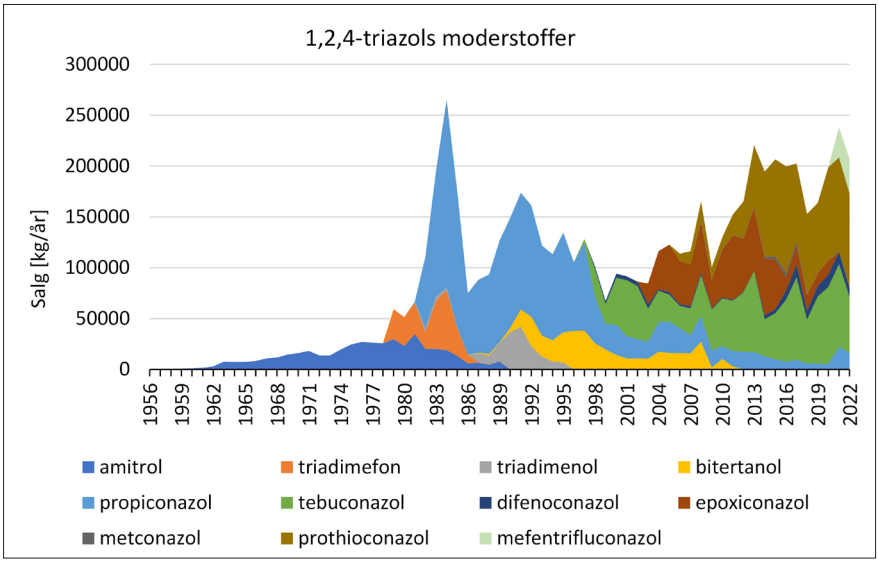
Sådan forstår vi pesticider i grundvand

Efter mere end tredive års forskning i pesticiders betydning for grundvandets kvalitet har GEUS og DTU Sustain opdateret den konceptuel forståelsesmodel for pesticidstoffer i grundvand i Danmark. Resultaterne er målrettet vandområdeplanerne, men bør danne grundlag for ethvert arbejde med pe-sticidforurening af grundvandet. Vi har sammenfattet viden om hvilke pesticidstoffer, der findes hvor, hvorfor og hvor længe.

Lærke Thorling, Christian Nyrop Albers, Klaus Mosthaf & Annika Sidelmann Fjordbøge

Indledning

For at kunne håndtere de mange komplekse sammenhænge for pesticidstoffernes forekomst og opførsel i grundvandet er der brug for en konceptuel model, der sammenfatter den aktuelle forståelse. I lyset af de mange ekstra pesticidstoffer, der er fundet i grundvandet de senest 10 år og de mange nye punktkilde data i den landsdækkende database Jupiter, besluttede Miljøstyrelsen i 2021, at der var behov for at forfine den konceptuelle forståelsesmodel fra den seneste vandområdeplan (VP3). Der blev fokuseret på arealanvendelse og styrende faktorer for udbredelse i dybden, samt på mulighederne for at inddrage hydrogeologiske og geologiske heterogenitetskriterier i den konceptuelle modelforståelse som forberedelse på vandområdeplan 4. I en ny rapport præsenterer GEUS og DTU Sustain en sammenfatning af den nuværende forståelse af udbredelsen af pesticidstoffer i grundvandet i Danmark /1/. Rapporten er udarbejdet for Styrelsen for Grøn Arealomlægning og Vandmiljø (SGAV).



Figur 1. Salgstal ifølge Miljøstyrelsens salgsstatistikker for moderstofferne til 1,2,4-triazol i perioden 1956-2022, vist som det kumulative salg. Salgstallene er ikke dækkende for den udbredte biocidanvendelse i udendørs maling, som ikke har været indberetningspligtig.

Formålet med dette projekt var at få en empirisk baseret landsdækkende konceptuel model for grundvandets påvirkning og sårbarhed over for pesticider. Dvs. en model, der er baseret på konkrete målinger af pesticidstoffer i grundvandet, og i forlængelse heraf vurdere, hvor godt numerisk modellering passer med de faktiske fund i grundvandet på større skala.

Begrebet pesticidstoffer dækker i EU både over plantebeskyttelsesmidler og biocider, som fx træbeskyttelsesmidler og deres nedbrydningsprodukter. Kvalitetskravet er 0,1 μg/l for enkeltstoffer og 0,5 μg/l for summen af pesticider. Flertallet af de påviste pesticidstoffer i grundvandet, stammer fra plantebeskyttelsesmidler eller biocidprodukter, der blev anvendt for år tilbage og ikke længere er i brug. Ikke alle biocidprodukter er/har været godkendelsespligtige, og grundvandet kan også påvirkes af ikke-godkendelsespligtige biocider og deres nedbrydningsprodukter, hvor anvendelsesperioden og forbrugets omfang er ukendt.

Hvad er en konceptuel model?

Den landsdækkende konceptuelle forståelsesmodel er en empirisk model, der i ord beskriver den samlede 'state of the art', for pesticidpåvirkningen af grundvandet. Modellen er ikke endelig, idet modellen i fremtiden vil modnes, når nye data og undersøgelser giver et behov for en revurdering. Den konceptuelle forståelsesmodel er baseret på to grundlæggende spørgsmål:

- I hvilket omfang er jordoverfladen udsat for pesticider?
- I hvilket omfang er pesticiderne/nedbryd-

ningsprodukterne nået ned til grundvandsforekomsten?

Her kommer rapportens data fra

Viden om pesticidindholdet i grundvandet er baseret på landsdækkende pesticidanalyser for perioden 2013-2023 fra vandforsyninger og grundvandsovervågningen, punktkilder mm. indberettet til Jupiter: De forskellige datatyper har forskellige bias, men bidrager hver for sig med væsentlig viden til det samlede billede, fx har data for punktkilder særligt høje værdier, mens vandforsyningerne omvendt opsøger det renest mulige grundvand.

De næsten 3.000.000 enkeltanalyser for i alt 654 forskellige pesticidstoffer fra 22.450 indtag (boringsfiltre) er relateret til styrende faktorer som:

- arealanvendelse,
- pesticidforbruget i landbrug, skovbrug, det urbane miljø med mere,
- den rumlige udbredelse i grundvandet,
- grundvandets alder,
- stoffernes kemiske egenskaber, og
- hydrogeologi.

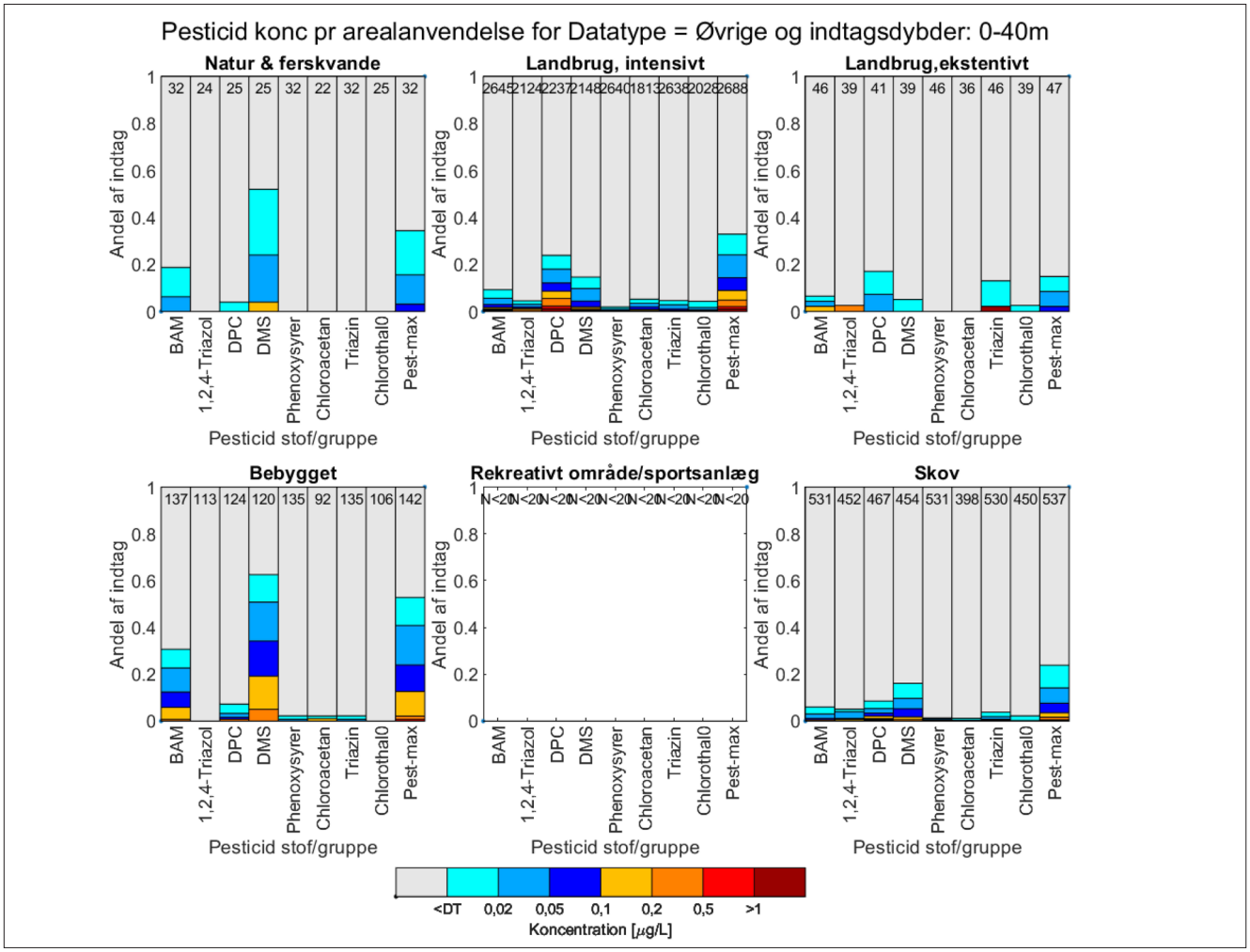
Det har været en forudsætning for arbejdet kun at arbejde med faglige temaer, der eksisterer på landsplan, med udgangspunkt i den nationale hydrogeologiske model (DK-modellen) og Jupiter og Gerda-databaserne hos GEUS.

De betydende pesticider

Ud af de 654 forskellige stoffer er det relativt få stoffer, der findes tilstrækkeligt hyppigt til at der kan laves statistik på dem. Mange stoffer er aldrig påvist og kun få stoffer findes hyppigere end i 5 % af indtagene. Der har derfor i projektet været fokus på de fire enkeltstoffer (BAM, DPC, DMS og 1,2,4-triazol) og de fire stofgrupper (triaziner, phenoxysyrer, chloroacetanilider og chlorothaloniler), der tilsammen dækker hovedparten af alle fund i grundvandet. Bemærk, at langt hovedparten af de fundne stoffer er nedbrydningsprodukter. Stofferne optræder med forskellig hyppighed i grundvandsovervågningen, vandforsyningsboringer og punktkildedata, idet ikke mindst fordelingen af pesticidstoffer i punktkilder adskiller sig fra fladekilderne /2/.

Pesticidernes iboende egenskaber

Der er ingen direkte sammenhæng mellem størrelsen af forbruget af det enkelte stof og hyppigheden af fund i grundvandet. Stoffernes fysisk-kemiske egenskaber er afgørende for, om man kan finde dem i grundvandet i årtier efter anvendelsen – men at der samtidig er dét problem, at der næsten ingen grundvandsrelevante data eksisterer for disse egenskaber. De fleste bestemmelser af sorption (tilbageholdelse) er udført for overjord, hvor der er langt mere organisk stof med en anden kemisk sammensætning end i grundvandsmagasinerne, og dermed typisk en større sorption. På samme måde er den mikrobielle aktivitet og iltningsforholdene i overjorden helt anderledes end i grundvandet, der kan være helt iltfrit, hvilket er afgørende for nedbrydningen af stofferne. Dette har stor betydning for mulighederne for at lave en teoretisk landsdækkende risikovurdering af pesticidernes udvaskningsrisiko og en af baggrundene for, at det er vigtigt at teste stofferne under markforhold, således som det sker i Varslingssystemet for pesticider/3/.



Figur 2. Arealanvendelse og koncentrationsfordelinger (median) for alle indtag (bortset fra punktkilde-indtag) med top af indtag 0-40 m u.t. for fokusstoffer/stofgrupper og Pest-max. 'Chlorothalo' = stofgruppen chlorothaloniler og "Chloroacetan" = stofgruppen chloroacetanilider. Pest-max = højst fundne stofkoncentration på indtagsniveau. Data ikke vist (N<15) for arealanvendelsen Rekreativt område/sportsanlæg.

Der har været en forventning til, at man ud fra stoffernes anvendelsesperiode, sorption og nedbrydelighed, kan modellere sig frem til hvilke pesticidstoffer, der har størst risiko for at optræde i grundvandet. Undersøgelserne viste, at denne hypotese teoretisk set er rigtig, men at der ikke er tilstrækkelige grundvandsrelevante data til at kunne vurdere udvaskningsrisikoen og transporten i grundvandsmagasinerne på landsdækkende niveau. Eksempelvis er der kun få data på grundvandsrelevante fysisk-kemiske egenskaber fra kalkmagasiner, der udgør en meget betydelig del af grundvandsforekomsterne. Der blev ved gennemgang af rapporter og undersøgelser med fokusstofferne i projektet fundet mindst én parameter for sorption bestemt for grundvandsrelevante forhold for 14 af de betydende pesticidstoffer, og heraf var der nedbrydningsdata for 10 pesticidstoffer. Resultater af den numeriske modellering med de fundne værdier, illustrerede udfordringerne med manglen på relevante data. Det tydeligste eksempel var for 1,2,4-triazol, hvor der i simuleringerne med de tilgængelige fysisk-kemiske data var en vertikal udbredelse i grundvandet på under 10 m, mens de empiriske iagttagelser viser en betydeligt dybere udbredelse.

For nogle af de hyppigt fundne nedbrydningsprodukter, er det desuden en udfordring i risikovurderingen, at de stammer fra flere forskellige moderstoffer, solgt i forskellige perioder, se figur 1, idet omdannelsesgraden til nedbrydingsproduktet kan variere meget fra moderstof til moderstof.

Arealanvendelse og pesticider

Pesticidforurening af grundvandet stammer dels fra fladekilder, hvor stofferne er anvendt efter deres formål, og fra punktkilder, hvor der er tale om spild eller deponering. Det vurderes, at påvirkning fra fladekilder giver den største påvirkning af grundvandet når der ses på det påvirkede rumfang, mens påvirkning fra punktkilder påvirker et langt mindre rumfang, men da med meget højere koncentrationer.

Salgstal og anvendelse opdelt på landbrug, skovbrug, bymæssig bebyggelse mm. er opgjort for grundvandsrelevante aktivstoffer. Der er ikke tidligere lavet en så omfattende vurdering af anvendelsen over tid opdelt på arealtyper.

Figur 2 viser, at forskellige arealanvendelser giver forskellige påvirkning med pesticidstoffer. Der er fundet en stor påvirkning med pesticidstoffer i indtag knyttet til intensivt landbrug, hvor DPC er det hyppigste stof med overskridelser. I bebyggede områder har DMS alene mediankoncentrationer > 0,1μg/l i ca. 30 % af indtagene i de øverste 40 m u.t.

Nogle pesticider vil være i grundvandet i lang tid

Figur 3 viser fundhyppigheder for de fire fokusstoffer og stofgruppen triaziner ift. alder af grundvandet for daterede GRUMO-indtag, med anvendelsesperioden øverst til højre. Langsom nedbrydning i grundvandet har en betydning for stoffer som 1,2,4-triazol, hvilket begrænser den rumlige og tids-mæssige udbredelse i grundvandsmagasinerne. For de mest persistente stoffer (fx DMS og DPC) er der høje fundhyppigheder i mere end 40 år og kun for grundvand over 50 år er der næsten ingen påvirkning. Dette illustrerer, at disse stoffer har en udbredelse, der er bestemt af grundvandets alder, og at stofferne kan forventes at brede sig dybere i grundvandet i fremtiden. Nogle af de regulerede pesticidstoffer som fx DPC udvaskes stadigt, da moderstofferne er bundet i de øvre jordlag, og det vides endnu ikke, hvor længe denne påvirkning vil vare.

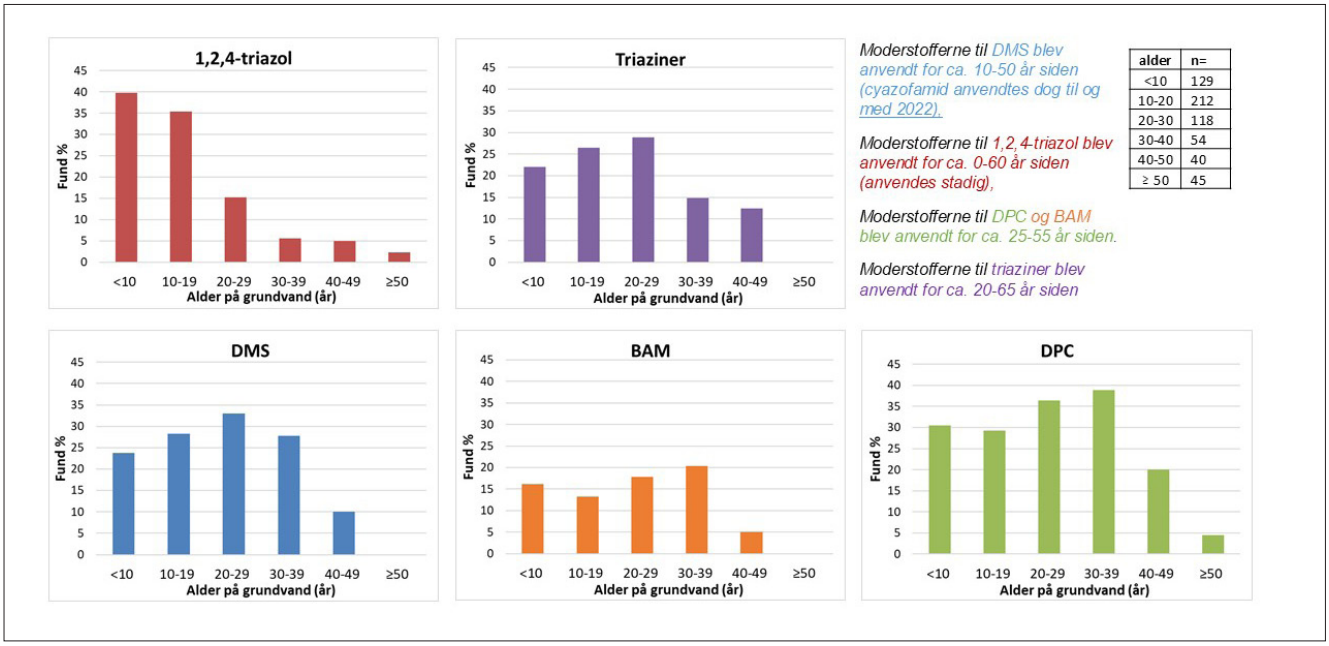
Dybdeafhængighed for pesticider

Grundvandets alder er kun bestemt i relativt få indtag, og man er i praksis henvist til at anvende dybden ved vurderinger af grundvandets sårbarhed over for pesticider. Datering af grundvandet viser, at dybden kun kan anvendes som proxy for grundvandets alder med forsigtighed, da der i samme dybde kan optræde grundvand af meget forskellig alder. Den lokale hydrogeologi er afgørende, herunder om der opadrettet eller nedadrettet hydraulisk gradient. Grundvandsovervågningen /4/ viser, at mere end 20 % af grundvandet på landsplan er påvirket med pesticidstof-

Boks 1 viser den systemforståelse, som ligger til grund for den opdaterede konceptuelle forståelses-model.

Opdateret konceptuel forståelsesmodel for pesticider

- Få betydende pesticider forklarer hovedparten af fund.
- Der er fundet pesticider i grundvand med en alder op til ca. 50 år, mens der stort set ingen påvirkning er i ældre vand.
- Dybden er en nyttig proxy for alderen af grundvandet og grundvandets påvirkning af mobile og persistente pesticider, og er et let tilgængelig metadata knyttet til næsten alle indtag.
- Dybden i grundvandsforekomsten, er den vigtigste forklarende faktor for koncentrationsfordelingerne, idet koncentrationerne og fundhyppighederne falder med dybden.
- Oxideret grundvand er påvirket dybere og med en større andel af grundvandet, sammenlignet med reduceret grundvand mht. både fund og overskridelser af pesticider.
- 30 % af volumen af det øverste grundvand (ned til 40 m u.t.) indeholder et eller flere pesticider over 0,1 µg/l, baseret på grundvandsovervågningen (Thorling mfl. 2025), dette gælder for ca. 20 vol% ned til 50 m u.t.
- Generelt er der en lille påvirkning med pesticider ved dybder over 60 m u.t.
- Pesticidbelastning afhænger af arealanvendelsen, der groft kan opdeles på landbrug, bebyggede områder, skovbrug og natur.
- I visse områder er der særlig stor påvirkning med pesticider, fx områder, hvor der tidligere var udbredt roe-dyrkning (intensiv chloridazon-anvendelse) og bebyggede områder (op til 50 % påvirkning over grundvandskvalitetskravet, for de to stoffer DMS og BAM).
- Gamle skove (> 60-70 år) er uden fladepåvirkning fra pesticider, mens der siden 1960'erne har været anvendt pesticider, som fx Triaziner i skovbruget. Der er ingen salgstal eller andet til at kvantificere påvirkningen.
- Der er fundet pesticidpunktkilder i skovene og naturområder, hvor påvirkningen afhænger af en konkret vurdering.
- Der er ingen simpel sammenhæng mellem udbredelsen af pesticider og traditionelle faglige temaer som dæklagstykkelser, geologi osv.
- Opadrettet gradientforhold beskytter mod pesticider.
- Det formodes fortsat, at skråtstillede lag øger sårbarheden i lerede områder, men det har ikke været muligt at dokumentere det ud fra empiriske data, her må man støtte sig til konkrete undersøgelser.



Figur 3. Fundhyppigheder for de fire hyppigt fundne pesticidstoffer og stofgruppen triaziner i GRUMO-indtag opdelt efter grundvandets alder (10-års-intervaller). Antallet af GRUMO-indtag for hvert 10-årsinterval vist i tabel i øverste højre hjørne.

fer over 0,1µg/l ned til 50 m u.t. Der er dog en betydelig nuancering, når man ser på enkeltstoffer, datatyper og redoxforhold.

For at undersøge udbredelsen af pesticider i fremtiden gennemførte vi modelleringer for to simplificerede hydrogeologiske typologier for hhv. den vestlige del af landet (kun sand uden lerdæklag) og den østlige del (moræneler over sand), for at vurdere variationsbredden når der tages højde for specifikke hydrogeologiske forhold. Simuleringerne viser overordnet, at fremskrives udvaskningen af pesticidstoffer, kan forureningen forventes allerede i 2035 at være nået frem til større dybde. Den større udbredelse vil være mere udtalt for den sandede typologi. Dette skyldes både, at lerlag giver en hydrologisk barriere og en vis tilbageholdelse for nogle stoffer, men også at modellen anvender en større nettonedbør i det sandede område, hvilket generelt giver en større nedadrettet gradient og hurtigere transport. En model med så simplificerede hydrogeologiske forhold som anvendt her repræsenterer dog bedst lokale forhold (punktkildeniveau), da der på større skala er en langt højere kompleksitet, der kan resultere i enten større eller mindre nedsivning end der modelleres i en simpel "lagkagegeologi" uden heterogenitet eller præferentielle strømningsveje.

Pesticidsårbarhed giver det mening?

Grundvandets sårbarhed overfor nitrat er i forbindelse med grundvandskortlægningen knyttet til kortlægning af tykkelsen af lerlagene over grundvandsmagasinerne. Dette skyldes især at lerlagene indeholder reducerende stoffer, der fjerner nitrat. For pesticider fandt vi, at lerlag ikke beskytter mod pesticider generelt set, medmindre der er tale om visse redoxfølsomme pesticider (fx 1,2,4-triazol). Der var heller ikke tegn på faldende pesticidpåvirkning med stigende lerlagstykkelser ved sammenligning af områder med og uden lerdække. Her har data fra punktkilderne vist sig nyttige, idet de også ofte er analyseret i selve dæklagene.

Helt kort kan det konkluderes, at mens der findes en nitratfront, som begrænser den rumlige udbredelse af nitrat, er der kun en tidshorisont for påvirkningen grundvandet, når det kommer til de mest persistente pesticider som fx DPC og DMS. De vil således med tiden udbredes til større og større dele af grundvandet. I dag er grundvand ældre end 50 år praktisk taget pesticidfrit, mens de persistente pesticider hyppigt optræder i vand yngre end 50 år.

Referencer

/1/ Thorling, L., Johnsen, A.J., Nilsson, B., Møller, I., Albers, C.N., Troldborg, L., Voutchkova, D., Walentin, K.T., Bollmann, U.E., Bjerg, P.L., Mosthaf, K., Hestad, S.B & Fjordbøge, A.S. 2025: Analyse af pesticid-forureninger – revision af konceptuel forståelsesmodel fra 2020. GEUS-rapport 2025/27.

/2/ Roost, S., Tsitonaki, K., Nielsen, A.K., Bjerg, P.L., Mosthaf, K., Fjordbøge, A.S., Johnsen, A.R. & Thorling, L. 2022: Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøprojekt 2200, Miljøstyrelsen, marts 2022.

/3/ Varslingssystem for udvaskning af pesticider til grundvand. www.vap.dk

/4/ Thorling, L., Albers, C.N., Hansen, B., Kidmose, J., Voutchkova, D., Johnsen, A.R., Mortensen, M.H. & Troldborg, L. 2025a: Grundvand. Status og udvikling 1989–2024. Teknisk rapport, GEUS 2025

Lærke Thorling, chefkonsulent, ved GEUS (lts@geus.dk)
Christian Nyrop Albers, seniorforsker ved GEUS (cal@geus.dk)
Klaus Mosthaf, lektor ved DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet (klmos@dtu.dk)
Annika Sidelmann Fjordbøge, seniorforsker ved DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet (asfj@dtu.dk)