning	Indtag m u vs p	O2 mg/L	CFC alder år	min	max
4	4. 225	2		2,93			>45			12,9	0,2	53		
10	17. 1087	1	4,3	0,05	5,6		84,8		low tritium, <1955, little radiogenic 4He	9,5	<0,5	64		
11	30. 1377	1	40,9	4,90	0,5	1,2	1,7	3,8		4,6	10,1	→	7	14
22	40. 1370	1	369,0	6,80					extreme excess air, recent tritium	1,8	9,9	→	3	19
23	40. 1377	1	10,3	6,74	0,8		1,9			2,5	10,1	luft		
27	56. 896	1	16,0	6,81	0,1		0,3			0,2	10,1	24		
54	71. 962	2	83,0	4,48	0,5		1,9		large excess air	4,1	0,3	28		
75	107. 1568	2	83,3	0,68	0,0		1,1		high excess air, low tritium, mixed water	3,8	0,2	54		
34	164. 1452	1	24,4	4,82	2,5		7,4			15,3	0,3	57		
35	164. 1454	1	2,5	1,82	5,5		24,8		low tritium, but bomb component + radioge	5,7	0,3	43		
88	198. 544	1	13,6	1,14	7,4	7,4	35,9	35,9	low tritium, mixed water	20,6	0,2	65		
89	199. 1007	2	12,2	5,70	5,8	6,1	12,5	12,9		7,0	6,4	14		
78	241. 208	1	-5,0	0,04	10,1		>75		very low tritium, <1940	11,9	0,2	69		

CFC alder for boring 199.1007 er baseret på CFC-11 måling i 1998, se forklaring i teksten. Røde tal angiver GEUS skøn, hvor laboratoriet undlod at anføre et tal for alderen.

Gammelt vand med radiogent helium

Det ældste vand, 85 år, stammer fra boring 17.1087 i Vendsyssel, markeret med rødt på Figur 1. Boringens filter står 19 m under terræn i et sandmagasin med frit vandspejl. Et enkelt tyndt siltlag (0,5 m) findes i 12 m dybde. I bemærkningerne til analysen anfører laboratoriet i Bremen, at grundvandvandet indeholder lidt radiogent ⁴He, Tabel 3, bemærk det let forhøjede ⁴He indhold i prøven i forhold til ungt grundvand, Figur 3. ⁴He indholdet i 17.1087 er dog relativt beskedent i forhold til nogle af de andre boringer, som også producerer gammelt vand, f.eks. 241.208, sammenlign data i Figur 3 og 9. Det højere ⁴He indhold i 241.208 skyldes det højere indhold af thorium og uran i lerlaget, som boringen står i. Boringens filter (12 m u. t.) er placeret i et tyndt sandlag (ca. 0,5 m) omgivet af moræneler. Det høje ⁴He indhold i prøven giver større usikkerhed på beregningen af tritium ³He* pga. de ekstra korrektioner, der er nødvendige. De første beregninger af T-He alderen for 201.208 viste hhv. 29 og 97 år (Figur 2, nr. 78) pga. usikkerheden mht. ³He* indholdet (-0,3 hhv. 10,1 TU), derfor undlod laboratoriet at angive et tal for alderen i den endelige rapportering, Tabel 3. De øvrige boringer med gammelt grundvand er også placeret i områder med moræneler, hvor det har været umuligt at bestemme ³He* tilstrækkelig nøjagtigt for en præcis T-He datering, sammenlign Figur 2 og 9. Det er ikke kun det høje ⁴He indhold i prøverne, der giver usikkerhed ved bestemmelse af alderen af grundvandet i moræneler. Selvom man kunne bestemme ³He* nøjagtigt ville der alligevel være en usikkerhed, fordi der i moræneler findes to typer vand, nemlig det i ma-

trix og det i sprækkerne. Vandet i matrix, der normalt udgør hovedparten, strømmer ikke, men bevæger sig kun ved diffusion. Det betyder imidlertid ikke, at vandet i matrix er uden betydning, fordi der til stadighed udveksles molekyler med vandet i sprækkerne. Diffusionshastigheden for vandmolekyler er ikke nødvendigvis den samme som for helium opløst i vandet, hvilket betyder usikkerhed for aldersbestemmelsen. Det lave tritiumindhold i sig selv, 0,04 TU for 241.208, viser med sikkerhed, at vandet stammer fra perioden før atomprøvesprængningerne, Tabel 3. For ti andre boreriger med lav tritium ($T < 0,05$ TU) og høj ^4He har GEUS anført en alder på >75 år i Appendiks A.



Figur 10. Tritium i grundvand versus alder. De røde linjer markerer fald i tritium som følge af radioaktivt henfald. Samme signaturer som i figur 8 og 9. Data fra Pilotprojektet for kobberrør (blå trekant) og diffusions sampler (rød firkant) er også vist. Pil indikerer alder for boring 4.225, hvor $^3\text{He}^*$ mangler. Data med indtag nummer er omtalt i teksten.

Let forhøjede ^4He indhold i knapt så gammelt grundvand indikerer blandingsvand som f.eks. i borerigerne 164.1654-1 (25 år) og 198.544 (36 år), Figur 3. Det oprindelige tritiumindhold ($T + ^3\text{He}^*$) i de to boreriger ligger markant under det forventede indhold ud fra tritium i nedbøren for de beregnede årstal, hvor infiltrationen fandt sted (Figur 5). Det viser tydeligt, at T-He alderen ikke kan tages som udtryk for vandets sande alder. Begge boreriger står i områder, der er præget af vekslende lag af

ler og sand. Forskellen i alder bestemt ved de to dateringsmetoder kan derfor skyldes, at der tale om blandingsvand, Figur 8.

En sidste bemærkning vedr. forhøjet ^4He indhold gælder boring 245.213 (Figur 3 og 4) på Bornholm, hvor tritium indholdet på 6,1 TU indikerer en alder på næppe mere end 40 år, Figur 10. $^3\text{He}^*$ er efter korrektion angivet til -0,5 TU, hvilket indikerer ungt vand, Appendiks A. Det samme gør CFC, når metodens usikkerhed tages i betragtning. En mulig naturlig forklaring på det forhøjede ^4He indhold kunne være udslip af helium fra granitten i grundfjeldet under boringen, men det må indtil videre betragtes som en hypotese.

Ungt grundvand

Grundvand under 10 år gammelt er fundet i 36 af de 92 boringer, og burde i princippet være ukompliceret at tolke. Derfor vil kun de boringer blive omtalt, hvor tolkningen ved nærmere undersøgelse alligevel ikke er hel enkel. Det drejer sig om fire boringer hvor CFC indikerer en væsentlig højere alder end T-He, se figur 8. Den mest markante forskel ses for 107.1568-2, hvor T-He og CFC indikerer hhv. 1 år og 54 år, Tabel 3. Der var problemer T-He dateringen for 107.1568-2 muligvis pga. af relativ høj excess air, Figur 3 ($\Delta\text{Ne}\%=83$, Tabel 3), som resulterede i negativ alder (-36 år) for den ene af dobbeltprøverne, Figur 2, nr. 75. Det lave tritiumindhold 0,68 TU passer nogenlunde med en alder på omkring 50 år, Figur 10. Grundvandspejlet står dybt i boring 107.1568-2, 37 m u.t., blot 4 m over top af indtag, hvilket godt kunne passe med en lav alder på stor dybde, Figur 9, under de rette geologiske forhold. Indtaget står i et sandlag, der er dækket af ca. 30 m ler og gytje, så det er mere sandsynligt, at grundvandet består af en blanding af gammelt vand plus lidt yngre vand. Grundvandet viser imidlertid ikke tegn på forhøjet indhold af ^4He , Figur 3, der kunne indikere længere tids kontakt med lerlagene.

Det gør derimod grundvandet fra boring 164.1452-1, der har et forhøjet ^4He indhold, Figur 3, selv om T-He alderen kun angives at være 7 år, Tabel 3. CFC viser en betydelig højere alder (57 år) end T-He, Figur 8, så der er sandsynligvis tale om en blanding af ungt og gammelt vand. Det oprindelige tritium indhold ($\text{T}+^3\text{He}^*=7,3$ TU) passer ellers fint med nedbørens tritium det år (2006), hvor infiltrationen fandt sted, Figur 5, og skulle således ifølge det tidligere udsagn være udtryk for grundvandets sande alder. Prøve nr. 2 fra 164.1652-1 viste en T-He alder på 27 år (Figur 2, nr. 34), men resultatet for denne prøve var udeladt fra den endelige rapport pga. høj excess air (forurening med atmosfærisk luft). Sidstnævnte prøve ville give et oprindeligt tritium indhold ($\text{T}+^3\text{He}^*=22$ TU) i 1986, hvilket også ville passe med tritium i nedbøren det pågældende år og dermed vandets sande alder. Boreprofilet for 164.1652 viser vekslende ler- og sandlag, med en sammenlagt tykkelse af lerlagene på ca. 20 m, hvilket sandsynliggør muligheden for blanding af vand af forskellig alder. Det målte tritium indhold på 4,8 TU i grundvandet kan desværre ikke i sig selv bruges til at indkredse grundvandets alder mere nøjagtigt, som det ses af figur 10, hvor alderen af grundvand med tritium omkring 5 TU spænder fra 3 til 40 år.

Der er markant forskel på grundvandets alder bestemt ved hhv. T-He (0,3 år) og CFC (24 år) i boring 56.896-1, Figur 8. Boringens indtag står i et sandmagasin 22 m u. t. blot 0,2 m under vandspejlet, hvilket passer fint med en meget ung alder. Tritiumindholdet på 20 TU målt i 1990, Tabel 1, passer også meget fint med helt ungt grundvand, nr. 27 i Figur 6. CFC datering kunne desværre ikke gennemføres tidligere, fordi grundvandspejlet stod for dybt til, at man kunne udtage prøver til formålet. Det svagt faldende CFC indhold i atmosfæren betyder, at det helt unge grundvand i dag har samme indhold af CFC som for 20 år siden, Appendiks B. En mindre usikkerhed i CFC analysen og infiltrationstemperaturen betyder en usikkerhed i aldersbestemmelsen, der godt kunne resultere i en alder på 24 år. Sættes f.eks. ligevægtstemperaturen mellem atmosfære og grundvand ved vandspejlet 1,5 °C højere ved beregningerne af vandets alder giver CFC også helt ungt vand.

Den nye boring 71.962 står knap 50 m fra den gamle overvågningsboring 71.483 og begge boringer har 2 indtag i omtrent samme dybder. Boreprofilerne for de to boringer viser vekslende lag af ler og sand. Der er tidligere foretaget mange dateringer særlig for det øverste indtag (nr. 2) i den gamle boring, der viste betydelige udsving i nitrat og CFC alder inden for relativ korte perioder. Udsvingene i de to parametre skyldes sandsynligvis variation i dybden til grundvandspejlet (Laier, 2004). CFC viste typisk ungt vand (5 år), når nitrat var høj, og noget ældre (35 år), når nitrat var lav. Nitratindholdet var lavt da prøverne til datering blev udtaget i den nye boring, 71.962-2, og CFC viste en alder på 29 år, mens T-He gav knap 2 år, Tabel 3 og Figur 8. Vandprøverne havde relativ høj excess air ($\Delta N_2 = 83$) og det lave tritium $^3\text{He}^*$ (0,5 TU, Tabel 3) kan måske skyldes usikkerhed pga. korrektion herfor. Det målte tritium indhold (4,5 TU) ligger i underkanten af, hvad man ville forvente for ungt vand, se figur 10. Tritium indholdet i 1990 (30 TU) i boring 71.483-2, under en periode med lavt nitrat, tyder også på en betydelig højere alder end 2 år, se nr. 54 i Figur 6. Konklusionen er derfor: Enten skyldes den lave T-He alder en usikkerhed på $^3\text{He}^*$ bestemmelsen eller også er der tale om en blanding af ungt og noget ældre grundvand.

Ungt vand (<4 år) i relativ stor dybde (26 m) ses i boring 30.1377, Figur 9, hvor den umættede zone er mere end 21 m. CFC dateringen giver også ungt vand, metodens nuværende usikkerhed taget i betragtning. Tritiumindholdet er dog overraskende lavt ($T=4,9$ TU) vandets unge alder taget i betragtning, Figur 10. Boringens indtag står i opsprækket kalk, så det lave tritium indhold kunne muligvis være udtryk for udveksling med kalkens matrixvand, og dermed indikere opblanding af ungt med noget ældre vand.

Mindre præcise resultater ved tidligere aldersbestemmelser

CFC dateringer i 2006 kunne ikke angive et tal for alderen af ungt grundvand, fordi stigningen i atmosfærens CFC, der var en forudsætning for metoden, var ophørt, Appendiks B. I stedet angav man blot <5 år, hvis CFC indholdet lå på år 2000 niveau eller lidt over. Det gjaldt også fem boringer i Gislum syd for Års. De fem boringer er blandt de 92 der blev dateret vha. T-He metoden ved nærværende undersøgelse. Resultaterne af nye og tidligere dateringer er vist i Tabel 4. Grundvandet i boring 40.1370 kunne ikke dateres med T-He, fordi prøven i kobberrør var forurenede med atmo-

sfærisk luft og derfor ikke kunne anvendes til bestemmelse af titrigen $^3\text{He}^*$. CFC analyserne fra samme boring viste dog ingen tegn på kontaminering med luft. Pumpen i boringen sidder ikke langt under vandspejl, så lidt luftindtag kan måske ikke udelukkes, selv om det ikke var synligt under feltarbejdet. T-He dateringerne for de andre boringer i nærområdet, og de geologiske forhold taget i betragtning indikerer, at grundvandet næppe er mere end 2-3 år gammelt.

CFC analyserne viste let forhøjede værdier, over det maksimale, for en anden boring i området, 40.1377, hvor prøven for helium og neon analyse ikke tydede på luftindtag. CFC analyserne fra samme boring i 2006 viste ingen forhøjede CFC pga. luftindtag, Tabel 4. Som det var tilfældet for boring 30.1377 nordvest for Thisted skyldes tilstedeværelse af ungt grundvand på relativ stor dybde i 40.1377 (Figur 9) en godt 21 m dyb umættet zone, Tabel 4.

Boring 40.1374 viser negativ alder, sandsynligvis pga. usikker $^3\text{He}^*$ bestemmelse. Tritiumindholdet i 40.1374 er det samme som i 30.1366, Appendiks A, der ligger blot 53 m derfra, derfor er alderen sandsynligvis den samme som i sidstnævnte, altså under 2 år.

Dobbeltbestemmelse af titrigen $^3\text{He}^*$ blev kun udført for to af de fem boringer i Gislum, nemlig 40.1366 og 40.1372, og kun dateringerne ved dobbeltbestemmelsen for den ene boring 40.1372, henholdsvis 1,9 år og 4,1 år, var medtaget i den endelige rapport fra laboratoriet i Bremen, Tabel 4. Den anden datering for boring 40.1366, $\pm 0,2$ år, var udeladt af den endelige rapport.

Tabel 4 Tidligere CFC dateringer i Nordjyllands Amt boringer

Boring DGU nr.	Indtag m ut	Vandspejl m u top rør	CFC 2006	CFC 2013	T-He år
18.385	18,5-19,5	15,80	16	1-19	2,4
18.387	17,5-18,5	14,29	17	2-19	4
40.1366	13-14	10,92	<5	7-15	1,3
40.1370	14,6-15,6	11,14	<5	3-19	luft
40.1372	14-15	11,68	<5	1-20	1,9-4,1
40.1374	13-14	10,86	<5	0-20	-2,3
40.1377	24,5-25,5	21,62	<5	luft	1,9

T-He dateringerne af de to boringer, 18.385 og 18.387, ved Albæk i Vendsyssel viste en alder af grundvandet, hhv. 2,4 og 4 år, der lå væsentlig under alderen, 16-17 år, bestemt ved CFC i 2006, Tabel 4. Prøverne til CFC datering blev udtaget kun 1 år efter udførelsen af de to boringer, og det kan muligvis være forklaringen på forskellen. Det relative hurtige fald i sulfat fra 40 mg/L til 15 mg/L i løbet af det første halvandet år for boring 18.387 kunne skyldes etableringseffekt, eller ændringer i grundvandets strømningsmønster. Grundvandspejlet i de to boringer lå i 2006 1-1,5 m under niveauet i 2013, da prøverne til T-He datering blev udtaget. Niveauet for grundvandspejlet skiftede relativt brat omkring 2007-2008, muligvis som følge af ændrede indvindingsforhold i området.

Forsøg på datering med CFC metoden i 2006 mislykkedes for borerne 199.690 og 199.693, fordi CFC indholdet i grundvandsprøverne lå over det maksimale niveau for ligevægt med atmosfæren. Vandspejlet står lige over top af filter (0,5-0,7 m) og da begge borer var/er udstyret med Grundfos SQE pumper, der er knap så velegnet til lave pumperater, blev det forhøjede CFC indhold tilskrevet indtag af luft under pumpning. Ved prøvetagning for T-He og CFC datering i december 2013 blev SQE pumperne midlertidigt erstattet med MP1, og pumperaten holdt relativt lav for at undgå luftindtag. CFC indholdet i de nye prøver viste imidlertid stadig forhøjet CFC indhold, og i det ene tilfælde så højt, at der kan være tale om forurening, Tabel 3. Helium og neon analyserne af vandprøverne forseglede i kobberør viste ikke tegn på luftforurening ($\Delta\text{Ne}\%$: 20 og 21, Tabel 3) og T-He alderen var som man kunne forvente lav, hhv. 2,0 og 3,5 år, den ringe dybde under grundvandspejlet taget i betragtning.

De forhøjede CFC indhold i prøverne fra montejus boringen 199.1007 blev også tilskrevet luftindtag på grund af mulig lækage. Det tidligere Frederiksborg Amt foretog renovering af boringen, men nye CFC viste stadig forhøjede CFC indhold. Boringen ligger på kanten af en ca. 10 m dyb gammel grusgrav, og det blev dengang anset for at være en mulig årsag til de forhøjede CFC indhold, selv om en mere præcis sammenhæng ikke kunne påpeges. T-He aldersbestemmelsen for 199.1007 viser ca. 13 år gammelt grundvand, samme alder (13-15 år) som beregnet for CFC-11 ved de tidligere CFC analyser i 1997-1997. Det var kun CFC-12, der viste forhøjede indhold, men da netop CFC-12 tillægges størst betydning ved CFC datering, blev dateringen dengang anset for tvivlsom. Med de næsten samstemmende dateringer for T-He og CFC-11 og de geologiske forhold taget i betragtning (sandmagasin med frit vandspejl) tyder de forhøjede CFC-12 indhold på en forurening fra den gamle grusgrav, f. eks. kompressor fra et gammelt køleskab.

Delvis mislykket T-He datering

Analyserne af begge prøver i kobberør fra boring 4.225 mislykkedes pga. forskellige forhold i laboratoriet. Ud af et prøveantal på ca. 100 regnes det som en normal fejlprocent af laboratoriet i Bremen. Boringen står i et sandmagasin med frit vandspejl og en alder på 53 år, som antydtes af CFC, Tabel 3, forekommer temmelig høj den ringe dybde (15 m) taget i betragtning. Der er ikke blevet analyseret for metan i grundvandet, men da metan i relativt ringe dybde findes udbredt i området, og da sulfatindholdet i boringen er meget lavt ca. 1 mg/L tyder meget på, at metan er til stede i 4.225. CFC nedbrydes delvis under anoxiske forhold og selv den mest robuste af CFC gasserne, CFC-12, nedbrydes under forhold, hvor metan dannes. Derfor er 53 år sandsynligvis i overkanten af grundvandets alder, på den anden side viser det relativt lave tritiumindhold i grundvandet ($T=2,9$ TU) på, at vandet sandsynligvis er mere end ca. 45 år gammelt, se Figur 10. Områdets flade topografi, boringen ligger syd for Skagen, Figur 1, kan måske være grunden til at ungt grundvand ikke når særlig stor dybde på den pågældende lokalitet.

Sammenfatning og konklusion

Påvirkning af grundvandets kvalitet som følge af arealanvendelsen og i særlig grad landbrugets praksis er kortlagt gennem de sidste 25 års regelmæssige undersøgelser i forbindelse med det nationale overvågningsprogram. Ønsket om begrænsning af det stigende nitratindhold har haft høj prioritet og dermed behovet for en så præcis kortlægning af udviklingen i nitratindholdet gennem tiden som mulig. Forudsætningen for opstilling af en tidslig udvikling af nitratindholdet i forhold til arealanvendelse/praksis er imidlertid et kendskab til vandets strømningsmønster i undergrunden, eller lidt forenklet sagt grundvandets alder. For at se om de forskellige tiltag til begrænsning af nitratudvaskningen har haft den ønskede effekt på nitratindholdet i grundvandet kunne man ønske sig, at alderen af grundvandet fra de 92 indtag lå mellem nul og tyve år. Det gælder desværre kun for halvtreds af indtagene. Ydermere var der ingen ilt i grundvandet fra elleve af de halvtreds indtag, dvs. man kan ikke udelukke, at nitratindholdet er blevet reduceret pga. denitrifikation. Det betyder, at under halvdelen af dateringerne kan bruges til at konstruere nitratudviklingen i den mest interessante periode. Den tilsyneladende ringe "succes" skyldes prioritetsrækkefølgen ved udvælgelsen, der først og fremmest skulle omfatte nye borer, være landsdækkende, og så vidt muligt omfatte iltholdigt grundvand.

Aldersbestemmelsen af det noget ældre grundvand har dog ikke været spildt, da nærværende undersøgelse har dokumenteret T-He metoden kan anvendes i tidsintervallet fra nul til næsten halvfems år, når det drejer sig om sandmagasiner med frit vandspejl. For grundvand i områder med vekslende ler- og sandlag har dateringerne givet værdifulde oplysninger om blanding af vand af forskellig alder og for lerlagenes vedkommende oplysninger om udvekslingen mellem det strømmende vand i sprækker og det bundne vand i matrix. Det sidste er ikke mindst vigtigt da hydrologiske modeller til beregning af grundvandsressourcen sædvanligvis ikke opererer med udvekslingen mellem vand i matrix og sprækker, men kun vandets "gennemsnitlige" strømningshastighed. Sidstnævnte er imidlertid utilstrækkelig til modellering, når det gælder stoftransport, der også er påvirket af vandet i matrix.

Referencer

GEUS-NOTAT nr. 05-VA-14-01:Aldersbestemmelse af ungt grundvand i overvågningsboringer – pilotprojekt

Laier, T. (2004) Nitrate monitoring and CFC-age dating of shallow ground waters - an attempt to check the effect of restricted use of fertilisers. In (eds. Razowska-Jaworek, Lidia and Andrzej Sadowski) Nitrates in Groundwater, IAH Hydrogeology Selected Papers No.5, 90-102 Balkema.

Sültenfuß, J., Roether, W. and Rhein, M., 2009. The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45:2, 83-95

APPENDIKS A Aldersbestemmelsesresultater.

Tabellerne fra laboratoriet i Bremen angiver analyseresultater for tritium, neon, helium-4 og $^3\text{He}/^4\text{He}$ forholdet samt analyseusikkerhed for disse parametre. Følgende parametre er beregnet, mængden af excess air $\Delta\text{Ne}\%$, radiogen ^4He , titrigen $^3\text{He}^*$, og T-He alder. De første resultater modtaget i april måned indeholdt analyseresultater og beregninger for næsten alle dobbeltprøver, inklusive data som blev senere kasseret bl.a. fordi de gav negative aldre, Figur 2.

De endelige resultater modtaget i juli måned indeholdt korrigerede måleresultater for relativt få boringen og kun sikre data. Dvs. usikre data og beregninger var udeladt. Tabel 1 viser resultaterne af den endelige rapportering for excess air $\Delta\text{Ne}\%$, tritium, titrigen $^3\text{He}^*$, og T-He alder, samt laboratoriets bemærkninger angående høj radiogen ^4He , og mulig blanding af forskellige vandtyper.

CFC alderen er vist i de sidste kolonner. Hvor de målte CFC koncentrationer giver to forskellige aldre er minimum og maksimum alder anført. Appendiks B forklarer hvorfor bestemte CFC koncentrationer kan give to aldre.

Appendiks A. Tabel 1 T-He og CFC aldersbestemmelser af grundvand

T-He		ΔNe %	Tritium 3H, TU	Helium-3, 3He*		Alder		Bemærkning	Indtag m u vsp	O2 mg/L	CFC alder		
ID	DGU nr.			TU (1)	TU (2)	år (1)	år (2)				år	min	max
4	4. 225		2,93			>45			12,9	0,2	53		
6	15. 693	8,6	4,15	42,8		42,8			38,0	0,5	48		
7	15. 693	18,6	5,40	8,1		16,3			9,1	0,46	20		
5	16. 1286	18,3	5,07	4,4	3,8	11,1	9,9		12,9	0,29	luft		
10	17. 1087	4,3	0,05	5,6		84,8		low tritium, <1955, little radiogenic 4He	9,5	<0,5	64		
2	18. 385	5,8	6,50	1,0		2,4			1,3	11,3	→	1	19
3	18. 387	8,9	7,00	1,7		4,0			3,3	10,6	→	2	19
8	25. 633	9,0	6,55	44,8	43,4	36,6	36,1		28,9	0,4	42		
9	25. 633	14,0	6,15	39,1	41,2	35,5	36,3		12,2	0	42		
1	26. 4032	21,0	4,47	28,7		35,6			31,9	0,5	28		
12	30. 1373	23,2	5,02	1,6		5,0			1,4	10,5	luft		
11	30. 1377	40,9	4,90	0,5	1,2	1,7	3,8		4,6	10,1	→	7	14
13	30. 1389	39,8	6,26	20,4		25,7			15,5	2,32	27		
19	40. 1366	11,2	6,60	0,5		1,3			3,0	9,6	→	7	15
22	40. 1370	369,0	6,80					extreme excess air, recent tritium	1,8	9,9	→	3	19
21	40. 1372	17,1	6,20	1,6	0,7	4,1	1,9		1,7	10,1	→	1	20
20	40. 1374	8,2	6,70	-0,8		-2,3			2,0	9,8	→	0	20
23	40. 1377	10,3	6,74	0,8		1,9			2,5	10,1	luft		
29	40. 1592	16,1	5,16	29,4		33,8			38,8	0,3	66		
30	41. 1536	20,8	6,07	56,9	56,3	41,6	41,4		34,6	0,12	47		
28	41. 1537	19,8	5,17	37,2	36,6	37,4	37,2	corrected	20,7	0,29	53		
56	46. 814	22,2	5,24	10,5	10,4	19,6	19,4		15,3	0,3	48		
57	47. 1168	19,1	4,84	27,4	28,7	33,7	34,4		12,2	7,4	39		
31	49. 1031	4,8	4,83	3,3		9,2			1,4	7,18	25		
55	50. 702	22,8	5,12	14,4	14,8	23,8	24,1		6,6	10,2	21		
15	53. 618	19,8	5,79	5,0		11,1			5,4	3,5	30		
16	53. 653	16,3	5,37	10,0	10,3	18,6	19,1		5,0	2,57	38		
17	55. 1082	27,6	5,20	3,1		8,3			2,5	7,5	21		
27	56. 896	16,0	6,81	0,1		0,3			0,2	10,1	24		
25	56. 995	25,8	5,93	3,9	4,8	9,0	10,5		0,5	2,9	35		
18	56. 999	11,4	6,60	0,6		1,5			3,9	9,5	22		
58	57. 762	17,6	7,59	35,1	34,2	30,7	30,3		11,5	0,2	64		
24	66. 1743	2,8	6,30	1,0		2,5			1,9	10,1	→	7	15
26	66. 1747	8,7	6,74	44,0	45,2	35,9	36,3		7,4	4,4	41		
61	66. 1875	25,9	6,50	1,1		2,7			4,7	0,9	21		
60	66. 2071	16,8	6,53	2,7		6,2			9,6	0,2	27		
59	66. 2071	-2,3	7,05	1,0		2,4		little degassing	2,5	2,4	26		
53	71. 962	12,0	7,56	18,8	19,5	22,2	22,7		22,2	0	51		
54	71. 962	83,0	4,48	0,5		1,9		large excess air	4,1	0,3	28		
63	77. 1585	18,4	5,23	16,1	16,2	25,0	25,1		1,2	0,6	30		
62	77. 1585	11,6	4,90	4,5		11,6			6,1	0,3	25		
66	84. 2772	26,3	7,10	0,7		1,7			3,4	4,5	→	7	14
65	86. 1848	7,8	8,50	28,4		26,1			6,3	3,8	F		
64	86. 2071	19,9	4,40	6,0	6,6	15,3	16,3		13,4	8,9	→	8	14
52	88. 1268	25,9	0,07	0,0	0,3	>75		radiog. 4He, low tritium, <1950	39,0	0	67		
72	88. 1346	12,3	5,91	1,9	0,8	5,0	2,3		3,7	9,5	27		

Alder angivet med rødt er skønnet af GEUS, hvor laboratoriet ikke angav et tal for alderen.

Appendiks A. Tabel 1 fortsat..

T-He		Δ Ne	Tritium	Helium-3, 3He*		Alder		Bemærkning	Indtag	O2	CFC alder	
ID	DGU nr.	%	3H, TU	TU (1)	TU (2)	år (1)	år (2)		m u vsp	mg/L	år	min max
71	88. 1348	11,0	5,27	11,5	12,6	20,6	21,7		13,1	7,5	37	
14	93. 1253	17,1	7,70	2,6	2,9	5,2	5,6		7,9	6,5	→	2 19
67	94. 2947	18,8	7,88	0,7		1,5			0,2	10,5	luft	
48	105. 1701	16,0	6,15	16,3		23,0			17,2	0,8	42	
49	105. 1702	17,6	5,53	13,9	11,9	22,3	20,4		19,7	4,2	42	
50	105. 1703	22,1	5,37	17,6	20,2	25,8	27,7		28,1	11,1	37	
47	105. 1705	12,8	5,44	11,0	10,6	19,7	19,2		10,1	4,5	43	
46	105. 1706	15,5	4,71	8,1		17,8			20,1	10,5	36	
51	105. 1827	19,0	8,00	0,2		0,3			1,2	1,2	9	
74	106. 1535	27,2	6,70	2,8	2,3	6,3	5,2		9,9	0,2	25	
73	106. 1536	6,2	4,90	5,2	5,5	12,8	13,3		3,1	3,5	24	
75	107. 1568	83,3	0,68	0,0		1,1		high excess air, low tritium, mixed water	3,8	0,2	54	
69	112. 1250	39,2	5,51	3,3	3,8	8,3	9,3		15,3	0,3	33	
70	113. 1863	2,4	8,48	4,1	4,2	6,9	7,1		18,8	0,1	27	
36	114. 1437	32,4	8,10	0,6	1,3	1,3	2,6		2,9	0,01	24	
37	114. 1857	21,1	6,42	52,9		39,5			23,6	0,5	29	
68	121. 955	31,0	4,60	9,0		19,3			6,0	5	F	
38	123. 1218	14,9	6,79	40,0		34,3			13,8	0,4	36	
39	125. 2024	35,8	8,00	0,8		1,8			1,3	2,4	25	
32	135. 1443	36,6	4,91	32,4	34,6	36,0	37,0		7,2	0,3	60	
40	147. 1001	-10,2	8,11	59,0	56,5	37,6	36,9	little degassing, radiogenic 4He	8,4	0,3	52	
33	164. 1253		0,47			55		low tritium, <1960	22,9	0	46	
34	164. 1452	24,4	4,82	2,5		7,4			15,3	0,3	57	
35	164. 1454	2,5	1,82	5,5		24,8		low tritium, but bomb component + radioge	5,7	0,3	43	
88	198. 544	13,6	1,14	7,4	7,4	35,9	35,9	low tritium, mixed water	20,6	0,2	65	
41	198. 690	20,7	7,50	0,9		2,0			0,7	10,1	luft	
42	198. 693	18,7	6,60	1,4		3,5			0,5	8,7	F	
89	199. 1007	12,2	5,70	5,8	6,1	12,5	12,9		7,0	6,4	14	
44	200. 3703	11,6	3,82	30,7		39,2		radiog. 4He + tritium = mixed water	41,1	0,2	50	
43	200. 3703	28,8	6,79	17,7	18,1	22,7	23,0		19,3	0,2	45	
45	207. 3003	37,1	4,10	4,8		13,8		radiog. 4He	8,0	3	luft	
83	217. 1190	43,4	0,03	-0,4		>75		very low tritium, <1930	32,5	0,2	73	
84	217. 1190	30,9	4,57	46,8	45,3	43,0	42,5		16,3	0,2	50	
82	220. 686	48,4	0,02	-0,9	1,7	>75		very low tritium, <1930	26,8	0,3	73	
87	222. 647	10,8	-0,02	-0,2		>75		radiog. 4He, very low tritium, <1930	22,0	0,5	68	
85	222. 648	37,8	-0,01	-1,1	-1,1	>75		radiog. 4He, very low tritium, <1930	18,6	0,2	72	
86	222. 648	17,1	6,40	1,5		3,7			6,1	7,1	23	
81	227. 250	28,1	0,01	6,9		>75		very low tritium, <1930	24,5	0,2	73	
80	233. 331	14,5	0,08	0,4		>75		low tritium, <1940	13,8	0,3	72	
79	237. 616	29,0	-0,01	-1,7	0,3	>75		very low tritium, <1930	9,1	0,4	70	
78	241. 208	-5,0	0,04	10,1		>75		very low tritium, <1940	11,9	0,2	69	
76	242. 347	34,2	0,03			>75		very low tritium, <1940	31,0	0,4	54	
77	242. 347	127,6	0,03	1,6		>75		very low tritium, <1940	14,7	0,4	66	
91	244. 621	25,1	3,84	9,4		22,0		radiog. 4He, low tritium, mixed water	29,5	0	67	
92	245. 213	21,1	6,10	-0,5		-1,7		radiog. 4He, high tritium, no such possible	5,3	4,04	→	5 17
90	246. 802	16,9	6,60	4,1		8,5			-0,3	5,88	→	7 15

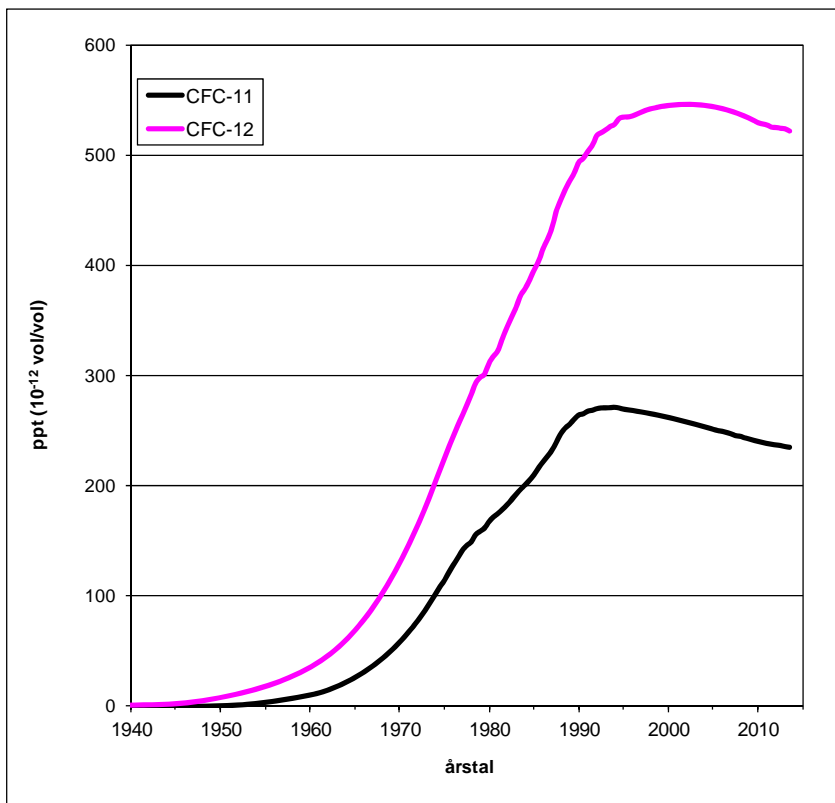
Appendiks A Tabel 2 Boretekniske oplysninger

T-He		Ind	GRUMO	Bore	Kote	Revbj	Indtag		Bor	Pumpe	Prøve		Vandsp	Indtag
ID	DGU nr.	tag	nr.	år	m o h	bjart	top	bund	diam	type	dato	kl	m u.t.	m u vsp
4	4. 225	2	07.97.16.02	2003	13,31	sand	15	16	63	7	13-11-13	17:00	2,07	12,93
6	15. 693	1	07.97.05.01	1995	10,04	kridt	42	48	125	3	14-11-13	11:10	4,02	37,98
7	15. 693	3	07.97.05.03	1995	10,04	sand	13	19	125	3	14-11-13	12:10	3,92	9,08
5	16. 1286	1	07.97.06.01	2010	11,2	sand	18	20	63	2	14-11-13	09:00	5,13	12,87
10	17. 1087	1	07.97.07.01	2011	20,1	sand	19	20	63	2	14-11-13	17:15	9,55	9,45
2	18. 385	1	80.13.21.01	2005	35,51	ds	18,5	19,5	50/63	2	13-11-13	13:40	17,16	1,34
3	18. 387	1	80.13.23.01	2005	34,46	ds	17,5	18,5	63	2	13-11-13	15:00	14,25	3,25
8	25. 633	2	07.97.10.02	1995	3,29	kalk	30	36	110	2	14-11-13	14:20	1,15	28,85
9	25. 633	3	07.97.10.03	1995	3,29	kalk	14	20	110	2	14-11-13	15:00	1,8	12,2
1	26. 4032	3	07.97.11.03	1992	4	ler	34	46	125	3	13-11-13	11:30	2,07	31,93
12	30. 1373	1	76.14.08.01	2005	22,99	sk	14	16	63	2	15-11-13	10:25	12,65	1,35
11	30. 1377	1	76.14.12.01	2005	28,3	sk	26	28	63	2	15-11-13	09:20	21,4	4,6
13	30. 1389	3	07.97.12.03	2005	38,94	kalk	37	40	63	3	15-11-13	12:00	21,47	15,53
19	40. 1366	1	80.14.13.01	2005	43,81	ds	13	14	50/63	2	17-11-13	09:10	10,05	2,95
22	40. 1370	1	80.14.17.01	2005	42,1	ds	14,6	15,6	50/63	2	17-11-13	12:05	12,85	1,75
21	40. 1372	1	80.14.19.01	2005	41,81	ds	14	15	50/63	2	17-11-13	11:05	12,35	1,65
20	40. 1374	1	80.14.21.01	2005	45,41	ds	13	14	50/63	2	17-11-13	10:10	11,04	1,96
23	40. 1377	1	80.14.24.01	2005	51,68	ds	24,5	25,5	50/63	2	17-11-13	13:10	22,02	2,48
29	40. 1592	2	07.97.42.02	2010	70,7	sand og	59	60	63	3	18-11-13	13:25	20,23	38,77
30	41. 1536	2	07.97.23.02	2012	38,51	kalk	40	43	90	3	18-11-13	15:00	5,36	34,64
28	41. 1537	3	07.97.22.03	2012	73,47	sand	29	35	63	3	18-11-13	11:45	8,31	20,69
56	46. 814	2	06.96.16.02	2000	35,25	ler	23	26	90	3	27-11-13	08:40	7,7	15,3
57	47. 1168	3	06.96.09.03	2010	33,6	kalk	24	26	125	3	27-11-13	10:50	11,8	12,2
31	49. 1031	1	07.97.02.01	2007	17,86	k	13	15	63	3	18-11-13	16:20	11,63	1,37
55	50. 702	1	07.97.15.01	2007	14,78	ds	13	14	63	7	26-11-13	15:45	6,43	6,57
15	53. 618	4	06.96.22.04	2005	39,89	sand	24	30	113	2	16-11-13	09:35	18,65	5,35
16	53. 653	2	06.96.10.02	2005	20,68	sand	10	16	113	2	16-11-13	11:40	4,97	5,03
17	55. 1082	1	06.96.23.01	2004	49,19	sand	11	15	63	2	16-11-13	13:15	8,47	2,53
27	56. 896	1	76.11.05.01	1990	44	ds	23	23,5	75	2	18-11-13	09:20	22,78	0,22
25	56. 995	1	76.11.11.01	1998	44,89	ds	24	26	63	2	17-11-13	15:55	23,54	0,46
18	56. 999	1	76.11.08.01	1998	37,79	ds	19	20	63	2	16-11-13	16:35	15,08	3,92
58	57. 762	3	06.96.12.03	2001	53,06	sand	34	38	125	3	27-11-13	12:30	22,52	11,48
24	66. 1743	1	76.11.16.01	1998	37,06	ds	18	19	63	2	17-11-13	14:45	16,13	1,87
26	66. 1747	1	76.11.13.01	1998	37,79	ds	23	24	63	2	17-11-13	17:05	15,65	7,35
61	66. 1875	3	06.96.13.03	2003	45,2	ikke opl	10	12	63	3	27-11-13	16:50	5,3	4,7
60	66. 2071	1	05.95.18.01	2012	26,94	sand	16	17	90	3	27-11-13	15:10	6,43	9,57
59	66. 2071	2	05.95.18.02	2012	26,94	sand	9	10	63	3	27-11-13	14:20	6,48	2,52
53	71. 962	1	70.14.26.01	2013	37,29	grus	40	41	90	3	26-11-13	12:20	17,85	22,15
54	71. 962	2	70.14.26.02	2013	37,29	sand	21	22	63	3	26-11-13	13:17	16,91	4,09
63	77. 1585	1	05.95.20.01	2012	44,03	sand	13,5	14,5	90	3	28-11-13	09:50	7,33	13,67
62	77. 1585	2	05.95.20.02	2012	44,03	sand	8,5	9,5	63	7	28-11-13	08:50	7,39	-0,89
66	84. 2772	1	06.96.19.01	2012	47,61	sand	6,5	7,5	63	7	28-11-13	14:20	3,1	3,4
65	86. 1848	2	06.96.14.02	1997	75,74	sand	20	23	63	3	28-11-13	12:50	13,68	6,32
64	86. 2071	3	06.96.15.03	2004	93,2	sand	31	34	113	3	28-11-13	11:30	17,62	13,38
52	88. 1268	2	05.95.14.02	2000	26,82	grus	51	57	125	3	26-11-13	10:05	11,97	39,03
72	88.1346	4	05.95.04.04	2004	56,5	sand	9	11	63	7	30-11-13	10:40	5,35	3,65

Pumpe type: 2= permanent dykpumpe, 3=mobil dykpumpe, 5= montejus, 7= batteri dykpumpe, 8=artesiske ingen pumpe

Appendiks A Tabel 2 fortsat..

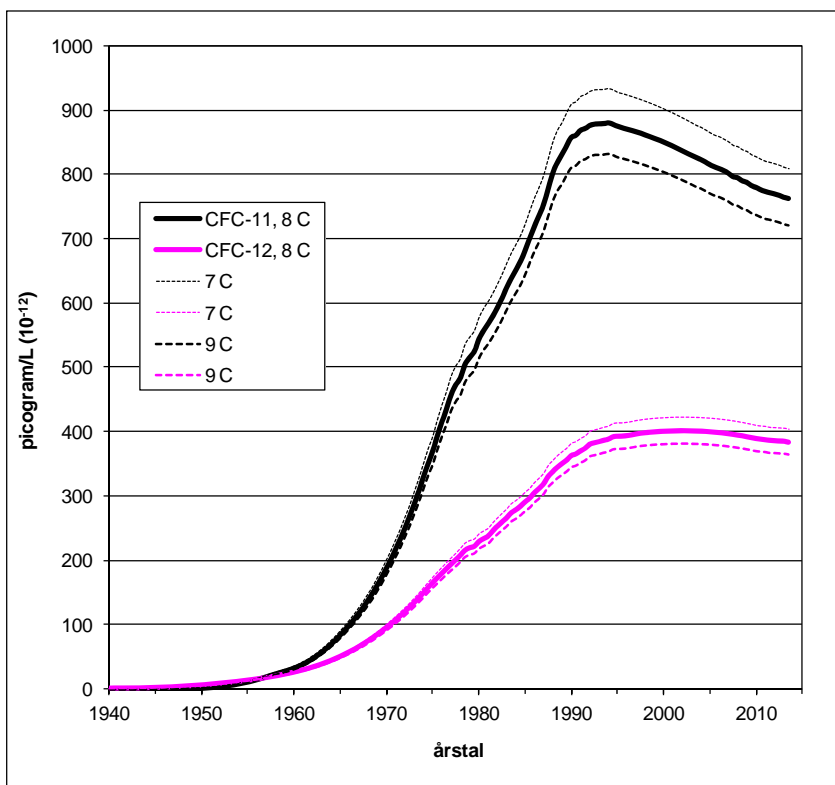
T-He	Ind	GRUMO	Bore	Kote	Revbj	Indtag		Bor	Pumpe	Prøve		Vandsp	Indtag	
ID	DGU nr.	tag	nr.	år	m o h	bjart	top	bund	diam	type	dato	kl	m u t.	m u vsp
71	88. 1348	3	05.95.15.03	2004	53,61	sand og	20,5	22,5	63	3	30-11-13	09:20	7,43	13,07
14	93. 1253	1	06.96.20.01	2012	18,8	sand	10	11	63	7	15-11-13	16:40	2,12	7,88
67	94. 2947	1	06.96.21.01	2012	32,86	sand	11	12	63	3	28-11-13	15:40	10,77	0,23
48	105. 1701	3	60.11.19.03	1998	85,86	ks	26,88	27,88	63	2	25-11-13	12:35	9,68	17,2
49	105. 1702	2	60.11.19.02	1998	85,86	ks	29,7	30,7	63	2	25-11-13	13:25	9,99	19,71
50	105. 1703	1	60.11.19.01	1998	85,86	ks	37,75	38,75	63	2	25-11-13	14:15	9,69	28,06
47	105. 1705	3	60.11.20.03	1998	89,88	ks	23,6	24,6	63	2	25-11-13	11:10	13,5	10,1
46	105. 1706	2	60.11.20.02	1998	89,88	ks	33,65	34,65	63	2	25-11-13	10:10	13,55	20,1
51	105. 1827	1	65.11.06.01	2004	56,52	ds	3	4	28/63	7	25-11-13	15:30	1,79	1,21
74	106. 1535	1	05.95.21.01	2012	53,65	sand	14,5	15,5	90	7	30-11-13	12:50	4,63	9,87
73	106. 1536	1	05.95.22.01	2012	7,89	sand	6,5	7,5	90	7	30-11-13	11:50	3,44	3,06
75	107. 1568	2	05.95.16.02	2010	61,3	sand	41	47	125	3	30-11-13	14:40	37,2	3,8
69	112. 1250	3	04.94.04.03	2011	39,3	sand	21	27	125	3	29-11-13	08:20	5,72	15,28
70	113. 1863	1	04.94.05.01	2010	36,36	ikke opl	25	27	125	3	29-11-13	09:55	6,22	18,78
36	114. 1437	1	55.01.09.01	1988	43,9	ds	5,12	5,62	63	5	20-11-13	09:00	2,24	2,88
37	114. 1857	4	04.94.06.04	2002	66,2	sand	26	34	125	2	20-11-13	11:20	2,36	23,64
68	121. 955	1	55.13.09.01	1988	28,39	ds	20	21	63	3	28-11-13	17:55	13,98	6,02
38	123. 1218	6	04.94.08.06	2002	60,71	sand	20	23	110	3	20-11-13	13:35	6,2	13,8
39	125. 2024	1	60.13.26.01	2004	68,21	ds	2,9	3,9	63	7	20-11-13	15:15	1,62	1,28
32	135. 1443	1	42.13.13.01	2005	60,51	ml	16	17	63	3	19-11-13	09:20	8,85	7,15
40	147. 1001	2	03.93.11.02	2001	6,35	sand	10	12	63	7	20-11-13	17:20	1,62	8,38
33	164. 1253	1		2000	34,45		42	56	125	3	19-11-13	12:45	19,12	22,88
34	164. 1452	1	03.93.10.01	2005	47,59	grus	33	39	125	3	19-11-13	14:00	17,71	15,29
35	164. 1454	1	03.93.09.01	2005	68,39	sand	19	42	125	3	19-11-13	15:15	13,28	5,72
88	198. 544	1	30.01.06.01	1988	32,2	ds	28,5	29	40	5	09-12-13	10:35	7,93	20,57
41	198. 690	1	30.16.07.01	2005	15,4	ds	12,5	13,5	110	3	22-11-13	09:50	11,8	0,7
42	198. 693	1	30.16.10.01	2005	15	sand	10,2	11,2	110	3	22-11-13	11:45	9,72	0,48
89	199. 1007	2	20.11.08.02	1988	26	ds	19,15	19,65	40	5	09-12-13	12:30	12,18	6,97
44	200. 3703	1	15.11.10.01	1991	11,9	kk	70	75	125	2	22-11-13	14:45	28,88	41,12
43	200. 3703	2	15.11.10.02	1991	42,66	ds	48	50	63	2	22-11-13	13:55	28,7	19,3
45	207. 3003	1	15.14.05.01	1991	42,66	sk	9,6	11,6	63	3	23-11-13	10:15	1,57	8,03
83	217. 1190	1	02.92.12.01	2012	51,69	ikke opl	40,6	41,6	63	3	04-12-13	11:50	8,15	32,45
84	217. 1190	2	02.92.12.02	2012	51,69	ikke opl	21	22	63	3	04-12-13	12:45	4,68	16,32
82	220. 686	1	02.92.08.01		10	kalk	30	40		3	04-12-13	09:40	3,2	26,8
87	222. 647	1	02.92.14.01		6,45	kalk	22	23	63	7	04-12-13	17:00	artesisisk	22
85	222. 648	1	02.92.15.01		81,9	ikke opl	26,2	27,2	63	3	04-12-13	14:35	7,65	18,55
86	222. 648	2	02.92.15.02		81,9	ikke opl	13	14	63	3	04-12-13	15:40	6,93	6,07
81	227. 250	1	02.92.16.01		4,4	ikke opl	33	35	63	3	03-12-13	16:50	8,48	24,52
80	233. 331	2	02.92.09.02		19,5	ikke opl	23	27	63	3	03-12-13	14:50	9,16	13,84
79	237. 616	1	02.92.17.01		5,04	ikke opl	14	15	63	3	03-12-13	13:15	4,95	9,05
78	241. 208	1	02.92.07.01		6,14	sand	12,1	13,7	63	7	03-12-13	12:05	0,23	11,87
76	242. 347	1	02.92.13.01	2012	0,89	ikke opl	32,5	33,5	63	3	03-12-13	10:50	1,48	31,02
77	242. 347	3	02.92.13.03	2012	0,89	ikke opl	16,1	17,1	63	3	03-12-13	11:35	1,38	14,72
91	244. 621	1	01.91.10.01	2007	81,61	ikke opl	29,5	33,5	125	8	10-12-13	10:50	artesisisk	29,5
92	245. 213	1	01.91.18.01		102,5	ikke opl	7,5	13,5	125	3	10-12-13	12:50	2,23	5,27
90	246. 802	3	01.91.06.03	2002	18,4	sand	4,5	8,5	63	7	10-12-13	09:35	4,76	-0,26



APPENDIKS B

CFC daterings-metoden

Stigningen i atmosfærens indhold af CFC-11 og CFC-12 afspejlede sig i et stigende CFC-indhold i grundvandet via nedbøren. Dette forhold benyttedes ved aldersbestemmelse af grundvandet frem til år ca. 2000. Siden er CFC metoden blevet mindre sikker til datering af ungt grundvand.



CFC-11 er lettere opløselig i vand end CFC-12, og derfor ses højere CFC-11 koncentration. Vandets temperatur bestemmer, hvor meget gas der kan opløses. Tolkning af grundvandets alder baserer sig på, at ligevægt mellem gasfase og vandfase hersker ved vandspejlet, hvor temperaturen er ca. 8 °C, årets middeltemperatur. Det er en god tilnærmelse, hvis vandspejlet ligger 5 m u. t. eller dybere. Ved terrænnært vandspejl kan ligevægtstemperaturen svinge, og dermed påvirke CFC indholdet.

For CFC nær maksimum koncentration ses to løsninger mht. alder.

Alder af grundvand i overvågningsboringer (GRUMO) bestemt ved CFC-metoden

Boring DGU nr.	Dybde meter	Flaske Nr.	Udtaget Dato Tid		Koncentration i vand			Beregnet partialtryk i atmosfæren, pptv			Beregnet CFC-årstal for grundvandsdannelse			Bemærkninger	Skønnet årstal alder		alder min max	
					pg/kg CFC-11	pg/kg CFC-12	pg/kg CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113		årstal	alder	min	max
4. 225 -2	15-16	1	13-11-13	17:00	10,4	26,5	3,7	3,3	37,3	2,8	1954,5	1960,5	1964,5	H2S, CH4?	1960	53		
				17:05	4,0	24,9	1,6	1,3	35,1	1,2	1951,5	1960,0	<1959,5					
15. 693-1	42-48	1	14-11-13	11:10	49,7	53,6	0,0	15,9	75,5	0,0	1962,0	1965,5	<1959,5		1965	48		
				11:15	6,4	48,1	0,0	2,0	67,8	0,0	1953,0	1964,5	<1959,5					
15. 693-3	13-19	1	14-11-13	12:10	623,9	370,9	40,1	198,9	522,2	30,4	1983,0	1992,5	1982,0		1993	20		
				12:15	627,1	369,2	42,1	199,9	519,8	32,0	1983,5	1992,0	1982,5					
16. 1286-1	18-20	1	14-11-13	09:00	1966,8	897,8	292,1	627,1	1264,1	221,8	*)	*)	*)	lækage?				usikker
				09:05	1969,2	893,2	322,5	627,9	1257,6	244,9	*)	*)	*)					
17. 1087-1	19-20	1	14-11-13	17:15	1,4	4,9	2,4	2,2	6,9	1,8	1949,5	1949,5	1961,5	bred F113	1949	64		
				17:20	0,1	2,7	3,6	1,8	3,7	2,7	<1945	1947,5	1964,5					
18. 385-1	18,5-19,5	1	13-11-13	13:40	717,7	375,6	136,7	228,8	528,8	103,8	1986,0	94/11	*)	bred F113	2012	1	1	19
				13:45	742,0	372,1	135,7	236,6	523,9	103,1	87/12	93/13	*)					
18. 387-1	17,5-18,5	1	13-11-13	15:00	738,8	376,7	112,9	235,6	530,5	85,8	87/12	94/11	ungt		2011	2	2	19
				15:05	742,3	378,8	115,0	236,7	533,4	87,3	87/12	94/10	ungt					
25. 633-2	30-36	1	14-11-13	14:20	120,8	103,3	6,4	38,5	145,5	4,8	1967,0	1970,5	1968,5		1971	42		
				14:25	117,6	104,8	5,0	37,5	147,5	3,8	1967,0	1971,0	1966,5					
25. 633-3	14-20	1	14-11-13	15:00	49,8	101,4	18,9	15,9	142,7	14,3	1962,0	1970,5	1976,5	bred F113	1971	42		
				15:05	47,9	99,9	19,1	15,3	140,7	14,5	1962,0	1970,5	1976,5					
26. 4032-3	34-46	1	13-11-13	11:30	215,2	291,0	0,0	68,6	409,7	0,0	1971,0	1985,5	<1959,5		1985	28		
				11:35	213,4	286,2	1,5	68,0	403,0	1,1	1970,5	1985,0	<1959,5					
30. 1373-1	14-16	1	15-11-13	10:25	1666,9	1006,4	138,1	531,5	1417,1	104,9	*)	*)	*)	N2O				luft
				10:30	1736,3	1047,2	150,5	553,6	1474,5	114,3	*)	*)	*)					
30. 1377-1	26-28	1	15-11-13	09:20	880,6	393,0	188,5	280,8	553,4	143,2	ungt	ungt	*)	3 min purge	2008	5	7	14
				09:25	900,4	394,3	211,4	287,1	555,1	160,5	ungt	ungt	*)					
30. 1389-3	37-40	1	15-11-13	12:00	430,5	299,3	51,2	137,3	421,4	38,9	1976,5	1986,0	1984,0		1986	27		
				12:05	405,4	289,6	48,1	129,3	407,8	36,5	1975,5	1985,5	1983,5					
40. 1366-1	13-14	1	17-11-13	09:10	747,0	386,0	345,0	238,2	543,4	262,0	87/12	98/06	*)	N2O	2007	6	7	15
				09:15	730,8	381,1	232,8	233,0	536,6	176,8	1986,5	96/08	*)					
40. 1370-1	14,6-15,6	1	17-11-13	12:05	2089,0	379,1	96,9	666,1	533,8	73,6	*)	94/10	1989,5	N2O, høj F11	2010	3	3	19
				12:10	2131,2	380,3	101,1	679,5	535,5	76,8	*)	95/09	90/11					
40. 1372-1	14-15	1	17-11-13	11:05	861,7	374,8	85,0	274,8	527,7	64,5	1994,0	93/12	1988,0	N2O	2009	4	1	20
				11:10	846,5	383,4	84,0	269,9	539,9	63,8	91,0/97,0	97/07	1988,0					
40. 1374-1	13-14	1	17-11-13	10:10	860,0	372,4	96,6	274,2	524,4	73,4	1994,0	93/13	1989,5	N2O	2013	0	0	20
				10:15	863,4	372,5	94,5	275,3	524,6	71,8	1994,0	93/13	1989,0					
40. 1377-1	24,5-25,5	1	17-11-13	13:10	947,5	551,4	112,7	302,1	776,5	85,6	*)	*)	ungt	N2O	2013	luft		
				13:15	891,0	526,3	126,0	284,1	741,0	95,7	ungt	*)	*)					
40. 1592-2	59-60	1	18-11-13	13:25	25,9	2,4	0,0	8,2	3,4	0,0	1958,5	1947,0	<1959,5		1947	66		
				13:30	2,4	2,4	0,0	0,8	3,3	0,0	1950,5	1947,0	<1959,5					
41. 1536-2	40-43	1	18-11-13	15:00	16,9	57,1	0,0	5,4	80,4	0,0	1956,0	1966,0	<1959,5		1966	47		
				15:05	16,5	57,2	0,0	5,2	80,5	0,0	1956,0	1966,0	<1959,5					
41. 1537-3	29-35	1	18-11-13	11:45	22,5	23,5	0,0	7,2	33,1	0,0	1957,5	1959,5	<1959,5		1960	53		
				11:50	13,0	23,4	0,0	4,1	32,9	0,0	1955,5	1959,5	<1959,5					
46. 814-2	23-26	1	27-11-13	08:40	9,8	45,3	4,6	3,1	63,8	3,5	1954,5	1964,5	1966,0		1965	48		
				08:45	5,3	48,8	3,4	1,7	68,8	2,5	1952,5	1965,0	1964,0					
47. 1168-3	24-26	1	27-11-13	10:50	323,8	152,3	13,4	103,2	214,5	10,2	1974,0	1974,0	1974,0	3 min purge	1974	39		
				10:55	317,2	146,9	13,6	101,1	206,8	10,3	1973,5	1974,0	1974,0					

Alder af grundvand i overvågningsboringer (GRUMO) bestemt ved CFC-metoden

Boring DGU nr.	Dybde meter	Flaske Nr.	Udtaget Dato	Tid	Koncentration i vand			Beregnet partialtryk i atmosfæren, pptv			Beregnet CFC-årstal for grundvandsdannelse			Bemærkninger	Skønnet		alder	
					pg/kg CFC-11	pg/kg CFC-12	pg/kg CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113		årstal	alder	min	max
49. 1031-1	13-15	1	18-11-13	16:20	534,5	310,3	22,3	170,4	436,9	16,9	1980,0	1987,0	1977,5	N2O	1988	25		
		2		16:25	553,8	319,1	26,2	176,6	449,3	19,9	1980,5	1987,5	1978,5					
50. 702-1	13-14	1	26-11-13	15:45	654,2	363,7	20,1	208,6	512,2	15,3	1984,5	1991,5	1977,0	N2O	1992	21		
		2		15:50	651,3	366,8	20,4	207,7	516,5	15,5	1984,5	1991,5	1977,0					
53. 618-4	24-30	1	16-11-13	09:35	457,0	262,4	35,3	145,7	369,4	26,8	1977,0	1983,0	1981,0	Høj N2O	1983	30		
		2		09:40	452,4	255,4	33,8	144,3	359,6	25,7	1977,0	1982,5	1980,5					
53. 653-2	10-16	1	16-11-13	11:40	179,1	160,5	6,3	57,1	226,0	4,8	1969,5	1975,0	1968,5	N2O	1975	38		
		2		11:45	171,9	162,9	6,1	54,8	229,4	4,6	1969,5	1975,0	1968,0					
55. 1082-1	11-15	1	16-11-13	13:15	608,0	365,7	30,3	193,9	514,9	23,0	1982,5	1991,5	1980,0	N2O	1992	21		
		2		13:20	647,0	363,5	41,8	206,3	511,8	31,8	1984,0	1991,5	1982,5					
56. 896-1	23-23,5	1	18-11-13	09:20	1249,6	339,9	77,3	398,5	478,6	58,7	*)	1989,0	1987,0		1989	24		
		2		09:25	1263,5	343,2	79,7	402,9	483,3	60,5	*)	1989,0	1987,5					
56. 995-1	24-26	1	17-11-13	15:55	414,6	208,0	31,1	132,2	292,9	23,6	1976,0	1978,0	1980,0	N2O	1978	35		
		2		16:00	415,6	204,6	31,3	132,5	288,0	23,8	1976,0	1978,0	1980,0					
56. 999-1	19-20	1	16-11-13	16:35	750,5	361,5	76,2	239,3	509,0	57,9	87/12	1991,5	1987,0	N2O	1991	22		
		2		16:40	702,8	345,5	77,7	224,1	486,5	59,0	1985,5	1989,5	1987,5					
57. 762-3	34-38	1	27-11-13	12:30	10,9	5,1	1,8	3,5	7,1	1,3	1954,5	1949,5	<1959,5	bred F113	1949	64		
		2		12:35	9,3	3,7	6,6	3,0	5,2	5,0	1954,0	1948,5	1968,5					
66. 1743-1	18-19	1	17-11-13	14:45	754,5	386,6	82,7	240,6	544,3	62,8	87,5/10	99/05	1988,0	N2O	2008	5	7	15
		2		14:50	746,9	379,7	80,4	238,2	534,6	61,0	87/12	94/10	1987,5					
66. 1747-1	23-24	1	17-11-13	17:05	137,3	113,4	4,2	43,8	159,6	3,2	1968,0	1971,5	1965,5	N2O	1972	41		
		2		17:10	86,8	121,4	4,2	27,7	170,9	3,2	1965,0	1972,0	1965,5					
66. 1875-3	10-12	1	27-11-13	16:50	367,6	368,3	55,5	117,2	518,6	42,1	1975,0	1992,0	1984,5	N2O	1992	21		
		2		16:55	374,1	369,6	57,5	119,3	520,4	43,7	1975,0	1992,0	1985,0					
66. 2071-1	16-17	1	27-11-13	15:10	7,8	291,5	2,7	2,5	410,5	2,1	1953,5	1985,5	1962,5		1986	27		
		2		15:15	5,0	288,2	0,0	1,6	405,9	0,0	1952,5	1985,5	<1959,5					
66. 2071-2	9-10	1	27-11-13	14:20	1160,7	318,0	64,5	370,1	447,7	49,0	*)	1987,0	1986,0	N2O	1987	26		
		2		14:25	1159,3	317,9	63,3	369,6	447,6	48,1	*)	1987,0	1985,5					
71. 962-1	40-41	1	26-11-13	12:20	7,5	29,9	1,2	2,4	42,2	0,9	1953,5	1961,0	<1959,5		1962	51		
		2		12:25	8,8	32,7	0,0	2,8	46,0	0,0	1954,0	1962,0	<1959,5					
72. 962-2	21-22	1	26-11-13	13:17	61,2	300,8	41,5	19,5	423,5	31,5	1963,0	1986,0	1982,5	bred F113	1985	28		
		2		13:22	56,4	270,2	55,9	18,0	380,4	42,4	1962,5	1984,0	1984,5					
77. 1585-1	8,5-9,5	1	28-11-13	09:50	311,8	257,8	41,1	99,4	363,0	31,2	1973,5	1983,0	1982,0	N2O	1983	30		
		2		09:55	331,7	267,4	46,8	105,8	376,5	35,5	1974,0	1983,5	1983,5					
77. 1585-2	13,5-14,5	1	28-11-13	08:50	284,1	326,1	57,0	90,6	459,2	43,3	1973,0	1987,5	1985,0	N2O	1988	25		
		2		08:55	266,6	329,6	58,2	85,0	464,1	44,2	1972,5	1988,0	1985,0					
84. 2772-1	6,5-7,5	1	28-11-13	14:20	1115,6	388,5	72,7	355,7	547,0	55,2	*)	2002,0	1986,5	N2O	2004	9	7	14
		2		14:25	1145,8	396,4	79,2	365,4	558,2	60,1	*)	ungt	1987,5					
86. 1848-2	20-23	1	28-11-13	12:50	1764,3	1673,0	5,0	562,6	2355,6	3,8	*)	*)	1966,5		F			
		2		12:55	1609,0	1298,9	1,6	513,0	1828,9	1,2	*)	*)	<1959,5					
86. 2071-3	31-34	1	28-11-13	11:30	948,5	386,8	64,1	302,4	544,6	48,7	*)	99/05	1985,5	N2O	2003	10	8	14
		2		11:35	918,9	389,7	64,2	293,0	548,8	48,8	ungt	2002,0	1985,5					
88. 1268-2	51-57	1	26-11-13	10:05	14,8	1,6	27,9	4,7	2,2	21,2	1955,5	1946,0	1979,0	bred F113	1946	67		
		2		10:10	12,5	1,6	8,3	4,0	2,2	6,3	1955,0	1946,0	1970,5					

Alder af grundvand i overvågningsboringer (GRUMO) bestemt ved CFC-metoden

07-01-14

Boring DGU nr.	Dybde meter	Flaske Nr.	Udtaget Dato Tid		Koncentration i vand			Beregnet partialtryk i atmosfæren, pptv			Beregnet CFC-årstal for grundvandsdannelse			Bemærkninger	Skønnet		alder	
					pg/kg CFC-11	pg/kg CFC-12	pg/kg CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113		årstal	alder	min	max
88.1346-4	9-11	1	30-11-13	10:40	580,2	286,4	23,1	185,0	403,3	17,5	1981,5	1985,0	1978,0	N2O	1986	27		
				10:45	587,0	286,6	25,0	187,2	403,5	19,0	1982,0	1985,5	1978,5					
88.1348-3	20,5-22,5	1	30-11-13	09:20	309,3	167,9	4,4	98,6	236,4	3,3	1973,5	1975,5	1965,5	N2O	1976	37		
				09:25	313,3	171,2	3,2	99,9	241,0	2,4	1973,5	1975,5	1963,5					
93.1253-1	10-11	1	15-11-13	16:40	711,0	374,1	85,6	226,7	526,7	65,0	1986,0	93/12	1988,0		2010	3	2	19
				16:45	715,1	378,9	87,5	228,0	533,6	66,5	1986,0	94/10	1988,5					
94.2947-1	11-12	1	28-11-13	15:40	739,2	492,6	84,9	235,7	693,6	64,5	87/12	*)	1988,0	N2O		2013		
				15:45	722,1	493,5	93,4	230,3	694,9	70,9	1986,5	*)	1989,0					
105.1701-3	26,88-27,8	1	25-11-13	12:35	148,2	103,5	353,9	47,3	145,7	268,7	1968,5	1970,5	*)	N2O	1971	42		
				12:40	147,2	106,7	508,7	46,9	150,2	386,3	1968,5	1971,0	*)					
105.1702-2	29,7-30,7	1	25-11-13	13:25	287,6	101,8	162,7	91,7	143,3	123,6	1973,0	1970,5	*)	N2O	1971	42		
				13:30	295,0	102,0	183,1	94,1	143,7	139,0	1973,0	1970,5	*)					
105.1703-1	37,75-38,7	1	25-11-13	14:15	575,4	171,2	365,7	183,5	241,1	277,7	1981,5	1975,5	*)	N2O	1976	37		
				14:20	590,4	172,5	391,6	188,3	242,9	297,4	1982,0	1975,5	*)					
105.1705-3	23,6-24,6	1	25-11-13	11:10	247,3	94,4	21,3	78,9	133,0	16,2	1972,0	1970,0	1977,0	N2O	1970	43		
				11:15	246,0	96,7	21,1	78,4	136,2	16,0	1972,0	1970,0	1977,0					
105.1706-2	33,65-34,6	1	25-11-13	10:10	577,3	183,8	81,2	184,1	258,8	61,7	1981,5	1976,5	1987,5	N2O	1977	36		
				10:15	580,8	181,3	83,7	185,2	255,3	63,6	1982,0	1976,5	1988,0					
105.1827-1	3-4	1	25-11-13	15:30	483,2	411,4	3048,2	154,1	579,3	2314,8	1978,0	*)	*)	N2O	2004	9		
				15:35	479,4	401,8	2915,2	152,9	565,8	2213,8	1978,0	03/04	*)					
106.1535-1	14,5-15,5	1	30-11-13	12:50	618,1	413,0	73,1	197,1	581,5	55,5	1983,0	*)	1987,0		1988	25		
				12:55	599,4	421,7	73,0	191,1	593,8	55,4	1982,5	*)	1987,0					
106.1536-1	6,5-7,5	1	30-11-13	11:50	598,5	330,2	30,9	190,8	465,0	23,5	1982,5	1988,0	1980,0	N2O	1989	24		
				11:55	613,8	334,8	32,4	195,7	471,5	24,6	1983,0	1988,5	1980,0					
107.1568-2	41-47	1	30-11-13	14:40	27,8	24,3	12,6	8,9	34,2	9,6	1959,0	1959,5	1973,5	bred F113	1959	54		
				14:45	19,7	15,9	13,4	6,3	22,4	10,2	1957,0	1956,5	1974,0					
112.1250-3	21-27	1	29-11-13	08:20	21,2	251,1	3,2	6,8	353,6	2,4	1957,0	1982,0	1963,5		1980	33		
				08:25	4,0	194,8	2,5	1,3	274,2	1,9	1951,5	1977,5	1962,0					
113.1863-1	25-27	1	29-11-13	09:55	101,0	284,5	50,1	32,2	400,6	38,1	1966,0	1985,0	1984,0		1986	27		
				10:00	102,9	290,5	53,4	32,8	409,0	40,5	1966,0	1985,5	1984,5					
114.1437-1	5,12-5,62	1	20-11-13	09:00	546,2	339,1	91,0	174,2	477,5	69,1	1980,5	1989,0	1988,5		1989	24		
				09:05	562,9	348,4	78,6	179,5	490,5	59,7	1981,0	1989,5	1987,5					
114.1857-4	26-34	1	20-11-13	11:20	18,9	273,0	2,2	6,0	384,4	1,6	1956,5	1984,0	1961,0		1984	29		
				11:25	14,8	265,8	2,3	4,7	374,3	1,7	1955,5	1983,5	1961,0					
121.955-1	20-21	1	28-11-13	17:55	1334,8	950,3	230,3	425,6	1338,0	174,9	*)	*)	*)	N2O		F		
				18:00	1311,5	934,7	206,3	418,2	1316,2	156,7	*)	*)	*)					
123.1218-6	20-23	1	20-11-13	13:35	325,4	193,7	42,5	103,7	272,7	32,3	1974,0	1977,0	1982,5	N2O	1977	36		
				13:40	339,0	195,3	42,5	108,1	275,0	32,3	1974,0	1977,5	1982,5					
125.2024-1	2,9-3,9	1	20-11-13	15:15	494,6	327,6	67,0	157,7	461,3	50,9	1978,5	1988,0	1986,0	N2O	1988	25		
				15:20	494,0	334,7	70,5	157,5	471,3	53,5	1978,0	1988,5	1986,5					
135.1443-1	16-17	1	19-11-13	09:20	6,4	1,3	0,0	2,0	1,8	0,0	1953,0	1945,5	<1959,5	H2S, CH4?	1953	60		
				09:25	3,2	11,0	0,0	1,0	15,5	0,0	1951,0	1954,0	<1959,5					
147.1001-2	10-12	1	20-11-13	17:20	8,4	30,3	2,5	2,7	42,6	1,9	1954,0	1961,5	1961,5	H2S, CH4?	1961	52		
				17:25	3,8	26,7	2,1	1,2	37,6	1,6	1951,5	1960,5	1960,5					
164.1253-1	42-56	1	19-11-13	12:45	4,1	63,1	330,4	1,3	88,8	250,9	1952,0	1966,5	*)		1967	46		
				12:50	3,4	60,5	371,2	1,1	85,2	281,9	1951,5	1966,5	*)					
164.1452-1	33-39	1	19-11-13	14:00	3,3	12,9	469,0	1,1	18,1	356,2	1951,5	1955,0	*)		1956	57		
				14:05	3,6	16,7	591,7	1,1	23,5	449,3	1951,5	1957,0	*)					

Alder af grundvand i overvågningsboringer (GRUMO) bestemt ved CFC-metoden

Boring DGU nr.	Dybde meter	Flaske Nr.	Udtaget Dato	Tid	Koncentration i vand			Beregnet partialtryk i atmosfæren, pptv			Beregnet CFC-årstal for grundvandsdannelse			Bemærkninger	Skønnet årstal	alder	min	max
					pg/kg CFC-11	pg/kg CFC-12	pg/kg CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113					
164. 1454-1	19-42	1	19-11-13	15:15	33,6	106,1	95,4	10,7	149,5	72,4	1960,0	1971,0	1989,0		1970	43		
				15:20	4,0	84,9	111,7	1,3	119,5	84,8	1951,5	1969,0	93.5/94.5					
198. 544-1	28,5-29	1	09-12-13	10:35	0,0	3,5	0,0	0,0	4,9	0,0	<1945	1948,0	<1959,5		1948	65		
				10:40	0,0	2,7	0,0	0,0	3,8	0,0	<1945	1947,5	<1959,5					
198. 690-1	12,5-13,5	1	22-11-13	09:50	876,9	457,8	91,9	279,6	644,7	69,8	1994,0	*)	1989,0	N2O		luft		
				09:55	884,5	455,4	92,3	282,0	641,2	70,1	ungt	*)	1989,0					
198. 693-1	10,2-11,2	1	22-11-13	11:45	2131,8	1289,2	77,2	679,7	1815,2	58,6	*)	*)	1987,0	N2O		F		
				11:50	2128,6	1281,1	77,5	678,7	1803,9	58,8	*)	*)	1987,5					
199. 1007-2	19,15-19,6	1	09-12-13	12:30	769,7	525,4	81,0	245,4	739,7	61,5	87.5/10	*)	1987,5	N2O	2010		3	35
				12:35	765,7	515,8	82,3	244,2	726,2	62,5	87.5/10	*)	1988,0					
200. 3703-1	70-75	1	22-11-13	14:45	11,2	37,7	551,8	3,6	53,1	419,0	1954,5	1963,0	*)		1963	50		
				14:50	9,8	37,5	552,7	3,1	52,8	419,7	1954,5	1963,0	*)					
200. 3703-2	48-50	1	22-11-13	13:55	11,1	78,2	204,1	3,5	110,1	155,0	1954,5	1968,5	*)		1968	45		
				14:00	10,9	74,7	214,4	3,5	105,2	162,8	1954,5	1968,0	*)					
207. 3003-1	9,6-11,6	1	23-11-13	10:15	1978,9	438,6	65,6	631,0	617,6	49,8	*)	*)	1986,0	N2O		luft		
				10:20	1982,1	438,2	70,2	632,0	617,0	53,3	*)	*)	1986,5					
217. 1190-1	40,6-41,6	1	04-12-13	11:50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<1945	<1940	<1959,5		1940	73		
				11:55	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<1945	<1940	<1959,5					
217. 1190-2	21-22	1	04-12-13	12:45	0,0	0,0	106,1	0,0	0,0	80,5	<1945	<1940	91.0/05		1940	73		
				12:50	0,5	0,0	109,9	0,2	0,0	83,5	1947,5	<1940	92.0/02					
220. 686-1	30-40	1	04-12-13	09:40	3,2	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	1951,0	<1940	<1959,5		1940	73		
				09:45	3,2	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	1951,5	<1940	<1959,5					
222. 647-1	9-10	1	04-12-13	17:00	6,0	1,5	0,0	1,9	2,1	0,0	1953,0	1945,5	<1959,5		1945	68		
				17:05	2,6	0,7	0,0	0,8	1,0	0,0	1950,5	1943,5	<1959,5					
222. 648-1	26,2-27,2	1	04-12-13	14:35	0,3	0,2	0,0	0,1	0,3	0,0	1946,5	<1940	<1959,5		1941	72		
				14:40	0,4	0,4	0,0	0,1	0,6	0,0	1947,0	1941,0	<1959,5					
222. 648-2	13-14	1	04-12-13	15:40	544,4	344,5	28,4	173,6	485,1	21,5	1980,0	1989,5	1979,5	N2O	1990	23		
				15:45	563,5	357,5	34,0	179,7	503,4	25,9	1981,0	1991,0	1980,5					
227. 250-1	33-35	1	03-12-13	16:50	2,7	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	1950,5	<1940	<1959,5		1940	73		
				16:55	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<1945	<1940	<1959,5					
233. 331-2	23-27	1	03-12-13	14:50	0,9	0,4	0,0	0,3	0,5	0,0	1948,5	1941,0	<1959,5		1941	72		
				14:55	1,4	0,4	0,0	0,4	0,5	0,0	1949,5	1941,0	<1959,5					
237. 616-1	14-15	1	03-12-13	13:15	0,1	1,2	1,5	0,0	1,6	1,2	<1945	1945,0	<1959,5	bred F113	1943	70		
				13:20	0,6	0,4	1,8	0,2	0,5	1,3	1947,5	1941,0	<1959,5					
241. 208-1	12,1-13,7	1	03-12-13	12:05	2,4	0,0	1,0	0,8	0,0	0,7	1950,5	<1940	<1959,5		1944	69		
				12:10	2,2	1,2	0,6	0,7	1,7	0,5	1950,5	1945,0	<1959,5					
242. 347-1	32,5-33,5	1	03-12-13	10:50	12,0	24,2	0,0	3,8	34,0	0,0	1955,0	1959,5	<1959,5	bred F113	1959	54		
				10:55	10,0	19,5	0,0	3,2	27,5	0,0	1954,5	1958,0	<1959,5					
242. 347-3	16,1-17,1	1	03-12-13	11:35	2,7	2,6	0,0	0,9	3,6	0,0	1950,5	1947,0	<1959,5	bred F113	1947	66		
				11:40	1,9	2,6	9,3	0,6	3,6	7,0	1950,0	1947,0	1971,0					
244. 621-1	29,5-33,5	1	10-12-13	10:50	6,9	2,6	0,0	2,2	3,6	0,0	1953,0	1947,0	<1959,5		1946	67		
				10:55	2,1	1,5	0,0	0,7	2,1	0,0	1950,0	1945,5	<1959,5					
245. 213-1	7,5-13,5	1	10-12-13	12:50	581,9	383,4	53,2	185,5	539,9	40,4	1982,0	97/07	1984,0	N2O	2008	5	5	17
				12:55	602,9	381,2	54,3	192,2	536,7	41,2	1982,5	96/08	1984,5					
246. 802-3	4,5-8,5	1	10-12-13	09:35	732,3	386,9	90,8	233,5	544,8	69,0	1986,5	99/05	1988,5	3 min purge	2006	7	7	15
				09:40	741,9	385,1	90,2	236,5	542,3	68,5	87/12	98/06	1988,5					

Bilag 4

GRUMO - Pesticider og nedbrydningsprodukter, 2013.

Antal analyser og antal indtag analyseret for pesticider og metabolitter i 2013.

Stoffer markeret med kursiv er pesticider og nedbrydningsprodukter som første gang er analyseret i 2011. Under de nye stoffer er vist, om stofferne er forbudte eller godkendte.

Grundvandsovervågning 2013 Stof	Analyser			Indtag analyseret			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1 µg/l	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	514	87	25	514	87	25	12,1	4,9	1,9	0,123	0,042
DEIA	514	67	11	514	67	11	10,9	2,1	0,2	0,046	0,024
Atrazin, desisopropy	514	35		514	35		6,8		0,056	0,023	0,017
Metribuz-desam-diket	514	22	7	514	22	7	2,9	1,4	1,1	0,131	0,060
CGA 62826	48	2		48	2		4,2		0,04	0,026	0,026
Atrazin, desethyl-	514	21	3	514	21	3	3,5	0,6	0,3	0,064	0,024
Bentazon	514	14	4	514	14	4	1,9	0,8	0,23	0,074	0,047
Atrazin	514	14	2	514	14	2	2,3	0,4	0,22	0,049	0,020
2,6-dichlorebnzosyre	514	11		514	11		2,1		0,078	0,028	0,018
Metalaxyl-M	48	1		48	1		2,1		0,024	0,024	0,024
Mechlorprop	514	10	5	514	10	5	1,0	1,0	2,1	0,305	0,081
Metribuzin-diketo	514	10	2	514	10	2	1,6	0,4	0,16	0,054	0,027
Dichlorprop	514	10	1	514	10	1	1,8	0,2	0,68	0,092	0,021
Didealk.-hydr.atraz.	514	8	2	514	8	2	1,2	0,4	0,12	0,056	0,039
Hexazinon	514	8	1	514	8	1	1,4	0,2	0,2	0,042	0,017
Simazin	514	7	2	514	7	2	1,0	0,4	0,12	0,058	0,033
2,6-DCPP	514	6		514	6		1,2		0,078	0,033	0,025
Glyphosat	514	5	1	514	5	1	0,8	0,2	0,39	0,107	0,022
PPU (IN70941)	514	5		514	5		1,0		0,056	0,031	0,026
4CPP,2-(4-Chlorpheno	514	4	2	514	4	2	0,4	0,4	2,2	0,593	0,077
Deeth.-hydr.-atrazin	514	4		514	4		0,8		0,066	0,037	0,036
AMPA	514	4		514	4		0,8		0,08	0,045	0,042
Metribuzin	514	3	1	514	3	1	0,4	0,2	0,12	0,055	0,022
Trichloreddikesyre	514	2		514	2		0,4		0,092	0,054	0,054
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	514	2		514	2		0,4		0,012	0,011	0,011
Hydroxyterbutylazin	514	1		514	1		0,2		0,015	0,015	0,015
CyPM	514	1		514	1		0,2		0,011	0,011	0,011
4-Nitrophenol	514			514							
CGA 108906	48			48							
Cl153815	514			514							
Delsopr.-hydr.atraz.	514			514							
Dichlobenil	514			514							
Picolinafen	514			514							
PPU-desamino (IN70942)	514			514							

Bilag 5

GRUMO - Pesticider og nedbrydningsprodukter, 1990 til 2013.

Antal analyser og antal indtag analyseret for pesticider og metabolitter gennem hele monitoringsperioden, 1990 til 2013

Grundvandsovervågning 1990- 2013 Stof	analyser			indtag			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01 – 0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	12835	2071	689	1636	337	133	12,5	8,1	43	0,396	0,060
DEIA	10737	1097	247	1564	223	59	10,5	3,8	1,3	0,102	0,044
Atrazin, desisopropy	12640	822	92	1631	178	27	9,3	1,7	0,84	0,062	0,030
4-Nitrophenol	10651	160	9	1558	135	9	8,1	0,6	0,49	0,040	0,022
Atrazin, desethyl-	12651	704	102	1632	124	23	6,2	1,4	5,5	0,147	0,034
Didealk.-hydr.atraz.	2413	92	10	914	67	9	6,3	1,0	0,92	0,060	0,027
Bentazon	12668	360	80	1633	113	32	5,0	2,0	2,8	0,143	0,035
Glyphosat	10949	128	26	1568	100	22	5,0	1,4	4,7	0,150	0,023
Atrazin	15971	486	70	1761	94	22	4,1	1,2	19,9	0,467	0,037
Metribuz-desam-diket	6681	219	74	1357	69	26	3,2	1,9	2,8	0,163	0,070
Trichloreddikesyre	9466	95	29	1502	73	18	3,7	1,2	17	0,578	0,030
Dichlorprop	15988	365	151	1758	83	24	3,4	1,4	370	5,560	0,035
Metribuzin-desamino	119	5	2	112	5	2	2,7	1,8	8,8	1,830	0,065
AMPA	10938	99	22	1568	67	17	3,2	1,1	9,1	0,298	0,028
CGA 62826	48	2		48	2		4,2		0,04	0,026	0,026
Delsopr.-hydr.atraz.	2385	50	2	914	38	2	3,9	0,2	0,32	0,035	0,020
Mechlorprop	15979	271	93	1759	72	18	3,1	1,0	7,6	0,287	0,036
Metribuzin-diketo	6800	183	48	1359	49	13	2,6	1,0	3,6	0,157	0,042
Simazin	15831	194	25	1757	50	8	2,4	0,5	0,51	0,061	0,023
4CPP,2-(4-Chlorpheno	7022	98	44	1391	36	12	1,7	0,9	15	0,541	0,033
2,6-dichlorebnzosyre	6950	108	14	1370	33	5	2,0	0,4	0,3	0,055	0,026
MCPA	11512	71	23	1526	36	6	2,0	0,4	1,6	0,105	0,026
Ethylentiurea	4288	28	6	961	22	3	2,0	0,3	2,67	0,179	0,023
Deeth.-hydr.-atrazin	2385	36	2	914	20	1	2,1	0,1	0,29	0,040	0,020
Hexazinon	12625	149	42	1631	34	7	1,7	0,4	1,8	0,131	0,030
Metalaxyl-M	48	1		48	1		2,1		0,024	0,024	0,024
Atrazin, hydroxy-	7496	47	1	1353	27	1	1,9	0,1	0,78	0,061	0,030
Metribuzin	11365	86	20	1588	25	9	1,0	0,6	3,7	0,272	0,050
Clopyralid	177	2	2	66	1	1	0,0	1,5	0,12	0,120	0,120
2CPP, 2-(2-Chlorphen	153	1		66	1		1,5		0,01	0,010	0,010
Dinoseb	11518	30	5	1521	23	4	1,2	0,3	0,6	0,079	0,029
2,4_D	10463	22	4	1472	21	3	1,2	0,2	2,8	0,177	0,020
Pendimethalin	7854	19	1	1368	19	1	1,3	0,1	8,39	0,460	0,016
Dichlobenil	11633	36	4	1612	22	2	1,2	0,1	0,36	0,061	0,030
Terbutylazin	8224	20		1395	18		1,3		0,07	0,026	0,020
2,6-DCPP	7142	71	26	1395	17	8	0,6	0,6	2,4	0,359	0,051

Grundvandsovervågning 1990- 2013 Stof	analyser			indtag			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01 – 0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
desethylterbutylazi	6468	15		1304	14		1,1		0,096	0,025	0,019
DNOC	11521	16	3	1520	16	3	0,9	0,2	0,294	0,054	0,020
Maleinhydrazid	2921	8	3	893	8	3	0,6	0,3	0,25	0,075	0,025
Diuron	7473	17		1349	12		0,9		0,07	0,024	0,020
PPU (IN70941)	1863	13		838	7		0,8		0,084	0,037	0,023
Dalapon	3947	7		969	7		0,7		0,026	0,019	0,020
Bromoxynil	4530	5		1001	5		0,5		0,09	0,033	0,020
Triadimenol	390	1		202	1		0,5		0,01	0,010	0,010
hydroxysimazin	5728	9	3	1254	6	1	0,4	0,1	0,17	0,046	0,020
Cyanazin	5810	5		1072	5		0,5		0,05	0,032	0,030
Hydroxyterbutylazin	4260	9		1235	5		0,4		0,05	0,023	0,017
Chloridazon	4506	4	1	1002	4	1	0,3	0,1	0,13	0,059	0,043
Propiconazol	4534	4		1002	4		0,4		0,034	0,020	0,017
Metamitron	7815	4		1370	4		0,3		0,054	0,029	0,026
Isoproturon	8182	7	1	1390	4	1	0,2	0,1	0,635	0,175	0,028
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	1863	4		838	2		0,2		0,021	0,017	0,017
Metsulfuron methyl	3999	2		960	2		0,2		0,03	0,025	0,025
hydroxycarbofuran	4140	2	1	975	2	1	0,1	0,1	0,15	0,110	0,110
Ethofumesat	4275	2		982	2		0,2		0,03	0,020	0,020
Fenpropimorph	4486	2		1001	2		0,2		0,03	0,025	0,025
Lenacil	4319	7		1002	2		0,2		0,084	0,065	0,065
Dimethoat	5482	2		1054	2		0,2		0,06	0,040	0,040
CyPM	1863	1		838	1		0,1		0,011	0,011	0,011
Picolinafen	1863	1		838	1		0,1		0,016	0,016	0,016
Cl153815	1863	1		838	1		0,1		0,012	0,012	0,012
Chlorsulfuron	3975	1		960	1		0,1		0,033	0,033	0,033
Carbofuran	5003	1		1015	1		0,1		0,01	0,010	0,010
2-(2,6-dich.ph)props	4			3							
2,3,6-TCBA	176			66							
2,4,5-T	207			71							
2,4,5-Trichlorphenol	196			144							
2,4-DB	167			65							
2,6-D	176			66							
2-6 MCPA	19			17							
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	3			2							
2CPA, 2-Chlorphenoxy	60			59							
2-M-4,6-DCPA	176			66							
2-M-4,6-DCPP	201			67							
2-M-6-CPA	176			66							
Alachlor	298			197							

Grundvandsovervågning 1990- 2013 Stof	analyser			indtag			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01 – 0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Aldicarb	25			25							
Aldrin	25			25							
Benazolin-ethyl	184			70							
Bromacil	25			25							
Bromophos	33			30							
Bromophos-ethyl	25			25							
Carbofenotion	25			25							
CGA 108906	48			48							
Chlordan	25			25							
Chlorfenvinphos	25			25							
Chlorpyrifos	201			67							
Cycloat	25			25							
DDD, o,p-	25			25							
DDD, p,p-	25			25							
DDE (sum o,p+p,p)	25			25							
DDE, o,p-	25			25							
DDE, p,p-	24			24							
DDT (sum o,p+p,p)	25			25							
DDT, o,p-	25			25							
DDT, p,p-	24			24							
Diazinon	201			67							
Dicamba	395			205							
Dieldrin	25			25							
Dinoterb	176			66							
Endosulfan, alpha	25			25							
Endosulfan, beta	25			25							
Endrin	25			25							
Esfenvalerat	25			25							
Fenitrothion	25			25							
Fenvalerat	25			25							
Flamprop	180			66							
Flamprop-M-isopropyl	5			5							
Fluazifop	188			72							
Fluazifop-butyl	171			159							
Fonofos	25			25							
HCH-alfa	25			25							
HCH-beta	25			25							
HCH-delta	25			25							
Heptachlor	25			25							
Heptachlorreoxid	25			25							
Heptenophos	3			3							

Grundvandsovervågning 1990- 2013 Stof	analyser			indtag			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01 – 0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Hexachlorbenzen	25			25							
Imazalil	1			1							
Ioxynil	4539			1002							
Lindan	25			25							
Linuron	1204			560							
Malathion	25			25							
MCPB	201			67							
Metazachlor	401			257							
Methabenzthiazuron	364			205							
Methomyl	78			71							
Metolachlor	25			25							
Mirex	25			25							
Omethoat	104			57							
Parathion	239			183							
Parathion-methyl	25			25							
Phenmedipham	92			92							
Pirimicarb	4459			986							
PPU-desamino (IN70942)	1863			838							
Prochloraz	220			95							
Prometryn	29			29							
Propazin	155			146							
Propyzamid	414			208							
Sebutylazin	91			91							
Terbacil	25			25							
Thifensulfuron methy	12			10							
Triadimefon	3			3							
Triallat	3			3							
Triasulfuron	12			10							
Trifluralin	4			3							

Bilag 6, Vandværksboringer på aktive vandværker i 2013.

Antal analyser og antal indtag analyseret for pesticider og metabolitter.

Vandværkernes boringskontrol Aktive boringer undersøgt i 2013 Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	1905	471	65	1685	311	41	16,0	2,4	1,1	0,062	0,031
Azoxystrobin	73	2		72	2		2,8		0,014	0,012	0,012
DEIA	1568	34	5	1537	32	5	1,8	0,3	0,17	0,042	0,021
Bentazon	1596	39	8	1550	31	2	1,9	0,1	1,1	0,086	0,020
Mechlorprop	1625	35		1560	27		1,7		0,098	0,030	0,027
Hexazinon	1571	24	3	1540	24	3	1,4	0,2	0,29	0,047	0,022
Dichlorprop	1619	31	5	1558	24	4	1,3	0,3	0,25	0,046	0,022
2,6-dichlorebnzosyre	1453	18		1421	17		1,2		0,06	0,029	0,026
Hydroxyterbuthylazin	111	1		103	1		1,0		0,012	0,012	0,012
Metribuzin-desamino-	1360	14		1328	11		0,8		0,08	0,029	0,021
Atrazin, desisopropy	1573	12		1542	12		0,8		0,023	0,014	0,014
4CPP,2-(4-Chlorpheno	1606	18	1	1545	11	1	0,6	0,1	0,2	0,057	0,037
Atrazin, desethyl-	1582	14	4	1545	8	2	0,4	0,1	0,15	0,058	0,023
2,6-DCPP	1586	12		1539	6		0,4		0,041	0,024	0,018
Atrazin, hydroxy-	1575	8		1542	5		0,3		0,029	0,020	0,020
4-Nitrophenol	1563	4		1533	4		0,3		0,041	0,018	0,011
Glyphosat	1581	4	2	1542	4	2	0,1	0,1	0,13	0,063	0,056
hydroxysimazin	1561	6		1532	3		0,2		0,077	0,040	0,024
Deethyl-hydroxy-atrazin	1448	2		1419	2		0,1		0,038	0,036	0,036
Diuron	1491	2		1462	2		0,1		0,024	0,018	0,018
Ethylentiurea	1497	3		1468	2		0,1		0,085	0,072	0,072
Simazin	1569	2		1539	2		0,1		0,025	0,018	0,018
Atrazin	1571	2		1541	2		0,1		0,027	0,025	0,025
AMPA	1581	2		1542	2		0,1		0,068	0,047	0,047
MCPA	1591	2		1543	2		0,1		0,052	0,046	0,046
2,4_D	1591	2		1543	2		0,1		0,022	0,019	0,019
Didealkyl-hydroxy-atrazin	1435	1	1	1406	1	1	0,0	0,1	0,2	0,200	0,200
Dichlobenil	1602			1562							
desethylterbuthylazi	1568			1537							
Metribuzin	1456			1428							
Deisopropyl-hydroxyatrazin	1448			1419							
Metribuzin-diketo	1357			1328							
Metribuzin-desamino	1355			1327							
Terbuthylazin	148			138							
Dinoseb	116			108							
Isoproturon	116			108							
Metamitron	114			106							
DNOC	114			106							
2,4,5-T	29			16							
2CPP, 2-(2-Chlorphen	27			14							
2CPA, 2-Chlorphenoxy	27			14							
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	27			14							
Linuron	15			15							
Pendimethalin	14			13							

Vandværkernes boringskontrol Aktive boringer undersøgt i 2013 Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
fluazifop-p-butyl	9			9							
Propyzamid	9			9							
Bifenox	6			6							
TFMP	6			6							
Chloridazon	6			6							
Cyanazin	6			6							
Dimethoat	6			6							
Ethofumesat	6			6							
Pirimicarb	6			6							
Metamitron-desamino	6			6							
Trichloreddikesyre	6			6							
Tebuconazol	6			6							
CyPM	6			6							
Picolinafen	6			6							
CI153815	6			6							
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	6			6							
PPU (IN70941)	6			6							
PPU-desamino (IN70942)	6			6							
Bifenox-syre	6			6							
Rimsulfuron	6			6							
Dicamba	3			3							
Methabenzthiazuron	3			3							
Trifluralin	3			3							
3-Chlorphenol	2			2							
Lenacil	2			2							
Propazin	2			2							
2,4,5-trichlorphenol	2			2							
Desphenyl-chloridazon	2			2							
Dalapon	1			1							
loxynil	1			1							

Bilag 7.

Vandværksboringer på aktive vandværker, hele monitoringsperioden.

Antal analyser og antal indtag analyseret for pesticider og metabolitter gennem hele monitoringsperioden fra 1992 til 2013.

Vandværkernes BoringsKontrol 1992- 2013, aktive indtag Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	27737	6485	1169	6177	1202	241	15,56	3,90	95	0,285	0,038
Bentazon	23080	388	44	6163	179	22	2,55	0,36	2,5	0,077	0,021
Mechlorprop	25797	534	26	6175	145	11	2,17	0,18	0,63	0,057	0,025
Dichlorprop	25752	394	47	6175	124	11	1,83	0,18	0,6	0,047	0,023
Atrazin	25294	259	9	6172	108	9	1,60	0,15	65	0,663	0,019
Atrazin, desethyl-	23008	256	21	6163	94	5	1,44	0,08	0,82	0,038	0,020
Hexazinon	23086	347	61	6163	89	8	1,31	0,13	130	1,509	0,030
Atrazin, desisopropy	22898	207	3	6163	87	2	1,38	0,03	0,35	0,026	0,019
DEIA	3778	88	6	3233	63	6	1,76	0,19	0,17	0,039	0,027
Simazin	25286	84	6	6174	46	2	0,71	0,03	0,321	0,028	0,017
MCPA	25386	99	15	6174	45	8	0,60	0,13	2,4	0,112	0,034
Dichlobenil	18197	44	3	6024	43	3	0,66	0,05	1,1	0,050	0,010
4CPP,2-(4-Chlorpheno	6448	124	25	3786	40	8	0,85	0,21	0,43	0,062	0,037
Atrazin, hydroxy-	21611	80	5	6152	35	4	0,50	0,07	0,22	0,041	0,031
2,6-dichlorebnzosyre	3617	35	0	3053	30		0,98		0,082	0,028	0,023
Metribuzin-desamino-	3327	35	1	2850	25	1	0,84	0,04	0,18	0,033	0,025
4-Nitrophenol	3957	23	0	3266	22		0,67		0,041	0,017	0,014
Diuron	10202	28	2	4727	18	2	0,34	0,04	0,46	0,051	0,026
Pendimethalin	19175	19	0	5975	17		0,28		0,04	0,020	0,020
DNOC	21972	18	2	6010	17	2	0,25	0,03	30	1,788	0,013
2,6-DCPP	5397	33	0	3632	16		0,44		0,072	0,028	0,026
Dinoseb	21968	16	0	6011	16		0,27		0,089	0,019	0,010
Glyphosat	4603	14	2	3373	14	2	0,36	0,06	0,13	0,043	0,035
Isoproturon	19513	14	0	5980	13		0,22		0,057	0,020	0,020
2,4_D	25106	13	1	6174	13	1	0,19	0,02	0,3	0,039	0,015
Didealkyl-hydroxy-atrazin	3245	14	1	2956	12	1	0,37	0,03	0,2	0,040	0,028
Terbutylazin	18654	13	0	5837	12		0,21		0,05	0,016	0,011
Cyanazin	19304	12	0	5974	11		0,18		0,046	0,019	0,014
Metamitron	19396	8	1	5981	8	1	0,12	0,02	0,17	0,045	0,043
AMPA	4603	7	1	3378	7	1	0,18	0,03	0,79	0,135	0,068
Ethylentiurea	3370	7	1	3052	5	1	0,13	0,03	0,58	0,149	0,149
Deisopropyl-hydroxyatrazin	3257	5	0	2970	5		0,17		0,091	0,032	0,032
Azoxystrobin	195	4	0	164	4		2,44		0,014	0,013	0,014
hydroxysimazin	4040	36	9	3266	4	2	0,06	0,06	0,39	0,154	0,272
Linuron	6672	4	2	3256	4	2	0,06	0,06	10	2,581	2,291
Malathion	141	3	2	53	3	2	1,89	3,77	0,42	0,242	0,420
Deethyl-hydroxy-atrazin	3254	4	0	2967	3		0,10		0,038	0,027	0,034
Dimethoat	19202	3	0	5974	3		0,05		0,01	0,010	0,010
Bromophos-methyl	18	4	1	12	2	1	8,33	8,33	0,37	0,200	0,370
Aldicarb	30	2	0	29	2		6,90		0,02	0,020	0,020
Hydroxyterbutylazin	2330	11	1	985	2	1	0,10	0,10	0,112	0,061	0,112

Vandværkernes BoringsKontrol 1992- 2013, aktive indtag Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
desethylterbutylazi	4861	2	0	3469	2		0,06		0,02	0,015	0,018
Urea, CH4N2O	22	1	1	13	1	1	0,00	7,69	0,23	0,230	0,230
Diazinon	62	1	0	55	1		1,82	0,00	0,02	0,020	0,020
DICHLORVOS	129	1	0	45	1		2,22		0,011	0,011	0,011
Chlorsulfuron	283	1	0	181	1		0,55		0,01	0,010	0,010
Alachlor	484	1	0	377	1		0,27		0,01	0,010	0,010
Fenpropimorph	810	1	0	534	1		0,19		0,034	0,034	0,034
Trifluralin	1041	1	0	391	1		0,26		0,022	0,022	0,022
Dicamba	1292	1	0	629	1		0,16		0,085	0,085	0,085
Propyzamid	1514	1	0	729	1		0,14		0,015	0,015	0,015
2-(2,6-dich.ph)props	418			261							
2,3,6-TBA	25			25							
2,3,6-TCBA	78			65							
2,4,5-T	1142			503							
2,4,5-trichlorphenol	156			141							
2,4-DB	78			73							
2,6-D	98			73							
2-6 MCPA	27			25							
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	216			146							
2CPA, 2-Chlorphenoxy	201			138							
2CPP, 2-(2-Chlorphen	314			216							
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	29			29							
2-M-4,6-DCPA	102			74							
2-M-4,6-DCPP	112			76							
2-M-6-CPA	103			75							
3-Chlorphenol	7			5							
Aldrin	13			4							
Amidosulfuron	13			13							
Azinphos-ethyl	12			4							
Azinphos-methyl	17			9							
Benazolin	14			13							
Benazolin-ethyl	107			87							
Bifenox	22			22							
Bifenox-syre	6			6							
Bromacil	38			29							
Bromoxynil	818			512							
Carbofuran	1497			1058							
Chloridazon	1748			828							
Chlormefos	1			1							
Chlormequat-chlorid	39			39							
Chlorothalonil	2			1							
Chlorpyrifos	56			49							
Chlorpyrifos-methyl	1			1							
Cl153815	29			29							
Clomazon	13			13							
Clopyralid	149			84							
Cypermethrin	4			4							
CyPM	29			29							

Vandværkernes BoringsKontrol 1992- 2013, aktive indtag Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
Dalapon	22			12							
DDE	10			3							
DDE, o,p-	9			3							
DDE, p,p-	1			1							
DDT	12			5							
DDT, o,p-	9			3							
DDT, p,p-	1			1							
Desmedipham	6			3							
Desphenyl-chloridazon	2			2							
Dibenzofuran	7			5							
Dieldrin	14			5							
Dinoterb	102			95							
Disulfoton	1			1							
Endosulfan	21			17							
Endosulfan, alpha	15			5							
Endosulfan, beta	15			5							
Endrin	13			4							
Esfenvalerat	123			45							
Ethion	1			1							
Ethofumesat	685			394							
Fenitrothion	11			3							
Flamprop	89			70							
Flamprop-M-isopropyl	91			53							
Fluazifop	69			57							
Fluazifop-butyl	209			194							
fluazifop-p-butyl	273			157							
Fluroxypyr	29			29							
Hexachlorbenzen	6			3							
hydroxycarbofuran	383			227							
Imazalil	16			15							
ioxynil	858			548							
ISODRIN	11			3							
Isoxaben	23			23							
Lenacil	509			328							
Lindan	29			19							
Maleinhydrazid	4			3							
MCPB	79			59							
Mecarban	1			1							
Metamitron-desamino	36			32							
Metazachlor	577			381							
Methabenzthiazuron	1364			611							
Methomyl	87			87							
METOXURON	142			56							
Metribuzin	4310			3272							
Metribuzin-desamino	3064			2789							
Metribuzin-diketo	3316			2847							
Metsulfuron methyl	272			171							
Mevinphos	11			4							

Vandværkernes BoringsKontrol 1992- 2013, aktive indtag Stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
Omethoat	167			84							
Parathion	161			79							
Parathion-methyl	15			6							
Permethrin	3			2							
Phenmedipham	299			237							
Picolinafen	29			29							
Pirimicarb	880			548							
Pirimicarb-desmethyl	7			3							
Pirimiphos-methyl	1			1							
PPU (IN70941)	29			29							
PPU-desamino (IN70942)	29			29							
Prochloraz	363			200							
Prometon	2			1							
Prometryn	3			3							
Propachlor	132			46							
Propazin	330			284							
Propiconazol	955			607							
Propoxur	32			27							
Prosulfocarb	13			13							
Rimsulfuron	42			30							
Sulfotep	1			1							
Tebuconazol	29			29							
Tetrasul	15			13							
TFMP	29			29							
Thifensulfuron methy	128			49							
thiram	6			3							
Tolyfluanid	2			1							
Triadimefon	25			24							
Triadimenol	458			282							
Tri-allat	25			24							
Triasulfuron	3			3							
Tribenuron methyl	11			11							
Trichloreddikesyre	259			143							
Vinclozolin	2			1							

Bilag 8.

Andre Analyser, 2013.

Andre analyser indeholder analyser fra nedlagte vandværksboringer, andre monitoringsboringer, små private vandforsyninger, forureningsundersøgelser mm. Pesticider og metabolitter fra 2013.

Andre analyser Analyser fra 2012 stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middele	median
2,6-Dichlorbenzamid	1293	331	133	1107	266	112	13,9	10,1	10	0,428	0,070
Chlorthiamid	89	71		89	71		79,8		0,01	0,010	0,010
DEIA	990	64	10	896	54	9	5,0	1,0	0,33	0,058	0,026
Bentazon	1229	62	25	1077	55	24	2,9	2,2	29	1,281	0,066
AMPA	1158	61	12	1054	61	12	4,6	1,1	20	0,718	0,037
Dichlorprop	1233	58	20	1078	47	18	2,7	1,7	280	6,783	0,054
Mechlorprop	1237	57	21	1081	52	20	3,0	1,9	1200	25,706	0,044
Atrazin, desethyl-	1165	57	11	1055	46	8	3,6	0,8	0,37	0,055	0,026
4CPP,2-(4-Chlorpheno	1222	52	23	1069	34	20	1,3	1,9	690	24,400	0,140
Atrazin, hydroxy-	1157	52	11	1056	49	11	3,6	1,0	0,78	0,097	0,035
Atrazin, desisopropy	1167	52	3	1061	50	3	4,4	0,3	0,13	0,038	0,030
Glyphosat	1159	48	9	1054	47	9	3,6	0,9	3,9	0,175	0,040
Atrazin	1172	46	11	1063	42	10	3,0	0,9	0,51	0,093	0,037
Simazin	1162	37	3	1057	36	3	3,1	0,3	0,27	0,039	0,020
4-Nitrophenol	1159	34	3	1053	31	3	2,7	0,3	0,25	0,047	0,028
Hexazinon	1173	32	6	1061	25	6	1,8	0,6	0,96	0,115	0,040
Desphenyl-chloridazon	196	29	11	177	27	11	9,0	6,2	24	2,203	0,074
Metribuzin-desamino-	593	18	4	537	18	4	2,6	0,7	0,21	0,059	0,047
MCPA	1178	17	4	1068	17	4	1,2	0,4	1,2	0,113	0,025
2,6-DCPP	1009	16	6	907	16	6	1,1	0,7	4	0,780	0,056
Ethylentiurea	919	13	6	840	13	6	0,8	0,7	6,1	0,764	0,049
desethylterbuthylazi	1148	12	1	1048	12	1	1,0	0,1	0,19	0,036	0,019
2,6-dichlorebnzosyre	968	12	1	877	11	1	1,1	0,1	0,63	0,095	0,056
Lenacil	97	9	3	97	9	3	6,2	3,1	0,13	0,064	0,058
Deethyl-hydroxy-atrazin	970	8		879	8		0,9		0,057	0,030	0,024
Isoproturon	230	7	3	201	7	3	2,0	1,5	2,1	0,361	0,085
Didealkyl-hydroxy-atrazin	968	6	2	877	6	2	0,5	0,2	15	2,613	0,068
Dinoseb	249	5	4	214	5	4	0,5	1,9	3,3	0,913	0,500
Metribuzin-diketo	592	5	2	537	5	2	0,6	0,4	0,1	0,056	0,038
Diuron	884	5	1	815	5	1	0,5	0,1	0,14	0,047	0,028
hydroxysimazin	990	5		896	5		0,6		0,029	0,021	0,020
2,4_D	1178	3		1068	3		0,3		0,077	0,035	0,017
Dichlobenil	1025	3		914	3		0,3		0,024	0,022	0,022
Terbuthylazin	227	2	1	199	2	1	0,5	0,5	0,13	0,072	0,072
Chloridazon	196	2		177	2		1,1		0,012	0,012	0,012

Andre analyser Analyser fra 2012 stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
Malathion	107	1	1	102	1	1	0,0	1,0	0,28	0,280	0,280
Propyzamid	98	1	1	98	1	1	0,0	1,0	0,15	0,150	0,150
Metamitron	131	1		121	1		0,8		0,077	0,077	0,077
Pirimicarb	98	1		98	1		1,0		0,023	0,023	0,023
DNOC	50	1		34	1		2,9		0,01	0,010	0,010
1-chlor-2nitrobenzen	1			1							
1-chlor-3nitrobenzen	1			1							
2,4,5-T	19			12							
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	5			3							
2CPA, 2-Chlorphenoxy	5			3							
2CPP, 2-(2-Chlorphen	5			3							
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	4			3							
4-CPA	5			3							
Aldrin	10			5							
Azinphos-methyl	97			97							
Azoxystrobin	72			58							
Bifenox-syre	1			1							
Captan	107			102							
Carbofuran	97			97							
Chlorothalonil	10			5							
CI153815	1			1							
Cyanazin	26			15							
CyPM	1			1							
DDD, p,p-	10			5							
DDE, p,p-	10			5							
DDT, p,p-	10			5							
Deisopropyl-hydroxyatrazin	971			879							
d-ethyl-parathion	107			102							
Dicamba	14			9							
Dieldrin	10			5							
Dimethoat	123			112							
Endosulfan, alpha	10			5							
Endosulfan, beta	10			5							
Endosulfansulfat	10			5							
Endrin	10			5							
Endrin aldehyd	10			5							
Endrin keton	10			5							
Ethofumesat	1			1							
fluazifop-p-butyl	1			1							
Heptachlor	10			5							
Heptachlorepoxyd	10			5							
Hexachlorbenzen	11			11							
Hydroxyterbutylazin	21			16							

Andre analyser Analyser fra 2012 stof	Analyser			Boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med Fund	≥ 0,1	antal	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1 µg/l	≥ 0,1	maks	middel	median
Ioxynil	1			1							
Lindan	10			5							
Linuron	114			109							
Metamitron-desamino	1			1							
Methoxychlor	10			5							
Metribuzin	445			394							
Metribuzin-desamino	430			380							
Mevinphos	97			97							
Parathion-methyl	10			5							
Pendimethalin	114			109							
Permethrin	10			5							
Picolinafen	1			1							
PPU (IN70941)	1			1							
PPU-desamino (IN70942)	1			1							
Prochloraz	97			97							
Prometryn	97			97							
Propachlor	97			97							
Quintozen	10			5							
Rimsulfuron	1			1							
Tolyfluanid	10			5							
Trichloreddikesyre	1			1							
Trifluralin	14			9							
Vinclozolin	10			5							

Bilag 9.

Andre Analyser, hele monitoringsperioden.

Andre analyser indeholder analyser fra nedlagte vandværksboringer, andre monitoringsboringer, små private vandforsyninger, forureningsundersøgelser mm. Pesticider og metabolitter i hele monitoringsperioden 1990 til 2013.

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	23170	8362	3138	9604	2792	1315	15,4	13,7	71	0,455	0,089
Mechlorprop	22295	1307	524	10337	433	175	2,5	1,7	1900	7,438	0,057
Dichlorprop	22279	1356	486	10337	400	163	2,3	1,6	840	5,849	0,064
4CPP,2-(4-Chlorpheno	7036	730	354	3919	197	121	1,9	3,1	690	6,364	0,194
Atrazin	21234	1210	250	10295	639	167	4,6	1,6	30	0,246	0,040
Bentazon	18061	685	213	9140	391	130	2,9	1,4	89	0,653	0,050
Atrazin, desethyl-	17325	1040	191	9008	605	129	5,3	1,4	4,2	0,106	0,036
Atrazin, desisopropy	17399	992	153	9089	602	114	5,4	1,3	110	0,282	0,034
Ethylamino-parathion	161	124	124	109	92	92	0,0	84,4	18000	2725,203	1100,000
EOOSPS	162	106	106	109	78	78	0,0	71,6	58000	2262,526	200,000
Parathion	512	105	105	357	75	75	0,0	21,0	390000000	5369687,884	1700,000
EOOSPO	155	100	100	104	65	65	0,0	62,5	138000	7939,046	1000,000
Hexazinon	17627	377	98	9121	199	60	1,5	0,7	4,3	0,199	0,040
EEMOOSPS	154	94	94	105	66	66	0,0	62,9	250000	7830,256	1000,000
EEMOOSPO	156	90	90	105	62	62	0,0	59,0	122000	5975,387	700,000
Simazin	20897	780	88	10122	485	66	4,1	0,7	210	0,521	0,025
MCPA	21253	239	83	10306	154	68	0,8	0,7	33000	918,524	0,080
N-Phenylacetamid	168	82	82	49	32	32	0,0	65,3	20000	3722,581	1165,000
MMEOOSPS	155	79	79	105	57	57	0,0	54,3	13700	1094,754	500,000
Parathion-methyl	358	74	73	248	50	49	0,4	19,8	70000000	1449728,406	850,000
Sulfotep	301	76	69	181	44	43	0,6	23,8	690000	28900,105	200,000
4-Nitrophenol	3290	145	66	2502	125	49	3,0	2,0	427000	14799,822	0,037
Malathion	586	63	63	430	40	40	0,0	9,3	2000000	94311,560	800,000
AMPA	5159	224	55	3774	187	47	3,7	1,2	69,4	0,801	0,037
2,6-DCPP	4011	182	51	2645	80	20	2,3	0,8	75	2,647	0,042
Atrazin, hydroxy-	13857	243	43	7661	190	35	2,0	0,5	1,2	0,078	0,027
MOOOPS	153	38	38	106	26	26	0,0	24,5	6000	646,577	160,000
DEIA	3130	205	35	2314	163	27	5,9	1,2	4	0,091	0,033
Glyphosat	5244	161	34	3779	139	29	2,9	0,8	11,3	0,304	0,032
EEHOOPS	36	31	31	34	29	29	0,0	85,3	1000000	136475,862	19000,000
Diuron	9072	132	29	5442	85	18	1,2	0,3	1800	21,290	0,027
EEHOOSPS, EP-1	36	28	28	34	27	27	0,0	79,4	52000	9006,667	1900,000
2CPP, 2-(2-Chlorphen	726	159	25	347	39	8	8,9	2,3	10	0,344	0,050
2-6 MCPA	104	30	23	56	16	12	7,1	21,4	160	13,964	0,915
EEMOOPS	42	23	23	31	14	14	0,0	45,2	10000	1858,571	430,000

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal boringer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Dichlobenil	14775	179	22	8108	141	19	1,5	0,2	2,8	0,092	0,025
MMHOOSPS, MP-1	24	21	21	22	19	19	0,0	86,4	180000	26043,684	3000,000
2,4_D	20636	106	19	10116	70	18	0,5	0,2	14	0,348	0,053
2-(2,6-dich.ph)props	389	56	19	269	28	10	6,7	3,7	18	0,940	0,047
MMHOOOPS	24	19	19	22	17	17	0,0	77,3	540000	101076,471	10000,000
desethylterbutylazi	4805	104	17	3210	77	13	2,0	0,4	1,6	0,082	0,025
d-met-MP3	43	17	17	28	12	12	0,0	42,9	31000	8021,667	5110,000
Isoproturon	15315	103	16	8070	65	12	0,7	0,1	2,1	0,101	0,033
Ethylentiurea	2545	46	16	2174	41	16	1,1	0,7	6,1	0,414	0,046
Iso-MP-1	18	15	15	16	13	13	0,0	81,3	16000	3147,692	2000,000
EHHOOOPS	24	13	13	22	12	12	0,0	54,5	850000	95300,000	20000,000
d-ethyl-parathion	202	12	12	174	9	9	0,0	5,2	190000	37621,111	18000,000
Terbutylazin	14280	107	11	7561	81	10	0,9	0,1	1,1	0,061	0,024
Dinoseb	18910	50	11	9245	42	10	0,3	0,1	3,3	0,248	0,033
Desphenyl-chloridazon	203	29	11	183	27	11	8,7	6,0	24	2,203	0,074
DNOC	18606	51	10	9045	45	8	0,4	0,1	17	0,465	0,025
EP-1-methylamid	18	9	9	16	8	8	0,0	50,0	360	115,425	31,000
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	492	62	8	237	19	2	7,2	0,8	0,35	0,057	0,020
Lenacil	1100	19	8	706	19	8	1,6	1,1	0,49	0,100	0,058
MMEOOOPS	41	8	8	31	7	7	0,0	22,6	300	55,143	11,000
Metribuzin-desamino-	1796	46	7	1428	38	7	2,2	0,5	0,21	0,061	0,052
2CPA, 2-Chlorphenoxy	526	17	7	232	9	4	2,2	1,7	0,675	0,158	0,069
Dibenzofuran	26	7	7	17	3	3	0,0	17,6	47	17,387	4,600
Cyanazin	14567	21	6	7706	19	4	0,2	0,1	99	5,259	0,031
Chloridazon	2023	10	6	1282	5	2	0,2	0,2	1,1	0,283	0,020
DEPAT	24	6	6	22	6	6	0,0	27,3	29	16,467	17,500
Didealkyl-hydroxy-atrazin	1897	20	5	1606	20	5	0,9	0,3	15	0,826	0,058
hydroxysimazin	2758	17	4	2065	16	3	0,6	0,1	1,3	0,126	0,024
Trichloreddikesyre	679	17	4	503	14	4	2,0	0,8	8	0,646	0,032
Dimethoat	14610	16	4	7815	14	3	0,1	0,0	5,7	0,441	0,022
2,6-dichlorebnzosyre	2394	32	3	1975	31	3	1,4	0,2	0,63	0,056	0,029
Clopyralid	286	15	3	190	3	2	0,5	1,1	0,26	0,170	0,160
Metribuzin-diketo	1857	14	3	1427	14	3	0,8	0,2	0,57	0,078	0,033
Hydroxyterbutylazin	1174	13	3	744	10	2	1,1	0,3	0,55	0,088	0,021
Pendimethalin	14170	31	2	7445	28	2	0,3	0,0	0,327	0,041	0,017
Deisopropyl-hydroxyatrazin	1952	8	2	1636	8	2	0,4	0,1	0,33	0,098	0,026
Metsulfuron methyl	1869	4	2	1038	4	2	0,2	0,2	0,11	0,069	0,074
Propiconazol	1656	4	2	1032	4	2	0,2	0,2	0,19	0,098	0,090
hydroxycarbofuran	679	2	2	429	1	1	0,0	0,2	0,23	0,230	0,230
Metamitron	14641	23	1	7817	22	1	0,3	0,0	0,21	0,042	0,022
Deethyl-hydroxy-atrazin	1919	14	1	1615	14	1	0,8	0,1	0,1	0,040	0,034
2,4,5-T	1094	5	1	689	4	1	0,4	0,1	0,138	0,060	0,044
Propyzamid	1469	5	1	1013	4	1	0,3	0,1	0,15	0,066	0,049

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal borer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Ethofumesat	1260	3	1	735	3	1	0,3	0,1	0,173	0,081	0,050
Linuron	5147	2	1	3111	2	1	0,0	0,0	0,25	0,133	0,133
Dieldrin	183	1	1	129	1	1	0,0	0,8	3,3	3,300	3,300
Methylsulfotep	47	1	1	28	1	1	0,0	3,6	1	1,000	1,000
Chlorthiamid	89	71		89	71		79,8	0,0	0,01	0,010	0,010
2,3,6-TBA	37	8		13	2		15,4	0,0	0,028	0,025	0,025
loxynil	1616	4		1037	3		0,3	0,0	0,043	0,038	0,040
Metribuzin	3000	4		1986	3		0,2	0,0	0,063	0,031	0,020
Pirimicarb	1700	4		1088	4		0,4	0,0	0,023	0,017	0,017
Fenpropimorph	1466	3		864	3		0,3	0,0	0,085	0,059	0,081
Methabenzthiazuron	969	2		603	1		0,2	0,0	0,082	0,082	0,082
METOXURON	173	1		87	1		1,1	0,0	0,011	0,011	0,011
Bromacil	101	1		90	1		1,1	0,0	0,012	0,012	0,012
Chlorpyrifos-methyl	67	1		58	1		1,7	0,0	0,03	0,030	0,030
Dicamba	1084	1		768	1		0,1	0,0	0,02	0,020	0,020
Maleinhydrazid	175	1		115	1		0,9	0,0	0,04	0,040	0,040
Trifluralin	702	1		442	1		0,2	0,0	0,01	0,010	0,010
2,3,6-TCBA	126	1		112	1		0,9	0,0	0,05	0,050	0,050
Dinoterb	129	1		123	1		0,8	0,0	0,02	0,020	0,020
Carbofuran	3346	1		2239	1		0,0	0,0	0,04	0,040	0,040
4-CPA	130	1		56	1		1,8	0,0	0,011	0,011	0,011
1,2-dichl-4-nitrobnz	18			13							
1,4-dichl-2-nitrobnz	18			13							
1-chlor-2nitrobenzen	19			14							
1-chlor-3nitrobenzen	14			12							
2,4-DB	73			69							
2,6-D	136			116							
2,6-DCPA	48			29							
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	77			60							
2-M-4,6-DCPA	137			115							
2-M-4,6-DCPP	153			131							
2-M-6-CPA	137			115							
2-MPP	14			7							
2-Nitrophenol	21			21							
4-methoxy-N,6-dimeth	1232			632							
Alachlor	628			449							
Aldicarb	87			85							
Aldrin	161			107							
Amitrol	7			7							
Azinphos-ethyl	107			65							
Azinphos-methyl	242			198							
Azoxystrobin	166			135							
Benazolin	25			13							

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal borer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Benazolin-ethyl	249			198							
Bifenoxy-syre	5			5							
Bitertanol	11			10							
Bromophos	44			42							
Bromophos-ethyl	59			58							
Bromopropylat	40			40							
Bromoxynil	1451			928							
Bupirimat	40			40							
Captafol	40			40							
Captan	162			149							
Carbaryl	40			40							
Carbendazim	40			40							
Carbofenotion	15			14							
Chinomethionat	40			40							
Chlordan	15			14							
Chlorfenvinphos	79			78							
Chlormefos	45			45							
Chlormequat-chlorid	5			5							
Chlorothalonil	75			64							
Chlorpropham	40			40							
Chlorpyrifos	159			145							
Chlorsulfuron	639			407							
CI153815	13			10							
Cyanofenphos	40			40							
Cycloat	15			14							
Cyfluthrin	40			40							
Cypermethrin	87			72							
CyPM	13			10							
Dalapon	369			258							
DDD (sum o,p,p,p)	13			12							
DDD, o,p-	35			29							
DDD, p,p-	113			94							
DDE	93			55							
DDE, o,p-	72			43							
DDE, p,p-	105			87							
DDT	94			56							
DDT, o,p-	112			83							
DDT, p,p-	105			87							
Deltamethrin	40			40							
Desmedipham	26			14							
Desmetryn	40			40							
Diazinon	263			213							
Dichlorfluandid	40			40							

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal borer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
DICHLORVOS	126			58							
Dicofol	21			21							
Diflufenican	22			17							
Dimetachlor	40			40							
Disulfoton	16			16							
Endosulfan	74			74							
Endosulfan, alpha	137			101							
Endosulfan, beta	137			101							
Endosulfansulfat	59			48							
Endrin	121			67							
Endrin aldehyd	35			24							
Endrin keton	35			24							
Esfenvalerat	280			189							
Ethion	48			48							
Fenamirof	21			21							
Fenchlorphos	43			43							
Fenitrothion	147			103							
Fenoxaprop	11			10							
Fenpropathrin	22			22							
Fenson	40			40							
Fenvalerat	76			75							
Flamprop	178			141							
Flamprop-M-isopropyl	105			73							
Fluazifop	206			157							
Fluazifop-butyl	200			162							
fluazifop-p-butyl	199			116							
Flucythrinat	40			40							
Fluroxypyr	37			36							
Fonofos	18			17							
Formothion	47			47							
HCH-alfa	58			57							
HCH-beta	18			17							
HCH-delta	16			15							
Heptachlor	53			41							
Heptachloreoxid	50			38							
Heptenophos	40			40							
Hexachlorbenzen	104			89							
Imazalil	44			44							
Imazapyr	11			10							
Iprodion	51			50							
irgarol 1051	11			10							
ISODRIN	68			26							
Isafenphos	40			40							

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal borer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Isoxaben	23			23							
Lindan	178			123							
MCPB	176			143							
Mecarban	41			41							
MERCAPTODIMETHUR	21			21							
Metalaxyl	44			44							
Metamitron-desamino	48			29							
Metazachlor	766			503							
Methidathion	43			43							
Methomyl	69			68							
Methoxychlor	75			64							
Metolachlor	15			14							
Metribuzin-desamino	950			775							
Mevinphos	210			170							
Mirex	15			14							
MP-1-methylamid	18			16							
Omethoat	154			106							
Permethrin	96			85							
Phenmedipham	320			231							
Phosalon	43			43							
Phosmet	40			40							
Phosphamidon	43			43							
Picolinafen	13			10							
Pirimicarb-desmethyl	42			23							
Pirimiphos-ethyl	18			16							
Pirimiphos-methyl	61			59							
PPU (IN70941)	13			10							
PPU-desamino (IN70942)	13			10							
Prochloraz	513			365							
Procymidon	40			40							
Promecarb	40			40							
Prometon	7			7							
Prometryn	140			137							
Propachlor	313			225							
Propazin	387			297							
Propham	40			40							
Propoxur	101			97							
Prosulfocarb	19			16							
Prothiofos	40			40							
Pyrazophos	40			40							
Pyrimidin	18			16							
Quinalphos	40			40							
Quinmerac	11			10							

Andre Analyser, Hele monitoringsperioden. 1990 til 2013. Stof	Analyser			Antal borer			Andel fund i %		Koncentration i µg/l		
	antal	Med fund	≥ 0,1	Analyseret	Med fund	≥ 0,1	0,01-0,1	≥ 0,1	maks	middel	median
Quintozen	35			24							
Rimsulfuron	11			11							
Sebutylazin	15			14							
Terbacil	55			54							
Terbutryn	40			40							
Tetrachlorvinfos	15			14							
Tetradifon	40			40							
Thiabendazol	40			40							
Thifensulfuron methy	97			51							
Tolclofos-methyl	40			40							
Tolyfluanid	75			64							
Triadimefon	53			51							
Triadimenol	662			427							
Tri-allat	78			45							
Triasulfuron	8			8							
Triazine amine	1232			632							
Triazophos	40			40							
Tribenuron methyl	11			10							
Vinclozolin	75			64							

Bilag 10.

Pesticidfund i 2013 for alle udførte analyser fra alle datakilder, dvs GRUMO, vandværksboringer og ”andre analyser”.

Bemærk nogle stoffer kan have meget høje fund % hvis der er mange analyser fra en specialundersøgelse

Alle data, sorteret efter antal analyser med fund.

2013 data Stof navn	STANDAT Stof nr.	antal alle analyser	antal >0,01 µg/l	antal >0,1 µg/l	% >0,01 µg/l	% >0,1 µg/l
2,6-Dichlorbenzamid	2712	3712	889	223	24%	6%
DEIA	0421	3072	165	26	5%	1%
Bentazon	9944	3339	115	37	3%	1%
Mechlorprop	4512	3376	102	26	3%	1%
Atrazin, desisopropy	3506	3254	99	3	3%	0%
Dichlorprop	4510	3366	99	26	3%	1%
Atrazin, desethyl-	3505	3261	92	18	3%	1%
4CPP,2-(4-Chlorpheno	0410	3342	74	26	2%	1%
Chlorthiamid	3172	89	71	0	80%	0%
AMPA	4536	3253	67	12	2%	0%
Hexazinon	3597	3258	64	10	2%	0%
Atrazin	4515	3257	62	13	2%	0%
Atrazin, hydroxy-	3507	2732	60	11	2%	0%
Glyphosat	3592	3254	57	12	2%	0%
Metribuzin-desamino-	3683	2467	54	11	2%	0%
Simazin	4516	3245	46	5	1%	0%
2,6-dichlorebnzosyre	4014	2935	41	1	1%	0%
4-Nitrophenol	3011	3236	38	3	1%	0%
2,6-DCPP	3548	3109	34	6	1%	0%
Desphenyl-chloridazon	4696	198	29	11	15%	6%
MCPA	4511	2769	19	4	1%	0%
Ethylentiurea	3573	2416	16	6	1%	0%
Metribuzin-diketo	3685	2463	15	4	1%	0%
Didealkyl-hydroxy-atrazin	3756	2917	15	5	1%	0%
Deethyl-hydroxy-atrazin	3754	2932	14	0	0%	0%
desethylterbutylazi	0422	2716	12	1	0%	0%
hydroxysimazin	0452	2551	11	0	0%	0%
Lenacil	3603	99	9	3	9%	3%
Diuron	2628	2375	7	1	0%	0%
Isoproturon	9945	346	7	3	2%	1%
Dinoseb	4514	365	5	4	1%	1%
PPU (IN70941)	4624	521	5	0	1%	0%

2,4_D	9943	2769	5	0	0%	0%
Dichlobenil	2627	3141	3	0	0%	0%
Metribuzin	3617	2415	3	1	0%	0%
Chloridazon	3528	202	2	0	1%	0%
Terbuthylazin	3655	375	2	1	1%	0%
Hydroxyterbuthylazin	4010	646	2	0	0%	0%
Trichloreddikesyre	4517	521	2	0	0%	0%
Azoxystrobin	4558	145	2	0	1%	0%
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	4623	524	2	0	0%	0%
CGA 62826	4719	48	2	0	4%	0%
Malathion	3140	107	1	1	1%	1%
Metamitron	3612	245	1	0	0%	0%
Pirimicarb	3631	104	1	0	1%	0%
Propyzamid	3646	107	1	1	1%	1%
DNOC	4513	164	1	0	1%	0%
CyPM	4620	521	1	0	0%	0%
Metalaxyl-M	4717	48	1	0	2%	0%
Endosulfansulfat	0314	10	0	0	0%	0%
Deisopropyl-hydroxyatrazin	3755	2933	0	0	0%	0%
Metribuzin-desamino	3684	1785	0	0	0%	0%
Picolinafen	4621	521	0	0	0%	0%
CI153815	4622	521	0	0	0%	0%
PPU-desamino (IN70942)	4625	521	0	0	0%	0%
Dimethoat	3563	129	0	0	0%	0%
Linuron	3605	129	0	0	0%	0%
Pendimethalin	3625	128	0	0	0%	0%
Captan	3518	107	0	0	0%	0%
d-ethyl-parathion	3706	107	0	0	0%	0%
Azinphos-methyl	3509	97	0	0	0%	0%
Mevinphos	3619	97	0	0	0%	0%
Prochloraz	3633	97	0	0	0%	0%
Prometryn	3637	97	0	0	0%	0%
Propachlor	3638	97	0	0	0%	0%
Carbofuran	4521	97	0	0	0%	0%
2,4,5-T	3126	48	0	0	0%	0%
CGA 108906	4718	48	0	0	0%	0%
2CPP, 2-(2-Chlorphen	0411	32	0	0	0%	0%
2CPA, 2-Chlorphenoxy	0412	32	0	0	0%	0%
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	0413	32	0	0	0%	0%
Cyanazin	3539	32	0	0	0%	0%
Dicamba	3560	17	0	0	0%	0%
Trifluralin	3673	17	0	0	0%	0%
Hexachlorbenzen	3138	11	0	0	0%	0%

fluazifop-p-butyl	0444	10	0	0	0%	0%
Dieldrin	3134	10	0	0	0%	0%
Endrin	3135	10	0	0	0%	0%
Heptachlor	3136	10	0	0	0%	0%
Heptachlorepoxyd	3137	10	0	0	0%	0%
Lindan	3139	10	0	0	0%	0%
Methoxychlor	3141	10	0	0	0%	0%
Quintozen	3169	10	0	0	0%	0%
Aldrin	3503	10	0	0	0%	0%
Chlorothalonil	3532	10	0	0	0%	0%
DDD, p,p-	3550	10	0	0	0%	0%
DDE, p,p-	3552	10	0	0	0%	0%
DDT, p,p-	3554	10	0	0	0%	0%
Endosulfan, alpha	3566	10	0	0	0%	0%
Endosulfan, beta	3567	10	0	0	0%	0%
Parathion-methyl	3623	10	0	0	0%	0%
Permethrin	3626	10	0	0	0%	0%
Tolyfluanid	3665	10	0	0	0%	0%
Vinclozolin	3675	10	0	0	0%	0%
Endrin aldehyd	6141	10	0	0	0%	0%
Endrin keton	6142	10	0	0	0%	0%
Ethofumesat	3572	7	0	0	0%	0%
Metamitron-desamino	3682	7	0	0	0%	0%
Bifenox-syre	4693	7	0	0	0%	0%
Rimsulfuron	6135	7	0	0	0%	0%
Bifenox	3173	6	0	0	0%	0%
TFMP	3174	6	0	0	0%	0%
Tebuconazol	4569	6	0	0	0%	0%
4-CPA	4593	5	0	0	0%	0%
Methabenzthiazuron	3614	3	0	0	0%	0%
3-Chlorphenol	3093	2	0	0	0%	0%
Ioxynil	3600	2	0	0	0%	0%
Propazin	3641	2	0	0	0%	0%
2,4,5-trichlorphenol	4534	2	0	0	0%	0%
Dalapon	3132	1	0	0	0%	0%
1-chlor-2nitrobenzen	9436	1	0	0	0%	0%
1-chlor-3nitrobenzen	9437	1	0	0	0%	0%

Afrapportering af NOVANA screeningsundersøgelse:

Afklaring af mulig forekomst af PFOS, PFOA og lignende PFC forbindelser i grundvand

af Rasmus Enevoldsen & René K. Juhler

Geokemisk afdeling, GEUS, Øster Voldgade 10, 1350 København K

Forord

Denne rapport fremlægger resultaterne af en screeningsundersøgelse af forekomsten af perfluorokemikalier (engelsk "perfluorochemicals", PFC's), herunder PFOS og PFOA i grundvand.

Undersøgelsen er foretaget som et led i det nationale program til overvågning af vandmiljøet og naturen (NOVANA).

Formålet med screeningsundersøgelserne var at give grundlag for en vurdering af relevansen af at inddrage de pågældende stoffer i overvågningen af grundvand. I denne specifikke undersøgelse blev der fokuseret på at undersøge udbredelsen af PFC'er forbindelser i de yngre danske grundvandsmagasiner.

Projektet var en opfølgning på projektet "NOVANA screeningsundersøgelse PFC og organotin forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø" som blev udført med afrapportering i 2007 (Strand, J. et al. 2007). Ved fremlæggelsen af projektet blev det anbefalet af programmets koordinationsudvalg, at en undersøgelse i grundvand skulle udføres.

Arbejdsgruppen for miljøfremmede stoffer under NOVANA har været følgegruppe for projektet. Der har været nedsat en projektgruppe, som har bistået med planlægning og udpegning af prøvetagningslokaliteter.

Lasse Gudmundsson, GEUS koordinerede prøvetagning. Desuden har Miljøcentrene i Roskilde og Ribe samt prøvetagere i det nationale varslingsystem for pesticider (VAP) ydet en stor hjælp ved udtagning af prøver, og forfatterne siger mange tak for alle bidrag til projektet.

Sammenfatning

En screeningsundersøgelse rettet mod forekomst af perfluorokemikalier i grundvand blev udført under det nationale overvågningsprogram NOVANA. I screeningsundersøgelsen blev der ikke påvist udbredt højniveau forurening med undersøgte perfluorerede forbindelser i øvre grundvandsmagasiner.

I alt blev der undersøgt 57 prøver udtaget på 43 lokaliteter i Danmark. Ved planlægningen af prøvetagningen blev to boringer udvalgt til screeningsundersøgelsen pga. deres beliggenhed nær forventede mulige punktkilder som brandslukningsøvelsesområder, (Esbjerg brandskole samt CF i Hedehusene). I prøver fra boringen i Hedehusene blev der påvist mindre koncentrationer af fire af de seks perfluorerede PFC forbindelser indeholdt i screeningsundersøgelsen:

- o perfluorooctan sulfonat (C8PFOS)
- o perfluorobutan sulfonat (C4PFOS)
- o perfluoroheptanoic acid (C7PFOA)
- o perfluorooctanoic acid (C8PFOA)

Desuden blev der fundet spor af perfluorodecanoic acid (C10PFOA), mens der i ingen af de undersøgte prøver kunne påvises perfluorononanoic acid (C9PFOA).

Hvor der kunne påvises indhold af PFC forbindelser var koncentrationerne på niveau med kvantificeringsgrænsen (0,003 og 0,006 ppb). Selv om de påviste niveauer kan forekomme lave sammenlignet med publicerede effektkoncentrationer viser undersøgelsen dog at der er mulighed for nedsivning og efterfølgende transport af PFC forbindelser i akviferen.

Ved fortolkningen af undersøgelsens resultater skal det tages forbehold for det begrænsede prøveantal. Da prøvetagningen repræsenterer "øjebliksbilleder" kan der ikke konkluderes i forhold til 'peak events', men overordnet må det konkluderes at der ikke kunne påvises udbredt højniveau forurening med de undersøgte perfluorerede forbindelser.

Summary

A pilot study on possible groundwater contamination with perfluorochemicals (PFC's) was conducted within the Danish National monitoring program NOVANA. The screening study did not reveal any widespread high-level contamination with perfluorinated compounds examined in the upper aquifers.

A total 57 samples of were analysed in the project, collected from 43 sites in Denmark. In the design of the project sampling was planed to include samplingsites location near anticipated potential point sources, i.e. fire fighting training areas, (Esbjerg and Hedehusene). In samples from in Hedehusene small concentrations were detected for four of the six PFC perfluorinated compounds included in the project:

- o perfluorooctane sulfonate (C8PFOS)
- o perfluorobutan sulfonate (C4PFOS)
- o perfluoroheptanoic acid (C7PFOA)
- o perfluorooctanoic acid (C8PFOA)

Also, traces of perfluorodecanoic acid (C10PFOA) were observed, whereas perfluorononanoic acid (C9PFOA) could not be detected in any of the samples analysed.

The levels observed for the PFC concentrations were at the level of quantification (0.003 and 0.006 µg/l). Although the levels observed may seem low when compared to published effect concentrations, the study demonstrates that there is potential for leaching and subsequent transport of PFC compounds in aquifers.

In general, the present study did not cause concern for widespread high-level contamination with perfluorinated compounds investigated. However, interpreting the results of the project the limited number of samples must be considered. Also, the sampling activities of the present project represent 'snapshots in time', and may not be representative in relation to e.g. 'peak events'. The findings of several PFC's in Hedehusene indicate that a leaching potential is existing for PFC's.

Baggrund

PFC-forbindelserne er perfluorerede forbindelser der alle indeholder en alkylkæde hvor hydrogenatomerne er substitueret med fluoratomer. Der er således tale om en gruppe stoffer med varierende egenskaber og molekyl størrelser. Længden af den perfluorerede alkylkæde er typisk 8 carbonatomer, men den kan også indeholde både flere og færre carbonatomer. Den perfluorerede alkylkæde ender hyppigt i en funktionel gruppe som sulfonsyre, carbonsylsyre eller en alkohol, samt derivater heraf, f.eks. substituerede sulfonamider.

PFC-forbindelserne har været produceret i mere end 40 år og bruges bl.a. som hjælpepestoffer i syntesen af teflonprodukter. PFOS består af en vandskyende del, som er den fluorholdige del, og en vandopløselig del, som er syredelen. Den perfluorerede carbonkæde giver således oligofobe og hydrofobe egenskaber (olie og vand afvisende) i samme molekyle og stofgruppen anvendes i en række sammenhænge som overfladeaktive stoffer, hjælpe stoffer i brandslukningsmidler, fremstilling af "pletfri stoffer", rengøringsmidler, hjælpepestoffer i pesticidformuleringer, imprægneringsmidler, antistatiske midler mm. (Poulsen, P. B. et al. 2005; Anon. 2009).

På grund af størrelsen af fluoratomerne samt den meget stærke binding mellem C og F atomerne i den perfluorerede carbonkæde, er kæden svært nedbrydelig, og producenterne har udført og støttet undersøgelser af stoffernes omdannelse i bl.a. renseanlæg og slam (Lange, C. C. 2000; Lange, C. C. 2002; Moore, J. et al. 2003). Slutprodukterne i nedbrydningen af PFC-forbindelserne er derfor typisk de rene sulfonsyre og carbonsylsyre, som f.eks. PFOS Perfluoroktanylsulfonat (CAS no. 1763-23-1) og PFOA Perfluorooctanoic acid (CAS no. 335-67-1). Disse stoffer indgår således også som de væsentligste nedbrydningsprodukter i studier af PFC-forbindelsers skæbne i miljøet. Producenten 3M, har vist at bl.a. fluortelomeralkoholer og perfluorsulfonamid kan nedbrydes til PFOA og PFOS i spildevand og slam fra et renseanlæg, mens PFOS ikke blev nedbrudt efter 20 uger ved 20 grader i spildevandsslam. Forekomster i grundvandsmagasiner er mangelfuldt karakteriseret. Nogle studier er udført i områder med forventede punktkildelignende kilder, eksempelvis nær lufthavne, eller brandøvelsesområder, områder hvor der tidligere er fundet PFC-forbindelser i grundvandet (Moody and Field 1999; Moody et al. 2003). Et studie har desuden undersøgt udbredelsen af stofferne i brønde nær et 3M fabriksanlæg i Minnesota¹. Der blev fundet varierende indhold af forbindelser og niveauer, og i to tilfælde i 'Oakdale municipal wells' var

¹ informationsmaterialet kan hentes på

http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/PFOS/PFOA/Information/Drinking-Water/

indholdene på eller over de fastsatte sundhedsbaserede niveauer (talværdier er ikke angivet i kildematerialet).

Karakterisering af PFC-forbindelsernes skæbne i jorden (nedbrydning, sorption og transport) er ikke fyldestgørende. Det formodes dog at en eventuel nedbrydning af stofferne stopper ved den perfluorerede kæde. Dermed kan det forventes at det vil være de rene perfluorerede sulfonsyrer og carbonsylsyrer der kan findes i det terrestriske miljø. Størrelsen af sorptionskonstanterne i jord er kun undersøgt sporadisk, bl.a. af 3M. For PFOS måltet sorptions og desorptionskonstanterne til mellem 9,7 og 35,3 l/kg og mellem 15,8 og 47,1 l/kg i tre jorde (3M 2003) og for PFOA blev sorptionskonstanten målt til 0,21 i en enkelt sandjord (Welsh, S. K. 1978). Sammenholdt med en forholdsvis moderat opløselighed i vand (~0,5 g/L for PFOS) forventes en forholdsvis høj sorption til partikler i jordmatricen. Sorption og dermed partikelbundet transport i jord og grundvandsmagasiner er således et væsentligt aspekt som bør inddrages i etableringen af en vidensbasis for afklaring af stofgruppens relevans i overvågningen af grundvand.

Beskrivelse af stofferne i undersøgelse

I den udførte screenings undersøgelse indgik 6 stoffer fra gruppen af perfluorerede PFC forbindelser. De udvalgte stoffer er alle rene, ikke-derivatiserede perfluorerede sulfonsyre eller carbonsylsyre med en kædelængde på mellem 4 og 9 carbonatomer. Forbindelserne var:

- To sulfonsyre med hhv. 8 og 4 carbonatomer i kæden:
 - perfluorooctan sulfonat (C8PFOS)
 - perfluorobutan sulfonat (C4PFOS)

- Fire carbonsylsyre med en kædelængde på hhv. 6, 7, 8 og 9 carbonatomer:
 - perfluoroheptanoic acid (C7PFOA)
 - perfluorooctanoic acid (C8PFOA)
 - perfluorononanoic acid (C9PFOA)
 - perfluorodecanoic acid (C10PFOA)

Metoder

Matricer og prøvetagning

Undersøgelsen fokuserede på yngre grundvand. Grundvandsprøverne blev udtaget fra indvindingsboringer på vandværker og private vandindvindinger. Desuden blev der udtaget prøver fra boringer placeret i områder under det nationale overvågningssystem (GRUMO). Derudover er der taget grundvandsprøver fra boringer beliggende ligge ved brandslukningsøvelsesområder (Esbjerg brandskole samt CF i Hedehusene) der kunne være potentielle punktkilder for PFC forbindelser.

Ud over grundvand blev der taget prøver fra markdræn. Drænvandet blev udtaget fra fem marker der indgår i varslingsystemet for pesticider (VAP). Drænvandsprøverne blev udtaget flowproportionalt med isco-samplers som beskrevet i (Kjaer, J. et al. 2002).

I projektet blev eksisterende boringer benyttet, hvor det var muligt. I enkelte tilfælde blev håndboringer etableret forud for prøvetagningen. I disse tilfælde blev boringen etableret med ø 50 mm PEHD rør og med mindst 1m filter i filtersand. Boringen afproppedes med bentonit over filtesætningen og afsluttedes med mufferrør. Før prøvetagning blev der foretaget renpumpning af boringen. Efter udtagning blev prøverne opbevaret køligt og mærkt i glasflasker med PFC fri låg.

Analysemetoder

Prøverne blev analyseret ved LC-MS/MS på GEUS, og kvantificeringen i prøverne er udført som dobbeltbestemmelse. Den anvendte metode omfattede stofferne:

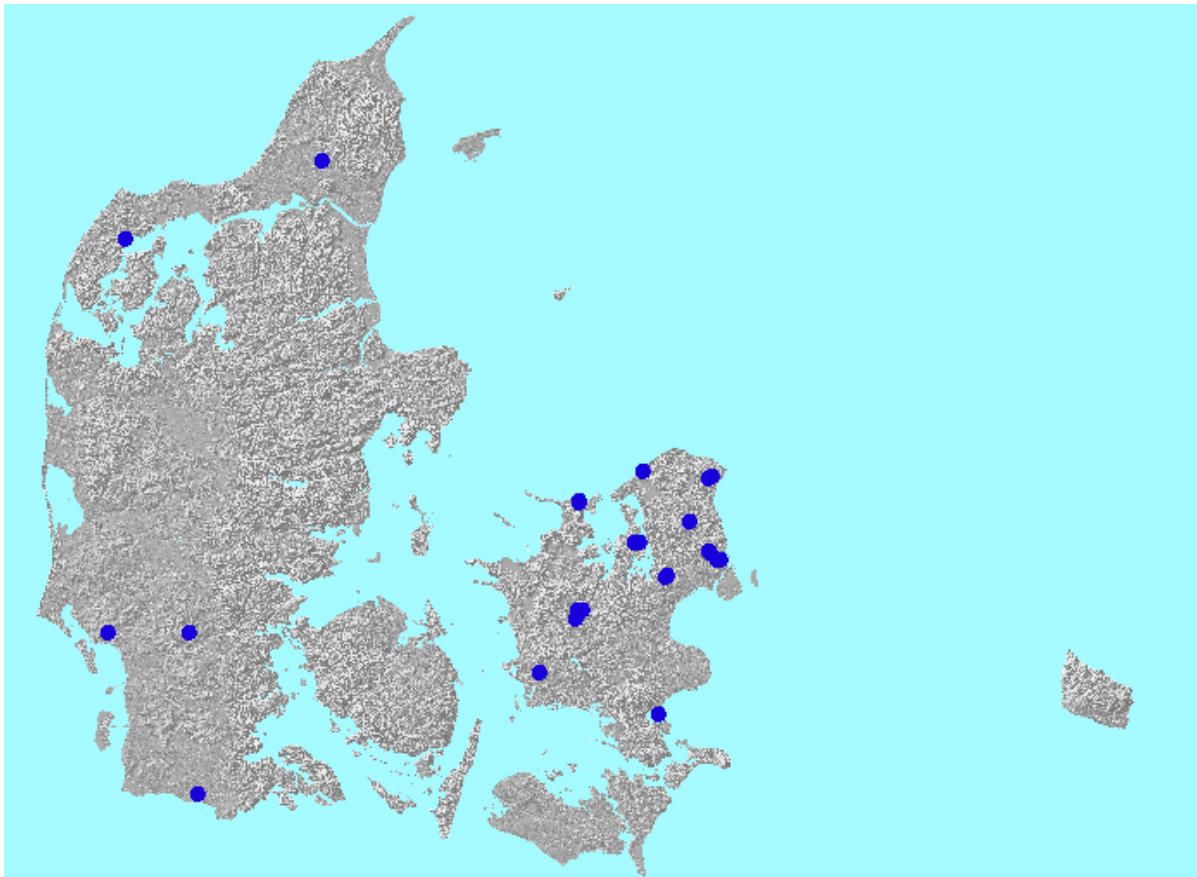
- To sulfonsyre med hhv. 8 og 4 carbonatomer i kæden:
 - perfluorooctan sulfonat (C8PFOS, CAS no. 1763-23-1)
 - perfluorobutan sulfonat (C4PFOS, CAS no. 375-73-5)

- Fire carbonsylysyre med en kædelængde på hhv. 6, 7, 8 og 9 carbonatomer:
 - Perfluoroheptanoic acid (C7PFOA, CAS no. 375-85-9)
 - perfluorooctanoic acid (C8PFOA, CAS no. 335-67-1)
 - perfluorononanoic acid (C9PFOA, CAS no. 375-95-1)
 - perfluorodecanoic acid (C10PFOA, CAS no. 335-76-2)

Forud for API-ES-MS/MS analysen blev prøverne opkoncentreret ved fastfase ekstraktion (SPE). Som intern standard til kvantificering blev der anvendt 1,1,2,2 H,H,H,H-Perfluorooctanesulfonate (PFOSH, CAS no. 27619-97-2). Resultater blev kvalitetssikret vha. mindst to niveau kontrolprøver i hver kørsel, en spiket MilliQ prøve samt 1-2 spikede prøver tilfældigt udvalgt blandt de analyserede prøver. Metoden havde en LOD på mellem 0,003 og 0,006 ppb for de undersøgte stoffer i grund og drænvand (se Tabel 1)

Prøvetagningslokaliteter

I projektet blev der udtaget prøver fra 43 positioner. På nogle lokaliteter blev flere boringer og indtag prøvetaget, og den geografiske fordeling af kampagnen er vist på Figur 1.



Figur 1. Geografisk fordeling af lokaliteter i projektet. En oversigt over prøvetagningssteder med UTM koordinater og boringsoplysninger findes i bilagsmaterialet.

Geografisk fordeling af lokaliteter i projektet. En oversigt over prøvetagningssteder med UTM koordinater og boringsoplysninger findes i bilagsmaterialet.

Resultater

I undersøgelsen blev der fundet indhold af 4 og spor af yderligere et af de undersøgte stoffer. I Tabel 1 gives et overblik over datamaterialet. En detaljeret tabel med analyseresultater findes i bilagsmaterialet. Med fund af 4 ud af 6 undersøgte forbindelser i området ved campingpladsen i Hedehusene må forekomsten af PFC forventes at være til stede i danske grundvandsmagasiner, men de mange prøver uden påvisninger indikerer ikke, at PFC er en udbredt, højniveau forureningskomponent i grundvandsmagasiner.

Tabel 1. Opsummering af datamaterialet i undersøgelsen. Der blev i projektet udført analyse på 57 prøver udtaget på 43 prøvetagningssteder. Alle koncentrationer er angivet som ppb ($\mu\text{g/l}$).

	C4PFOS	C7PFOA	C8PFOA	C8PFOS	C9PFOA	C10PFOA
Antal prøver	57	57	57	57	57	57
Antal påvisninger	4	4	4	5	0	0
Hyppighed	7%	7%	7%	9%	0%	0%
Middel	0,003	0,006	0,005	0,010	-	-
Median	0,003	0,006	0,004	0,007	-	-
Maksimal niveau	0,004	0,008	0,006	0,025	-	-
Detektionsgrænse (LOD)	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Kvantificeringsgrænse (LOQ)	0,003	0,003	0,003	0,006	0,006	0,006

Tabel 2. "Protective screening-level concentrations" for PFOS beregnet for akvatiske og terrestriske organismer (Beach et al. 2006)

akvatiske alger og macrophyta	2.3 mg PFOS/L.
Sekundær Kronisk niveau - beskyttelsesniveau for akvatiske organismer	1.2 mg PFOS/L.
Niveau for "no potential risk to aquatic organisms" – fremkommet som screening-værdi for vandkoncentrationer	1.2 mg PFOS/L
terrestriske planter	1.5 mg PFOS/kg jord tørvægt
Fuglearter "dietary ADI"	0.28 mg PFOS/kg føde,
Fuglearter "population-level effects"	6.0 mg PFOS/kg i føde, 5.0mg PFOS/g vådvægt lever, 9.0mg PFOS/mL i serum

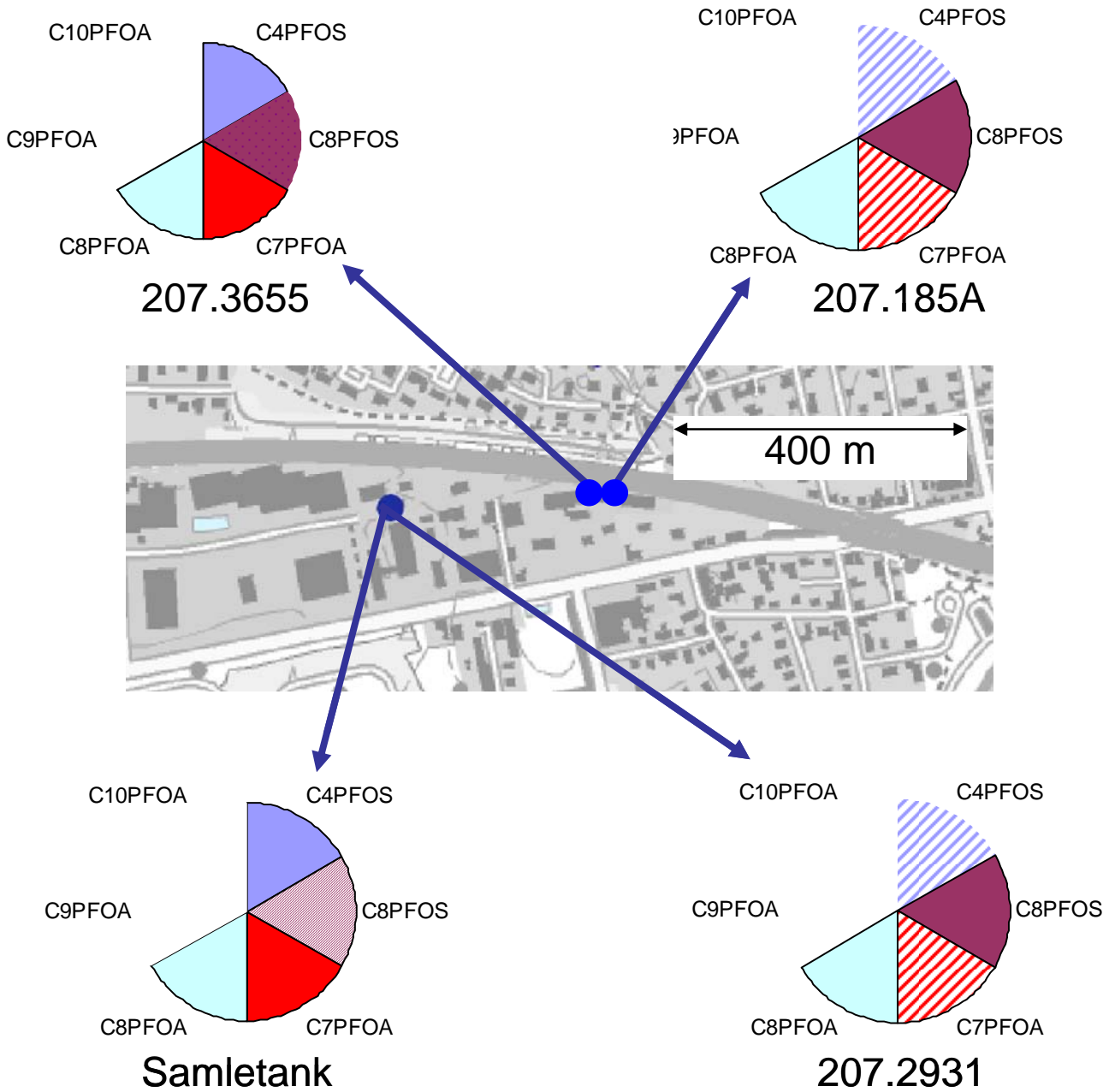
I den forudgående danske undersøgelse af PFOS og relaterede forbindelser i andre matricer (Strand, J. et al. 2007) blev det konkluderet at "... adskillige perfluorerede forbindelser (PFAS) og organotinforbindelser er udbredte både i punktkilder, i ferskvand og i marine miljøer i Danmark". I ferskvand målte de højeste koncentration af PFOS til 70,1 ng/g vådvægt og 13,7 ng/g vådvægt i ål fra hhv. Silkeborg Langsø og Guden Sø.

Der foreligger ikke grænseværdier PFC forbindelser i grundvand eller øvrige overvågningsmatricer, men i en oversigtsartikel er der opstillet økotoksikologiske niveauer for PFOS (Tabel 2). Set i forhold til disse niveauer er de påviste indhold i grundvandsmagasinet ved Hedehusene meget lave.

I 2007 studiet blev der målt på ferskvandssediment og ferskvandsorganismer, og påvisningerne blev gjort i fisk, hvor biomagnificering må formodes at have været en væsentlig faktor. I det her afrapporterede studie af grundvand og drænvand blev der målt direkte på vandfasen, altså "øjebliksbilleder". Det er derfor ikke umiddelbart muligt at sammenligne fundhyppigheder og niveauer i de to undersøgelser. Potentielt kan der forekomme mere udbredte PFC forureninger af

grundvandsmagasiner på et lavt niveau, og pulsudvaskninger kan også have forekommet udenfor prøvetagningen. Fund af PFC forbindelser nedstrøms for CF brandslukningsområdet i Hedehusene lægger derfor op til, at der udføres en nærmere afklaring af mulige PFC forbindelserne i grundvand i forbindelse med punktkilder, eventuelt med anvendelse af 'holistic passive integrative sampling' som kan anvendes til akkumulering af PFC forbindelser over tid (Alvarer, D. and Huckins, J. 2004; Petty et al. 2004).

I undersøgelsen af CF brandslukningsområdet i Hedehusene blev der på flere prøvesteder i området påvist indhold af PFC forbindelser (Tabel 3 og Figur 2). I en overvåningssammenhæng er fundene ved campingpladsen mest interessant, perspektiveret af fundet i afværgepumpningen, der dokumenterer, at PFC forbindelserne kan nedstrømme til akviferer under kontaminerede områder. I samletanken og ved brandhane på området kunne der påvises indhold af alle stoffer i niveauer der dog lå under til 0.01 µg/l. Det lå ikke indenfor projektet at gennemføre kildesporing og kortlægning af strømningsretinger for akviferer, men fundene indikerer, at hvis først stofferne er kommet ned i grundvandet, så er transport i akviferen mulig. Undersøgelsens resultater bekræfter udenlandske undersøgelser, hvor der også tidligere er gjort fund ved punktkilder som brandsluknings øvelsesområder 'Groundwater from wells around fire-training area FTA-02 at WAFB contained four perfluorinated surfactants ranging in concentration from 3 to 120 µg/l: perfluorooctanesulfonate (PFOS): perfluorohexanesulfonate: perfluorooctanoate: and perfluorohexanoate' (Moody et al. 2003).



Figur 2 Prøvetagningssteder i Hedehusene og grafik der angiver om de enkelte PCF forbindelser er påvist i prøver udtaget på prøvetagningsstederne (skravering angiver spor af forbindelsen)

Tabel 3. Detailoplysninger om undersøgelse i området ved CF brandslukningsområdet i Hedehusene. Koncentrationer er angivet som gennemsnit ($\mu\text{g/l}$), ip=ikke påvist

Prøveudtagning	Prøver	C4-PFOS	C7-PFOA	C8-PFOA	C8-PFOS	C9-PFOA	C10-PFOA	Udtag
CF-Hedehusende Brandhane	5	0,004	0,008	0,004	0,006	ip	ip	207.3655
CF-Hedehusende Samletank	2	0,004	0,007	0,004	0,003	ip	ip	207.3655
Hedehusende Afværgeboring	2	0,001	0,006	0,006	0,007	ip	ip	207.2931
Hedehusende Camping	2	0,002	0,003	0,004	0,025	ip	ip	207.185-a

I forbindelse med fundene ved CF området blev der påvist indhold af de tilsvarende forbindelser i borerne flere hundrede meter fra, hvad der må formodes at være kilden (Figur 2). Dette indikerer, at hvis først PFC forbindelser er kommet ned i et grundvandsmagasin vil de kunne transporteres i akviferen.

Konklusioner

Resultaterne giver ikke indtryk af udbredt forurening med høje koncentrationer af PFC i danske grundvandsmagasiner. Overordnet blev de maksimale indhold målt på et niveau under $0.01 \mu\text{g/l}$ for stofferne perfluorooctan sulfonat (C8PFOS), perfluorobutan sulfonat (C4PFOS), perfluoroheptanoic acid (C7PFOA), perfluorooctanoic acid (C8PFOA). Forbindelserne perfluorononanoic acid (C9PFOA) og perfluorodecanoic acid (C10PFOA) blev ikke påvist over kvantificeringsniveauet, men i enkelte prøver blev der fundet spor af C10PFOA. Der blev generelt konstateret indhold i prøver udtaget i Hedehusene, men de påviste niveauer lave og tæt på kvantificeringsgrænsen for de enkelte stoffer. Prøvetagningen giver øjeblikbilleder som ikke nødvendigvis er peak niveauer, og pulsudvaskninger kan være forekommet på andre tidspunkter end samplingens udførelse. En egentlig afgørelse om inddragelse af forbindelserne i den nationale overvågning af grundvandsmagasinerne må derfor træffes i forhold til de effektive niveauer og evt. kommende grænseværdier, der opstilles for stofferne.

Undersøgelsens resultater bekræfter relevansen af at have fokus på betydningen af punktkilder, som brandsluknings øvelsesområder. I forbindelse med fundene ved CF kasernen blev der påvist indhold af de tilsvarende forbindelser i borerne flere hundrede meter fra, hvad der må formodes at være kilden, hvilket indikerer potentiel nedslivningsrisiko og mulighed for transport i akviferen.

Bilag 1 Prøvetagningslokaliteter

Oversigt over prøvetagningssteder med angivelse af UTM 32 koordinater og DGU nummer og udtags oplysninger. Hvor oplysninger om filtre i boringen foreligger, er dette oplyst.

	Lokalitet	xutm32	yutm32	Udtag DGU nr	Filter top	Filter bund
1	Borups Allé	721517	6178272	201.4760-2	23.70	24.20
2	CF-Hedehusende Brandhane	700525	6171722	207.3655-1	.	.
3	CF-Hedehusende samletank	700467	6171686		.	.
4	Esbjerg brandskole	470816	6148588	130.743-1	11.00	16.00
5	Espøgærde	719179	6212458	188.919-1	16.70	17.20
6	Espøgærde	719179	6212458	188.919-2	11.70	12.20
7	Espøgærde	718236	6211651	188.922-1	24.00	24.50
8	Estrup - dræn	504377	6148877		.	.
9	Estrup - grundvand	504377	6148877		.	.
10	Fårdrup - dræn	648669	6132551		.	.
11	Fårdrup - grundvand	648669	6132551		.	.
12	Gladsaxe	718022	6181877	200.3438-1	29.50	30.20
13	Gladsaxe	718022	6181877	200.3438-2	15.50	16.20
14	Hedehusende Afværgepumpn	700701	6171860	207.2931-1	16.00	24.00
15	Hedehusende Camping	700805	6171908	207.185A-1	.	20.00
16	Høje Gladsaxe	719029	6181753	201.3804-1	46.00	49.00
17	Høje Gladsaxe	719029	6181753	201.3804-2	24.50	33.50
18	Jynnevad - grundvand	507703	6082977		.	.
19	Nykøbing Sj.	664967	6202427	191.185-1	12.00	12.50
20	Nykøbing Sj.	664967	6202427	191.185-2	7.50	8.00
21	Nykøbing Sj.	664967	6202427	191.185-3	2.50	3.00
22	Nykøbing Sj.	665102	6201739	191.188-2	23.00	25.00
23	Nykøbing Sj.	665102	6201739	191.188-4	4.00	7.50
24	Nørrebroparken	722649	6178243	201.3933-1	23.50	24.00
25	Nørrebroparken	722649	6178243	201.3933-2	13.90	14.40
26	Præstø	697124	6115714		.	.

				Udtag		
	Lokalitet	xutm32	yutm32	DGU nr	Filter top	Filter bund
27	Ravnsholt	710483	6194384		.	.
28	Silstrup - dræn	478435	6309902		.	.
29	Silstrup - grundvand	478435	6309902		.	.
30	Skuldelev	687143	6186006	199.1009-1	24.00	24.50
31	Skuldelev	687143	6186006	199.1009-2	16.00	16.50
32	Skuldelev	689267	6186026	199.818-1	20.00	28.00
33	Stenlille	664067	6158260	205.257-1	36.00	42.00
34	Stenlille	666165	6158135	205.400-1	24.50	34.50
35	Stenlille	664300	6158182	205.520-1	18.70	27.50
36	Stenlille	666127	6158306	205.558-1	21.00	30.00
37	Stenlille	664712	6157921	205.568-0	0.00	0.00
38	Stenlille	664460	6157989	205.606-1	25.50	39.50
39	Stenlille	664460	6157989	205.606-2	14.00	15.00
40	Stenlille	663194	6154425	211.518-1	33.00	39.00
41	Stenlille	663174	6154372	211.529-1	30.50	35.50
42	Tisvilde	690715	6214702		.	.
43	Tylstrup - grundvand	558915	6341958		.	.

Bilag 2 Prøver udtaget

Oversigt over fordelingen af udtagne prøver på de enkelte lokaliteter. Analyseresultater. Indhold vises som µg/l. Øvrige angivelser er "Ikke påvist" (ip) og "spor".

lokalitet	Antal prøver	C4-PFOS	C7-PFOA	C8-PFOA	C8-PFOS	C9-PFOA	C10-PFOA	Reference oplysninger for lokalitet
Borups Allé	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	2014760-2
Esbjerg brandskole	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	130.743-
Espergærde	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	188.919-1
Espergærde	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	188.919-2
Espergærde	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	188.922-1
Estrup - Isco Sampler	2	ip	ip	Spor	Spor	ip	ip	Estrup - Isco Sampler
Estrup - M 1.3	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Estrup - M 1.3
Fårdrup dræn	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Flowproportional
Fårdrup - M 1.1	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Fårdrup - M 1.1
Gladsaxe	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	200.3438-01
Gladsaxe	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	200.3438-02
Hedehusene afværge	2	0,001	0,006	0,006	0,007	ip	ip	207.2931-
Hedehusene camping	2	0,002	0,003	0,004	0,025	ip	ip	207.185-a
Hedehusene CF brandhane	5	0,004	0,008	0,004	0,006	ip	ip	207.3655-
Hedehusene CF samletank	2	0,004	0,007	0,004	0,003	ip	ip	207.3655-
Høje Gladsaxe	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	201.3404-1
Høje Gladsaxe	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	201.3804-2
Jynnevad - M 2.2	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Jynnevad - M 2.2
Nykøbing Sj.	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	191.185-1
Nykøbing Sj.	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	191.185-3
Nykøbing Sj.	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	191.188-2
Nykøbing Sj.	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	191.188-4
Nykøbing Sj.	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	191.185-2
Nørrebroparken	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	201.3933-01
Nørrebroparken	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	201.3933-02
Præstø	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Præstø
Ravnsholt	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Ravnsholt
Silstrup - Isco	1	ip	ip	ip	Spor	ip	Spor	Flowproportional
Silstrup - M 9.1	1	ip	ip	ip	Spor	ip	Spor	Silstrup - M 9.1
Skuldelev	2	ip	ip	ip	ip	ip	ip	199.1009-1
Skuldelev	1	ip	ip	ip	Spor	ip	ip	199.1009-2
Skuldelev	1	ip	ip	Spor	ip	ip	ip	199.818-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	205.257-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	205.400-
Stenlille	3	ip	ip	Spor	ip	ip	ip	205.520-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	205.558-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	205.558-
Stenlille	2	ip	ip	ip	Spor	ip	ip	205.568-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	205.606-1
Stenlille	2	Spor	ip	Spor	0,010	ip	ip	205.606-2
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	211.518-
Stenlille	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	211.529-
Tisvilde	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Tisvilde
Tylstrup - M 2.3	1	ip	ip	ip	ip	ip	ip	Tylstrup - M 2.3

Referencer

- Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD(2002)17/final. 2009. OECD - Environment Directorate. co-operation on existing chemicals.
- Alvarer, D. and Huckins, J. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS). 2004. Colombia Environmental Research Center, USGS.
- Kjaer, J., Ullum, M., Olsen, P., Sjelborg, P., Helweg, A., Mogensen, B. B., Plauborg, F., Jørgensen, J. O., Iversen, B. V., Fomsgaard, I. S., and Lindhardt, B. Monitoring results May 1999 - June 2001. 2002. København, GEUS. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme.
- Lange, C. C. The Aerobic Biodegradation of N-EtFOSE Alcohol by the Microbial Activity Present in Municipal Wastewater Treatment Sludge. E00-2252, 1-10. 2000. 3M.
- Lange, C. C. Biodegradation Screen Study for Telomer-type Alcohols. E01-0684, 1-38. 2002. 3M.
- Moody, C.A., G. N. Hebert, S. H. Strauss, and J. A. Field. 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring* 5:341-345.
- Moody, C.A. and J. A. Field. 1999. Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity . *Environ. Sci. Technol.* 33:2800-2806.
- Moore, J., Rodericks, J., Turnbull, D., and Warren-Hicks, W. 3M. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. 2003. 3M.
- Petty, J.D., J. N. Huckins, D. A. Alvarez, W. G. Brumbaugh, W. L. Cranor, R. W. Gale, A. C. Rastall, T. L. Jones-Lepp, T. J. Leiker, C. E. Rostad, and E. T. Furlong. 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54:695-705.
- Poulsen, P. B., Jensen, A. A., and Wallström, E. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. 1013. 2005. Environmental Project, Environmental Protection Agency, Danish Ministry of the Environment.
- Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus, F., and Larsen, M. M. PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø - NOVANA screeningsundersøgelse. 608. 2007. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU.
- Welsh, S. K. Adsorption of FC-95 and FC-143 on soil. Welsh, S. K 1978. 9970612633. 1978. 3M, Environmental Laboratory.