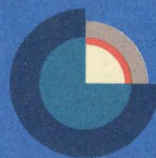


GRUNDVANDSOVERVÅGNING 1995

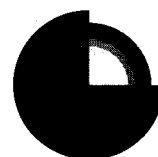
DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE
MILJØ- OG ENERGIMINISTERIET



GEUS

GRUNDVANDSOVERVÅGNING 1995

**DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE
MILJØ- OG ENERGIMINISTERIET**




G E U S

Særudgivelse

Redaktør: Ole Stig Jacobsen

Tegning: Annabeth Andersen, Gitte Nicolaisen
Eva Melskens og Helle Zettervall

Omslag og foto: Peter Moors

Oplag: 1000 eks.

Dato: 1. december 1995

ISBN 87 89813-34-7

Pris: kr. 200,- eks. moms

© **Miljø- og Energiministeriet**

Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Thoravej 8, DK-2400 København NV

Telefon: 31 10 66 00

Telefax: 31 19 68 68

I kommission hos:

Geografforlaget Aps

Ekspedition: Fruerhøjvej 43, 5464 Brenderup

Telefon: 64 44 16 83

Telefax: 64 44 16 97

Indhold

1. Forord	7
2. Sammenfatning	9
2.1 Overvågningsprogrammet	9
2.2 Grundvandsressourcen	9
2.3 Overordnet inddeling af grundvandet	10
2.4 Nitrat	11
2.5 Fosfor	13
2.6 Sulfat	14
2.7 Klorid og natrium	15
2.8 Andre hovedbestanddele	16
2.9 Uorganiske sporstoffer	17
2.10 Pesticider	19
2.11 Organiske mikroforureninger	20
3. English summary	23
4. Indledning	37
4.1 Den samlede overvågning	37
4.2 Grundvandsovervågningen	40
4.2.1 Filtrenes inddeling	40
4.2.2 Overvågningsområdernes repræsentativitet	42
5. Geologi og grundvand	45
5.1 Kvartære aflejringer	45
5.2 Prækvartære aflejringer	47
5.3 Reservoirtyper og grundvand	49
6. Grundvandsressourcen	51
6.1 Vandbalancen	51
6.2 Grundvandsressorens størrelse	54
6.3 Grundvandsdannelse variation	59
6.4 Diskussion af grundvandsressorens størrelse og tidlige variation.	61
7. Overordnet inddeling af grundvand	63
7.1 Grundvandets sammensætning	63
7.2 Klassifikation af grundvand	65
7.3 Grundvandets pH-forhold	68
7.4 Grundvandets redoxforhold	74
7.5 Sammenfatning	79
8. Grundvandets hovedkomponenter	83
8.1 Kvalitetsvurdering	84
8.2 Grundvandets indhold af nitrat	85
8.2.1 Status	86
8.2.2 Udvikling	95
8.2.3 Diskussion og sammenfatning	99

8.3 Grundvandets indhold af fosfor	101
8.3.1 Status og udvikling	102
8.3.2 Sammenfatning	106
8.4 Grundvandets indhold af sulfat	106
8.4.1 Status og udvikling	108
8.4.2 Sammenfatning	113
8.5 Grundvandets indhold af klorid	113
8.5.1 Status og udvikling	113
8.5.2 Sammenfatning	118
8.6 Grundvandets indhold af natrium	118
8.7 Grundvandets indhold af organisk stof (brunt grundvand)	120
8.8 Grundvandets indhold af fluorid	124
8.9 Grundvandets indhold af aggressivt kuldioxid (forsuring)	127
8.10 Grundvandets indhold af strontium	130
9. Uorganiske sporstoffer	133
9.1 Uorganiske sporstoffer i Grundvandsovervågningen	133
9.1.1 Kontrollerende faktorer	134
9.1.2 Fordelingsmønstre for uorganiske sporstoffer	137
9.1.3 Overskridelser af kvalitetskravene til drikkevand inden for overvågningen	144
9.2 Uorganiske sporstoffer i boringskontrollen	144
9.3 Sammenhæng mellem overvågning og boringskontrol	148
9.4 Diskussion og sammenfatning	149
10. Pesticider	153
10.1 Pesticider i overvågningsprogrammet	153
10.2 Dybdemæssig fordeling af pesticidfund	155
10.3 Grundvandets alder	155
10.3 Pesticider i boringskontrollen	155
10.5 Geologi	158
10.6 Phenoxysyrer og triaziner.	160
10.7 Udvidet analyseprogram	161
10.8 Udenlandske erfaringer	164
10.9 Nedbrydningsprodukter	165
10.10 Diskussion	165
11. Organiske mikroforureninger	169
11.1. Grundvandsovervågningen	169
11.2. Triklormethan - forurening eller naturligt forekommende?	173
11.3. VOX og klorerede kulbrinter	173
11.4. Boringskontrollen	175
11.5. Sammenligning af overvågnings- og boringskontroldata	178
11.6. Diskussion og sammenfatning	183
12. Kilder	185
12.1 Inddeling af kilder i grundvandsklasser	185
13. Vandindvinding og drikkevandskvalitet	191
13.1 Vandindvinding	191
13.2 Drikkevandskvalitet	192
13.3 Drikkevandskvalitetens udvikling	194
13.3.1 Nitrat	195
13.3.2 Sulfat	197

	5
13.3.3 Klorid	197
14. Konklusion	199
15. Litteratur	203
Bilagsfortegnelse	209

1. Forord

I denne rapport præsenteres udvalgte resultater af overvågningen af grundvandet. De tilgrundliggende data er indberettet af Amtskommunerne samt Københavns og Frederiksberg Kommuner til Fagdatacentret for Borings- og Grundvandsdata på Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS). Data er tilvejebragt gennem Vandmiljøhandlingsplanens Overvågningsprogram i perioden 1989 til 1994.

Hvert år udvælges et emne som tema inden for vandmiljøplanens overvågningsprogram. I 1995 er grundvand tema. Dette års rapport vil derfor indeholde en status over de hidtil opnåede resultater i hele overvågningsprogrammets løbetid. Endvidere præsenterer og diskuterer rapporten de resultater og overvejelser, der fremgår af de amtskommunale rapporter.

Omfanget af måleprogrammet og rapporteringerne er fastlagt af "Aftaleudvalget for Vandmiljøplanens Overvågningsprogram", der består af repræsentanter for amter og kommuner, GEUS, Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) og Miljøstyrelsen.

Målgruppen for rapporten er Miljøstyrelsen, der har ansvaret for den samlede rapportering af hele vandmiljøplanens overvågningsprogram overfor regering, Folketinget og offentligheden. Endvidere henvender rapporten sig til amtsteknikere, andre fagfolk og samt offentligheden generelt. Den faglige vurdering af data i denne rapport er baseret på oplæg fra medarbejdere, der har de enkelte stofgrupper som arbejdsområde:

Grundvandsressourcen: Hans Jørgen Henriksen og Per Rasmussen.

Grundvandets inddeling: Bo Elberling og Flemming Larsen.

Hovedkomponenter: Bo Elberling og Per Nyegaard.

Uorganiske sporstoffer: Carsten Langtofte.

Organiske mikroforureninger: Troels Laier.

Pesticider: Walter Brusch og Ole Stig Jacobsen.

Kilder: Per Nyegaard og Aage Rebsdorf, DMU.

Vandindvinding og drikkevandskvalitet: Peter Gravesen og Christian Ammitsøe.

Projektgruppen, der står bag rapporten, bestod herudover af Tibor Czako, Lonni Gulmark, Bruno Haldbæk, Janne Høybye, Niels Kelstrup, Poul Merkelsen, Frants von Platen, Birgit Pedersen, Conni Steffensen, Lisbeth Tougaard og projektlederen Christian Ammitsøe.

En del af det tilgrundliggende datamateriale til afsnittet om grundvandsressourcen er udarbejdet af DMU.

En foreløbig version af rapporten har været udsendt i høring i amtskommunerne, Københavns og Frederiksberg kommuner, Miljøstyrelsen og styringsgruppen for grundvandsovervågningen. Der er taget stilling til de indkomne kommentarer i forbindelse med den endelige udformning af rapporten.

2. Sammenfatning

2.1 Overvågningsprogrammet

I forbindelse med vedtagelsen af Vandmiljøplanen i efteråret 1987 blev der fra den 1. oktober 1988 etableret et landsdækkende program til overvågning af vandmiljøet, herunder grundvandet. Der blev i hele landet etableret 67 grundvandsovervågningsområder og 6 såkaldte landovervågningsoplande. Inden for disse områder er der blevet installeret henholdsvis knap 1.400 filtre og 350 filtre, hvori grundvandets tilstand og udvikling overvåges. I hovedtræk omfatter overvågningsprogrammet grundvandets hovedkomponenter (herunder nitrat og fosfat), uorganiske sporstoffer, pesticider og organiske mikroforureninger.

Data er indsamlet af amtskommunerne samt Københavns og Frederiksberg kommuner og indberettet til Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS).

Ud over vandmiljøplanens overvågningsprogram indgår endvidere data indsamlet i forbindelse med kommunernes regelmæssige tilsyn med vandværkernes indvindingsboringer (boringskontrollen) og tilsynet med drikkevandets kvalitet.

2.2 Grundvandsressourcen

Nettonedbør

Vandet er i et stadigt kredsløb i naturen i en stadig skiften mellem nedbør, fordampning og afstrømning. En del af den nedbør, der falder over landområderne, fordamper. Den del af nedbøren, der ikke fordamper kaldes nettonedbøren. Nettonedbøren strømmer enten overfladenært af til vandløbene (evt. gennem dræn) eller trænger videre ned i jorden og danner grundvand. Størstedelen af det dannede grundvand strømmer langsomt gennem grundvandsmagasinerne ud til vandløb og søer, og når via vandløbene frem til havet.

Grundvandsdannelsen

Den årlige grundvandsdannelse varierer meget fra region til region afhængigt af nedbørs- og fordampningsforholdene og de lokale hydrogeologiske forhold. Amterne har opstillet vandbalancer ud fra kendskabet til de lokale forhold, og på baggrund heraf vurderet størrelsen af den årlige grundvandsdannelse. Grundvandsdannelsen er størst i de centrale og sydvestlige dele af Jylland, hvor der årligt dannes 2.500-3.500 m³ pr. hektar (250-350 mm). På Øerne er grundvandsdannelsen betydeligt mindre. Typisk er grundvandsdannelsen på Øerne af amterne anslået til mellem 250 og 500 m³ pr. hektar (25-50 mm).

Grundvandsdannelsens størrelse og de hydrogeologiske forhold er afgørende for grundvandets alder, og for hvor hurtigt en forurening fra overfladen vil udbredes i grundvandet.

GEUS har foretaget en overordnet vurdering af den aktuelle grundvandsdannelse i perioden 1989-1994 ud fra afstrømningsdata. De herved beregnede tal for grundvandsdannelsen viser i store træk god overensstemmelse med amternes vurderinger.

Med henblik på at illustrere den tidlige variation af grundvandsdannelsen er der udvalgt 5 områder i landet. For de udvalgte områder er der udarbejdet sammenhørende tidsserier for vinter-nettonedbør, grundvandsstand og grundvandsafstrømning til vandløbene. Hovedresultatet er, at grundvandsdannelsen for de 5 oplande har udvist betydelig variation inden for perioden 1965-1994. I starten af 80'erne var grundvandsdannelsen omkring 50% større end i midten af 70'erne. Der ses en tydelig sammenhæng mellem den mindste årlige afstrømning i vandløbene og grundvandsspejlets højde.

2.3 Overordnet inddeling af grundvandet

Grundvandets kemiske sammensætning varierer både fra sted til sted og med dybden. Variationen skyldes et samspil mellem nedbør, fordampning, vandets strømning og de geokemiske forhold.

Det vand, der siver ned fra jordoverfladen og danner grundvand, er i større eller mindre udstrækning påvirket af stoffer, der er opløst i vandet. Vandets indhold af stoffer skyldes dels dets passage gennem atmosfæren, og dels den påvirkning der sker på jordoverfladen som følge af naturlig processer eller menneskelige aktiviteter. Vandets indhold af stoffer kan inddeles i iltende stoffer (f.eks. ilt og nitrat), forsurende stoffer (f.eks. kuldioxid, kvælstof- og svovloxider) og miljøfremmede stoffer (f.eks. pesticider og klorholdige opløsningsmidler).

Det nedsivende vand med dets indhold af iltende, forsurende og miljøfremmede stoffer er ikke i ligevægt med de geologiske lag, som vandet passerer. Derfor reagerer vandet med jordlagenes mineraler og organisk stof. Eksempelvis vil de iltende stoffer forbruges ved reaktion med jordlagenes indhold af reducerende stoffer, og de forsurende stoffer vil forbruges under reaktion med bl.a. jordlagenes indhold af kalk. Herved omsættes overfladebelastningens komponenter i større eller mindre grad.

Omsætningen af de iltende og forsurende stoffer kan beskrives som to fronter, der bevæger sig langsomt nedefter i grundvandsmagasinerne. Oven over iltfronten vil der typisk være ilt- og nitrat til stede, mens grundvandet neden under fronten vil være ilt- og nitratfrit. Tilsvarende vil forsuringen kemisk set adskille de øvre dele af jordlagene, hvor kalken er udvasket, fra de dele, hvor der er kalk tilstede.

På større dybder, hvor grundvandet er gammelt, vil størstedelen af overfladebelastningen være omsat, og grundvandets sammensætning vil derfor i højere grad være bestemt af den lokale geologi og af vandets strømningforhold.

Variationerne i grundvandets sammensætning skaber behov for overblik og klassifikation. Der blev derfor i DGU's overvågningsrapport fra 1993 præsenteret et klassifikationssystem baseret på en inddeling af grundvandet i 6 hovedklasser (A,B,C,D,E,F). Inddelingen blev foretaget på statistisk grundlag ud fra grundvandets indhold af 6 naturligt fore-

kommende stoffer (aggressiv kuldioxid, calcium, magnesium, bikarbonat, sulfat og klorid). Inddelingen i hovedklasser viste en karakteristisk geografisk fordeling af grundvandet.

Der er foretaget en nærmere vurdering af pH- og ilttingsforholdene i grundvandet set i relation til hovedklasserne. Denne vurdering viser, at hovedklasse A, der fortrinsvis er beliggende i Vestjylland, repræsenterer blødt grundvand, der stammer fra kalkfri magasiner. De øvrige hovedklasser (B,C,D,E,F) repræsenterer grundvand, hvor magasinerne i en eller anden udstrækning indeholder kalk. Dette grundvand er derfor mere eller mindre hårdt.

I relation til ilttingsforholdene er opdelingen i hovedklasser mindre entydig, da der indenfor alle hovedklasser kan findes henholdsvis iltholdigt, nitratholdigt samt ilt- og nitratfrit grundvand. Hovedklasseinddelingen er derfor ikke udtømmende i relation til ilttingsforholdene i grundvandet. Dette gælder især for hovedklasserne A, B og D. For de øvrige hovedklasser gælder, at disse i en rimelig grad repræsenterer ilttingsforholdene i grundvandet. Hovedklasserne E og F repræsenterer således dybtliggende ilt- og nitratfrit grundvand på Sjælland og Lolland-Falster samt dele af Fyn, medens hovedklasse C hovedsagelig repræsenterer ilt- og nitratfrit grundvand, som er påvirket af intensiv vandindvinding og beliggende i de østlige dele af Sjælland.

2.4 Nitrat

Arealanvendelsens betydning

I landovervågningen er der et betydeligt kendskab til arealanvendelsen indenfor landovervågningsoplandene. I forbindelse med landovervågningsprogrammet er det dokumenteret, at nitratudvaskningen er markant lavere i naturområder end i landbrugsområder. Dette mønster genfindes i overvågningsprogrammet, hvor der findes et lavt nitratindhold i de overvågningsområder, der overvejende er beliggende i naturområder.

Landovervågningsprogrammet viser endvidere, at der inden for landbrugsområderne kan konstateres en betydelig forskel i den årlige kvælstofudvaskning mellem henholdsvis sandjordsoplande (137 kg N/ha) og lerjordsoplande (75 kg N/ha). Nitratudvaskningen stiger med stigende nettotilførsel af kvælstofgødning.

Tilstand

Vurderet på baggrund af overvågningsprogrammets data er der tydelige regionale og dybdemæssige forskelle i grundvandets nitratindhold. Afhængig af hvorledes data opdeles, kan der påvises tydelige forskelle i nitratindholdet vurderet ud fra bjergarter, hovedklasserne eller de strømningsmæssige forhold.

Hovedklasserne

Generelt er nitratindholdet højest i hovedklasse A, hvor medianen af nitratindhold er 29 mg/l og dermed over den vejledende værdi for drikkevandets nitratindhold. Inden for hovedklasse B ses ligeledes et højt nitratindhold med en median på ca. 11 mg/l. Disse hovedklasser er især almindelige i Jylland. Når nitratindholdet opgøres ud fra medianen tillægges de meget høje indhold af nitrat en relativt mindre vægt. Nitratindholdet opgjort som median dækker derfor over meget store

variationer specielt inden for hovedklasserne A og B. I hovedklasserne A og B overskrider omkring en fjerdedel af analyserne grænseværdien for drikkevandets indhold af nitrat på 50 mg/l, og indhold på over 100 mg/l er ikke ualmindeligt.

Geologiske forhold

Nitratindholdet er højest i de kvartære og miocæne sandmagasiner, hvor medianen af nitratindhold er ca. 13 mg/l. Igen er der tale om store variationer i datasættet og en fjerdedel af analyserne i sandmagasinerne er over 50 mg/l. Indholdet i kalkmagasinerne er betydeligt lavere med en median på ca. 2 mg/l. I en fjerdedel af analyserne er nitratindholdet dog over 23 mg/l. Denne store variation skyldes formentlig de høje nitratindhold, der kan påvises i kalkmagasinerne i Århus, Viborg og Nordjyllands amter.

Vandspejlsforhold

Det er især i magasiner med frit grundvandsspejl, at der kan påvises høje nitratindhold. Disse magasiner vil normalt være iltede til stor dybde med deraf følgende ringe muligheder for reduktion af nitrat.

Moniteringstyper

Opgøres nitratindholdet ud fra moniteringstyper, forekommer de højeste indhold i de punktmoniterende filtre, der normalt repræsenterer overfladenært grundvand. De volumenmoniterende filtre repræsenterer normalt det dybereliggende grundvand og et lavt indhold af nitrat.

Boringskontrollen

Ovennævnte mønster genfindes i vid udstrækning ved en vurdering af resultaterne fra vandværkernes boringskontrol. Indhold af nitrat over 50 mg/l ses hyppigt i dele af Nordjyllands, Viborg og Århus amter (det såkaldte "nitratbælte"). Grundvandsmagasiner i nitratbæltet er ofte beliggende i kalk kun overlejret af sandede, kvartære dæklag uden betydende reduktionskapacitet over for nitrat.

Desuden ses et forhøjet indhold af nitrat (over 25 mg/l) relativt hyppigt i Ribe amt, hvor især de vandværker, der indvinder fra terrænnære magasiner, er påvirkede. Spredt i Sønderjyllands amt, i Vendsyssel og på Fyn træffes forhøjede koncentrationer af nitrat (normalt mellem 25 og 50 mg/l).

Udvikling

Udviklingen i grundvandets nitratindhold er belyst for de filtre, der har et nitratindhold på over 1 mg/l. Herved udelades data for de magasiner, hvor der ikke findes nitrat, og der fokuseres på de allerede påvirkede magasiner, hvor ændringer i belastningen tydeligst vil kunne erkendes.

For samtlige filtre er det undersøgt, om der kan påvises en signifikant udvikling i nitratindholdet ud fra lineær regression. Dette viser, at der for hovedparten af de undersøgte filtre ikke kan konstateres nogen signifikant udvikling i nitratindholdet. For de filtre, hvor der kan konstateres en udvikling, er andelen af filtre med henholdsvis stigende og faldende nitratindhold omtrent lige store. De fleste ændringer (såvel stigende som faldende) ses i et forholdsvis lille antal terrænnære filtre.

I overensstemmelse hermed kan der ikke påvises nogen signifikant udvikling inden for overvågningsprogrammet ved nogen af de grupperinger af filtre, der er foretaget. Dette gælder eksempelvis også

for de punktmoniterende filtre, som alt andet lige må forventes at være de filtre inden for grundvandsovervågningen, der først bliver påvirket.

Ændringer i grundvandets nitratindehold må generelt antages, at ske med en betydelig forsinkelse. Nogle af de ændringer, der kan påvises i grundvandet i dag, må vurderes at skyldes forhold før overvågningsprogrammets start. I landovervågningen fokuseres på det yngste, nydannede grundvand, og eventuelle ændringer i grundvandets nitratbelastning må forventes først at kunne registreres her. En vurdering af udviklingstendenserne i samtlige filtre inden for landovervågningen viser i lighed med grundvandsovervågningen ikke nogen generel tendens til ændringer i grundvandets nitratindehold. Indholdet i de mest overfladenære magasiner har været uændret og højt igennem overvågningsperioden.

Intet fald i grundvandets nitratindehold

For overvågningsprogrammet som helhed kan der ikke konstateres nogen udvikling i grundvandets nitratindehold i perioden 1990-1994. Det må derfor vurderes, at vandmiljøplanens målsætning om en halvering af kvælstofudvaskningen endnu ikke er nået i grundvandet.

Drikkevandets nitratindehold

Drikkevandet indeholder generelt et lavt indhold af nitrat, og godt 70% af vandværkerne leverer i dag vand, med et nitratindehold på under 5 mg/l. Knap 3% af de indberettede vandværker overholder ikke den højst tilladte grænseværdi for nitrat i drikkevandet på 50 mg/l. I overensstemmelse med resultaterne fra boringskontrollen ses forhøjede indhold af nitrat i drikkevandet hyppigst i Århus, Viborg og Nordjyllands amter.

For nitrat ses gennemgående en forbedring i drikkevandskvaliteten på landsplan i perioden 1985-1994. Andelen af vandværker, der leverer vand med nitratindehold på under 5 mg/l, er forøget fra ca. 61% til ca. 71% i perioden, samtidig med at antallet af vandværker med højere nitratindehold generelt er faldet. Der må dog gøres opmærksom på, at udviklingen i drikkevandets kvalitet ikke er udtryk for en forbedring af grundvandets kvalitet. Forbedringen i drikkevandets nitratindehold skyldes den indsats, der er gjort af amter, kommuner og vandværker for at omlægge vandindvindingen til mindre nitratbelastede grundvandsforekomster.

2.5 Fosfor

Overfladebelastningen med fosfor sker overvejende via spredning af handels- og husdyrgødning til markerne samt ved tilførsel af spildevandsslam. Overfladebelastningens bidrag til grundvandets fosforindhold er dog meget begrænset, idet langt størstedelen af den tilførte fosfor bindes i rodzonen.

Hovedklasser

Hovedparten af det fosforindhold, der påvises i grundvandet, er af geologisk oprindelse. De højeste indhold af fosfor forekommer i hovedklasse E, der repræsenterer gammelt, ilt- og nitratfrit grundvand. Årsagen til det relativt høje fosforindhold i denne type grundvand er en kombination af grundvandets lange opholdstid, der giver mulighed for opløsning af uorganiske fosforforbindelser, og at omsætningen af

organisk stof under ilt- og nitratfri forhold resulterer i en frigivelse af organisk bundet fosfor.

Intet problem for vandforsyningen

Fosfor vil normalt blive tilbageholdt ved vandbehandlingen på vandværkerne. I relation til drikkevandsforsyningen udgør fosfor i grundvandet derfor normalt ikke et problem.

2.6 Sulfat

Sulfat i grundvandet skyldes hovedsagelig iltning af det svovlholdige mineral pyrit i jordlagene. Moderat forhøjede indhold af sulfat skyldes normalt tilførsel af iltende forbindelser (ilt og nitrat) i det nedsivende vand. Stærkt forhøjede sulfatindhold skyldes intensiv vandindvinding - og den deraf følgende store afsænkning af grundvandsspejlet. Der sker herved en intensiv iltning af pyrit ved tilførslen af atmosfærisk ilt, og der frigives store mængder af bl.a. sulfat. Herudover tilføres grundvandet sulfat fra overfladen som følge af deposition af svovlholdige forbindelser fra forbrændingsanlæg. Endelig kan der i kystområder tilføres sulfat til grundvandet i forbindelse med indtrængende havvand.

Hovedklasser

Det højeste sulfatindhold forekommer i hovedklasse C, med en medianværdi på 115 mg/l, hvilket er betydeligt over den vejledende grænseværdi for drikkevandets sulfatindhold på 50 mg/l. Det næsthøjeste indhold forekommer i hovedklasse D, hvor medianværdien er 71 mg/l. For både hovedklasse C og D er der store variationer i datasættet. De øvrige hovedklasser har et lavt indhold sulfat.

Geologiske forhold

Det højeste sulfatindhold forekommer i de kvartære, fintkornede magasiner, hvor medianen er omkring 60 mg/l. Bedømt ud fra monitoringstyper viser sulfatindholdet en afhængighed af dybden, således at de mest overfladenære (punktmoniterende) filtre har det største sulfatindhold, medens de dybtliggende (volumenmoniterende) filtre har det laveste indhold. Tilsvarende påvises der især høje sulfatindhold i de øvre, sekundære magasiner, hvor medianen er omkring 50 mg/l.

Som hovedregel er der ikke forskel på sulfatindholdet i frie og artesiske magasiner. Betragtes udelukkende filtre med høje indhold af sulfat er det imidlertid karakterisk, at sulfatindholdet er højere i de frie end i de artesiske magasiner. Dette er i overensstemmelse med, at variationer i vandspejlet sker i de frie magasiner.

Boringskontrollen

Der ses især et forhøjet sulfatindhold i områder, der er karakteriseret ved en intensiv vandindvinding. Det gælder i og omkring København, betydelige dele af Bornholm, områder ved Århus og Aalborg, samt dele af Fyn. Det er amternes vurdering, at de forhøjede sulfatindhold skyldes iltning af pyrit på grund af variationer i grundvandsspejlet og nedsivende nitratindholdigt vand.

Udvikling

Der kan ikke i overvågningsprogrammet påvises nogen signifikant udvikling i sulfatindholdet i relation til nogen af de grupperinger af filtre, der er vurderet. Med baggrund i de forhøjede indhold af sulfat, der påvises i boringskontrollen, er det dog klart, at den intensive vand-

indvinding i en række områder har medført en betydelig stigning i grundvandets sulfatindhold.

Drikkevandets sulfatindhold

65% af de indberettede vandværker leverer vand, der overholder den vejledende grænseværdi på 50 mg/l, og der er kun meget få vandværker, der overskrider den højst tilladte grænseværdi for sulfat på 250 mg/l. Forhøjede sulfatindhold i drikkevandet (defineret som over 100 mg/l) forekommer med de relativt største hyppigheder i Københavns amt, på Bornholm og på Fyn. Dette er i store træk i overensstemmelse med resultaterne fra boringskontrollen.

På landsplan kan der ikke konstateres nogen betydende udvikling i drikkevandets sulfatindhold i perioden 1985-1994.

2.7 Klorid og natrium

Grundvandets indhold af klorid skyldes en række faktorer. I kystnære egne stammer grundvandets kloridindhold ofte fra indtrængning af havvand i de dybere dele af magasinerne. Klorid kan også stamme fra marine lag. I visse dele af landet optræder klorid i grundvandet i tilknytning til sprækkezoner, hvor saltvand fra stor dybde kan trænge op. Fra overfladen tilføres grundvandet klorid dels med nedbøren, dels i forbindelse med vejsaltning, gødsning eller nedsivning fra lossepladser.

Hovedklasser

Hovedklasse C har et signifikant højere kloridindhold end de øvrige hovedklasser. Hovedklasse C repræsenterer overvejende de mere overfladenære filtre omkring storbyerne og på Sjælland. Hovedklasse F er karakteriseret ved en stor variation i kloridindholdet og repræsenterer hovedsagelig det dybereliggende grundvand på Sjælland.

Geologi og vandspejlsforhold

Som hovedregel optræder der ikke signifikante forskelle i kloridindholdet imellem de undersøgte magasinbjergarter. Kloridindholdet i de miocæne sandmagasiner i Vestjylland er dog lavere end i de øvrige magasintyper. Det laveste indhold findes i de artesiske magasiner. Herefter følger de frie magasiner, mens det højeste kloridindhold findes i de semiartesiske magasiner. De semiartesiske magasiner udgør dog en ret lille gruppe.

Kystpåvirkning

Foretages en vurdering af de filtre i overvågningsprogrammet, der har høje kloridkoncentrationer (over 100 mg/l), findes de fleste af filtrene i de kystnære egne, tilsyneladende uafhængigt af magasinbjergarten eller de øvrige magasinforhold.

Udvikling

For grundvandsovervågningen som helhed kan der ikke konstateres nogen stigning i kloridindholdet i relation til filtertyper i perioden 1990-1994. Dog er de filtre, hvor der ses en stigning, i hovedsagen beliggende i landets kystnære områder.

Boringskontrollen

Forhøjede kloridkoncentrationer i boringskontrollen forekommer især i og omkring København, i de kystnære områder i Vest- og Sydsjælland, på Møn, Lolland og Falster. Endvidere forekommer forhøjede kloridkoncentrationer lokalt i Fyns amt, og ved Århus. Tilsvarende er der

kloridproblemer på Skagen og Læsø og ved Thisted samt områder langs Vestkysten. I betydelige dele af Århus og Nordjyllands amter er der risiko for klorid i de dybere dele af magasinerne, men vandværkerne har generelt været i stand til at undgå disse grundvandsforekomster.

Natrium

Grundvandets indhold af natrium og klorid følges ofte ad, idet opløsning af almindeligt kogsalt tilfører grundvandet lige store andele af natrium og klorid. Ionbytning kan dog medføre at natriumindholdet forhøjes uden en tilsvarende forøgelse af kloridindholdet. Dette ses især i dele af Vestsjællands amtskommune.

Drikkevandets kloridindhold

Der er kun meget få vandværker, der leverer drikkevand, som overskrider den højst tilladte grænseværdi for klorid i drikkevandet på 300 mg/l, og ca. 77% af vandværkerne overholder den vejledende grænseværdi for drikkevandets kloridindhold på 50 mg/l. Forhøjede indhold af klorid på over 100 mg/l i drikkevandet forekommer især i Københavns, Vestsjællands, og Storstrøms amter. Dette er i overensstemmelse med oplysningerne fra boringskontrollen.

Der kan konstateres en lille forbedring i drikkevandets kloridindhold i perioden 1985-1994. Dette gælder ud fra antallet af vandværker, som overholder henholdsvis den vejledende og den højst tilladte grænseværdi. Også bedømt ud fra drikkevandets gennemsnitlige kloridindhold kan der konstateres en lille forbedring. I lighed med nitrat må forbedringen antagelig tilskrives tekniske og administrative tiltag til forbedring af drikkevandets kvalitet.

2.8 Andre hovedbestanddele

Fluorid

Fluorid i grundvandet er af geologisk oprindelse. Fluorid forekommer især i dybt, gammelt og stillestående grundvand i kalkbjergarter. Dette ses i overvågningsprogrammet, hvor forhøjede fluorkoncentrationer i grundvandet især forekommer i tilknytning til kalkbjergarter. På Bornholm ses forhøjede fluoridkoncentrationer i sandstensforekomster. I boringskontrollen genfindes dette mønster, og der påvises hovedsageligt høje fluoridkoncentrationer i Storstrøms, Roskilde og Vestsjællands amter samt på Bornholm. På Djursland findes høje fluorkoncentrationer i de dybere dele af magasinerne. Vandværkerne i området indvinder dog generelt fra de mere overfladenære dele af magasinerne med lavere indhold af fluor.

Organisk stof

Organisk stof i grundvandet forekommer, hvor aflejringerne er rige på biologisk materiale. Ved højt indhold af organisk stof får grundvandet en brun eller nærmest sort farve og er bl.a. derfor uegnet som drikkevand. Generelt kan problemerne med organisk stof i grundvandet kun i begrænset omfang vurderes ud fra overvågningsprogrammet, idet lokaliteter med brunt vand ikke er repræsenteret. Baseret på boringskontroldata og amternes rapporter er der konstateret brunt vand i Ribe, Sønderjylland og Ringkjøbing amter. Endvidere forekommer brunt vand på Skagen og omkring Nykøbing Sjælland, samt lokalt i Frederiksborg og Vejle amt.

2.9 Uorganiske sporstoffer

Grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer kan dels skyldes bjergarternes indhold af disse stoffer dels kan grundvandet tilføres sporstofferne som en følge af menneskelig aktivitet.

Der er store forskelle på indholdet i grundvandet af de forskellige uorganiske sporstoffer. De udviser dog det fælles træk, at langt hovedparten af analyseresultaterne viser meget lave koncentrationer (hyppigt under eller nær detektionsgrænsen). For alle sporstoffer gælder imidlertid, at disse sporadisk optræder i endog særdeles høje koncentrationer i grundvandet.

Kontrollerende faktorer

En række faktorer har indflydelse på koncentrationen af sporstoffer i grundvandet. Grundvandet kan tilføres sporstoffer fra overfladen, fra forvittringsprocesser i de øverste jordlag eller fra reservoirbjergarterne. I hvor stor udstrækning dette sker, afgøres af de enkelte sporstoffers specifikke egenskaber i et samspil med grundvandets surhedsgrad og iltningforhold, strømningsforholdene og mulighederne for tilbageholdelse i jordlagene.

Strømningsforhold

Det er karakteristisk, at de højeste indhold af sporstofferne forekommer i let gennemstrømmelige reservoirbjergarter med lavt egenindhold af sporstoffer. Der er således ikke nogen entydig sammenhæng mellem grundvandets sporstofindhold og reservoirbjergarternes indhold af samme stoffer.

Hovedklasserne og grundvandets surhedsgrad

Derimod ses en tydelig afhængighed af grundvandets surhedsgrad. Vurderes indholdet af sporstoffer i forhold til hovedklasserne er indholdet i hovedklasse A signifikant forskelligt fra de øvrige hovedklasser for en række sporstoffer. Grundvandet i hovedklasse A er surt i forhold til de øvrige hovedklasser.

Iltningforhold

Endvidere har grundvandets iltningforhold stor betydning for mobiliteten af en række sporstoffer. I overvågningsprogrammet ses lavere indhold af bly, cadmium, nikkel, zink, kobber og chrom under ilt- og nitratfri forhold.

Pyritoxidation

Iltning af pyrit har antagelig væsentlig betydning for tilførslen af sporstoffer til grundvandet, da pyrit kan indeholde mindre mængder af en række sporstoffer. Ved tilførsel af iltende stoffer som ilt og nitrat nedbrydes pyrit, og grundvandet tilføres pyrittens indhold af sporstoffer. I overvågningsprogrammet findes de højeste indhold af sporstoffer ofte umiddelbart under det regionale grundvandsspejl. Det er nærliggende at tolke disse høje indhold som et resultat af pyritoxidation i den øverste del af grundvandsmagasinet, hvor ilt tilføres ved variationer i grundvandsspejlet, og nitrat hovedsagelig stammer fra landbrugets gødskning. Med stigende dybde under grundvandsspejlet ses generelt et faldende indhold af sporstofferne.

Det overfladenære grundvand

Tilførslen af sporstoffer til grundvandet er vurderet for det overfladenære grundvand. Indholdet af sporstoffer i de overfladenære (punktmoniterende) filtre er højere for bly, nikkel, kobber, chrom og aluminium end i de dybereliggende filtre. Tilsvarende er indholdet af

kobber, chrom og aluminium højest i filtre placeret i de sekundære magasiner. Endvidere er indholdet af bly, cadmium, nikkel, zink, chrom, aluminium og vanadium højere i de frie magasiner end i de artesiske. Med henblik på at vurdere overfladebelastningens indflydelse på indholdet af sporstoffer i det overfladenære grundvand er der foretaget en sammenligning af de filtre i overvågningsprogrammet, der er punktmoniterende og sat i frie, sekundære magasiner, med tilsvarende filtre i et naturområde. Dette viser, at der forekommer højere indhold af bly, cadmium, nikkel, zink, kobber, chrom, aluminium, barium og lithium, hvor arealanvendelsen er landbrug eller bymæssig bebyggelse i forhold til naturområder.

En undersøgelse af sporstofindholdet i det øverste grundvand i Midt- og Sønderjylland i relation til indholdet i reservoirbjergarterne viste, at for en række sporstoffer var indholdet i grundvandet betydeligt større end egenindholdet i reservoirbjergarterne kunne betinge. Dette må fortolkes som, at en betydelig del af det øverste grundvands indhold af arsen, bly, cadmium, nikkel, kobber og chrom stammer fra en tilførsel fra overfladen.

Dybtliggende grundvand

I de dybereliggende dele af magasinerne vil grundvandet ofte bevæge sig meget langsomt. Der vil derfor i højere grad kunne ske en tilførsel af sporstoffer til grundvandet fra reservoirbjergarterne som følge af bl.a. langsomme opløsningsprocesser. Der vil især kunne tilføres høje koncentrationer af sporstoffer, hvor grundvandet er i kontakt med marine lerbjergarter med højt indhold af sporstoffer.

Boringskontrollen

Nikkel er det eneste sporstof, der måles rutinemæssigt i forbindelse med boringskontrollen. Resultaterne herfra viser, at der især forekommer indhold i grundvandet, der overskrider grænseværdien for nikkel i drikkevand, i Køge bugt området samt spredt i Ribe og Ringkøbing amter. I disse områder udgør nikkel et væsentligt regionalt problem for vandforsyningen. De høje nikkellindhold skyldes antagelig pyritoxidation, da der i datamaterialet kan påvises en sammenhæng imellem nikkellindholdet og sulfatindholdet.

I områder med surt grundvand analyseres der for aluminium i forbindelse med boringskontrollen. Forhøjede indhold af aluminium må antages i hovedsagen at være styret af pH.

For de øvrige sporstoffer forefindes der kun et meget begrænset datamateriale i forbindelse med boringskontrollen.

Generel model

På baggrund af resultaterne fra overvågningsprogrammet og boringskontrollen kan der opstilles en første overordnet og generel model for sporstoffernes fordeling i grundvandet. Sporstofferne tilføres grundvandet ved overfladebelastning og ved forvittringsprocesser i den umættede zone som følge af fluktuationer i grundvandsspejlet eller ved tilførsel af nitrat. Herved opstår meget høje koncentrationer umiddelbart under grundvandsspejlet. De opløste sporstoffer tilbageholdes imidlertid relativt hurtigt igen ved den fortsat nedadgående strømning i grundvandet. På større dybder med langsomt strømmende grundvand kan koncentrationen igen stige ved relativ langsom frigivelse fra reservoirbjergarterne.

Med undtagelse af nikkel udgør grundvandets indhold af sporstoffer ikke et væsentligt problem for vandforsyningen i dag.

2.10 Pesticider

Overvågningsprogrammet

I overvågningsprogrammet analyseres rutinemæssigt for 4 fenoxysyrer, 2 triaziner og 2 phenolmidler. Der er påvist pesticider i ca. 10% af de undersøgte borer i perioden 1989-1994. Betragtes fundprocenterne på amtsniveau varierer denne mellem 0 og 16%, når der ses bort fra Københavns og Frederiksberg kommuner og Bornholms amt.

De hyppigst forekommende pesticider er fenoxysyrerne dichlorprop og mechlorprop samt atrazin, der tilhører gruppen af triazinmidler. Der er kun påvist meget få fund af phenolmidler.

Der kan især konstateres pesticider i det overfladenære grundvand, hvor ca. 16% af filtrene i mindre end 10 meters dybde under terræn er påvirket af et eller flere pesticider. Fundhyppigheden er generelt faldende med dybden.

Grundvandets alder

Grundvandets alder er vurderet ud fra målinger af grundvandets indhold af tritium. I mere end 95% af de pesticidholdige filtre, hvor tritiumindholdet er undersøgt, er grundvandet yngre end 40 år. Denne aldersfordeling er sammenfaldende med den periode, hvor pesticiderne har været anvendt.

Geologiske forhold

Ud fra overvågningsprogrammets data kan der ikke påvises nogen umiddelbar relation mellem tykkelsen af overliggende lerlag og udbredelsen af pesticider.

Geokemiske forhold

Phenoxysyrerne er næsten udelukkende påvist under ilt- og nitratfrie forhold. Ud fra resultaterne i overvågningsprogrammet må det således vurderes, at phenoxysyrerne antagelig nedbrydes under iltrige forhold, men er stabile under ilt- og nitratfrie forhold. Triazinerne derimod kan påvises i alle vandtyper, og det må derfor antages, at triazinerne generelt ikke nedbrydes i grundvandet. Der kan ikke påvises nogen sammenhæng mellem grundvandets indhold af klorid, sulfat, bikarbonat og organisk stof og indholdet af pesticider. Fund af phenolmidler er for få til at betydningen af det geokemiske miljø kan vurderes.

Boringskontrollen

I henhold til amternes rapporter foreligger der analyser for overvågningsprogrammets 8 pesticider fra ca. 3.700 vandindvindingsboringer. Fundprocenten på landsplan er ca. 10%. I ca. 3% af de undersøgte borer blev grænseværdien for drikkevandets indhold af pesticider på 0,1 µg/l overskredet. I lighed med overvågningsprogrammet er der især fundet atrazin, dichlorprop og mechlorprop.

Resultaterne fra overvågningsprogrammet og fra boringskontrollen viser med al tydelighed en markant påvirkning af grundvandet i Danmark med pesticider.

*Private brønde
og boringer*

Der foreligger kun et meget begrænset materiale vedrørende pesticidindholdet i de private brønde og boringer. Den højere fundhyppighed i de overfladenære magasiner tyder dog på, at disse anlæg vil være særligt følsomme over for pesticidforurening.

*Udvidede
analyseprogrammer*

I en undersøgelse i landovervågningsoplandet Bolbro Bæk i Sønderjyllands amt er der udført et udvidet analyseprogram for 18 pesticider og 2 nedbrydningsprodukter af atrazin. Det fremgår af undersøgelsen, at det unge, overfladenære grundvand (beliggende mindre end 5-6 meter under terræn) er stærkt påvirket af pesticidanvendelsen. 75% af de undersøgte filtre indeholdt et eller flere pesticider. Såfremt undersøgelserne kun havde omfattet de 8 pesticider, der indgår i det normale undersøgelsesprogram, ville fundprocenten have været 15%.

Et tilsvarende billede tegner sig i en udvidet undersøgelse for 12 pesticider og 4 nedbrydningsprodukter foretaget af Vejle amt i amtets overvågningsområder. Her blev der fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter heraf i ca. 40% af filtrene, mens fundhyppigheden kun ville have været godt 3%, såfremt undersøgelsen havde været begrænset til de 8 pesticider, der indgår i det normale overvågningsprogram.

En opgørelse over pesticidfund i udenlandske undersøgelser viser, at fundprocenten stiger med antallet af pesticider og nedbrydningsprodukter, der indgår i analyseprogrammerne. Når der analyseres for mere end ca. 20 stoffer, er det ikke ualmindeligt, at der påvises pesticider i ca. 40% af de undersøgte filtre. På denne baggrund må det konkluderes, at det forholdsvis begrænsede antal stoffer, der analyseres for i overvågningsprogrammet og i boringskontrollen medfører en betydelig usikkerhed om den faktiske pesticidbelastning af det danske grundvand.

2.11 Organiske mikroforureninger

De organiske mikroforureninger omfatter en række kemisk set meget forskellige stoffer, der har det til fælles, at fund af disse i grundvandet oftest skyldes forurening. I overvågningsprogrammet analyseres for 5 klorerede opløsningsmidler, 6 forskellige aromater og 9 forskellige fenoler. Herudover analyseres for VOX (Volatile Organic Halogens), der er en såkaldt samleparameter. Indhold af VOX kan indikere tilstedeværelsen af andre halogenholdige (bl.a. klorholdige) stoffer end de, der rutinemæssigt analyseres for i overvågningsprogrammet.

Det at forekomsten af de organiske mikroforureninger i de fleste tilfælde skyldes lokale forureninger gør det vanskeligt at generalisere betydningen af de geologiske forhold for udbredelsen af de organiske mikroforureninger. Det vil typisk være tilstedeværelsen eller fraværet af en lokal forureningskilde, der vil være afgørende for, om der kan påvises et indhold.

Årsag til fund

Fund i grundvandet af organiske opløsningsmidler stammer hovedsageligt fra spild eller deponerede affaldsprodukter fra forskellige former for virksomheder. Klorerede opløsningsmidler har været anvendt i mange industrivirksomheder; aromater stammer hovedsagelig fra

håndteringen af olieprodukter; mens fenoler hyppigt findes i forbindelse med forurening fra gasværker, men kan også stamme fra andre kilder.

Overvågningsprogrammet

For de fleste stoffer inden for gruppen af organiske mikroforureninger gælder, at disse kun er fundet i begrænset udstrækning i overvågningsprogrammet. De fleste stoffer er fundet i 0,1% til 3% af de undersøgte filtre. Enkelte stoffer skiller sig dog ud ved højere fundprocenter. Det drejer sig om stofferne benzen, toluen, kloroform og fenol, der er fundet i omkring 5% af de undersøgte filtre i perioden 1989-1994.

Kloroform forekommer spredt i en række filtre i overvågningsprogrammet, og det har i de fleste tilfælde ikke været muligt at identificere eventuelle forureningskilder. Nyere undersøgelser dokumenterer, at kloroform kan dannes af bestemte mikroorganismer under nåleskove. I overvågningsprogrammet er de højeste indhold af kloroform påvist under skovområder på sandjord.

De relativt hyppige fund af toluen skyldes formodentlig, at der ved etableringen af nogle af overvågningsprogrammets filtre blev anvendt en lim, der indeholdt toluen. Der kan på nuværende tidspunkt ikke peges på årsagen til de forholdsvis hyppige fund af benzen og fenol.

Boringskontrollen

I forbindelse med vandværkernes boringskontrol analyseres der ikke regelmæssigt for samtlige organiske mikroforureninger. Ofte foretages analyserne kun såfremt der er mistanke om en forurening. Hyppigst analyseres for klorerede opløsningsmidler, og langt det største antal fund er registreret i byområderne, hvor også de fleste, mulige forureningskilder befinder sig. Især i hovedstadsområdet er der hyppigt påvist indhold af klorerede opløsningsmidler i grundvandet. Da overvågningsområderne overvejende befinder sig i landbrugsområder, hvor antallet af forureningskilder er mindre, giver boringskontrollen formentlig et mere dækkende billede af forureningen for de fleste organiske mikroforureningers vedkommende.

I forbindelse med en systematisk undersøgelse af grundvandets indhold af organiske mikroforureninger i Københavns Amt er hyppigheden af forureninger med klorerede opløsningsmidler sammenstillet med oplysninger om tykkelsen og udbredelsen af lerlag. Det kunne ikke påvises, at lerlag havde nogen væsentlig beskyttende evne i relation til udbredelsen af forurening med klorerede opløsningsmidler. Tilsvarende viste en undersøgelse i Københavns og Frederiksberg kommuner, at fund af organiske mikroforureninger overordnet afspejler forureningskildernes placering, og at fund i hovedsagen forekom uafhængigt af de lokale geologiske forhold.

Problem i byområderne

De organiske mikroforureninger, der påvises i grundvandet er med mulig undtagelse af kloroform snævert knyttet til punktforureninger fra affaldsdepoter, industrigrunde m.v. Forurening af grundvandet med organiske mikroforureninger er således et typisk problem i byområderne, hvor tætheden af punktkilder er stor. I takt med kortlægningen af punktkilderne skrider frem, må det forventes, at antallet af kendte kilder til forurening af grundvandet med organiske mikroforureninger stiger.

3. English Summary

3.1 The monitoring programme

In the autumn of 1987, the Danish Parliament passed the Action Plan against Nutrient Pollution of the Danish Aquatic Environment. In connection with this plan, a nationwide monitoring programme on the aquatic environment was established on 1 October 1988. The monitoring programme also includes comprehensive monitoring of groundwater.

67 groundwater monitoring sites and 6 so-called agricultural watershed monitoring sites were established throughout Denmark. Within these respective areas 1.400 and 350 screens have been installed in order to monitor groundwater quality and its change over time. The monitoring programme includes the main inorganic components of groundwater (including nitrate and phosphates), inorganic trace elements, pesticides, and organic micropollutants.

The basic data are collected by the counties and reported to the Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS). Additionally, the results from the routine monitoring of abstraction wells by waterworks (*well quality control*) and from the monitoring of drinking water quality are included. The local authorities are responsible for these two types of monitoring.

3.2 The groundwater resource

Net precipitation

In nature water is in a constant cycle involving precipitation, evaporation, infiltration and run off. Part of the precipitation falling on land evaporates. The part which does not evaporate is called the net precipitation. The net precipitation either flows to the water courses by surface run-off or it infiltrates into the soil and eventually augments groundwater. Most of the generated groundwater slowly flows through the aquifers, exfiltrates into stream beds and lakes, and eventually reaches the sea through the streamflow.

The groundwater recharge

The annual groundwater recharge varies a great deal from region to region depending on precipitation, evaporation and local geological conditions. Based on their knowledge about local conditions, counties have made water balances and estimated the annual groundwater recharge. The groundwater recharge is highest in the central and south-wester parts of Jutland where the annual recharge is 2,500-3,500 m³ per hectare (250-350 mm). In the rest of the country the recharge is considerably smaller. In average the groundwater recharge is estimated to be between 250 and 500 m³ per hectare (25-50 mm).

From streamflow data GEUS has estimated the actual groundwater recharge in the period 1989-1994. In general, these calculated figures confirm the estimates made by the counties.

Five catchment areas have been selected in order to illustrate the temporal variation in the groundwater recharge. For the selected areas, connected time series have been prepared for net precipitation, groundwater level, and stream base flow from 1965 to 1994. Groundwater recharge in the five catchment areas has shown considerable variation in the period 1965-1994. In the early 1980's the groundwater recharge was about 50% higher than in the mid 1970's. A clear connection between stream base flow and the groundwater levels was observed.

3.3 Classification of groundwater

The chemical composition of the groundwater varies in space. The variation is caused by the interaction between precipitation, evaporation and the hydrogeological conditions.

Water percolating from the surface contains a number of dissolved substances. This is caused partly by the passage through the atmosphere and partly by the effect of natural processes and anthropogenic activity on the ground surface. The substances can be divided into oxidizing substances (oxygen and nitrate), acidifying substances (e.g. carbon dioxide, nitric oxides and sulphur oxides) and xenobiotics (e.g., pesticides and chlorinated solvents).

The percolating water with its contents of oxidizing and acidifying substances and xenobiotics is not in chemical equilibrium with the geological layers through which the water passes. Therefore, water reacts with the minerals and organic substances of the sediments. As an example, the oxidizing substances will be consumed the reducing substances in the sediments, and the acidifying substances will be consumed by reaction with limestone in the sediments. Thus, some of the components of the surface load are more or less transformed.

The chemical transformation of the oxidizing and acidifying substances can be described as two boundaries moving slowly downward in the aquifers. Above the oxidation boundary, oxygen and nitrate will typically occur, whereas deeper groundwater will be free from oxygen and nitrate. Likewise, the acidification boundary will separate the upper parts of the sediments from which carbonates have been leached from the lower parts where carbonates are present.

At greater depths where groundwater is old, the main part of the surface load has been transformed and therefore, the composition of groundwater largely is determined by local geology and the hydraulic characteristics of the aquifers.

The multiple variations in the composition of groundwater requires a simple system of classification. A classification system based on a division into six classes of groundwater (A,B,C,D,E,F) was presented in the GEUS monitoring report from 1993. On the basis of a statistical analysis of the natural constituents of groundwater, six major components were

chosen as classification parameters (i.e., carbon dioxide, sulphate, chloride, bicarbonate, calcium and magnesium). The groundwater classes showed a characteristic geographical distribution.

In this report, the classes of groundwater have been evaluated in terms of pH and redox conditions. This evaluation showed that class A groundwater, which chiefly occurs in Western Jutland, represents soft groundwater derived from aquifers depleted of carbonates. The other major groundwater classes (B,C,D,E,F) represent groundwater from aquifers which contain carbonates to some extent or other. Therefore, these waters are more or less hard.

In relation to redox conditions, the division into classes of groundwater is less clear. Within all classes, groundwaters both rich and free of oxygen and nitrate can be found. Therefore, the classification of groundwater into classes is not complete in relation to redox conditions. This especially applies to classes A, B and D. Thus, classes E and F represent deep-lying groundwater free of oxygen and nitrate on the islands Zealand, Lolland and Falster. Class C largely represents groundwater free of oxygen and nitrate and affected by intensive water abstraction. Groundwater of class C is situated in the eastern parts of Zealand in and around the area of Copenhagen.

3.4 Nitrate

Land use

Within the agricultural watershed monitoring sites there is a considerable information on land use and farming practices. Monitoring of the agricultural watersheds has shown that nitrate leaching is much lower in natural areas than in agricultural areas. Similar results are observed in the groundwater monitoring programme where low nitrate contents are found within monitoring sites situated mainly in natural areas. Furthermore, the agricultural watershed monitoring programme shows that a considerable difference can be found in the annual nitrogen leaching between watersheds with sandy soils (137 kg N/ha) and watersheds with loamy soils (75 kg N/ha).

Status

Based on the data from the monitoring programme, there are pronounced regional differences in the nitrate content of groundwater. Also pronounced differences with depth are seen. Depending on how data are classified, differences in the nitrate content can be demonstrated based on a division into sedimentary rock types, classes of groundwater or hydraulic conditions.

Classes of groundwater

Generally, the nitrate content is highest within class A groundwater, where the median nitrate content is 29 mg/l; above the guideline value for nitrates in drinking water. Groundwater class B also has high nitrate levels with a median of approximately 11 mg/l. The two classes (A and B) are common in Jutland. Median concentrations, of course, mask high levels of nitrates in individual wells, especially for classes A and B.

Within the classes A and B about 25 per cent of the analyses exceed the maximum allowable concentration of nitrate in drinking water (50 mg/l), and concentrations greater than 100 mg/l are not unusual.

Geological conditions

The nitrate content is highest in the Quaternary and Miocene sandy aquifers where the median of nitrate concentration is approximately 13 mg/l. There are great variations in the data set and 25% of the analyses in the sandy aquifers have concentrations greater than 50 mg/l. The concentration in the limestone aquifers is considerably lower with a median of approx. 2 mg/l. Still, in a quarter of the analyses the nitrate concentration is greater than 23 mg/l. Probably this great variation is caused by the high nitrate concentrations found in the limestone aquifers in the counties of Århus, Viborg and Northern Jutland.

Water table conditions

High concentrations of nitrate are found especially in the unconfined aquifers. Usually, these aquifers have been oxidized to great depth. Therefore, the possibilities for nitrate reduction are limited.

Flow defined groups of screens

The well screens of the monitoring programme have been classified according to flow conditions. *Point monitoring screens* are screens which monitor groundwater from aquifers which are small, local and close to the surface. *Line monitoring screens* are monitoring groundwater along a stream line in the aquifer. Wells which are used for abstraction of water by waterworks are termed *volume monitoring screens*. The highest concentrations of nitrate are found in the point monitoring screens which normally represent shallow groundwater. Volume monitoring screens represent groundwater at greater depths and have a low concentration of nitrate.

Well quality control

To a large extent the above mentioned distribution of high concentrations of nitrate is also found when the results from the well quality control are examined. In parts of the counties of Northern Jutland, Viborg and Århus nitrate concentrations of more than 50 mg/l are frequently found (the so-called nitrate belt). Often aquifers in the nitrate belt are limestone aquifers and covered only by sandy, quaternary top layers with no significant nitrate reduction capacity.

Furthermore, elevated concentrations of nitrate (more than 25 mg/l) are found quite often in the county of Ribe, where especially waterworks abstracting from aquifers close to the surface are affected. Also, elevated concentrations of nitrate are found scattered in the county of Southern Jutland, in Vendsyssel and in the island of Funen (normally between 25 and 50 mg/l).

Change

Time series of nitrate have been produced for screens with more than one mg of nitrate per. litre. Hereby data are excluded for those aquifers where no nitrate have been found, and focus is put on the aquifers which are already affected, and where changes in surface load will be most pronounced.

The time series of nitrate have been examined statistically using linear regression analysis. No statistically significant trend in nitrate concentrations could be observed for the major part of the screens examined. For that relatively small number of screens where a change was observed, the number of screens with increasing and decreasing trends in nitrate concentrations were almost equal. Most of the significant changes in nitrate concentrations (increasing as well as decreasing) are observed in screens close to the surface.

In accordance with this no statistically significant change can be found within the monitoring programme at any of the groupings of screens which have been made. This also applies to the point monitoring screens, which are the screens where changes in surface load are expected to have the most immediate effect.

Generally, changes in the nitrate concentration of groundwater can be assumed only to take place with a considerable delay. Some of the changes which can be detected today are probably due to conditions prevailing before the start of the monitoring programme. Within the agricultural watershed monitoring programme focus is put on the youngest, recently formed groundwater. Possible changes in the nitrate load are expected to be registered here first. As is the case with the groundwater monitoring programme, no general trend in nitrate concentrations can be seen when a trend analysis is applied to the data from each and every screen within the agricultural watershed monitoring programme. The nitrate concentration of the most superficial aquifers has remained high and unchanged throughout the monitoring period.

*No decrease
in nitrate
concentration*

For the monitoring programme as a whole no change in the nitrate concentration of groundwater can be demonstrated for the period 1990-1994. Therefore, it can be concluded that the goal to reduce the amount of nitrogen leached to the aquatic environment by 50% which was set up in the Action Plan against Nutrient Pollution of the Danish Aquatic Environment has not yet been reached.

*The nitrate
contents of
drinking water*

In general, the drinking water nitrate content is low, and today about 70 per cent of the waterworks supply water with nitrate concentrations of less than 5 mg/l. Not quite 3 per cent of the number of waterworks which have been reported to the GEUS database, are unable to meet the maximum allowable concentration for nitrate in drinking water at 50 mg/l. In accordance with the results from the well quality control elevated concentrations of nitrate in drinking water are found most frequently in the counties of Århus, Viborg and Northern Jutland.

On a national basis drinking water quality has generally improved from 1985 to 1994. The number of waterworks which deliver water with nitrate concentrations of less than 5 mg/l has increased from 61 per cent to 71 per cent during this period. In general, the number of waterworks which supply water with elevated nitrate concentrations has decreased in the same period. Still, it must be pointed out that the positive devel-

opment of drinking water quality does not indicate an improvement of groundwater quality. The reduction of nitrate concentrations in drinking water is due to the efforts made by the counties, the local authorities and the waterworks themselves to relocate water abstraction to aquifers less polluted with nitrate.

3.5 Phosphorous

Mainly, the surface load with phosphorous is due to the spreading of fertilizers, manure and sewage sludge on the fields. Still, the contribution by the surface load to the phosphorous contents of groundwater is very limited as most of the phosphorous supplied is fixed in the root zone.

*Classes of
groundwater*

The major part of the phosphorous contents found in groundwater is of geological origin. The highest concentrations of phosphorous occurs in class E which represents old groundwater free from oxygen and nitrate. The somewhat high phosphorous concentrations in this type of groundwater may be due to the long residence time of groundwater in the aquifers, whereby phosphorous is slowly dissolved from inorganic phosphorous compounds. Further, the decomposition of organic matter under oxygen and nitrate-free conditions will result in a release of organically bound phosphorous.

*No problem
for water
supply*

Normally, phosphorous will be retained by the water treatment at the waterworks. Therefore, phosphorous in groundwater do not pose a problem for the supply of drinking water.

3.6 Sulphate

Sulphate in the groundwater is due mainly to the oxidation of the sulphide mineral pyrite in the sediments. Usually, moderately elevated concentrations of sulphate are caused by the supply of oxidizing compounds (e.g., oxygen and nitrate) by the percolating water. Highly elevated sulphate concentrations are caused by intensive water abstraction, which results in large draw down of the groundwater table. Thus, intensive oxidation of pyrite takes place by admission of atmospheric oxygen, whereby large amounts of sulphate are released. Furthermore, sulphate contents in groundwater stems from surface deposition of sulphurous compounds from power plants and incineration plants. Finally, in coastal areas sulphate may be due to intruding seawater.

*Classes of
groundwater*

The highest sulphate contents occur in groundwater of class C which has a median of 115 mg/l. This is considerably above the guideline value of 50 mg/l for sulphate in drinking water. The second highest contents occur in class D groundwater where the median is 71 mg/l. Classes C and D both show large variations in data. The other major classes have low contents of sulphate.

Geological conditions

The highest sulphate content occur in the Quaternary, fine-grained aquifers where the median is around 60 mg/l. Based on the screen types, the sulphate content shows a dependence on depth. The more shallow screens (point monitoring screens) have the highest sulphate content, whereas the deeper-lying volume monitoring screens have the lowest content. Similarly, high sulphate contents are especially seen in the upper aquifers, where the median is around 50 mg/l.

In general, there is no difference in the sulphate contents of unconfined and confined aquifers. However, when looking exclusively on screens with high sulphate contents, it is characteristic that sulphate contents are higher in unconfined aquifers than in confined aquifers. This corresponds with the fact that variations in the water table primarily occur in unconfined aquifers.

Well quality control

Elevated sulphate contents are found especially in areas characterised by intensive abstraction. This applies to Copenhagen and environs, major parts of Bornholm, areas near Århus and Aalborg, and parts of Funen. In general the counties estimate that the increased sulphate contents are caused by an interaction between oxidation of pyrite and variations in ground water levels.

Change

No statistically significant trend in the sulphate contents can be seen in any of the groupings of screens which have been made. Still, based on the elevated contents of sulphate found in the well quality control, it is clear that the intensive abstraction, which has been carried out in a number of areas has resulted in a considerable increase in the sulphate content of groundwater.

Sulphate contents of drinking water

Approximately 65 per cent of the reported waterworks supply water, which meet the guideline value for sulphate of 50 mg/l. Only very few waterworks are not able to meet the maximum allowable concentration for sulphate in drinking water at 250 mg/l. Elevated sulphate contents in drinking water (defined as more than 100 mg/l) most frequently occur in the county of Copenhagen, in the islands of Bornholm and Funen. By and large this is in accordance with the results from the well quality control.

On national basis no significant change can be found in the sulphate contents of drinking water from 1985 to 1994.

3.7 Chloride and sodium

In coastal areas chloride is often derived from seawater intrusion into the aquifers. Chloride may also be derived from marine sediments. In some parts of the country chloride occurs in groundwater in connection with faults through which salt water can penetrate from great depths. From the surface chloride contents are augmented by precipitation, and by the spreading of road salt and fertilizers or by percolation from waste dumps.

Classes of groundwater

Groundwater of class C has significantly higher chloride contents than the rest of the major classes. Class C chiefly represents the more superficial screens around the large cities and in Zealand. Groundwater of class F is characterised by great variations in the contents of chloride. Class F mainly represents the deeper groundwater in Zealand.

Geology and water table conditions

No significant differences in the chloride contents occur between the sediment types investigated. Still, the chloride contents of the Miocene sandy aquifers in Western Jutland are lower than of the other sediment types. The confined aquifers have lower contents of chloride compared to the unconfined aquifers.

Marine influence

When the screens with the highest contents of chloride are examined (more than 100 mg/l) most of the screens are found in the coastal areas, apparently independent of the sediment type or other aquifer conditions.

Change

For the groundwater monitoring programme as a whole no increase in the chloride content can be seen from 1990 to 1994. However, the screens where an increase is observed are predominantly situated in the coastal areas of the country.

Well quality control

Within the well quality control elevated chloride contents are found especially in Copenhagen and environs, in the coastal areas of Western and Southern Zealand, and in the islands of Møn, Lolland and Falster. Furthermore, elevated chloride concentrations are found locally in the county of Funen and near Århus. In considerable parts of the counties of Århus and Northern Jutland a risk exists of chloride in the deeper parts of the aquifers, but generally the waterworks have been able to avoid these groundwater resources. Likewise, there are chloride problems at the Skaw, on the island of Læsø, near Thisted, and in areas along the west coast of Jutland.

Sodium

Often, elevated contents of sodium and chloride in groundwater occur at the same time, since the dissolution of ordinary sodium chloride carries equal parts of sodium and chloride to the groundwater. However, ion exchange may cause an increase in the sodium contents without a corresponding increase in the chloride contents. This is especially seen in parts of the county of Western Zealand.

Chloride contents of drinking water

Only a few waterworks supply water which do not meet the maximum allowable concentration for chloride in drinking water of 300 mg/l. Approximately 70 per cent of the waterworks meet the guideline value of 50 mg/l for drinking water. Elevated chloride contents of more than 100 mg/l especially occur in the counties of Copenhagen, Western Zealand and Storstrøm. This corresponds with information from the well quality control.

A small improvement can be seen in the chloride contents of drinking water from 1985 to 1994. This applies to the number of waterworks which meet the guideline value and the maximum allowable concentration, respectively. A weighed average of the chloride contents of drink-

ing water also show a small improvement. As is the case with nitrate, the improvement is presumably due to administrative initiatives in order to improve the quality of drinking water.

3.8 Other major constituents

Fluoride

Fluoride in groundwater is of geological origin. Fluoride especially occurs in deep, old, and stagnant groundwater in sediment types containing lime. This is seen within the monitoring programme. In the island of Bornholm elevated fluorine concentrations are found in sandstones containing glauconite. Within the well quality control this pattern also is seen, and high fluorine concentrations are found mainly in the counties of Storstrøm, Roskilde, Western Zealand, and Bornholm.

Organic matter

Organic matter in groundwater occurs where deposits are rich in biological material. High contents of organic matter lends groundwater a brown or almost black colour, which makes it unfit for drinking water purposes. Generally, the problems with organic matter in the groundwater can only be evaluated to a limited extent from the monitoring programme, as sites with high contents of organic matter are not represented. Based on the well quality control data and the reports of the counties groundwater with high contents of organic matter has been found in the counties of Ribe, Southern Jutland and Ringkjøbing. Furthermore, brown water occurs at the Skaw and locally in the counties of Frederiksborg and Vejle.

3.9 Inorganic trace elements

Contents of inorganic trace elements in groundwater originates from the contents of these elements in the sediments. Further, trace elements in groundwater may also originate from anthropogenic activities.

There are great differences in the contents of the various inorganic trace elements. However, the major part by far of the analysis show very low concentrations (often below or near the detection limit). It applies to all trace elements that they sporadically occur in high concentrations in groundwater.

Controlling factors

A number of factors influence the concentration of trace elements in groundwater. Trace elements in groundwater may originate from anthropogenic activities at the surface, by weathering processes in the uppermost sediments, or from the sediments. The individual chemical properties of the trace elements determines which contents can be found in groundwater. However, the actual distribution and concentration of the trace elements are determined through the influence of Ph and the redox conditions, flow patterns and the possible retention of the trace elements in the sediments.

Flow

It is characteristic that the highest contents of trace elements are found in highly permeable aquifers with low inherent content of trace elements. Thus, there is no unambiguous connection between the contents of trace element in groundwater and the contents of the sediments.

The classes of groundwater and pH

By contrast, there is a clear dependence on the acidity (pH) of the groundwater and the concentration of inorganic trace elements. By comparing the contents of trace elements to the classes of groundwater it can be seen that the trace element contents of class A are significantly different from the rest of the classes. The groundwater in class A is acidic compared to the other classes.

Oxidation conditions

Furthermore, the oxidation conditions of the groundwater is important for the redox state and thereby the mobility of a number of trace elements. Within the monitoring programme lower contents of lead, cadmium, nickel, zinc, copper, and chromium are observed under reduced and nitrate-free conditions.

Oxidation of pyrite

Oxidation of pyrite may be of great importance for the supply of trace elements to groundwater as pyrite may contain smaller amounts of a number of trace elements. As pyrite decomposes the trace elements of pyrite are released to groundwater. Within the monitoring programme the highest contents of trace elements are found immediately below the regional groundwater table. These high contents of trace elements may be interpreted as a result of pyrite oxidation in the upper part of the aquifers, where oxygen is supplied by variations in the groundwater table, and nitrate is supplied from the spreading of fertilizers, manure etc. The contents of trace elements are generally decreasing with increasing depth below the groundwater table.

The uppermost groundwater

The supply of trace elements to groundwater from the surface have been evaluated for the uppermost groundwater. The contents of lead, cadmium, nickel, copper, chromium, and aluminium are higher in shallow screens when compared to the deeper screens. Likewise, the contents of copper, chromium, and aluminium are highest in screens placed in the secondary aquifers. Furthermore, the contents of lead, cadmium, nickel, zinc, copper, chromium, aluminium, and vanadium are higher in the unconfined aquifers than in the confined aquifers.

In order to estimate the influence of the surface load on the content of trace elements in the uppermost groundwater, the point monitoring screens placed in unconfined, secondary aquifers were compared to similar screens placed in a natural area. Higher contents of lead, cadmium, nickel, zinc, copper, chromium, aluminium, barium, and lithium occurred in agricultural areas and in built-up areas when compared to the contents of trace elements in natural areas.

The contents of trace elements in the uppermost groundwater in Central and Southern Jutland were investigated in relation to the contents of the sediments. It was shown that for some trace elements the contents of groundwater was considerably higher than what could be accounted for based on the inherent contents of the sediments. This shows that a

major part of the contents of arsenic, lead, cadmium, nickel, copper, and chromium in the uppermost groundwater originate from anthropogenic activities at the surface.

Deep groundwater

In the deeper parts of the aquifers groundwater moves very slowly. Therefore, trace elements may be released to groundwater from the sediments as a result of dissolution processes. High contents of trace elements will occur where groundwater is in contact with deposits of marine clay with high contents of trace elements.

Well quality control

Nickel is the only trace element which is measured on a regular basis in the well quality control. The results show that nickel contents in groundwater exceed the maximum allowable concentration for drinking water in the Køge Bay area and scattered in the counties of Ribe and Ringkjøbing. In these areas nickel poses a major regional problem for water supply. Presumably, the high nickel contents are caused by pyrite oxidation as a relation between nickel contents and sulphate contents can be found.

In areas with acidic groundwater the well quality control measures for aluminium. Mainly, increased aluminium contents are presumed to be controlled by pH.

For the other trace elements only very limited data are available in connection with the well quality control.

General distribution model

Based on the results from the monitoring programme and the well quality control a general distribution model for trace elements in groundwater can be presented. Trace elements are supplied in the unsaturated zone by surface load or by weathering processes. The weathering processes are controlled by fluctuations in groundwater table or by the supply of nitrate. Thus, very high concentrations are generated immediately below the groundwater table. However, the dissolved trace elements are retained quickly in the sediments due to the continuous downward flow of groundwater. At greater depths, where groundwater is stagnant or flows very slowly the concentration may rise again by a slow release from the sediments.

With the exception of nickel, trace elements in groundwater do not pose a major problem for water supply today.

3.10 Pesticides

The monitoring programme

In the Danish monitoring programme the following pesticides are monitored: dichlorprop, mecoprop, MCPA, 2,4-D (phenoxyacids), atrazine and simazine (triazines), and dinoseb and DNOC (nitrophenols). One or more of the 8 pesticides have been found in 10 per cent of the well screens monitored between 1989 and 1994. On a county level the frequency of pesticides found vary between 0 and 16 per cent when the city of Copenhagen is excluded. The pesticides most frequently found

are dichlorprop and mecoprop (phenoxyacids) and atrazine (triazine). Only a very limited number of nitrophenols have been found.

Pesticides most frequently are found in shallow groundwater less than 10 meters below ground surface, where 16 per cent of the well screens contain one or several pesticides. In general the occurrence decreases with depth.

Age of groundwater

The age of groundwater have been estimated from tritium measurements. More than 95 per cent of the well screens which contained pesticides showed tritium contents corresponding to an age of less than 40 years. This age distribution corresponds to the general use of pesticides in Denmark.

Geology

No simple relation between the thickness of overlying layers of clay (clay and clay till) could be found based on the data from the monitoring programme. Apparently overlying layers of clay do not protect groundwater from being polluted with pesticides.

Geochemistry

Phenoxyacids have been found almost exclusively in groundwater with little or no oxygen and nitrate. Based on the results from the monitoring programme phenoxyacids are probably degraded when oxygen is present. When oxygen and nitrate are not present, the phenoxyacids apparently remain undegraded. Triazines can be found in both types of groundwater. Apparently triazines are not degraded in groundwater. No correlation between pesticide content and chloride, sulphate, bicarbonate and organic matter have been found. Findings of nitrophenols remains to few to assess the effect of the geochemical environment.

Well quality control

According to the reports by the counties about 3.700 water abstraction wells have been monitored for the 8 pesticides in the programme. On a national basis pesticides have been found in about 10 per cent of the wells monitored. The pesticides most frequently found by the waterworks are atrazine, dichlorprop and mecoprop. In 3 per cent of the wells the pesticide contents were above the maximum allowable concentration for drinking water. Most waterworks in Denmark rely on just aeration and filtration of groundwater in order to produce drinking water. The pesticides found in groundwater therefore probably will be found in drinking water as well.

Dug wells

Only a very number of analyses have been made on water from individually owned dug wells and borings. However, the relatively higher occurrence of pesticides in shallow groundwater indicate that dug wells and shallow borings are prone to pesticide pollution.

Extended monitoring programmes

An extended monitoring programme for pesticides has been carried out by the county of Southern Jutland within the agricultural watershed of Bolbro Bæk. 18 pesticides and 2 metabolites were monitored. The results from this monitoring programme show that shallow groundwater less than 5-6 meters below the surface is strongly polluted with pesticides. 75 per cent of the monitored well screens contained one or several pesti-

cides. If the monitoring had been restricted to the 8 pesticides covered by the national monitoring programme only 15 per cent of the well screens would have been noted as affected.

Similar results are reported from the county of Vejle. Here an extended monitoring programme comprising 12 pesticides and 4 degradation products was carried out in the 5 monitoring areas situated within the county. Pesticides or degradation products were found in 40 per cent of the well screens. Pesticides would have been found in only 3 per cent of the screens if only the 8 pesticides monitored nationally had been analyzed.

A review of international monitoring programmes showed that the frequency of findings increases with the number of pesticides and degradation products included in the monitoring programme. When more than 20 pesticides and degradation products are monitored it is common that pesticides or degradation products are found in 40 per cent of the well screens. Based on these results it must be concluded that the monitoring programme covers only a small number of pesticides compared to the pesticides which in practice be found in groundwater. The actual pesticide content of Danish groundwater therefore is known only with considerable uncertainty.

3.11 Organic micropollutants

The group of solutes termed organic micropollutants refers to a number of different chemicals. These chemicals are typically found in connection with point pollution. In the Danish monitoring programme 5 chlorinated solvents, 6 aromatic compounds and 9 phenolic compounds are monitored. Also VOX (sum of volatile organic halogens) is monitored. The presence of VOX may indicate that groundwater is polluted with other halogenated (i.e. chlorinated) compounds which are not analyzed routinely in the monitoring programme.

Pollution of groundwater by organic micropollutants is in most cases due to point pollution. This makes it difficult to evaluate the general effect of geology on the transport of organic micropollutants. It is the presence or the absence of a point source of pollution which determines whether organic micropollutants may be found in ground water or not.

Sources of pollution

The presence of organic micropollutants in groundwater predominantly originates from spillage or from waste disposals from different types of industrial activities. Organic solvents have been used in numerous types of industry. Aromatic compounds comes from the storage and handling of oil products in general. Phenolic compounds are frequently found along with pollution from gasworks, but may also originate from other sources.

The monitoring programme

Most substances within the group of organic micropollutants have only been found to a limited extent within the monitoring programme. Most of the compounds have been found only in between 0,1 and 3 per cent

of the monitored well screens. Certain compounds, however, are found more frequently. Benzene, toluene, chloroform and phenol have been found in 5 per cent of the well screens monitored between 1989 and 1994.

Chloroform is more widely distributed compared to other chlorinated solvents. In most cases it has not been possible to identify the source. Recent research have shown that chloroform may be formed by certain microorganisms in the topsoil of coniferous forests. In the Danish monitoring programme the highest concentrations of chloroform in groundwater are found below woods with sandy topsoil. In most cases woods in sandy areas are coniferous.

Several findings of toluene within the monitoring programme are probably caused by the use of a glue containing toluene used to assemble some of the well screens. At present it is not possible to explain the relatively frequent findings of benzene and toluene. No sources of pollution with benzene and phenol are known within the affected monitoring areas.

Well quality control

There is no regular monitoring of all organic micropollutants in the wells of the Danish waterworks. Often monitoring for organic micropollutants is performed only in the case of a nearby potential source of pollution. Most frequently chlorinated solvents are monitored for. Organic micropollutants are most often found in urban areas, which corresponds to the fact that most of the potential sources of pollution are located in developed areas. Especially within the metropolitan area of Copenhagen frequent findings of chlorinated solvents have been made. The monitoring sites are predominantly located in agricultural areas which in general are less affected by with organic micropollutants. Therefore, the results from well quality control probably provide a more accurate picture of pollution with respect to organic micropollutants.

The county of Copenhagen has surveyed the content of organic micropollutants in groundwater. In connection with this survey the relationship between findings of chlorinated solvents in groundwater and the thickness of overlying layers of clay (clay, clayey till) was investigated. It could not be shown that overlying layers of clay had any significant protective effect against chlorinated solvents. Similarly, a survey by the city of Copenhagen showed that findings of chlorinated solvents reflect the location of point sources, and that findings only showed little dependence on the geological conditions.

Urban problem

With the possible exception of chloroform findings of organic micropollutants are linked to point sources of pollution from waste deposits, industrial activities etc. Pollution of groundwater with organic micropollutants is a typical problem of urban areas, with a high density of point sources. Concurrently with the ongoing national survey of waste deposits it is to be expected that the known number of point sources containing organic micropollutants will increase.

4. Indledning

I forbindelse med vedtagelsen af Vandmiljøplanen i efteråret 1987 blev der fra den 1. oktober 1988 etableret et landsdækkende program til overvågning af vandmiljøet, herunder grundvandet.

Overordnet formål

Den landsdækkende overvågning af grundvandet er etableret med det formål at registrere grundvandets belastning med kvælstof og fosfor samt vurdere virkningerne af ændringer i næringsstofbelastningen. Desuden har overvågningen det formål mere generelt at følge grundvandsressourcens kvalitet og kvantitet for også i fremtiden at kunne sikre Danmarks befolkning drikkevand af god kvalitet. Overvågningsprogrammet er således ikke etableret med henblik på at opnå en egentlig videnskabelig procesforståelse, men resultaterne fra overvågningsprogrammet indgår i den løbende vidensopbygning inden for grundvandsområdet.

4.1 Den samlede overvågning

Grundvands- overvågningen

Der er etableret 67 grundvandsovervågningsområder fordelt i hele landet, jfr. figur 4.1. Inden for disse områder er der indtil i dag installeret knap 1.400 filtre, hvori grundvandets kvalitet overvåges. Knap 1.200 filtre er i funktion i dag. Det oprindelige analyseprogram er siden ændret, og de stoffer, der analyseres for i perioden 1993-1997, fremgår af bilag 1. For en mere detaljeret beskrivelse af overvågningsprogrammet, se Miljøstyrelsen (1993).

I hvert område indgår mindst en indvindingsboring til et vandværk og et antal, 10-20, specielt etablerede overvågningsboringer. Disse boringer indeholder ofte flere adskilte filtre, der hver repræsenterer et veldefineret niveau i de vandførende lag. De geologiske og strømningsmæssige forhold, boringernes tekniske udbygning samt den overordnede arealanvendelse inden for overvågningsområderne kendes med en betydelig detaljeringsgrad. Overvågningsområderne er for størstepartens vedkommende placeret i områder, hvor den fremherskende arealanvendelse er landbrug. Et mindre antal er placeret i byområder og kun ét overvågningsområde kan betegnes som et egentligt naturområde. Ved placeringen af områderne er der lagt vægt på at undgå områder med lossepladser eller depoter.

Landovervågningen

Landovervågningen foretages i 6 velafgrænsede afstrømningsoplande på mellem 5 og 15 km². Oplandenes placering fremgår af figur 4.1. Oplandene er etableret med henblik på at fastlægge vandbalancen for og stofudvaskningen fra veldefinerede landbrugsområder, hvor landbrugspraksis er velbeskrevet.

I landovervågningen overvåges jordvand, drænvand, overfladenært grundvand og vandløbsvand. Der er i alt installeret ca. 350 filtre med henblik på at overvåge grundvandet i landovervågningsoplandene.



Figur 4.1: Grundvandsovervågningsområder og landovervågningsoplande i Danmark.

I forhold til grundvandsovervågningen er analyseprogrammet i landovervågningen begrænset og omfatter primært kvælstof og fosfor samt grundvandets øvrige hovedkomponenter. I forbindelse med Miljøstyrelsens pesticidforskningsprogram er der i 1994 målt for en række pesticider i et enkelt landovervågningsopland.

Ud over den overvågning af grundvandet, der blev etableret i forbindelse med vandmiljøplanen, kan vandværkernes kontrol af råvand og drikkevand i et vist omfang anvendes til at vurdere grundvandets kvalitet.

Boringskontrollen

I forbindelse med miljøministeriets bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (miljøministeriet 1988), blev der fra 1. januar 1989, stillet krav om overvågning af vandet fra vandværkernes indvindingsboringer - den såkaldte boringskontrol.

Boringskontrollen foretages på vand fra de enkelte boringer, som tilhører et vandværk, en institution eller en industrivirksomhed med egen vandindvinding. Såfremt der fra de enkelte boringer kun indvindes fra et filter (vandindtag), kan vandets sammensætning relateres til indtagsdybden og magasinets sammensætning. Hvis grundvandets strømningsforhold kendes, er det endvidere muligt i et vist omfang at relatere grundvandets kvalitet til arealanvendelsen i oplandet (det område, hvori grundvandet dannes).

I praksis kan det interval i boringen, der indvindes vand fra, dog være af betydelig længde, ligesom vandindvindingen kan foregå fra flere adskilte vandførende lag af forskellig sammensætning. Vandprøverne fra boringskontrollen kan således repræsentere en "blandingsprøve" af forskellige vandtyper, hvilket i nogle tilfælde gør det vanskeligt at relatere stofindholdet til konkrete vandførende lag.

Normalt er analyseprogrammet i boringskontrollen af mindre omfang end i forbindelse med overvågningsprogrammet. Dette gælder især for spormetallerne, hvor der normalt ikke måles for andre spormetaller end nikkel, samt for de organiske mikroforureninger og pesticiderne, hvor der i bekendtgørelsen kun er fastsat krav om kontrol, såfremt disse stoffer formodes at være til stede i grundvandet. Siden 1994 har et stort antal vandværker dog analyseret for pesticider.

Drikkevandskontrollen

Drikkevandskontrollen gennemføres dels i ledningsnettet, dels ved fraløbet fra vandværket. Det vand, der forlader vandværket, er ofte en blanding af vand fra forskellige boringer, og dermed fra vandindtag (filtre) i forskellig dybde og fra forskellige reservoirer med forskellig sammensætning. Endvidere er grundvandet normalt behandlet på vandværket, før det sendes ud i ledningsnettet. Analyserne fra drikkevandskontrollen er derfor mindre egnede til at beskrive tilstanden i grundvandet.

Analyseprogrammet i drikkevandskontrollen svarer i store træk til analyseprogrammet for boringskontrollen.

Formål med
årets rapport

Formålet med årets rapport er at give en status for den viden om grundvands kvantitet, kvalitet og udvikling, der er opnået igennem dels selve overvågningsprogrammet og dels overvågningen af vandværkerne og de indvundne vandmængder.

Grundlaget for rapporten er de data, som amterne har indsamlet i forbindelse med overvågningsprogrammet i perioden 1989-1994 og de tilhørende amtskommunale rapporter. Endvidere indgår de data, amterne har indberettet til GEUS i forbindelse med den kommunale kontrol af vandværkernes råvand og drikkevand. Endelig indgår amternes indberetning til GEUS af de indvundne vandmængder.

4.2 Grundvandsovervågningen

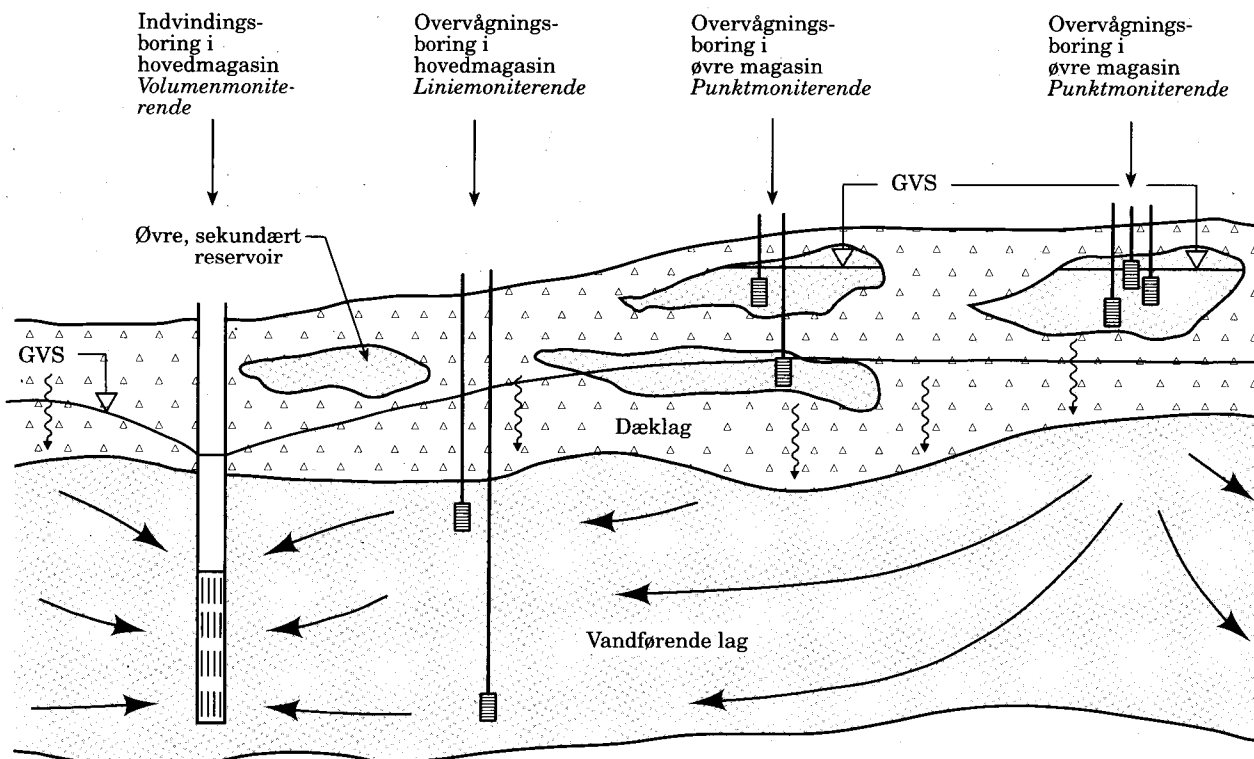
4.2.1 Filtrenes inddeling

Filtertyper

I rapporten er filtrene i overvågningsprogrammet karakteriseret efter en række forskellige grupperinger (filtertyper), der overordnet afspejler monitoringsforholdene, vandspejlsforholdene, og magasintypen.

Monitoringsforhold

Filtrene er inddelt efter såkaldte monitoringstyper, der principielt karakteriserer grundvands hovedstrømningsmønster, jfr. figur 4.2.



Figur 4.2: Monitoringstyper i overvågningsprogrammet. GVS: grundvandsspejl.

De *volumenmoniterende* filtre udgør indvindingsboringerne til vandværkerne i overvågningsområderne. Disse filtre har en samlet monitorings-effekt for hele overvågningsområdet, idet grundvandet indenfor overvågningsområderne før eller siden vil blive indvundet af vandværket. En ændring af vandkvaliteten i en given volumenmoniterende boring vil ofte være ensbetydende med, at store dele af grundvandet inden for det pågældende overvågningsområde er påvirket. Ændringer af vandkvaliteten i de volumenmoniterende boringer må således kun forventes at ske meget langsomt. De volumenmoniterende boringer har ofte udviklet en sænkningstragt. Ændringer i vandkvaliteten som følge af afsænkningen af grundvandsspejlet vil derfor optræde i de volumenmoniterende boringer.

Filtre placeret opstrøms en indvindingsboring vil monitorere en mere begrænset del af grundvandet inden for overvågningsområdet. De såkaldt *liniemoniterende* filtre overvåger grundvandet langs en strømlinje på dets vej mod den volumenmoniterende boring. De liniemoniterende boringer afspejler hovedsagelig de processer, der foregår i grundvandet.

Det nydannede grundvand overvåges gennem *punktmoniterende* filtre placeret i mindre sekundære magasiner inden for overvågningsområdet. En betydelig del af de punktmoniterende filtre er placeret ved grundvandsskellet, hvor grundvandets strømningsretning er overvejende lodret. De punktmoniterende filtre ved grundvandsskellet vil derfor afspejle sammensætningen af det vand, der tilføres grundvandsmagasinerne.

Magasintypen

Magasintypen karakteriserer grundvandets vandforsyningsmæssige aspekter. Blandt magasintyperne repræsenterer *øvre sekundære magasiner* terrænnære, lokale grundvandsmagasiner, der ofte er anført med korte boringer til små lokale vandforsyninger og enkelthusstande. De *nedre sekundære magasiner* anvendes ofte af mindre vandværker, mens store vandværker ofte henter vand fra såvel nedre sekundære, som *primære magasiner*. En nærmere beskrivelse af overvågningsområdernes magasin-typer kan ses i (DGU, 1991).

Vandspejlstype

Vandspejlstypen karakteriserer grundvandets trykforhold. Et grundvandsmagasin med *frit* grundvandsspejl er et magasin, i hvilket grundvandsspejlet udgør den øverste grænse for den mættede zone med direkte forbindelse til atmosfæren gennem den overliggende umættede zone. Der vil typisk være tale om sandmagasiner, der strækker sig helt til jordoverfladen. I visse områder af landet kan der også findes frie kalkmagasiner.

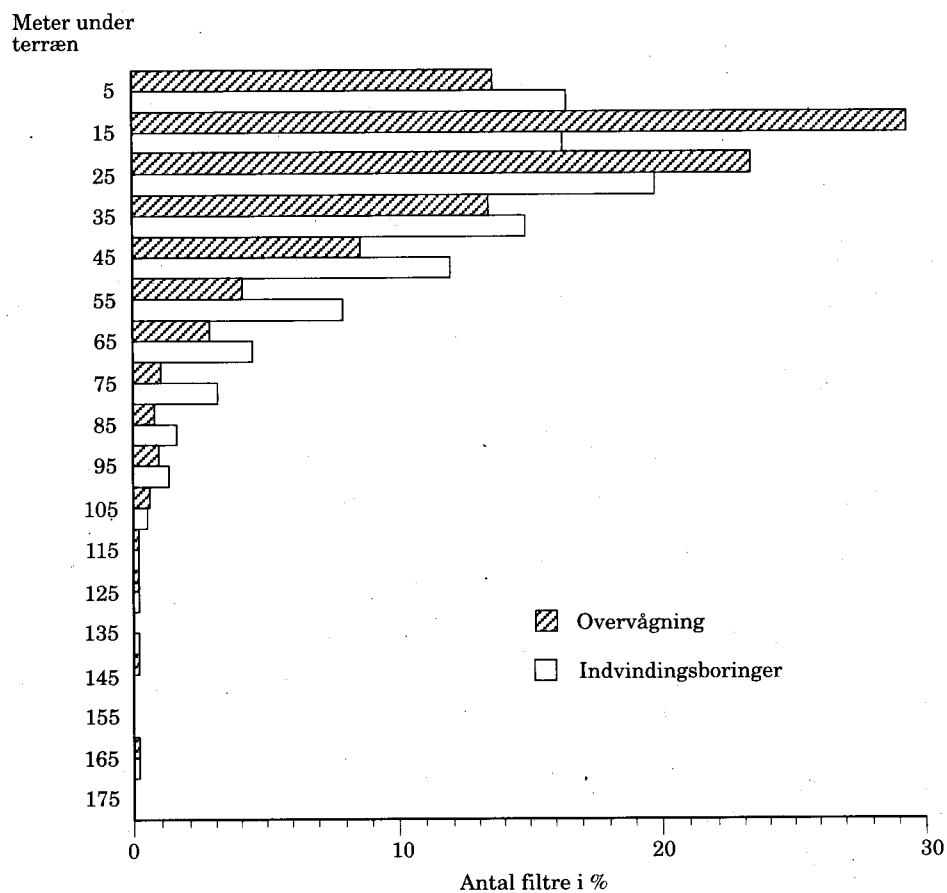
Et *artesiske* grundvandsmagasin forekommer, hvor grundvandet er under tryk som følge af overliggende, svagt permeable dæklag, og hvor grundvandets trykniveau er beliggende over underkanten af de svagt permeable dæklag. Såfremt der foregår en intensiv vandindvinding fra et artesiske magasin, er det muligt, at grundvandsspejlet afsænkes til under dæklagets bund, så der opstår frit grundvandsspejl i et tidligere artesiske magasin.

Et *semiartesiske* grundvandsspejl kan karakteriseres ved, at de lavpermeable dæklag visse steder indeholder zoner med mere høipermeable lag.

4.2.2 Overvågningsområdernes repræsentativitet

For at overvågningsprogrammets resultater kan anvendes på landsplan er det vigtigt, at overvågningsområderne er repræsentative for forholdene i grundvandet. Dette gælder både i den umiddelbart omgivende del af landet, og for andre regioner med tilsvarende geologiske forhold.

Da et væsentligt formål med overvågningsprogrammet er at sikre befolkningen drikkevand af god kvalitet, er det naturligt at sammenligne fordelingen af overvågningsprogrammets boringer med vandværkernes indvindingsboringer. På figur 4.3 er vist fordelingen af dybden til top af filter for henholdsvis overvågningsprogrammet og vandværkernes indvindingsboringer.



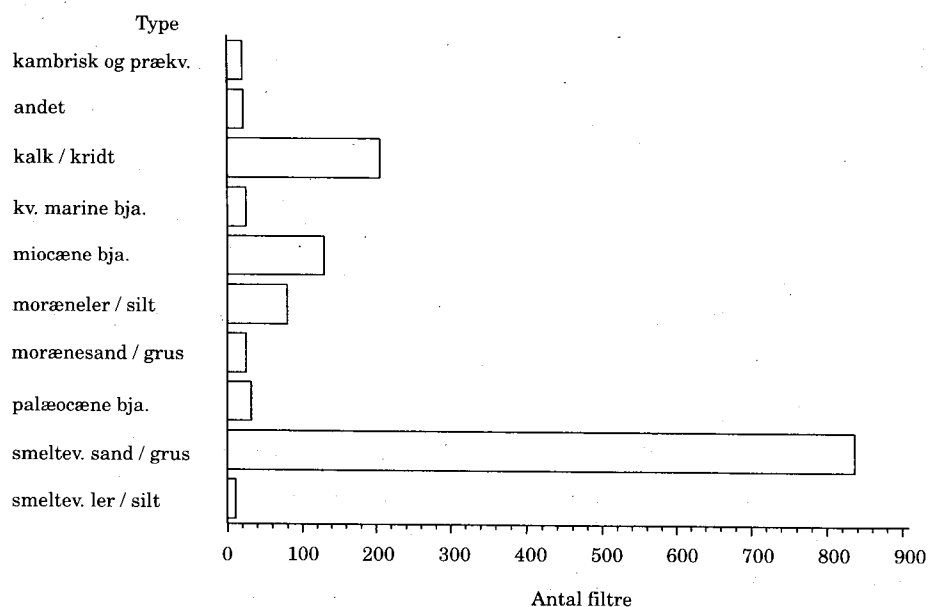
Figur 4.3: Fordeling af dybder til filtertop for grundvandsovervågningen og for vandværkernes indvindingsboringer i hele landet.

Dybdefordeling

Af figur 4.3 fremgår, at filtrene i grundvandsovervågningen overordnet set har den samme dybdefordeling som vandværkernes indvindingsboringer. Der er dog en større hyppighed af relativt terrænnære filtre (mindre end 25 meter under terræn) i overvågningsprogrammet. Da hovedparten af truslerne mod grundvandets kvalitet stammer fra overfladen, giver et stort antal terrænnære filtre mulighed for at påvise begyndende kvalitetsmæssige problemer på et tidligt tidspunkt.

Reservoirbjergart

Af figur 4.4 fremgår fordelingen af overvågningsprogrammets filtre på reservoirbjergarter. Omkring halvdelen af samtlige filtre er sat i smeltevandssand eller -grus. Herefter følger kalk/kridt og miocæne bjergarter. Sammenholdes figur 4.4 med figur 5.3 ses, at smeltevandsaflejringerne er overrepræsenteret i forhold til den arealmæssige udstrækning af de kvartære reservoirer. Dette skyldes, at en række af de terrænnære, punktmoniterende filtre er sat i lokale sand- og grusmagasiner, der typisk er smeltevandsaflejret.



Figur 4.4: Fordeling af overvågningsprogrammets filtre på reservoirbjergarter.

5. Geologi og grundvand

Danmarks geologi

Den geologiske opbygning af de øverste 100-200 meter af Danmark udgør den fysiske ramme for over 99% af vandforsyningen i landet.

De geologiske forhold bestemmes af erosionen af de lag, der rager op over havets overflade og aflejring af dette materiale i fordybninger i overfladen eller under havniveau. Ændringer i havniveau i forhold til land har derfor stor betydning for fordelingen af de forskellige aflejringer. Derudover spiller de kræfter, der er i stand til rent fysisk at flytte rundt på sammenhængende dele af aflejringerne, en stor rolle for deres rumlige fordeling. Til disse kræfter hører bl.a. forkastningsaktivitet. Den væsentligste fysiske omfordeling af de øverste 100-200 meter i Danmark skyldes isens gentagne fremrykninger fra den skandinaviske halvø.

5.1 Kvartære aflejringer

Kvartær

De yngste og dermed de øverste landsdækkende jordlag i Danmark er aflejret inden for de sidste 2 mill år i den kvartære periode. Det drejer sig om lag aflejret under, mellem og efter istiderne. Den kvartære lagseries tykkelse kan variere meget, fra under 1 meter til over 100 meter.

Lagene består af materiale, som er blevet indarbejdet i isen under dens bevægelse hen til og hen over Danmark, og som er aflejret i forbindelse med, at de store isdækker og gletschere er smeltet. Istidernes gletschere har således afhøvlet, udjævnet og lavet revner og sprækker i de øverstliggende ældre (prækvartære) lag. Det afhøvlede materiale er i vid udstrækning inkorporeret i det senere morænemateriale, der bl.a. indeholder store mængder af kalk.

Moræne

En del af det istransporterede materiale er aflejret i samme blandede tilstand, som det fandtes i isen. Det består typisk af sand, silt og ler. Til denne kategori af jordarter hører morænerne, som er dannet meget tæt ved isranden, under isen eller som bundmateriale fra smeltevandssøer oven på isen.

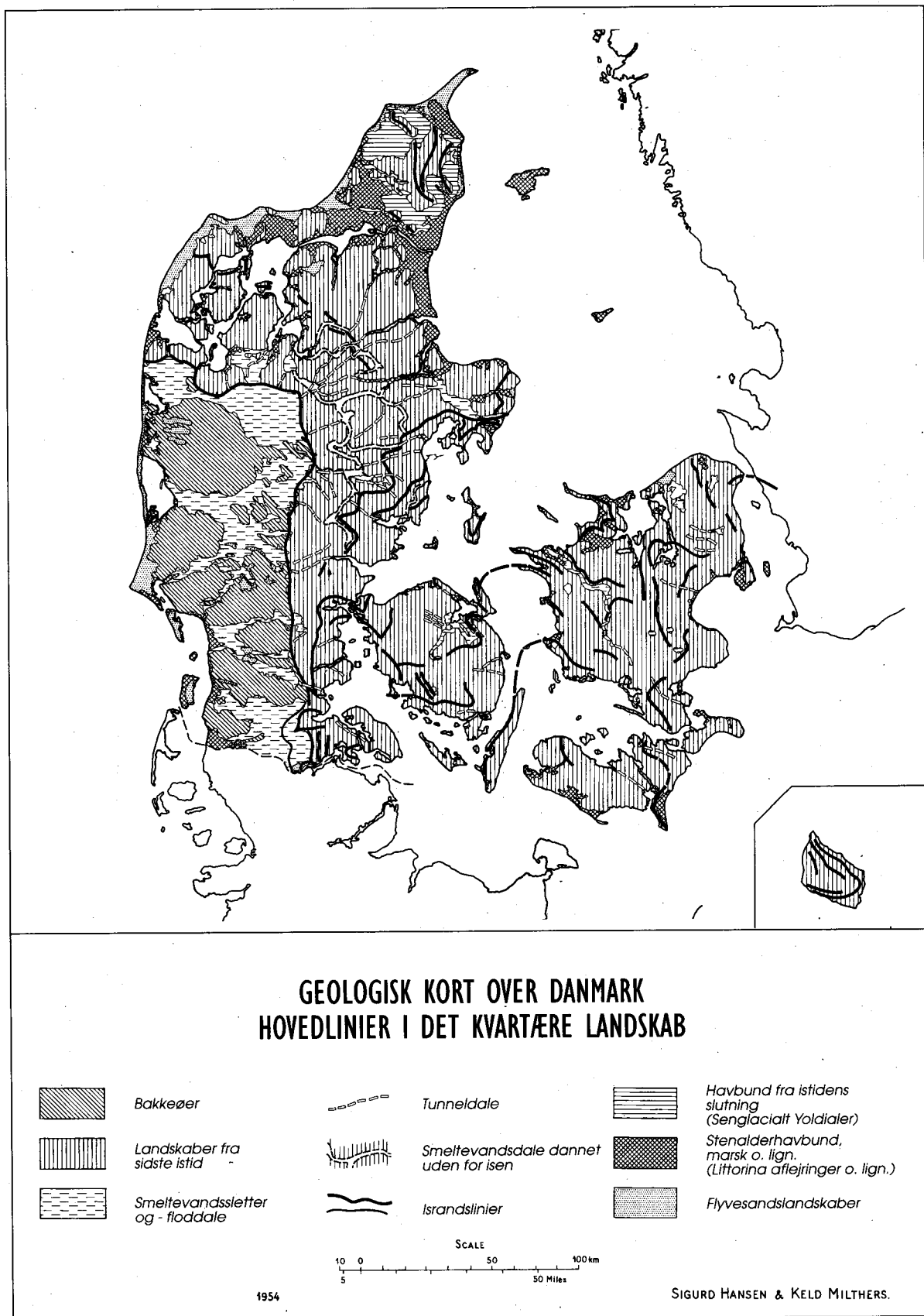
Smeltevand

Meget af det istransporterede materiale er blevet ført afsted med smeltevand og sorteret og aflejret efterhånden som vandstrømmen aftog. Dette har været tilfældet mange steder bl.a. i Midt- og Vestjylland, hvor smeltevandet også har lavet store dalstrøg. Under transporten er smeltevandsmaterialet blevet sorteret efter kornstørrelse, så der nogen steder er afsat sten, andre steder grus eller sand, og endelig, hvor vandstrømmen har været langsomst, silt eller ler.

Vekslende klima

Afsmeltningsperioder og frostperioder vekslede under istiderne, hvorfor lag på lag af forskelligt materiale blev afsat over hinanden. Istidsaflejringerne er derfor meget varierende både geografisk og i dybden.

I figur 5.1 er vist de vigtigste elementer i det kvartære landskab.



Figur 5.1: Hovedlinier i det kvartære landskab.

Flere isfremstød

Der har været mindst fire istider og mellem dem har der været forholdsvis varme mellemistider. Inden for hver istid har der været flere isfremstød. De kolossale blokke af skrivekridt på Møn og den opskubbede molersklint på Mors er eksempler på gletschernes kraft. Også aflejringer fra tidligere isfremstød er blevet underkastet disse kræfter. Derfor er lagfølgen f.eks. i Østjylland, i disse blandede lagserier yderligere blevet kompliceret ved, at gletscherne under deres fremstød har skubbet til og foldet de allerede aflejrede lag. Sådanne kompliceret opbyggede områder kaldes ispreszoner eller israndslinjer. Visse steder, især i Østjylland har isen uddybet allerede eksisterende dale i det underliggende materiale, de såkaldte tunneldale.

Deformation

Aflejringerne reagerer på deformation i forhold til hvor hårde de er. Kalk er et eksempel på en forholdsvis hård aflejring, der kræver en stor påvirkning, før den giver efter. Kalken reagerer på deformationer ved at danne revner, og bryde op i store sammenhængende blokke. Ler er et eksempel på en blød aflejring, der nemt deformeres, men som reagerer på deformationer ved at ændre facon, men forblive kontinuert. I de glaciære aflejringer findes alle mellemformer af deformation, fordi de vandmættede lag foran den fremrykkende is var frosne i forskellig udstrækning, og derfor reagerede på isoverskridelsen afhængig af deres grad af "dybfrossenhed".

Overordnet fordeling

I hele den østlige og nordlige del af landet består den øverste del af de kvartære lag især af moræneaflejringer. Imidlertid nåede den skandinaviske is fra sidste istid kun frem til en linje svarende til den midtjyske højderyg fra landegrænsen i syd til Viborg i nord og videre herfra mod vest. Denne linje betegnes isens hovedstiltandslinje. Derfor er Midt- og Vestjylland domineret af sandede smeltevandsaflejringer (hedesletter) mellem bakkeøer af ældre kvartært materiale.

Vekslende havniveau

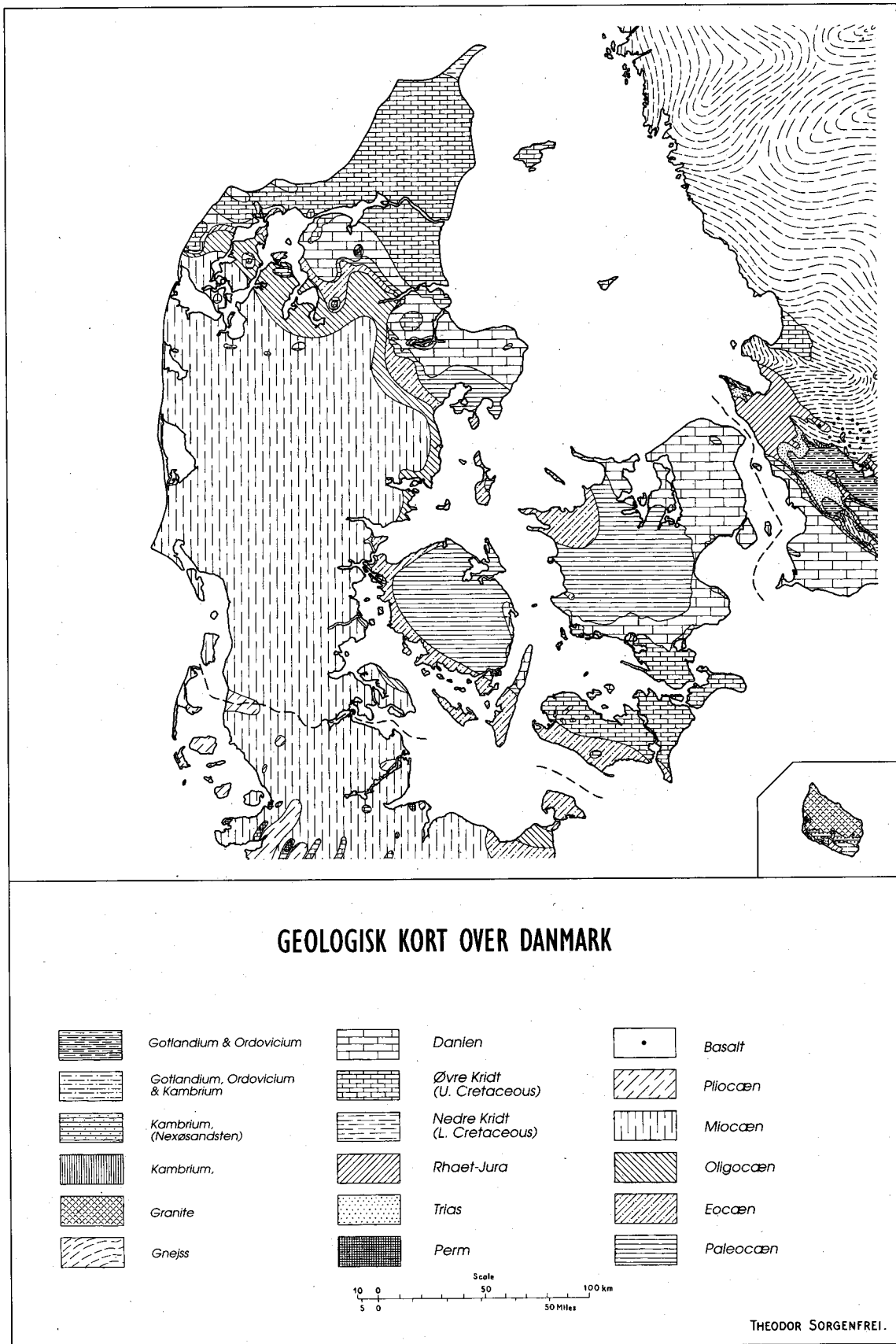
Fra perioderne mellem, men også tiden efter istiderne er der bevaret marine havaflejringer, ferskvandsmoser og vindaflejret sand (post-glaciære aflejringer). Disse findes især i kystegnene, f.eks. i Nordjylland, og men kan i lavtliggende områder, som f.eks. dele af Djursland strække sig langt ind i landet.

5.2 Prækvartære aflejringer

Umiddelbart under lagene fra kvartærtiden ligger der prækvartære aflejringer, hvis alder og bestanddele er meget forskellige og varierende inden for det danske landområde. I figur 5.2 er vist formationerne ved basis af det kvartæret.

Bornholm

Granitten (grundfjeldet) og de andre overfladenære aflejringerne på Bornholm er med afbrydelser dannet i en mere end en milliard år lang periode fra før der var liv på jorden til i dag. Den nordlige del af Bornholm er et granitområde, mens prækvartæret i den sydlige del består af meget forskelligartede lag fra især den ældre del af jordens kendte aflejringshistorie, før kridttiden.



Figur 5.2: Formationerne ved basis af det kvartære landskab.

Lagene, der hovedsagelig består af sandsten, sort skiffer, kalksten, ler og sand (palæozoiske og mesozoiske lag), findes i dag i et kompliceret mønster under de kvartære lag, idet den sydlige del af Bornholm er brudt op i forkastningsblokke, som er vippet og forskudt.

Resten af landet

De prækvartære lag vest for Bornholm hælder generelt nedad mod sydvest. Et bestemt lag vil således befinde sig på større og større dybde i sydvestlig retning. I samme retning bliver de prækvartære aflejringer, som ligger lige under lagserien fra kvartærtiden, yngre og yngre.

Vest for hovedstilstandslinjen

Især de yngste, tertiære, sandaflejringer (miocænt sand, kvartssand og glimmersand), der ligger under hedesletterne i det sydvestlige Jylland, er vigtige i vandforsyningssammenhæng.

Øst for hovedstilstandslinjen

I Nordjylland, på Djursland, i det østlige Sjælland og på Lolland-Falster er det aflejringer fra kridttiden (Skrivekridt og Danienkalk) og fremad, der udgør den øverste del af de prækvartære lag umiddelbart under de kvartære. Denne lagserie består nederst af kalksten fra kridttiden, fra en halv km til over to km tykke. Her over findes på Vestsjælland, Fyn og i Østjylland en km-tyk lagserie af mergel, plastisk ler, glimmersand og kvartssand. Lagserien i denne del af Danmark er brudt op i blokke ved forkastninger, men ikke i så tæt et mønster som på Bornholm.

Salthorste

Et særlig stort forkastningsstrøg strækker sig fra Helsingør over Grenå til Løkken. Sydvest for dette forkastningsstrøg er den prækvartære lagserie flere kilometer tykkere end nordøst herfor og her er de prækvartære lag lokalt påvirket af, at der er sket indsynkninger og især opskydninger af mægtige saltlag, langt ældre end lagene fra Kridttiden.

5.3 Reservoirtyper og grundvand

Grundvand

Grundvandet findes i porerummene mellem aflejringerenes enkelte korn samt i revner og sprækker i såvel lerede som hårde bjergarter. Jordlagenes evne til at lede grundvandet - kaldet permeabiliteten eller den hydrauliske ledningsevne - er helt afgørende for grundvandsforholdene og dermed for mulighederne for vandindvinding. Grundvandet strømmer fra steder, hvor det står højt (frit grundvandsspejl) eller har højt tryk (artesiske forhold) mod steder med lavere grundvandsstand og tryk (f.eks. vandløb, søer eller steder, hvorfra der pumpes). Artesiske forhold opstår på steder, hvor grundvandes strømning opadtil begrænses af lavpermeable lag, og hvor grundvandstrykket i omkringliggende områder er højere. Et frit grundvandsreservoir er f.eks. et sandreservoir, hvor kun den nederste del er vandmættet.

Gode reservoirbjergarter

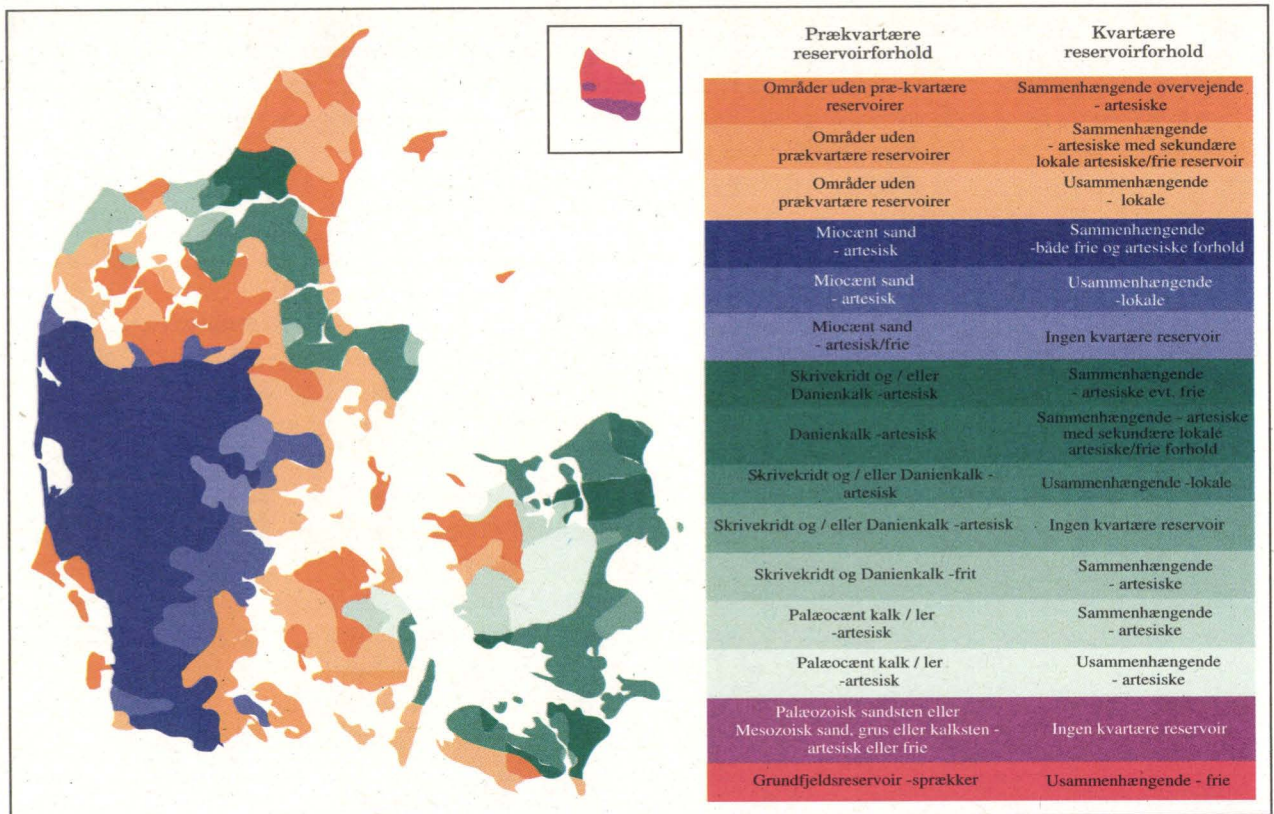
De vigtigste bjergarter til vandforsyning i Danmark er *løse, porøse aflejringer* som sand og grus, *hærdnede, porøse, sprækkede aflejringer* som skrivekridt, kalk og sandsten samt *hærdnede, tætte, sprækkede aflejringer* som granit og gnejs. De bedste grundvandsreservoirer er udstrakte grovkornede sand- og gruslag eller porøse kalkaflejringer. Opsprækkede, men i øvrigt lavporøse lag, er dårlige reservoirer, fordi sprækkerne kun udgør et lille rumfang, der hurtigt bliver tømt. Kun hvis sprækkerne udgør et større sammenhængende system, er der gode indvindingsmuligheder fra sådanne aflejringer.

Grundvandsreservoirer

De vigtigste grundvandsreservoirer i Danmark udgøres af følgende bjergartstyper:

- prækambriske (grundfjeld, Bornholm)
- palæozoiske/mesozoiske (sandsten, grus/sand, kalk og skrivekridt)
- tertiære (danienkalk, grønsand/grønsandskalk)
- miocæne (kvartssand og -grus, glimmersand)
- kvartære (moræne- og smeltevandssand- og grusaflejring)

Figur 5.3 illustrerer fordelingen af de forskellige reservoirtyper. I Vestjylland forekommer overvejende miocæne reservoirer (de blå nuancer) under mere eller mindre sammenhængende kvartære reservoirer. Områder hvor der ikke forekommer prækvartære reservoirer er vist med orange toner. Områder med skrivekridt, danienkalk og paleocænt kalk er vist med grønne toner. Grundfjeldsområdet (Bornholm) er vist med røde og lilla nuancer.



Figur 5.3: Reservoirtyper. Prækvartære og kvartære forhold, (Miljøstyrelsen, 1995).

Vandforsyning

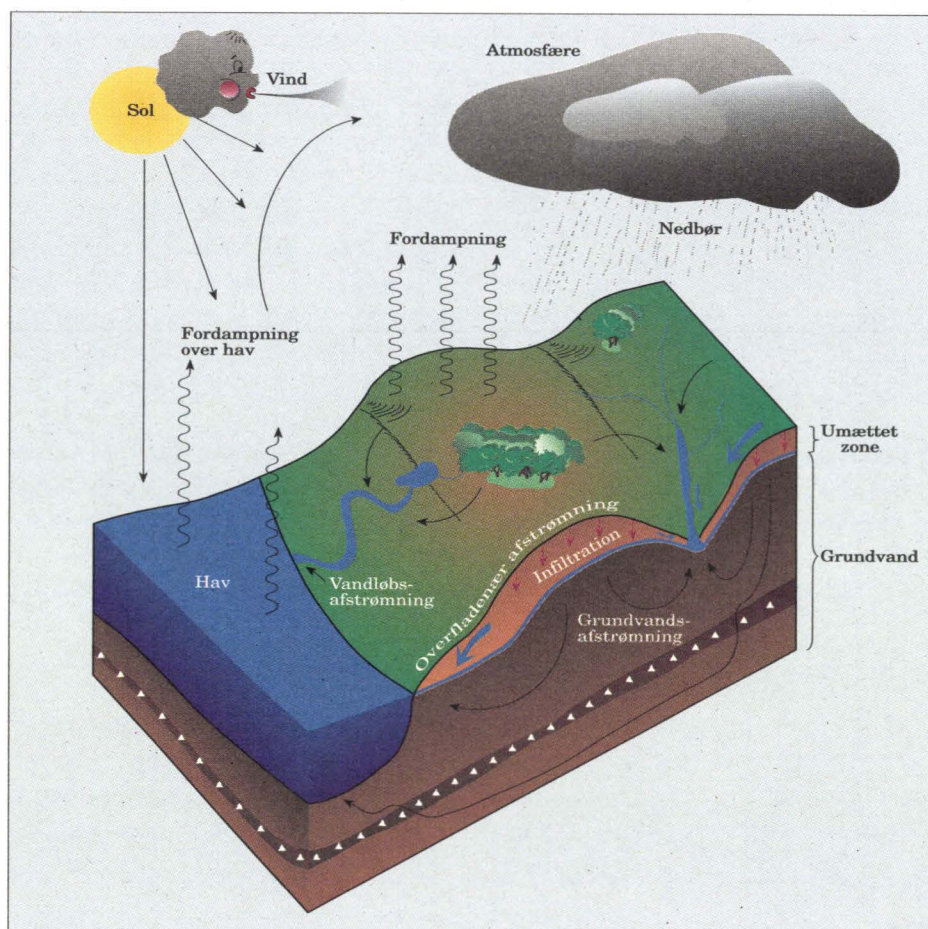
For landet som helhed kommer ca. 50% af det grundvand, som udnyttes til drikkevandsforsyning, fra de sandede kvartære lag, ca. 35% pumpes op fra kridt og kalksten, og resten stammer hovedsagelig fra prækvartære sandlag. Det ferske grundvand findes hovedsagelig inden for de øverste 100 meter af lagserien. Herunder er vandet saltholdigt og dermed uegnet til vandforsyning.

6. Grundvandsressourcen

6.1 Vandbalancen

Vandets kredsløb

Vandet i naturen er i stadig kredsløb. Der sker en fordampning fra både hav-, sø- og landområderne. Vanddampene transporteres med vinden, og når de meteorologiske forhold betinger det, fortættes de og falder som regn eller sne. En del af den nedbør, der falder over landområderne, fordampner, dels direkte fra jordoverfladen og dels via planterne. Den del af nedbøren, der ikke fordampner, kaldes *nettonedbøren*. Nettonedbøren strømmer enten overfladenært af til vandløbene (evt. gennem dræn) eller trænger videre ned i jorden og danner grundvand. Alt efter jordlag og terræn vil en del af grundvandet nå underjordisk frem til havet, men langt størstedelen af grundvandet strømmer af til vandløb og søer og når via vandløbene frem til havet (figur 6.1).



Figur 6.1: Det hydrologiske kredsløb.

Nettonedbørens variation

Den største nettonedbør forekommer i det sydvestlige Jylland (ca. 400-500 mm/år), og de geologiske forhold i dette område (sandede dæklag) betinger samtidig en stor grundvandsdannelse (ca. 100-200 mm/år). Nettonedbøren er generelt mindre i Østjylland og på Øerne (ca. 200-300

mm/år), og lerede dæklag i den østlige del af landet giver anledning til en mere begrænset grundvandsdannelse her (ca. 10-100 mm/år). Nettonedbøren varierer betydeligt over året, hvilket giver anledning til sæsonvariationen i bl.a. vandløbenes vandføring og grundvandsstanden.

Grundvandsdannelse

Grundvandsdannelsen til et givet magasin er afhængig af nettonedbørens størrelse, de geologiske forhold mellem terræn og grundvandsmagasin, samt de vandførende egenskaber af det aktuelle grundvandsmagasin. Grundvandsdannelsen til et givet magasin er i princippet tilgængelig for grundvandsindvindingen. I praksis vil jordlagenes geologiske og kemiske forhold imidlertid begrænse de tekniske indvindingsmuligheder. Politisk bestemte hensyn til bl.a. vandføringen i recipienterne, kan sætte andre grænser for indvindingens omfang.

Transporttid

Principielt vil alle grundvandsmagasiner, der indgår i vandets kredsløb, være sårbare overfor en forurening med stoffer, der transporteres med det infiltrerende vand. Den tid det tager for vandet at sive ned til den mættede zone er bestemt af en række fysiske forhold i den umættede og mættede zone. Transporttiden (eller grundvandets alder) er afhængig af grundvandsdannelsens størrelse, de vertikale og horisontale strømningsforhold, jordlagenes permeabilitet, heterogeniteter, porøsitet etc. Transporttiden er vigtig for at kunne bedømme alderen på det grundvand, der analyseres på; for i sidste ende at kunne vurdere hvorvidt udviklingstendenser, som observeres i overvågningsprogrammet, kan være et resultat af vandmiljøplanens tiltag. Desuden har transporttiden fra terræn til en given indvindings- eller overvågningsboring central betydning med hensyn til vurdering af mulighederne for en eventuel tilbageholdelse, omdannelse eller nedbrydning af stoffer i grundvandet. Sænkning af grundvandspejlet i forbindelse med intensiv vandindvinding kan medføre en accelerering af en forurenings nedtrængning til/i grundvandsmagasinet. I figur 6.2 er grundvandsdannelse og alder illustreret med tværsnit for to danske hovedtyper: (i) et vstdansk sandmagasin og (ii) et østdansk kalkmagasin.

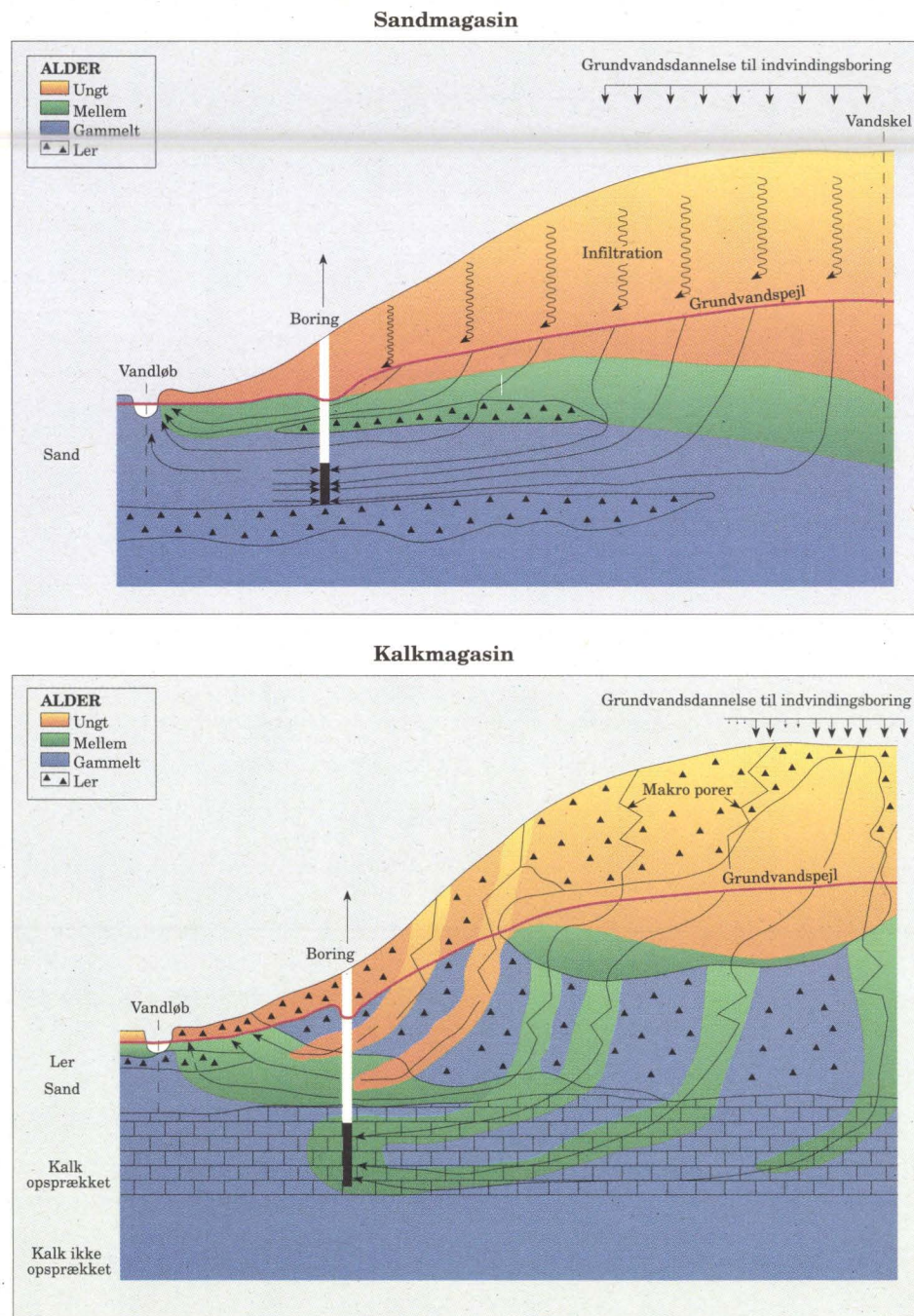
Aldersbestemmelse v.h.a. tritium

Grundvandets indhold af tritium kan anvendes til at karakterisere grundvandets gennemsnitlige alder. Tritium dannes naturligt i atmosfæren og findes derfor i nedbøren. Tritium er et radioaktivt stof og henfalder med en halveringstid på 12,4 år.

Store mængder af tritium blev tilført atmosfæren i årene 1952-1959 ved testforsøg med brintbomber. Siden er der sket en reduktion i tritiumtilførslen til atmosfæren som følge af en nedtrapning af forsøgsaktiviteterne. Grundvandet har således i dag karakteristiske koncentrationsniveauer for tritium i relation til dets alder (tabel 6.1).

Nedbørsår	Tritiumkoncentration (TU)
før 1954	<10
1954-1963	10-400
1963-1989	20-400
1990	15-40

Tabel 6.1: Alder af grundvand (fra nedbørsår) i relation til den teoretiske tritiumkoncentration i 1993.



Figur 6.2: Principskitse af grundvandsdannelse og aldersfordeling for to typiske hydrogeologiske tværsnit: (i): vestdansk sandmagasin og (ii): østdansk kalkmagasin.

Medianværdien for tritiumindholdet for forskellige filtertyper i grundvandsovervågningsprogrammet er angivet i tabel 6.2 sammen med en forenklet aldersvurdering.

Filtertype	Tritiumindhold (TU)	Alder (år)
Punktmoniterende	18,6	?
Liniemoniterende	10,0	før 1954
Volumenmoniterende	10,7	før 1954
Øvre sekundært magasin	19,0	?
Nedre sekundært magasin	12,7	?
Primært magasin	9,2	før 1954
Frit magasin	17,0	?
Artesisk Magasin	8,42	før 1954
Hovedklasse A	17,0	?
Hovedklasse B	16,0	?
Hovedklasse C	22,0	?
Hovedklasse D	18,0	?
Hovedklasse E	5,2	før 1954
Hovedklasse F	5,5	før 1954

Tabel 6.2: Medianværdier for tritiumindholdet i forskellige filtertyper, samt angivelse af en grov aldersvurdering. Signifikante variationer i tritiumindholdet er markeret med fed skrift. (Spørgsmålstegn angiver at grundvandet enten er dannet efter 1954 eller er en blanding af ungt og ældre grundvand).

I relation til vandmiljøplanens iværksættelse kan der argumenteres for at punktmoniterende, øvre sekundære magasiner, frie magasiner, samt hovedklasserne A, B, C, D i varierende grad kan være påvirket af en ændring i arealanvendelse f.eks. landbrugspraksis, over de sidste 5 år, mens grundvandets sammensætning i de andre grupper, i højere grad er bestemt af forhold, der gjorde sig gældende før vandmiljøplanens ikrafttræden.

CFC-datering

Som det er fremgået af det ovenstående, er bestemmelse af grundvandets alder ved hjælp af indholdet af tritium en meget grov og i mange tilfælde en for upræcis metode til bestemmelse af grundvandets alder. Ved GEUS er der derfor taget initiativ til at afprøve en ny metode til datering af grundvand ud fra dets indhold af forskellige freon-gasser (CFC-datering). Metoden er udviklet af United States Geological Survey og beherskes endnu kun af få laboratorier i Europa. Metoden er meget præcis, og kan på baggrund af grundvandets indhold af forskellige freon-gasser angive grundvandets alder med en præcision på ned til ± 1 år for grundvand dannet af nedsivende nedbør efter 1940. Forsøgsvis har metoden, som omtalt i rapportens afsnit om nitrat, været anvendt på grundvandsprøver fra Forumlund i Ribe Amt.

6.2 Grundvandsressourcens størrelse

Overordnet metode

Grundvandsdannelsens størrelse kan i princippet vurderes ud fra nettonedbøren, fratrukket den del, der føres overfladenært til vandløb. For et givet område er både fordampning og overfladenær afstrømning imidlertid stærkt usikre størrelser. Grundvandsdannelsen er derfor

vanskelig at kvantificere ud fra direkte målinger. I stedet benytter man ofte en indirekte metode, hvor man søger at bestemme grundvandsdannelsen ud fra den vandmængde, der afstrømmer fra grundvandet til vandløb, evt. tillagt den oppumpede vandmængde i forbindelse med vandindvinding. Man opstiller således en forenklet vandbalance for grundvandsmagasinet og bestemmer tilførslen til magasinet (grundvandsdannelsen) ud fra den mængde vand, der fjernes (grundvandsafstrømning til vandløb og oppumpning til vandindvinding). Grundvandsafstrømningen til et vandløb kan kun vurderes ud fra målinger af vandløbets minimumsafstrømning, der normalt optræder efter en længere, tør sommerperiode. I minimumssituationen vil der overvejende strømme grundvand i vandløbet.

På baggrund af amtsrapporterne er der i tabel 6.3 foretaget en sammenstilling af amternes vurderinger af nettonedbøren og grundvandsdannelsen. Af tabellen fremgår også GEUS' vurdering af nettonedbør og grundvandsdannelse for perioden 1989-1994 baseret på en opgørelse af den årlige middelfafstrømning (svarende til nettonedbøren) og den årlige minimumsafstrømning (svarende til grundvandsdannelsen). Datagrundlaget er vist i figur 6.3 og 6.4 (kilde: DMU).

Der er gjort følgende antagelser i forbindelse med GEUS' vurdering af nettonedbør og grundvandsdannelse i perioden 1989-94:

- Det er antaget, at nettonedbøren svarer til middelfafstrømningen pr. år for perioden 1989-94. Vandløbenes middelfafstrømning omfatter både den overfladenære afstrømning til vandløbene og afstrømningen fra grundvandet. Der ses bort fra evt. magasinering i disse.
- Grundvandsdannelsen er beregnet som gennemsnittet af den årlige minimumsafstrømning for perioden 1989-1994. Grundvandsdannelsen er kun vurderet for større vandløbsoplande. For Jylland er benyttet et minimumskrav til oplandsstørrelsen på 75 km², for Øerne er benyttet et minimumskrav på 40 km². Der er kun medtaget amter, hvor der foreligger data for mindst 3 stationer (Roskilde og Københavns amter samt Københavns og Frederiksberg kommuner er derfor ikke medtaget, idet beregningsforudsætningen ikke er opfyldt).
- Der er set bort fra eksport/import af vand på tværs af oplandsgrænsen. Denne forudsætning er normalt opfyldt for de fleste større vandløbsoplande. Omkring de større byområder, f.eks. Københavnsområdet og Frederiksborg amt foregår der dog en betydelig import/eksport af vand på tværs af oplandsgrænserne. Valget af større oplande medfører, at forskelle på grundvandsoplande og topografiske oplande minimeres. Der ses bort fra underjordisk afstrømning.
- Valg af 5 års glidende middel medfører, at magasineringens betydning for vandbalancen i nogen grad minimeres. Der ses derfor bort fra denne størrelse. Der er ikke foretaget nogen analyse (f.eks. baseret på pejleserier) af hvorvidt forudsætningen er opfyldt for de enkelte oplande.

- Oppumpning til markvanding indgår ikke i den benyttede metode. Det ekstra fordampningstab som følge af markvanding giver derfor anledning til en systematisk underestimering af grundvandsdannelsens størrelse i områder med intensiv markvanding.

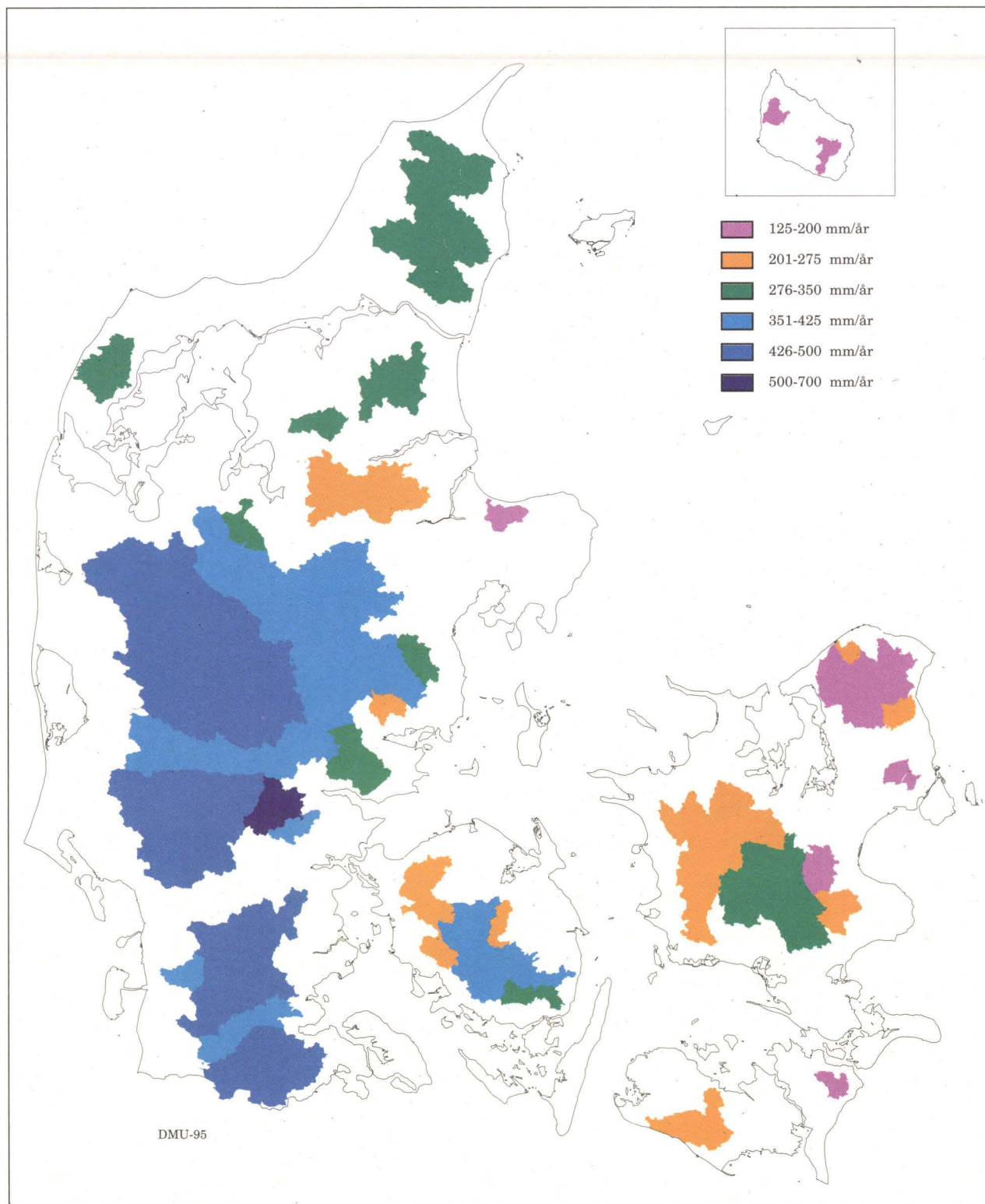
De fleste amters vurdering af nettonedbøren er større end tidligere skøn (Vandrådet, 1992). Dette skyldes formentlig en større nedbør i de senere år i forhold til perioden 1931-60, der blev benyttet af Vandrådet. GEUS' vurdering af den aktuelle grundvandsdannelse 1989-1994 viser i store træk god overensstemmelse med amternes vurderinger.

Amternes vandbalancetal i tabel 6.3 repræsenterer opgørelser fra forskellige perioder.

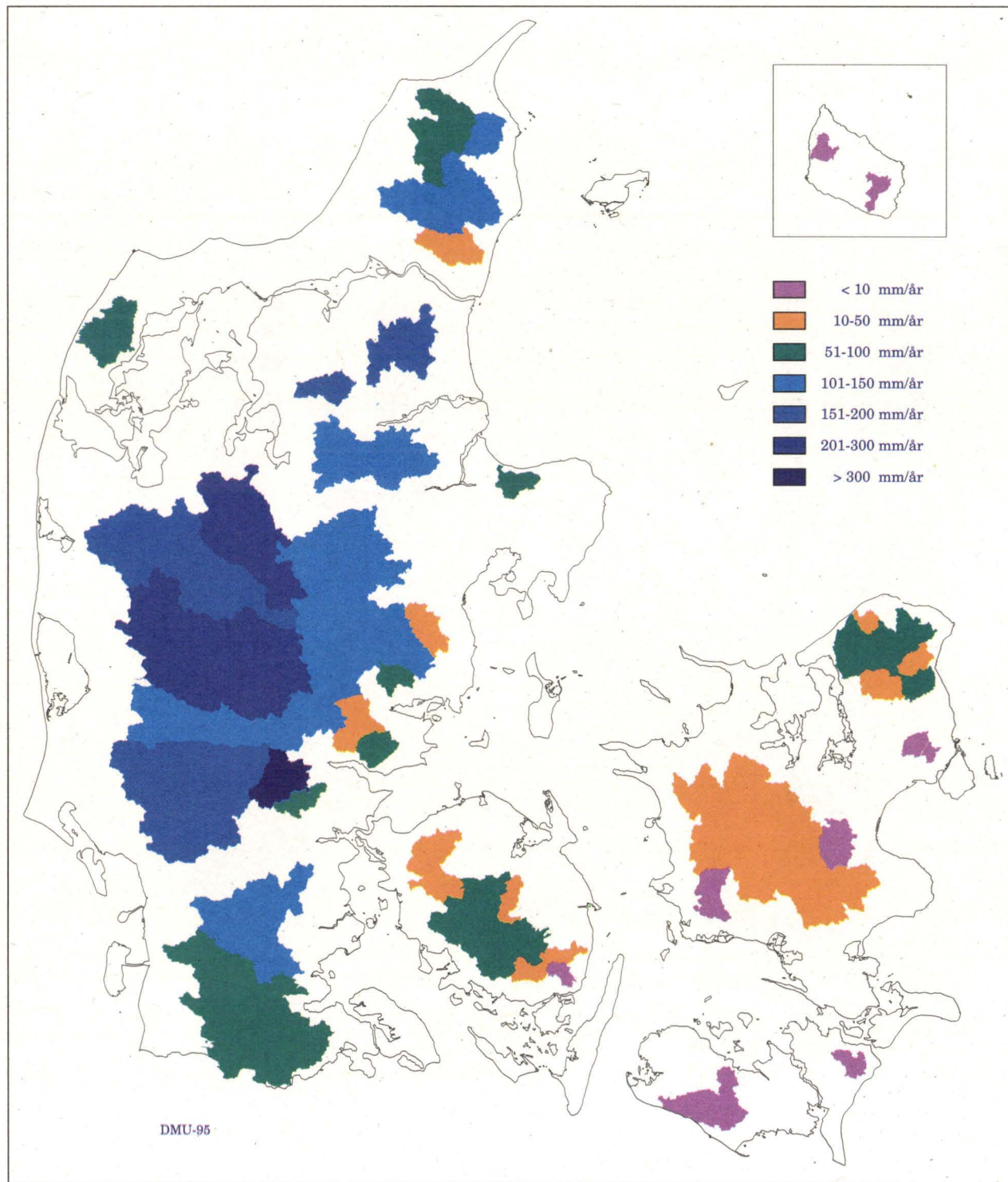
REGION	AMTER: Nedbør	AMTER: Aktuel Fordampning	AMTER: Netto nedbør	AMTER: Overflade nær afstrømning, (1)	AMTER: Grundvandsdannelse, (2)	GEUS: Grundvandsdannelse, '1989-94' (3)	GEUS: Aktuel nettonedbør, '1989-94' (3)
NORDJYLLAND	700	400	300	230	70	107	318
VIBORG	800	400	400	200	200	154	305
ÅRHUS indland	800	400	400	250	150	132	347
kystland	650	450	200	100-150	50-100		
VEJLE	500-800	-	-	-	50-350	182	438
RINGKØBING	930	450	480	230	250	193	458
RIBE	-	-	-	-	160-245	170	472
SØNDERJYL. Als	720	470	250	200	50	94	424
Tinglev	910	485	425	175	250		
FYN	630-800	-	240-300	195-235	35-75	42	293
VESTSJÆLLAND	575-750	-	175-250	130-275	15-25	19	265
ROSKILDE	785	595	190	150	65	-	-
STORSTRØM	705-765	445-460	250-325	220-310	15-60	15	279
FREDERIKSBORG	730	485	245	180	65	60	180
KØBENHAVNS AMT	625-680	480-525	100-200	-	25-100	-	-
KØBENHAVN OG FREDERIKSBERG KOMMUNER	665-750	425-500	165-325	-	25-110	-	-
BORNHOLM	760	485	275	250	25	-	-

- (1): Overfladenær afstrømning udgøres af overfladisk afstrømning, drænvandsafstrømning og interflow (den afstrømning der kommer fra områder og jorddybder, som ikke er vandmættede hele tiden)
- (2): Vurderet af amterne på baggrund af årsminimumsafstrømning (medianminimum) og evt. oppumpning og/eller underjordisk afstrømning
- (3): Den aktuelle grundvandsdannelse for 1989-94 er vurderet af GEUS på baggrund af middelværdien af de seneste 5 års årsminimumsafstrømning ved ialt 65 vandføringsmålestationer. Nettonedbøren er tilsvarende vurderet ud fra 5 års årsmiddelværdier fra de samme stationer.

Tabel 6.3: Vandbalancevurderinger på amtsniveau (samtlige tal i mm/år).



Figur 6.3: Nettonedbøren vurderet for 65 vandløbsoplande ud fra gennemsnit af den årlige afstrømning for perioden 1989-94. Kilde: DMU.



Figur 6.4: Grundvandsdannelsen vurderet for 65 vandløbsoplande ud fra gennemsnit af den årlige minimumsafstrømning for perioden 1989-94. Kilde: DMU.

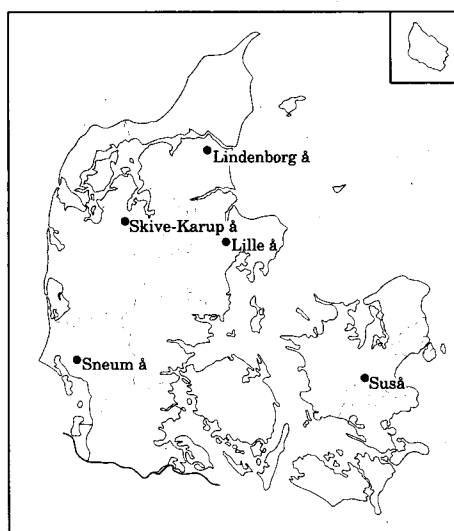
6.3 Grundvandsdannelsens variation

Grundvandsdannelsens tidslige variation kan vurderes ud fra tidsserier for vinter-nettonedbøren (se Bilag B6), grundvandsstanden (pejleserier) og grundvandsafstrømningen (minimumsafstrømning i vandløb). Midling over et antal år kan synliggøre variationen i grundvandsressourcens størrelse over en længere årrække.

5 typeområder

Med henblik på en kvalitativ vurdering af den tidslige og geografiske variation i grundvandsdannelsens størrelse er der udvalgt 5 områder (figur 6.5), for hvilke der er indsamlet tidsserier for nedbør, fordampning, afstrømning og grundvandsstand. Følgende oplande og målestationer indgår:

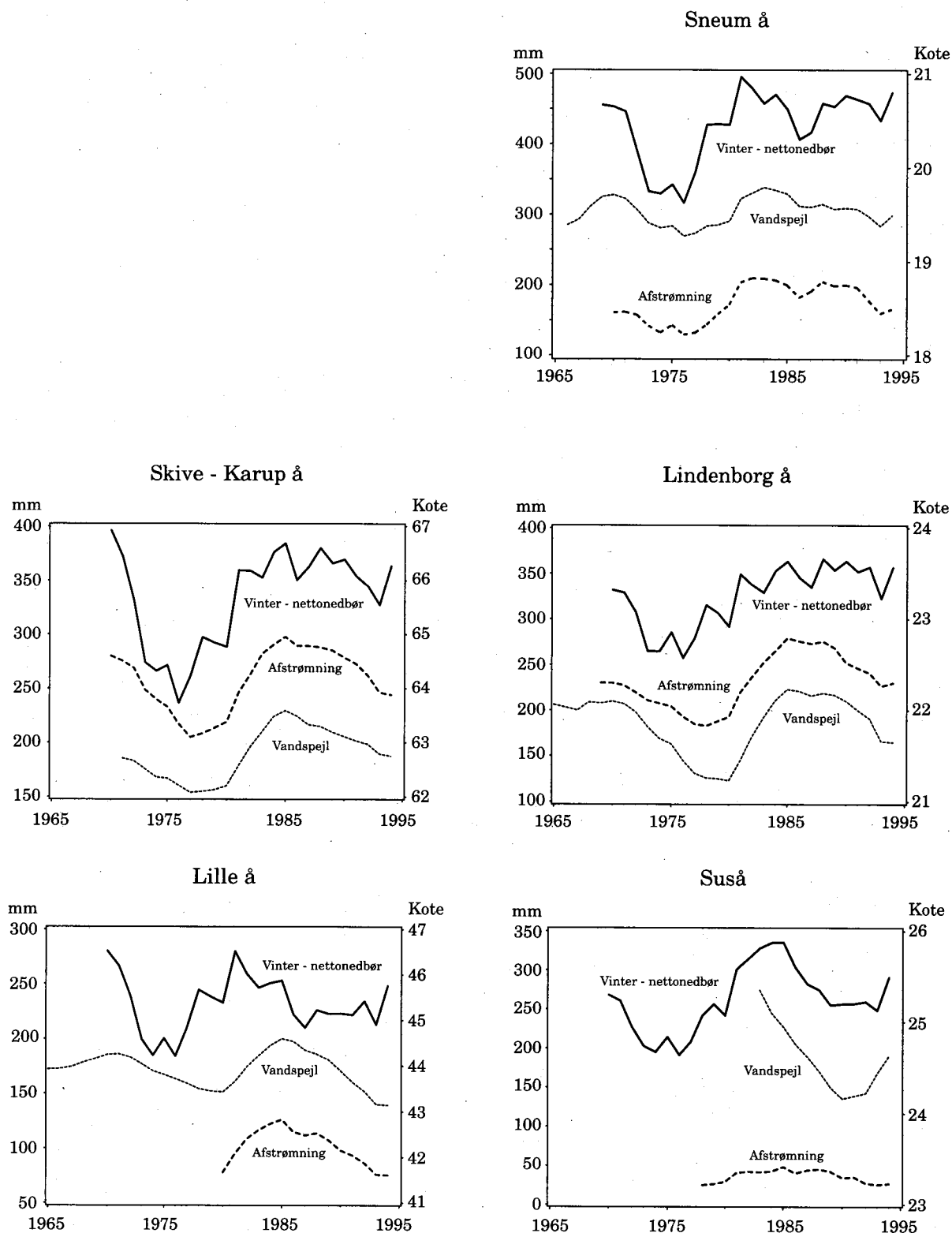
Opland til vandføringsmålestation:	Klimastation:	Pejestation:
- st. 14.01 Lindenberg Å, Lindenberg bro	20590 Skørping	DGU nr 39.25 Hornum
- st. 20.05 Skive å, Hagebro	24240 Ilskov	DGU nr 76.853 Kompedal
- st. 21.57 Lille å, Grundfør Mølle	22230 Ødum	DGU nr 79.112 Grundfør
- st. 35.03 Sneum å, Nøre bro	25220 Hovborg	DGU nr 112.215 Glejbjerg
- st. 57.04 Suså, Næsby bro	29260 Haslev	DGU nr 216.625 Hjemslølle



Figur 6.5: Placering af de 5 områder, hvor der er gennemført en vurdering af grundvandsressourcens variation med tiden.

Perioden 1965-94

Der er indsamlet månedsværdier for nedbør, potentiel fordampning og afstrømning hos henholdsvis Danmarks Meteorologiske Institut, Statens Planteavlsvforsøg og Danmarks Miljøundersøgelser for perioden 1965-94. Pejledata er udvalgt fra GEUS' nationale pejle-stationsnet, med en pejleboring pr. opland. Data er bearbejdet som nærmere beskrevet i Bilag B6: "Metodik ved analyse af grundvandsressourcens størrelse og langtidsvariation". Der er beregnet 5 års glidende middelværdier af vinter-nettonedbør, grundvandsstand og grundvandsafstrømning for perioden 1965-94. Resultatet af analysen er vist grafisk i figur 6.6.



Figur 6.6: Langperiodiske fluktuationer i grundvandsdannelse (vinter-nettonedbør (1/10-31/3), mm), grundvandsstand (årsmiddel, kote) og grundvandsafstrømning (årsminimum, mm) illustreret ved 5 års glidende gennemsnitsværdier for 5 udvalgte områder: Sneum å, Skive-Karup å, Lindenberg å, Lille å og Suså.

Betydelig variation

Hovedresultatet af analysen er at grundvandsdannelsen for de 5 oplande har udvist betydelig variation i perioden 1965-1994. I starten af 80'erne var grundvandsdannelsen omkring 50% større end i midten af 70'erne. Der ses en tydelig sammenhæng mellem afstrømningen i vandløbene og grundvandets trykniveau, mens variationer i vinter-nettonedbøren ofte først påvirker grundvandsstand og vandløbsafstrømning med betydelig forsinkelse.

I Suså-området er sammenhængen mellem grundvandsstand og vandløbsafstrømning mindre god i slutningen af perioden, hvilket formentlig skyldes ændringer i vandindvindingen.

Lerede områder

For områderne Suså og Lille å er der en betydelig forsinkelse mellem de langperiodiske svingninger fra vinter-nettonedbøren til grundvandsstand og grundvandsafstrømning. Dette skyldes antagelig den dæmpende effekt af de overliggende lavpermeable dæklag, magasinering m.v., således at det primære grundvandsmagasin først reagerer på ændringer i vinter-nettonedbøren med nogen forsinkelse.

6.4 Diskussion af grundvandsressourcens størrelse og tidlige variation.

Grundvandsressourcens størrelse

Grundvandsressourcens størrelse og fordeling afhænger af såvel de geografiske variationer i nedbør som de hydrogeologiske forhold. I Sydvestjylland (i områder med sandede aflejringer) udgør grundvandsdannelsen mange steder mere end 200 mm pr. år, mens den i Østdanmark (i områder med lerede dæklag) kun udgør mellem 10 og 100 mm pr. år. Variationen i grundvandsdannelsens størrelse har betydning for 'fortyndingen' af de stoffer, som opløses og transporteres med infiltrationsvandet. Den geografisk skæve fordeling af nedbøren giver problemer i relation til vandindvinding med meget intensiv vandindvinding mange steder i Østdanmark.

Transporttid

Kendskabet til transporttiden (eller grundvandets alder) har central betydning i forbindelse med vurdering af om udviklingen i vandkvaliteten i et givet filter kan skyldes ændringer i belastningen fra overfladen. Transporttiden er afhængig af grundvandsdannelsens størrelse, men derudover afhængig af de nærmere hydrogeologiske forhold, herunder evt. forekomst af heterogeniteter i sand (præferentiell strømning), ler (sprækkezoner/makroporer) og kalk (dobbeltporøsitet). Endelig kan sænkning af grundvandspejlet medføre en accelerering af en forurenings nedtrængning til/i grundvandsmagasinet.

Grundvandsdannelse

Amternes vurdering af nettonedbør og grundvandsdannelse er sammenlignet med en forenklet vurdering, foretaget af GEUS (i samarbejde med DMU), baseret på afstrømning fra 65 større vandløbsoplande for perioden 1989-1994. Resultatet gav en relativ god overensstemmelse i vurderingen af grundvandsdannelsen på amtsbasis på trods af relativt få stationer i hvert amt, og på trods af at der var set bort fra en række led i vandbalancen. Vurderingen for de enkelte oplande er derfor noget usikker. Opgørelsen kan dog benyttes i forbindelse med fremtidige vurderinger af nettonedbør og grundvandsdannelsen i større oplande i forhold til en længere årrække.

Tidslig variation

Grundvandsdannelse tidlige variation er analyseret for 5 udvalgte områder: Sneum å, Skive-Karup å, Lindenberg å, Lille å og Suså. Analysen er baseret på 5 års glidende gennemsnitsværdier for vinter-nettonedbør, grundvandsstand og årsminimumsafstrømning. Analysen viser, at grundvandsafstrømningen generelt følger grundvandsstanden nøje. Grundvandsstand og grundvandsafstrømningen er i de 2 øst-danske oplande betydeligt forsinkede i forhold til grundvandsdannelsen. Metoden baseret på 5 års glidende gennemsnit af vinter-nettonedbøren (01.10-31.03) vurderes samlet at være en god forenklet metode til at vurdere grundvandsdannelse tidlige variation, hvorimod den faktiske størrelse ikke kan bestemmes ud fra vinter-nettonedbøren, men derimod må baseres på minimumsafstrømning og evt. vandindvinding.

7. Overordnet inddeling af grundvand

7.1 Grundvandets sammensætning

Grundvandets kemiske sammensætning varierer fra sted til sted og med dybden. Variationen skyldes et samspil mellem nedbør, fordampning, vandets strømning og hydrokemiske forhold. Grundvandets indhold af opløste stoffer bestemmes af, at vandet i sit kredsløb til stadighed søger at indstille sig i ligevægt med omgivelserne.

Overfladebelastning

Af naturlige årsager indeholder nedbør bl.a. ilt og kuldioxid, og i kystnære egne også store mængder af havsalte. Sur nedbør dannes derimod, hvor der desuden opløses kvælstof- og svovlforbindelser fra bl.a. fordampning af ammoniak fra gødkning samt forbrændingsprocesser i forbindelse med industri, kraftværker og transport. På jordoverfladen opløses bl.a. gødningsstoffer og affaldskomponenter. Der er således tale om en overfladebelastning, der danner udgangspunkt for grundvandets sammensætning. Nogle komponenter i overfladebelastningen er naturlige, mens andre er betinget af menneskelige aktiviteter (figur 7.1).

Overfladebelastningen kan inddeles i 3 stofgrupper:

Oxiderende stoffer, som forårsager en iltning (oxidation) af jordens bestanddele, f.eks. af organisk stof og pyrit (ilt og nitrat er eksempler på oxiderende stoffer).

Forsurende stoffer, som ved opløsning i vand danner syre (f.eks. kuldioxid, kvælstofoxid og svovldioxid).

Miljøfremmede stoffer, som ikke naturligt findes i grundvandet (f.eks. pesticider og organiske mikroforurenende stoffer). Uorganiske sporstoffer findes naturligt i grundvandet, men opfattes, hvor de optræder i forhøjede koncentrationer på grund af antropogen påvirkning, som følge af f.eks. spredning af gylle, kunstgødning, slam og flyveaske, som miljøfremmede stoffer. Tilsvarende kan klorid fra f.eks. lossepladser opfattes som et miljøfremmet stof, selv om klorid også kan findes naturligt i høje koncentrationer (bl.a. i kystnære områder).

Omsætning af overfladebelastningen

Det nedsivende vand med dets indhold af oxiderende og forsurende stoffer er ikke i ligevægt med de geologiske lag, som vandet passerer på dets vej til de dybere liggende grundvandsmagasiner. Derfor reagerer vandets indhold af ioner med jordlagenes bestanddele af mineraler og organisk stof. Herved omsættes en del af overfladebelastningens komponenter.

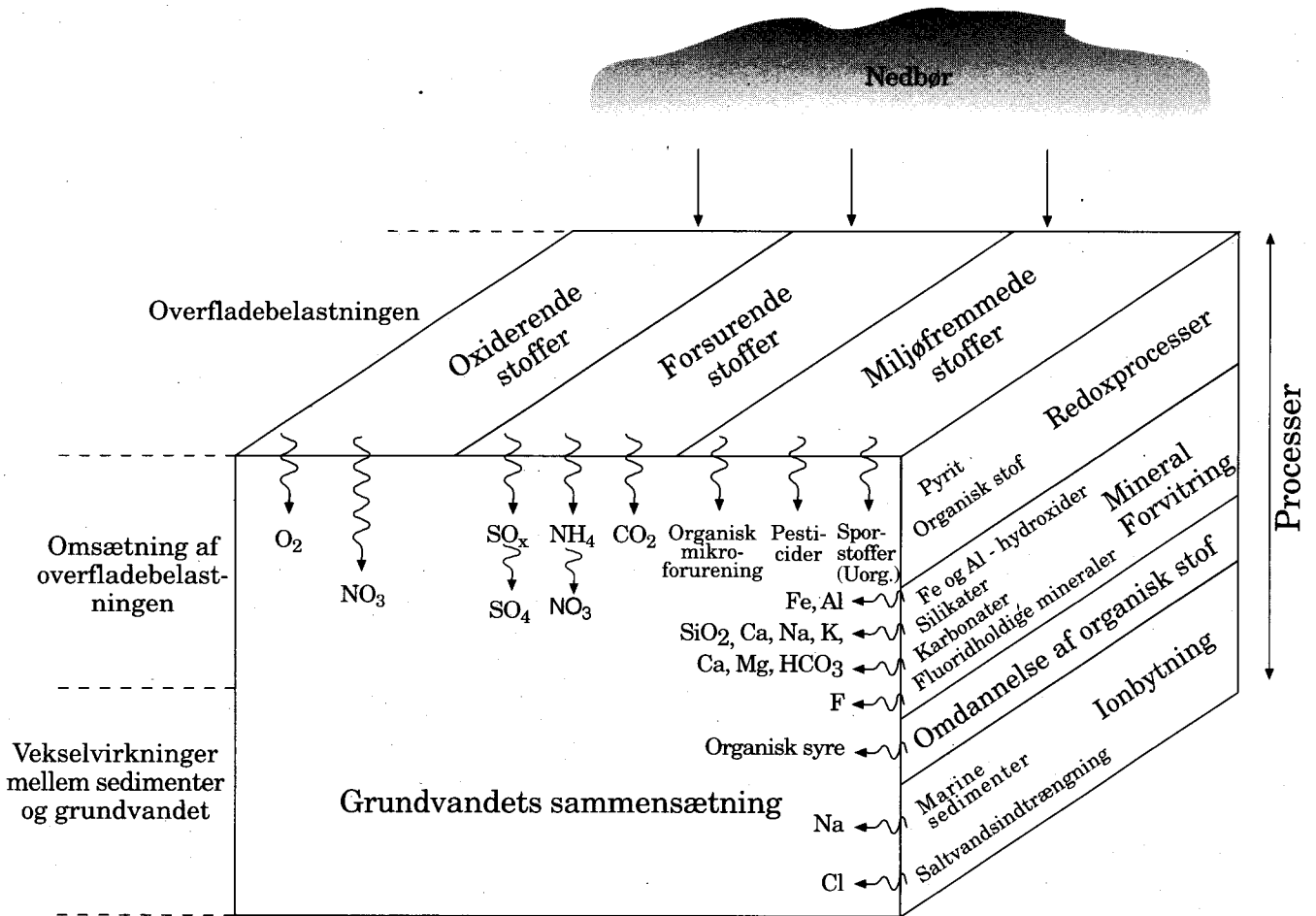
På større dybder vil hovedparten af overfladebelastningens komponenter være omsat, og grundvandets sammensætning vil derefter i højere grad være bestemt af lokale geokemiske forhold og vandets strømningsforhold. Dele af det dybere liggende grundvand bevæger sig relativt langsomt, og opholder sig derfor i et givet sediment i længere tid. Dette medfører, at langsomme reaktioner kan få større betydning for

grundvandets sammensætning. Eksempelvis vil omdannelse af organisk stof kunne forårsage dannelse af brunt grundvand, der har et højt indhold af organiske syrer. Endvidere kan der lokalt forekomme fluoridholdige mineraler, som kan foranledige forhøjede koncentrationer af fluorid i grundvandet.

Ionbytning

Ionbytning er en proces, der bl.a. er bestemt af jordens indhold af lerminerale, organisk stof samt jern- og aluminiumsforbindelser, og af disses evne til at fastholde grundvandets opløste bestanddele. Ionbytning foregår f.eks., hvor grundvand er i kontakt med ældre marine aflejringer. Her tilbageholdes grundvandets indhold af calcium og magnesium i sedimentet, mens natrium frigives til grundvandet. I kystnære områder, hvor saltvandsindtrængning kan være en vigtig proces, kan natrium fra havvandet omvendt ionbytte med calcium og magnesium i sedimentet. I sidstnævnte tilfælde forøges vandets indhold af calcium og magnesium, uden at koncentrationen af bikarbonat ændres.

Selvom grundvandets sammensætning kan variere meget inden for små områder, kan grundvandets sammensætning skitseres i relation til overfladebelastningen samt overordnede geokemiske processer som vist på figur 7.1.



Figur 7.1: Overfladebelastningens forskellige komponenter samt vigtige processer, der har indflydelse på grundvandets sammensætning.

7.2 Klassifikation af grundvand

Analyseprogrammet for hovedkomponenterne i grundvandsovervågningen omfatter 24 stoffer eller parametre (bilag 1). Variationerne i grundvandets sammensætning skaber behov for overblik og klassifikation. I princippet vil en opdeling af grundvandet i mange grupper muliggøre en mere entydig og korrekt geokemisk fortolkning af de enkelte grupper. Derimod vil få grupper muliggøre en mere enkel præsentation og skabe overblik men med den konsekvens, at nogle af grupperne ikke bliver tilstrækkeligt opdelt og derfor kemisk set kan repræsentere flere forskellige grundvandstyper.

HK-klassifikation

Med det Hydrokemiske Klassifikationssystem (HK-klassifikation), som blev anvendt i overvågningsrapporterne 1991 og 1992, kan grundvandet inddeles i 54 grupper. På en forenklet måde angiver hver gruppe grundvandets surhedsgrad, forvitningsgrad, indhold af aggressiv kulsyre samt redoxforhold. I 1992 blev dette klassifikationssystem anvendt til en landsdækkende opdeling af grundvandsressourcen i 32 geokemiske reservoirtyper.

Clusteranalyse

Et nyt system blev introduceret i 1993, med udgangspunkt i en numerisk klassifikation i form af en clusteranalyse. En clusteranalyse forudsætter en udvælgelse af karakteristiske komponenter, der kan danne grundlag for en statistisk baseret gruppering af vandprøver, som ligner hinanden. Antallet af grupper er ikke bestemt på forhånd, men er et indirekte resultat af den valgte clusteranalyse.

Der kræves ingen forhåndsviden om geokemiske sammenhænge for at lave en clusteranalyse, men resultatet afhænger af, hvor godt de parametre, der indgår i analysen, beskriver de forhold, der ønskes belyst. Ny viden omkring geokemiske forhold kan således forbedre måden, hvorpå clusteranalysen tilrettelægges.

Seks hovedklasser

Forud for clusteranalysen er der, for hvert af de ca. 1100 filtre i overvågningsprogrammet for grundvand, udregnet et gennemsnitsindhold for alle målte hovedkomponenter. Klassifikationen er således baseret på én gennemsnitsværdi per stof for hvert filter. Klassifikationen er baseret på grundvandets indhold af 6 stoffer målt i overvågningsprogrammet (tabel 7.1). Klassifikationen tager udgangspunkt i de komponenter, der repræsenterer kalkopløsning, og derved indirekte pH-forholdene. Af de seks stoffer er sulfat den eneste redoxaktive komponent, der afspejler såvel overfladebelastningen som redoxprocesserne i grundvandet. Med hensyn til yderligere begrundelser for valget af komponenter henvises der til DGU (1993).

Aggressiv kuldioxid, CO ₂ Sulfat, SO ₄ Klorid, Cl	Magnesium, Mg Bikarbonat, HCO ₃ Calcium, Ca
---	--

Tabel 7.1: De 6 hovedkomponenter, som danner grundlag for klassifikationen af grundvandet (DGU, 1993).

Resultatet af klassifikationen er en inddeling af grundvandet i seks hovedklasser, som angives med farver og bogstaverne A til F (DGU, 1993). Efterfølgende er clusteranalysen blevet fulgt op med en ikke-parametrisk diskriminantanalyse, hvor filtrene i grundvandsovervågningen er blevet reklassificeret. Det har medført, at 150 filtre (13,7% af filtrene) har skiftet hovedklasse, hvoraf bl.a. 25 ud af 197 filtre er skiftet fra hovedklasse E til F og 17 filtre ud af 327 fra D til E.

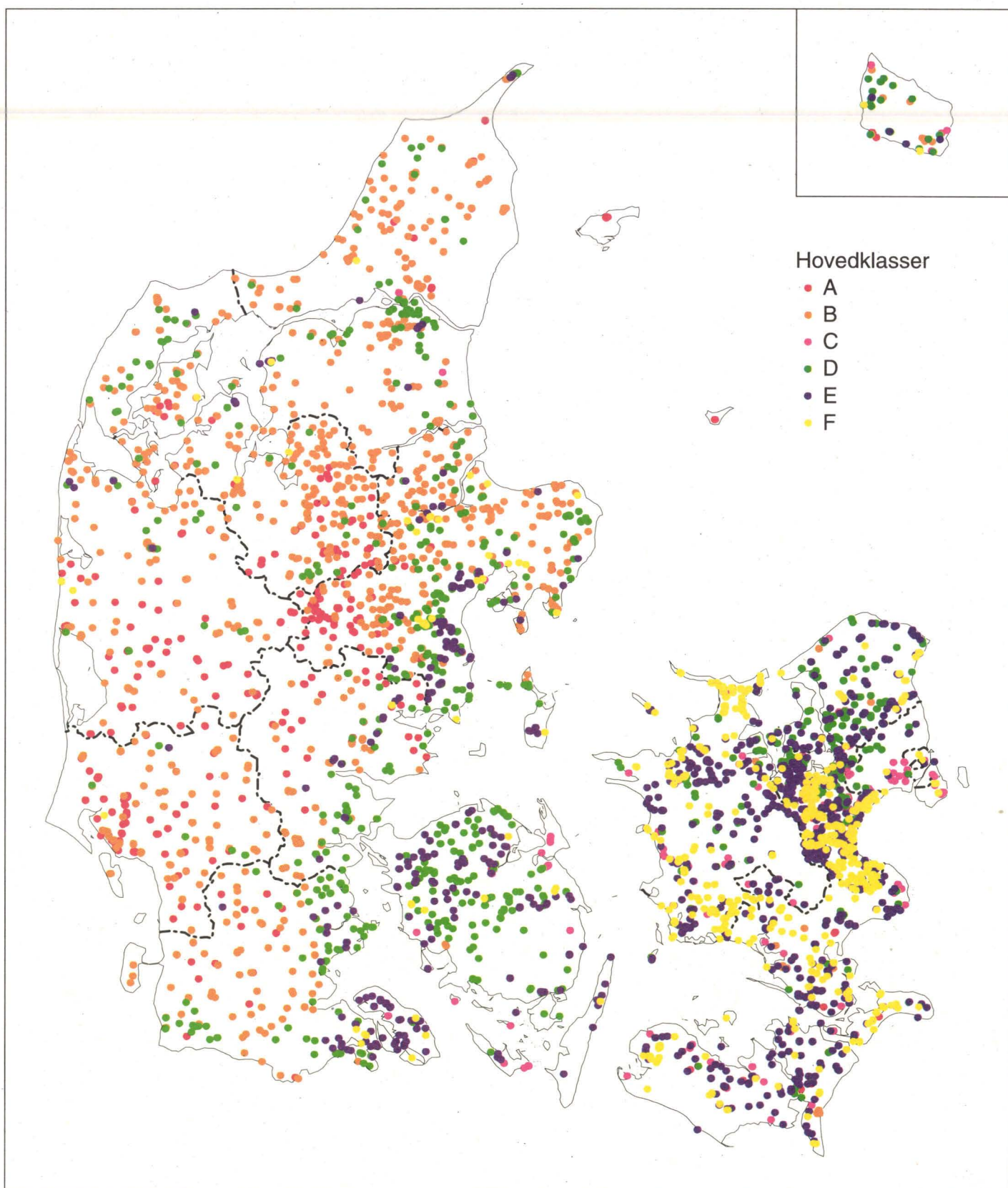
I det følgende præsenteres hovedkomponenternes medianværdier for hovedklasserne, det såkaldte geometriske gennemsnit eller 50% fraktilen (tabel 7.2). Ved at bruge medianværdier i stedet for gennemsnitsværdier begrænses betydningen af enkelte ekstreme målinger. Der er foretaget statistiske ikke-parametriske tests (Wilcoxon Rank Sum test; SAS, 1989) for at fastlægge, hvilke stoffer i hovedklasserne, der optræder i koncentrationer, som er signifikant forskellig fra de andre hovedklasser på et 5% signifikans niveau ($p < 0,05$).

	CO ₂	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	Cl	Na	K	F	NO ₂	NO ₃	Fe	Mn	PO ₄	P _T	NH ₄	SiO ₂	O ₂	H ₂ S	CH ₄	pH	NVOC	Tr
A	26	22	5	14	30	28	13	1,7	0,11	0,01	31,0	0,21	0,04	0,01	0,03	0,02	16	5,4	0,02	0,01	5,6	0,73	15
B	4	67	5	172	37	29	15	1,3	0,13	0,01	12,1	0,34	0,10	0,01	0,06	0,05	20	0,6	0,02	0,02	7,6	0,86	18
C	2	152	17	375	118	49	36	3,6	0,40	0,01	1,0	1,75	0,17	0,01	0,05	0,11	19	0,6	0,03	0,03	7,3	1,95	24
D	3	108	9	272	70	34	16	2,0	0,20	0,02	1,2	1,02	0,17	0,05	0,05	0,10	20	0,4	0,02	0,02	7,4	1,40	20
E	3	99	13	347	25	26	21	3,2	0,33	0,01	0,7	2,00	0,14	0,08	0,10	0,47	22	0,4	0,03	0,06	7,4	2,00	5
F	2	74	28	442	21	38	74	5,0	0,82	0,01	1,0	0,80	0,10	0,01	0,07	0,78	21	0,4	0,04	0,06	7,5	2,33	10

Tabel 7.2: Medianværdier for hovedkomponenterne, pH og tritium i grundvandets seks hovedklasser baseret på data fra grundvandsovervågningen (1990-1994). Signifikante koncentrationer er fremhævet med farve. Koncentrationerne er angivet i mg/l (tritium i TU). De seks komponenter, som er anvendt til klassifikationen er fremhævet. Kun data over detektionsgrænsen indgår.

Calcium-, magnesium- og bikarbonatindholdet, der er anvendt i klassifikationen, adskiller sig signifikant fra hinanden i hovedparten af de seks hovedklasser. Aggressivt kuldioxid, sulfat og klorid adskiller sig mindre godt, hvilket formentlig skyldes mindre absolutte variationer i koncentrationer. Inddelingen i hovedklasser afspejler også signifikante variationer af stoffer, der ikke har været anvendt i clusteranalysen. Dette skyldes bl.a., at en del stoffer repræsenterer de samme processer, som er afspejlet i de seks komponenter, der er anvendt til klassifikationen. Dette gælder f.eks. for natrium som er tæt knyttet til klorid og for fluorid, som p.g.a. at fluoridholdige mineraler ofte findes sammen med kalkmineraler, er tæt knyttet til calcium og bikarbonat.

Opdelingen af grundvandet i Danmark i seks klasser er en forenkling, som ikke dækker alle de variationer, der erfaringsmæssigt optræder i grundvandet (Ødum og Christensen, 1936 og DGU, 1991, 1992). Til gengæld giver forenklingen mulighed for et landsdækkende overblik. Figur 7.2 præsenterer et grundvandskort over Danmark på grundlag af boringskontrollen. Danmarkskortet viser en regional fordeling af hovedklasserne med en dominans af hovedklasserne A og B i Vest- og Nordjylland, mens hovedklasserne D, E og F optræder hyppigt i Østjylland. Hovedklasse D findes desuden mere sporadisk omkring Aalborg, Tønder og i Thy.



Figur 7.2: Grundvandskort over Danmark. Boringskontroldata fra perioden 1989-1994 er inddelt i de seks hovedklasser, som er opstillet på grundlag af data fra overvågningsområderne. Hver klassificeret boring er angivet med farve, jævnfør hovedklasserne.

På Fyn dominerer hovedklasse D med indslag af hovedklasserne C, E og F. På Sjælland optræder hovedklasse E mest hyppigt, men med hovedklasse F ved kysterne, specielt ved Sjællands Odde, København, på Møn og Sydvestsjælland. Desuden optræder både hovedklasse C og D på Sjælland. På Bornholm findes samtlige hovedklasser inden for et lille område.

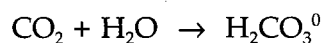
De følgende afsnit omfatter en diskussion af opdelingen af grundvandet på grundlag af den eksisterende clusteranalyse (DGU, 1993, 1994), og en fortolkning af de geokemiske forhold i grundvandet, som klassifikationen afspejler. Der er fokuseret på grundvandets pH- og redoxforhold, idet disse forhold er afgørende for omsætningen af de oxiderende og forsurende overfladebelastende komponenter, samt omsætningen og mobiliteten af en række miljøfremmede stoffer.

7.3 Grundvandets pH-forhold

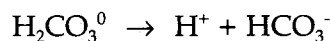
Grundvandets pH-værdi er et udtryk for ligevægten mellem syreproducerende og syreforbrugende reaktioner. Blandt de syreforbrugende reaktioner er opløsning af kalk en vigtig og kompleks reaktion med afgørende indflydelse på grundvandskemien. Reaktionen er kompleks, fordi den indebærer en ligevægt mellem 3 faser - luft, vand og mineraler.

Naturlig forsuring

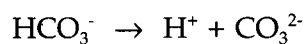
Organisk materiale i jordens øverste lag nedbrydes og omdannes efterhånden til humus under frigivelse af kuldioxid. Poreluften i de øverste lag indeholder derfor typisk 10-100 gange så meget kuldioxid som atmosfæren. Kuldioxid opløses i det nedsivende vand og danner kulsyre efter reaktionen



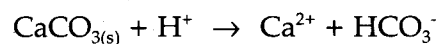
H_2CO_3^0 er ikke stabil under normale pH-forhold i grundvand ($7 < \text{pH} < 9$) og vil hurtigt omdannes ved processen



og ved mere basiske forhold sker desuden følgende proces:

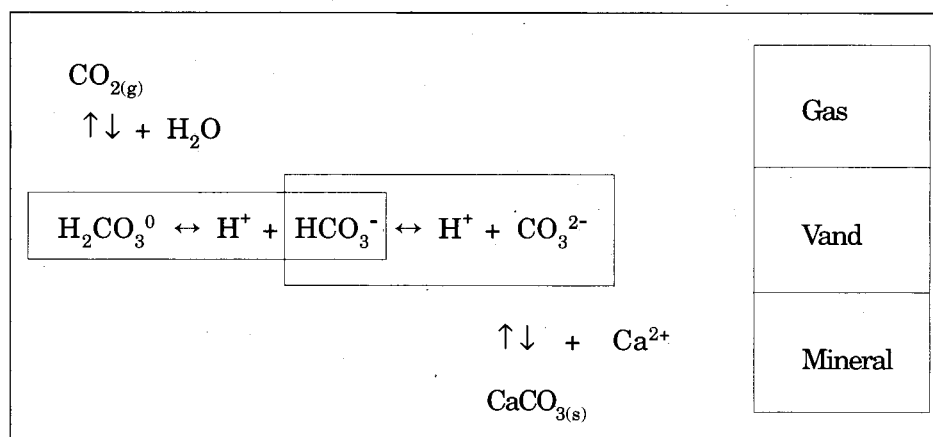


Derved produceres der syre (H^+), der kan foranledige et fald i pH. Ved lavere pH-værdier er jordens bestanddele generelt mere opløselige. Dette gælder specielt kalk, men også f.eks. silikat-mineraler. Når kalk ($\text{CaCO}_{3(s)}$) opløses, forbruges H^+ , og derved modvirkes forsuringen. Samtidig forøges grundvandets indhold af calcium og bikarbonat.



Kalk indeholder ofte mindre mængder af magnesium, som også frigives til grundvandet.

De overordnede reaktioner er skitseret i figur 7.3.



Figur 7.3: Opløsning af kuldioxid medfører en ændring i grundvandets sammensætning, som i sidste ende kan medføre, at kalk opløses. Under ét omtales det som karbonatsystemet.

Antropogen forsurening

Opløsning af kalk kan ligeledes ske ved reaktioner med andre syrer end kulsyre. Svovlsyre dannes ved opløsning af svovloxider, der stammer fra afbrænding af fossile brændstoffer, f.eks. fra kraftværker (sur nedbør), samt ved oxidation af jordlagenes pyrit (FeS_2). Salpetersyre stammer fra opløste kvælstofoxider (sur nedbør) og ammonium (gødning). Svovlsyre og salpetersyre omtales i det følgende under ét som mineralsyrer. Opløsning af kalk som et resultat af (1) opløst kuldioxid, (2) pyritoxidation og (3) omsætning af ammonium kan lidt forenklet opskrives som følgende ligevægte:

	Forholdet mellem produceret Ca^{2+} og HCO_3^- (meq)
(1) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	1:1
(2) $2\text{CaCO}_3 + \text{FeS}_{2(s)} + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	2:1
(3) $2\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2:1

Hvis der er kalk tilstede i jorden, vil pH i grundvandet være stabilt mellem 7 og 8, idet syretilførsel modvirkes af kalkopløsning. Det nedsivende vand vil blive tilført calcium, magnesium og bikarbonat fra kalkopløsningen.

Grundvandets hårdhed

Grundvandets hårdhed skyldes indholdet af opløst calcium og magnesium og angiver således den aktuelle forsureningsbelastning. Hårdheden beregnes som summen af Ca og Mg i enheden meq/l. Hårdheden kan opdeles i en forbigående hårdhed, der svarer til den mængde calcium og magnesium, som skyldes opløsning af kalk med kulsyre, og en permanente hårdhed (summen af Ca og Mg, som overstiger HCO_3^- i enheden meq/l), der lidt forenklet udtrykker den del af hårdheden, der stammer fra opløsning af kalk med andre syrer end kulsyre. Det kan ses

af de ovenstående ligevægte, at forholdet mellem calcium og bikarbonat ændres, hvis andre syrer end kulsyre medvirker til opløsning af kalkminerale.

Forsuringsfronten

I takt med at syreholdigt vand siver ned, opløses og udvaskes kalken fra de øverste jordlag. Den zone, hvor der ikke længere findes kalk, er karakteriseret af et mindre ionindhold, små koncentrationer af calcium, magnesium og bikarbonat, pH-værdier under 6 samt et indhold af aggressivt kuldioxid. Aggressivt kuldioxid svarer til den mængde kuldioxid i vandet, som kan neutraliseres ved at tilsætte kalk. Zonens nedre grænse (forsuringsfronten) vil, i takt med at kalken udvaskes, bevæge sig nedad. På Klosterheden i Vestjylland er forsuringsfrontens hastighed vurderet til at være af størrelsesordenen 5-10 cm pr. år (Postma og Hansen, 1995).

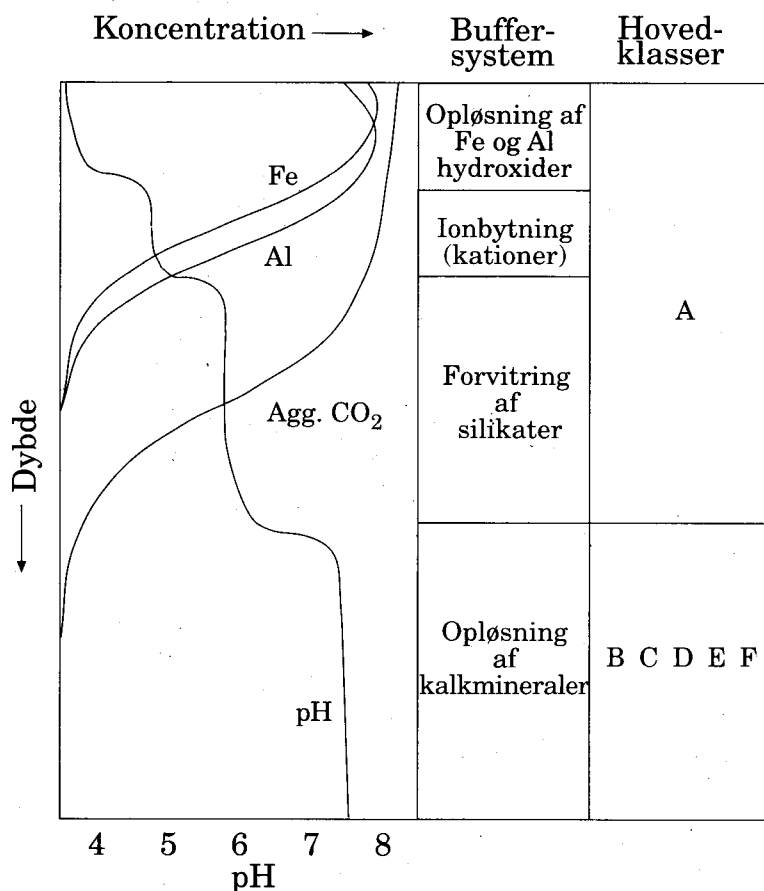
Buffersystemer i jorden

Jordlagenes evne til på lang sigt at modvirke en forsurening betegnes *syrebufferkapaciteten*. Hvor der er kalk tilstede, vil kalkopløsning bevirke, at pH fastholdes, og derved virke som et buffersystem. De fleste steder i Danmark er der tilstrækkeligt med kalk, til at grundvandets sammensætning er styret af vandets ligevægt med kalk.

De steder, hvor kalken er udvasket, falder pH, hvilket medfører, at andre af jordens bestanddele bliver ustabile, og ved omdannelse kan neutralisere syrebelastningen, og derved virke som alternative buffersystemer. Disse processer er dog langsommere og mindre effektive til at forbruge syre end kalkopløsning. Ved pH under 7 bliver i første omgang silikatminerale gradvist mere opløselige, som ved omdannelse til lerminerale forbruger syre (H^+) under frigivelse af bl.a. kalium, natrium, magnesium og calcium.

Ved yderligere forsurening vil brintioner (H^+) kunne fastholdes i sedimentet (ionbytte), således at positive ioner som calcium, kalium og natrium, frigives til nedsvivningsvandet. Ionbytning virker derved ligeledes som et buffersystem.

Ved meget lave pH-værdier begynder opløsning af jern- og aluminiumhydroxider desuden at bidrage til bufferkapaciteten. På den baggrund kan der opstilles en sekvens af buffersystemer, som ved forskellige pH-værdier og bufferreaktioner modvirker et fald i pH. Det betyder, at en forsurening i jorden i princippet kommer til at foregå i trin, som afspejles i et dybderelateret og karakteristisk forsuringforløb med hensyn til pH og ionsammensætningen (se figur 7.4). En tilsvarende udvikling, som ses i dybden, vil med tiden kunne konstateres i grundvandets sammensætning.



Figur 7.4: Teoretisk udvikling af pH og ionsammensætningen som resultat af en gradvis forsuring af jorden.

Vestdanmark

I Vestjylland har den naturlige forsuring foregået i omkring 100.000 år. Forsuringsfronten ligger nogle steder under grundvandsspejlet, hvilket har medført, at grundvandet er stærkt påvirket af den igangværende forsuring (Ringkjøbing Amt, 1995). Opløsning af jern- og aluminiumhydroxider samt pH under 4,5 er bl.a. dokumenteret på Klosterheden i den nordlige del af Ringkjøbing Amt (Postma og Hansen, 1995).

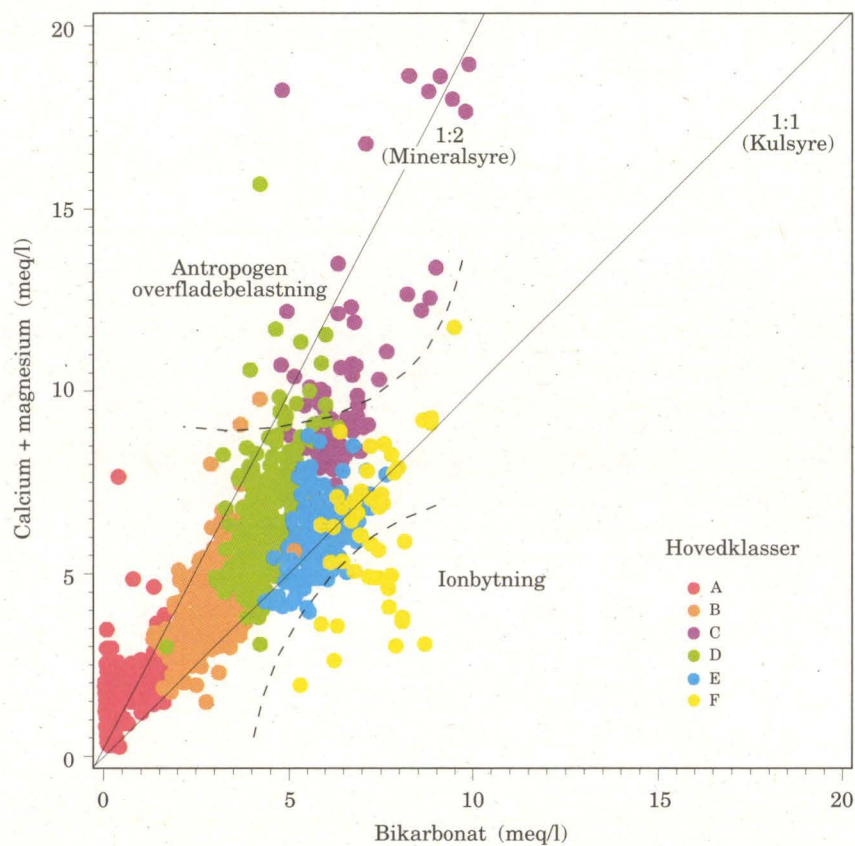
Østdanmark

Øst for isens hovedopholdsline har landet i flere omgange været dækket af is under den sidste istid, og mange steder er der blevet aflejret kalkrige moræner, som kun har været udsat for forsuring i de sidste 10-15.000 år. Der er derfor stadig kalk til stede på de fleste steder i de øverste lag, og effekten af forsuring er derfor stærkt begrænset.

pH-forholdene

I HK-klassifikationssystemet anvendes begrebet forvitningsgrad $((Ca+Mg)/HCO_3)$ i meq/l). Summen af calcium og magnesium tilsvare vandets hårdhed, mens koncentrationen af bikarbonat (meq/l) svarer til vandets alkalinitet for pH mellem 6 og 8. Forholdet mellem hårdhed og alkalinitet i grundvand er en velegnet parameter til at karakterisere variationer i grundvandets sammensætning i relation til bl.a. kalkopløsning. Men forholdet mellem grundvandets hårdhed og alkalinitet er ofte uafhængig af graden af forvitring, men bestemt af overfladebelastningen (sur nedbør, pyritoxidation og gødskning) samt evt. af ionbytning. I det følgende bliver begreberne hårdhed, alkalinitet samt tilstedeværelsen af

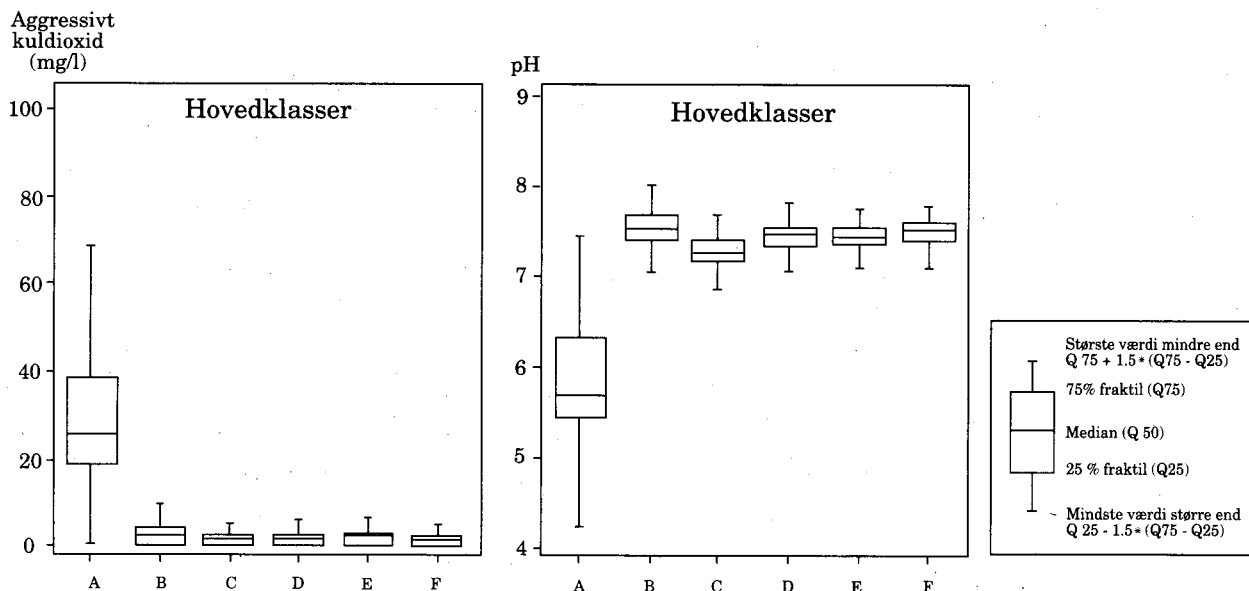
aggressivt kuldioxid anvendt for at karakterisere grundvandets sammensætning i relation til pH-forholdene.



Figur 7.5: Summen af calcium og magnesium som funktion af bikarbonat for de seks hovedklasser fra overvågningsområderne (medianværdien pr. filter for perioden 1990-1994).

På figur 7.5 markerer den rette linie (1:1) den teoretiske sammensætning af calcium, magnesium og bikarbonat i grundvand, såfremt opløst kuldioxid er den eneste kilde til opløsning af kalkminerale. Den rette linie (1:2) repræsenterer sammensætningen såfremt mineralsyrer, som svovlsyre og salpetersyre, er de eneste kilder til opløsning af kalkminerale. Hovedklasserne afspejler en variation mellem disse linier.

I relation til pH-forholdene giver hovedklasserne principielt en opdeling i grundvand under forsuringsfronten i kontakt med kalkminerale (hovedklasserne B, C, D, E og F) samt grundvand over forsuringsfronten uden kontakt med kalkminerale (hovedklasse A), hvilket fremgår af nedenstående figurer af indholdet af aggressivt kuldioxid (figur 7.6) og pH-forholdene (figur 7.7) i hovedklasserne. Denne to-delning af hovedklasserne er fastholdt i det følgende.



Figur 7.6 og 7.7: Aggressivt kuldioxid og pH i hovedklasserne.

Kalk tilstede

For grundvand i kontakt med kalkminerale giver hovedklasserne B, C, D, E og F en yderligere opdeling, der afspejler et samspil mellem den aktuelle syrebelastning, og den tid grundvandet har haft til at indstille sig i ligevægt med kalken. Således vil længere opholdstider og større syrebelastning medføre højere koncentrationer af calcium, magnesium og bikarbonat. Syrebelastningen omfatter både syre fra overfladebelastningen og syreproduktion i forbindelse med processer i den umættede og mættede zone (f.eks. ved oxidation af pyrit og omdannelse af organisk stof).

Forhøjede koncentrationer af calcium og magnesium i forhold til koncentrationen af bikarbonat (meq/l) ses specielt for hovedklasserne C og D. Dette tolkes som værende et resultat af antropogen forurening, hvor andre syrer end kulsyre medvirker til kalkopløsning.

Ligeledes afviger hovedklasse F fra 1:1 forholdet ved at koncentrationen af bikarbonat oftest overstiger koncentrationen af summen af magnesium og calcium. Dette forhold skyldes sandsynligvis ionbytning i marine aflejringer, hvor grundvandet har afgivet magnesium og calcium og til gengæld modtaget natrium.

I områder, hvor der er kalk, kan syrebufferkapaciteten ikke vurderes alene på grundlag af grundvandets sammensætning. Bufferkapaciteten i det geologiske materiale bør vurderes på grundlag af kalkindholdet i sedimentanalyser.

Kalk ikke tilstede

Vest for isens hovedopholdslinie er kalken ofte udvasket i de øverste sedimenter. pH er derfor lav, og bufferkapaciteten er baseret på opløsning af andre mineraler end kalk, f.eks. silikatminerale. Hvor det er opløst kuldioxid, der bidrager til forvitring af silikatminerale, vil

mængden af bikarbonat være lig med eller ofte overstige summen af produceret calcium og magnesium. Det modsatte vil være tilfældet, hvis forvitringen skyldes andre syrer. På figur 7.5 ses et overskud af calcium og magnesium i forhold til bikarbonat for hovedklasse A. Dette skyldes formentlig dels, at mineralsyrer (fra direkte eller indirekte antropogene kilder) medvirker til forsureningen, og dels at ionbytning som buffersystem er virksomt.

7.4 Grundvandets redoxforhold

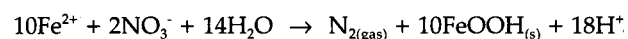
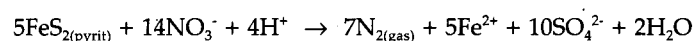
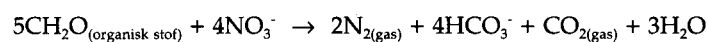
Redoxforholdene i grundvandet afspejler ilttingsgraden af grundvandet. En redoxproces er en elektronudveksling, hvor der altid indgår et stof, der afgiver elektroner, og som derved bliver oxideret, og et stof, der modtager elektroner, og som derved bliver reduceret.

Da det oftest er svært at måle redoxforholdene direkte, behandles grundvandets redoxforhold i det følgende på grundlag af indholdet af oxiderede og reducerede stoffer.

Grundvandets indhold og fordeling af redoxaktive stoffer afhænger af et samspil mellem tilførslen af redoxaktive stoffer i nedsivningsvandet samt redoxforholdene i de sedimentter, som vandet er i kontakt med. De fleste sedimentter vil som udgangspunkt være reducerede, hvilket skyldes forekomsten af organisk stof samt naturligt forekommende mineraler, som f.eks. pyrit. Nedsivningsvandet, som kommer fra jordoverfladen, vil derimod som udgangspunkt være oxideret, idet et af de mest oxiderende stoffer, ilt, vil være opløst i det vand, som siver ned. De oxiderende stoffer i overfladevandet reagerer derfor med det mere reducerede miljø, hvilket medfører, at den reducerede zone bliver mere og mere oxideret.

Nitrat

På intensivt dyrkede landbrugsjorde, hvor nitrat tilføres som gødning, vil belastningen med nitratholdigt vand svare til ca. 5 gange belastningen med iltmættet nedsivningsvand, hvorved nitrat er en væsentlig større oxidationskilde end ilt. Da nitrat er letopløseligt i vand, kan store mængder af nitrat transporteres ned til grundvandet. Hvor der forekommer organisk stof eller pyrit i jorden, vil nitrat helt eller delvist blive reduceret ved denitrifikation efter følgende ligevægte:



Denitrifikation vil ved hjælp af organisk stof bidrage til et øget indhold af bikarbonat samt være syreforbrugende, mens denitrifikation ved oxidation af pyrit både kan virke syreforbrugende, hvis kun svovl i pyrit

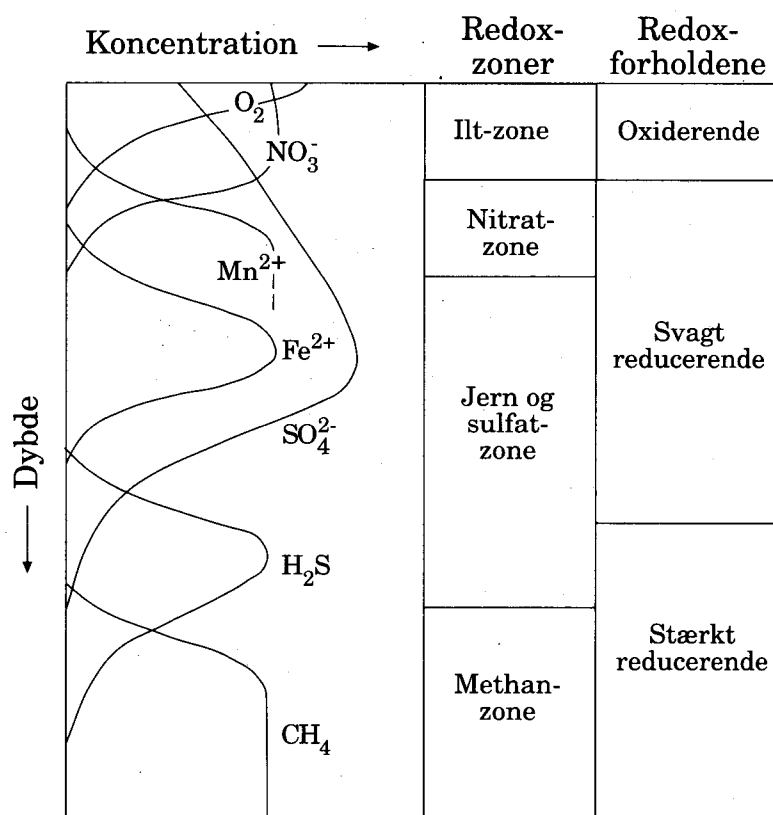
indgår i denitrifikationen, og stærkt forsurende såfremt både svovl og jern i pyrit indgår i denitrifikationen. I praksis medvirker både ilt og nitrat til pyritoxidation, hvorfor processen generelt virker forsurende.

Grænsen mellem det øvre oxiderede miljø indeholdende ilt og nitrat og det nedre reducerede miljø kan opfattes som en front, der på tilsvarende måde som forsuringsfronten bevæger sig ned med tiden.

Redox-zoner

Grundvandets indhold af stoffer oxideres og reduceres ikke lige let. Som oxidationsmiddel, bliver ilt forbrugt før nitrat, som bliver forbrugt før sulfat. Dette skyldes, at energigevinsten for den mikrobielle omsætning er størst ved at bruge ilt og dernæst nitrat o.s.v. Det betyder, at redoxprocesserne i naturen sker i en sekvens af processer, der er skitseret i figur 7.8.

Figuren viser en karakteristisk sammensætning af redoxaktive stoffer i grundvand, som i princippet er afhængig dels af dybden, og dels af hvor fremskreden oxidationen er. På figuren er der derfor angivet en zonering, hvor ilt-, nitrat- samt jern og sulfat-zonerne repræsenterer egentlige redox-zoner, der hver især er kendetegnet ved reduktionen af én eller flere komponenter.

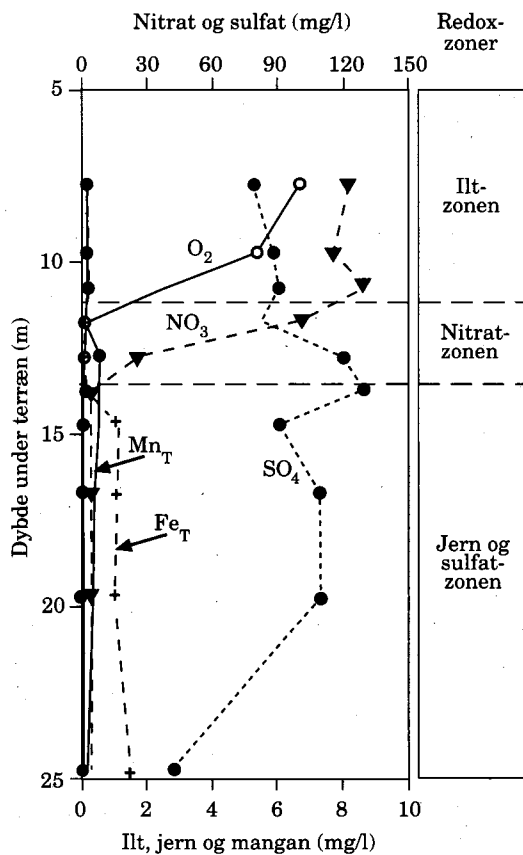


Figur 7.8: Teoretisk fordeling af redoxaktive komponenter i grundvand som funktion af dybden og relateret til redox-zoner og redoxforholdene (den teoretiske fordeling er modificeret fra Appelo og Postma, 1993).

De mangan-, jern- og sulfatreducerende zoner er lagt sammen, da det i praksis kan være umuligt at skelne zonerne fra hinanden. Koncentrationerne af mangan og jern er bestemt af udgangsmaterialets sammensætning, således at hvis der ikke findes jern- og manganholdige mineraler, vil redox-zonerne ikke eksistere. Den sidste redox-zone (methan-zonen) repræsenterer den egentlige reducerede zone, som normalt kan opfattes som et slutprodukt af redoxprocesserne. Zonens indhold af redoxaktive komponenter kompliceres af, at både svovlbrinte og methan kan tilføres som gasser fra sedimenter, der ligger dybere nede. I princippet kan de enkelte redox-zoner variere i tykkelse fra få cm og op til mange meter.

Redox-zoner på Samsø

En detaljeret opdeling i redox-zoner kræver målinger i felten i flere dybdeintervaller. Et eksempel fra Samsø (Århus Amt, 1992) er gengivet og diskuteret i det følgende.



Figur 7.9: Koncentrationen af nitrat, sulfat, ilt, jern (total) og mangan (total) med dybden syd for Nordby på Samsø (modificeret fra Århus Amt, 1992).

Figur 7.9 viser en tydelig opdeling i mindst 3 redox-zoner på trods af variationerne i koncentrationerne. Tykkelsen af de enkelte redox-zoner på Samsø er ikke repræsentative for resten af landet. Udover de afbillede koncentrationer blev der påvist nitrit i nitrat-zonen. Nitrit optræder bl.a. som mellemprodukt, hvor nitratomsætningen sker ufuldstændigt (Thorling og Pedersen, 1992).

Århus og Vejle Amt har angivet typiske koncentrationer af redoxaktive stoffer i de vigtigste redox-zoner (Vejle Amt, 1995 og Århus Amt, 1995). Værdierne fra Århus Amt er karakteristiske koncentrationer observeret inden for et lokalt undersøgelsesområde. I det følgende er angivet typiske niveauer på landsplan, baseret på en vurdering af grundvand fra hele landet i sandreservoirer uden dæklag af ler. Værdier for Århus Amt og Vejle Amt er angivet i parentes (tabel 7.3).

Redox-zoner	O ₂	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Mn ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	CH ₄
Ilt-zonen	3-10 (0,5-10)	1-400 (1-150)	<0,01 (<0,01)	<0,3 (<0,1)	<1 (<0,1)	20-80 (30-50)	<0,05	<0,05
Nitrat-zonen	<3 (<0,5)	1-400 (1-150)	>0,01 (0,01-2)	0,1-2 (0,1-2)	<1 (<0,1)	20-120 (30-100)	<0,05	<0,05
Jern og sulfat-zonen	<3 (<0,5)	<1 (<1)	<0,01 (<0,01)	0,1-2 (0,1-2)	0,1-5 (0,1-5)	20-400 (20-250)	0,05-5	0,05-5
Methan-zonen	<3	<1	<0,01	0,1-2	0,1-2	0-20	0,05-5	0,05-5

Tabel 7.3: Typiske koncentrationer af redoxaktive komponenter på landsplan (mg/l). Værdier fra Århus Amt og Vejle Amt er angivet i parentes.

Redoxfronten i relation til pH

På grundlag af de indsamlede data fra overvågningsområderne, synes det uhensigtsmæssigt at diskutere nitratfrontens beliggenhed i forhold til forsuringsfronten. Fronterne vil ofte være uafhængige af hinanden, idet oxidationsfrontens udvikling styres af nitratbelastningen og jordens indhold af pyrit og organisk stof, mens forsuringsfronten er styret af forsuringsbelastningen og jordens indhold af kalk.

Redox-zoner i hovedklasserne

De 6 hovedklasser kan ikke direkte relateres til ovennævnte redox-zoner, hvilket heller ikke er forventelig, idet sulfat er den eneste redoxaktive komponent, der indgår i klassifikationen.

En mere detaljeret vurdering af redoxforholdene forudsætter en opdeling af hovedklasserne efter indholdet af redoxfølsomme stoffer. De enkelte hovedklasser er derfor i det følgende opdelt i redox-zoner efter følgende kriterier:

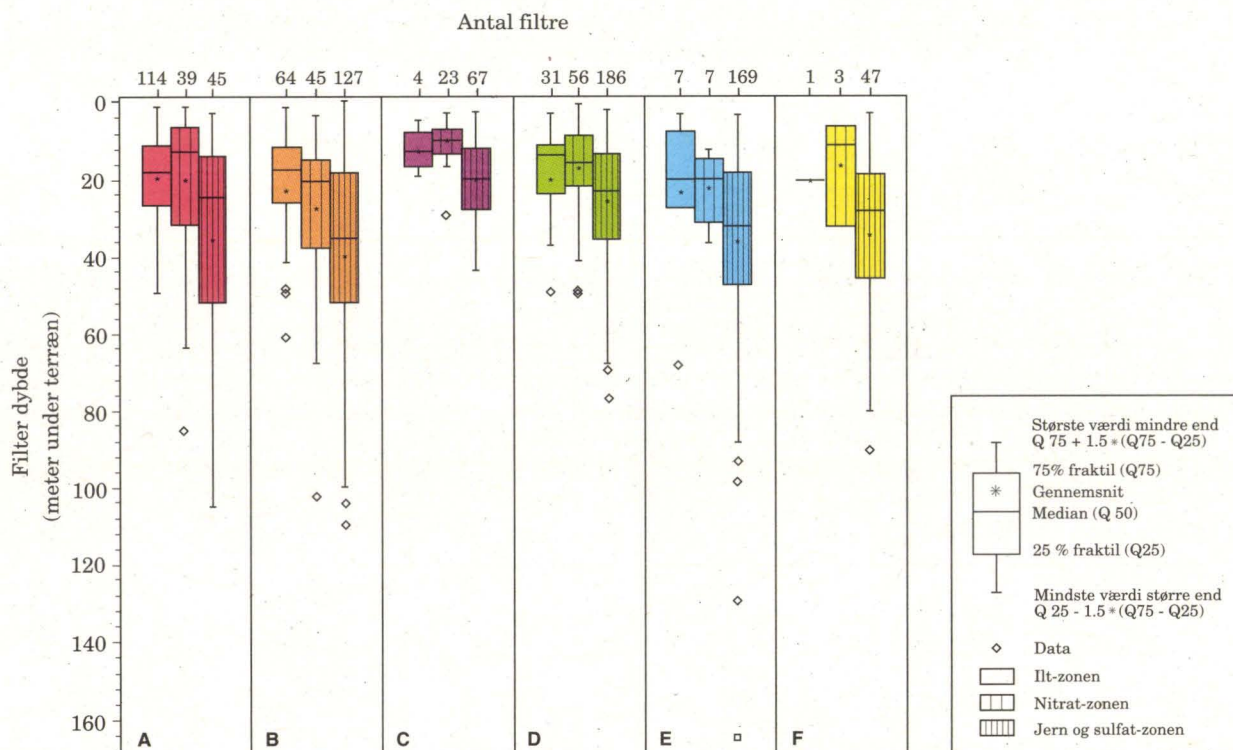
Ilt-zonen: O₂ > 3 mg/l

Nitrat-zonen: O₂ ≤ 3 mg/l og NO₃ > 1 mg/l

Jern og sulfat-zonen: O₂ ≤ 3 mg/l og NO₃ ≤ 1 mg/l

I denne opdeling indgår kun nitrat og ilt, hvilket betyder, at jern og sulfat-zonen repræsenterer en ilt- og nitratfri zone.

Kriterierne for ilt-zonen burde være omkring 1 mg O₂/l, men valget af 3 mg/l skyldes alene, at det kan konstateres, at iltmålinger inden for overvågningsprogrammet er behæftet med store usikkerheder.



Figur 7.10: Opdeling af de seks hovedklasser i redox-zoner i relation til zonernes beliggenhed under terræn (m). Antallet af filtre i hver redox-zone er angivet.

Figur 7.10 viser, at det hovedsageligt er hovedklasserne A, B og D, der kan underopdeles i redoxklasser, som kan relateres til den gennemsnitlige filterdybde for hver redox-zone. Statistisk analyse (Wilcoxon Rank Sum test; SAS, 1989) af koncentrationerne i de enkelte redox-zoner for hver hovedklasse viser, at redox-zonerne i hovedklasserne A, B, C og D adskiller sig signifikant fra hinanden på en række stoffer, såvel redoxaktive som ikke redoxaktive stoffer. Medianværdier for udvalgte stoffer i redox-zonerne for hovedklasse D er opgivet i tabel 7.4.

Signifikant forskellige medianværdier for både calcium, kalium, jern og sulfat mellem zonerne understreger, at det har mening at opdele hovedklasse D i redox-zoner. Det samme gør sig gældende for hovedklasserne A og B. For hovedklasse C har det kun mening at opdele i en nitrat-zone og en jern og sulfat-zone, mens det ikke har mening at opdele hovedklasserne E og F, idet de overvejende repræsenterer jern og sulfat-zonen.

Hovedklasse D			
	Ilt-zonen	Nitrat-zonen	Jern og sulfat-zonen
Ca	134	121	103
Mg	10	11	9
Cl	47	43	31
CO ₂	2	1	1
HCO ₃	273	271	271
NO ₃	58	13	1
K	1,5	2,6	2,0
O ₂	6,3	0,8	0,4
pH	7,4	7,4	7,5
Fe _T	0,04	0,17	1,40
SO ₄	57	92	71
Antal filtre	31 (11%)	56 (21%)	186 (68%)

Tabel 7.4: Opdeling af hovedklasse D i karakteristiske redox-zoner. Medianværdierne (mg/l) inden for en redox-zone, som adskiller sig signifikant fra de øvrige redox-zoner, er markeret med fed skrift og raster.

7.5 Sammenfatning

Opdelingen i hovedklasser ved clusteranalysen sker ud fra grundvandet indhold af magnesium, calcium, bikarbonat, sulfat, klorid samt aggressivt kuldioxid. Resultatet af clusteranalysen bliver derfor en gruppering, der beskriver de processer i grundvandet, der er knyttet til disse stoffer. Det betyder, at forhold omkring kalkopløsning (magnesium, calcium, bikarbonat og aggressivt kuldioxid) er velbeskrevet i den nuværende klassifikation. Grundvandet i Danmark kan groft opdeles i en grundvandstype i kontakt med kalkholdige sedimente (også kaldt bikarbonatholdigt grundvand) og i en grundvandstype i kontakt med kalkfrie sedimente. Det bikarbonatholdige grundvand kan desuden opdeles med hensyn til syrebelastningen af grundvandet.

Kloridindholdet i grundvand varierer betydeligt, og processer relateret til kloridindholdet (f.eks. ionbytning) adskiller sig derfor markant (hovedklasse F). Det samme gør sig gældende for sulfat, hvor formentlig pyritoxidation bidrager til stærkt forhøjede koncentrationer (hovedklasse C).

Manglen på andre redoxaktive komponenter end sulfat i klassifikationen bevirker, at den nuværende klassifikation i hovedklasser kun i et begrænset omfang repræsenterer en opdeling i relation til redoxforholdene. Hovedklasserne A, B, D og delvist C repræsenterer alle redoxzonerne fra oxideret til reduceret grundvand, mens hovedklasserne E og F overvejende repræsenterer reduceret grundvand.

Karakteristiske træk ved hovedklasserne i relation til pH og redoxforholdene er sammenfattet i tabel 7.5.

Hovedklasser	Beskrivelse af grundvandet i relation til alder, pH og redoxforhold.	Signifikante parametre
A	Grundvandet er ungt, surt, blødt og repræsenterer såvel oxideret som reduceret grundvand. Høje koncentrationer af aggressivt kuldioxid vidner om manglende syrebufferkapacitet (specielt kalk). Dette medfører, at grundvandet er karakteriseret ved lave alkalinitetsværdier og pH-værdier under 7. Høje koncentrationer af nitrat forekommer ofte i de oxiderede zoner. Generelt er grundvandet stærkt overfladepåvirket og dårligt beskyttet mod yderligere overfladebelastning.	CO ₂ , Ca, HCO ₃ , Na, K, F, NO ₃ , P _T , NH ₄ , SiO ₂ , O ₂ , pH
B	Grundvandet er ungt, middelhårdt og redoxforholdene varierer fra oxiderende til reducerende, dog typisk mindre oxiderende end hovedklasse A. Høje koncentrationer af nitrat forekommer i de oxiderede zoner. Der er kalk tilstede, og pH ligger over 7. Forsuringsbelastningen er begrænset og foranlediger en middel alkalinitet og en middel hårdhed. Grundvandet vurderes til at være sårbart overfor yderligere forsurening og nitratbelastning.	HCO ₃ , Na, K, F, NO ₃ , NH ₄ , pH
C	Grundvandet er ungt og meget hårdt. Grundvandet er typisk delvist reduceret og har ofte kun et lille indhold af ilt og nitrat. Calcium og bikarbonat optræder i meget høje koncentrationer, hvilket formentlig skyldes kalkopløsning som følge af en stor forsureningsbelastning. Et forhøjet indhold af calcium og magnesium i forhold til bikarbonat antyder, at der forekommer antropogen forsurening, bl.a. pyritoxidation, hvilket bekræftes af høje sulfatkoncentrationer. Tilstedeværelsen af kalk samt en stor forsureningsbelastning medfører en høj alkalinitet. Grundvandet er stærkt overfladepåvirket, men vurderes ikke at være sårbar overfor forsurening, mens sårbarheden overfor nitrat er lokalt bestemt af beskyttelsesgraden. Indholdet af klorid er ofte relativt højt og delvist et resultat af overfladeforurening.	Ca, Mg, HCO ₃ , SO ₄ , Cl, Na, F, pH
D	Grundvandet er ungt, hårdt og repræsenterer såvel oxideret som reduceret grundvand. Kalk er tilstede, og forsureningsbelastningen er i en størrelsesorden mellem hovedklasse B og C, hvilket afspejles i alkaliniteten og grundvandets hårdhed.	Ca, Mg, HCO ₃ , SO ₄ , Na, K, F, NVOC
E	Grundvandet er gammelt og hårdt. Grundvandet repræsenterer hovedsageligt jern og sulfat-zonen (reduceret grundvand). Forsureningsbelastningen er tilsvarende som for hovedklasse D, men er formentlig i højere grad betinget af kulsyre alene. Grundvandet findes relativt dybtliggende og er godt beskyttet mod nitrat og forsurening. Overfladebelastningen afspejles normalt ikke i grundvandets sammensætning.	Ca, Mg, HCO ₃ , Na, F, Mn, P _T , NH ₄
F	Grundvandet er gammelt, middelhårdt og overvejende reduceret. Hovedklasserne F og E ligner hinanden med hensyn til kalkligevægt og alkalinitet. En mindre hårdhed og et væsentligt højere indhold af bikarbonat end calcium skyldes ionbytning. På grund af ionbytning optræder natrium i signifikant højere koncentrationer end i de andre klasser og i betydelig højere koncentrationer end klorid. Saltvandsindtrængning i kystnære områder kan desuden generelt foranledige høje koncentrationer af klorid og natrium. Fluoridholdige mineraler kan medføre forhøjede koncentrationer af fluorid.	Mg, HCO ₃ , Na, K, F, NH ₄ , NVOC

Tabel 7.5: Karakteristik af hovedklasserne i relation til grundvandets alder, pH og redoxforholdene.

8. Grundvandets hovedkomponenter

Datagrundlaget for vurderingen af udviklingen i grundvandets indhold af hovedkomponenter er blevet forbedret i forhold til de foregående år, dels med nye data for 1994, dels med korrektioner af ældre data, samt statistik til at underbygge rapportens konklusioner.

Grundvandets almene tilstand

Grundvandets almene tilstand på landsplan er i det følgende vurderet på baggrund af data fra overvågningsprogrammet for grundvand samt boringskontrollen. Variationen i hovedkomponenternes koncentration i overvågningsområderne er illustreret v.h.a. såkaldte boxdiagrammer i relation til hovedklasser, reservoirbjergarter, vandspejlstyper (artesiske og frit), magasintyper (sekundær og primær), monitoringstyper (punkt, linie og volumen) og redox-zoner. Disse diagrammer anvendes til at illustrere variationen i grundvandets sammensætning på landsplan. Derved påvises bl.a. de meget høje koncentrationer, der kan skabe problemer for vandforsyningen. Filtrene i overvågningsprogrammet er opdelt efter ovenstående kriterier for at belyse eventuelle karakteristiske træk ved de filtre, som i en eller anden grad er påvirket. Diagrammerne er baseret på data over detektionsgrænsen. Der er testet for, hvorvidt niveauet i koncentrationerne er statistisk forskellige på et 5% signifikans niveau ($p < 0,05$).

Tidsmæssige udvikling

Den tidsmæssige udvikling af grundvandets indhold er vurderet på grundlag af data fra filtre i overvågningsområderne med mindst en måling pr. år i perioden 1990-1994. Det betyder, at det er de samme filtre, der følges gennem hele perioden, således at vurderingen ikke påvirkes af, at nogle filtre lukkes, og nye bliver etableret.

De mindste koncentrationer er fravalgt for at kunne vurdere udviklingen af det grundvand, som er påvirket. Udviklingen er belyst for følgende vandtyper:

- Nitratholdigt grundvand (>1 mg NO_3/l)
- Nitratholdigt grundvand kun fra ilt-zonen (>1 mg NO_3/l og >3 mg O_2/l)
- Fosforholdigt grundvand ($>0,15$ mg P_T/l)
- Sulfatholdigt grundvand (>150 mg SO_4/l)
- Kloridholdigt grundvand (>25 mg Cl/l)

Endvidere er den statistiske signifikans for udviklingstendenserne testet på et 5% signifikans niveau på grundlag af lineær regression (SAS, 1989). Tidsserierne dækker kun perioden fra 1990 til 1994, idet de fleste amter har vurderet, at måleusikkerhederne omkring etableringsfasen (1989) var for store.

Landovervågningsprogrammet

Data fra landovervågningsprogrammet er afrapporteret af DMU (1995). Konklusionerne fra dette overvågningsprogram indgår i den samlede vurdering af grundvandets almene tilstand og udvikling.

Drikkevandet

Data fra drikkevandsbasen kan ikke direkte sammenlignes med data fra grundvandsovervågningen og landovervågningen, idet drikkevand ofte er sammensat af grundvand fra forskellige indvindingsboringer. Desuden bliver grundvandet ofte behandlet (f.eks. iltet), inden det anvendes som drikkevand. Derved ændres den kemiske sammensætning af grundvandet. Status og udvikling af drikkevandet er derfor behandlet separat.

8.1 Kvalitetsvurdering*Ionladningsbalance*

For at vurdere troværdigheden af analyseresultaterne er der udført en simpel test af ionladningsbalancen, hvor summen af equivalente kationer er sammenlignet med summen af equivalente anioner for hver vandprøve. Enhver vandprøve er i elektrisk balance, og derfor vil afvigelsen i ionladningsbalancen være et groft udtryk for analysens troværdighed.

Manglende balance kan bl.a. være et resultat af dårlig prøveindsamling, fejl i analysen, manglende analyse af vigtige elementer, kemiske reaktioner i den periode analyserne er blevet foretaget, forkert ladning på analyserede elementer eller fejl under dataoverførsel.

Normalt vil en afvigelse i ionladningsbalancen på op til 5% være acceptabel, mens afvigelser over 10% bør kunne forklares. Ionladningsbalancen kan kun beregnes på vandprøver, hvor der er analyseresultater for alle hovedkomponenter.

Analyser af grundvand fra overvågningsprogrammet i perioden 1990-1994 har en gennemsnitlig afvigelse i ionladningsbalancen på 4%. Cirka 23% af vandprøverne ligger over 5%, mens cirka 8% af vandprøverne ligger over 10%.

Den procentvise afvigelse i ionladningsbalancen skal desuden ses i forhold til vandets totale indhold af ioner (ionstyrken). I vandprøver med et lille indhold af ioner vil eventuelle fejl medføre en større afvigelse end i vandprøver med et stort indhold.

Afvigelser på over 10% ses typisk for vandtyper med et lille ionindhold, et overskud af positive ioner, høje koncentrationer af jern samt lave koncentrationer af bikarbonat.

Filtre med en gennemsnitlig afvigelse i ionladningsbalancen på over 10% i perioden 1990-1994 og med en ionstyrke på over 5 meq/l er blevet vurderet nøjere. De filtre, hvor afvigelsen ikke kan forklares, er angivet i bilag 4. Disse filtre må kvalitetssikres, inden de rutinemæssigt kan indgå i GEUS's databehandling.

8.2 Grundvandets indhold af nitrat

Nitratpuljen

I jorden findes en kvælstofpulje, hvis størrelse er bestemt af en balance mellem tilførsel af kvælstof, omsætning (mineralisering og denitrifikation) af kvælstofholdige forbindelse i jorden, samt udvaskning. Grundvandets indhold af nitrat skyldes overvejende udvaskning af nitrat fra kvælstofpuljen på landbrugsarealer.

Omsætning af kvælstof

Under nedbrydning af kvælstofpuljen frigøres uorganisk kvælstof, som normalt hurtigt ved hjælp af mikroorganismer omdannes til nitrat. Nitrat er meget opløselig i vand, og kan derfor både let optages af planterne og let udvaskes fra rodzonen. I iltfrie zoner af rodzonen kan der endvidere ske en reduktion af nitrat (denitrifikation) til f.eks. frit kvælstof, der afgives fra jorden til atmosfæren.

Udvaskning af nitrat

Baseret på data fra landovervågningen vurderes udvaskningen af kvælstof (primært i form af nitrat) fra rodzonen til i gennemsnit at være 75 kg N/ha pr. år for lerjorde og 137 kg N/ha pr. år for sandjorde (DMU, 1995). Den større nitratudvaskning fra sandjorde skyldes bl.a. større gødningstilskud, valg af afgrøde, gødskningspraksis og mindre omsætning af nitrat.

Koncentrationen af nitrat i det nedsivende vand fra rodzonen afhænger tillige af størrelsen af nettonedbøren (se kapitel 6). Såfremt grundvandsdannelsen er stor, sker der en større fortynding af den udvaskede mængde nitrat end ved en mindre nettonedbør.

Årstidsvariationer

Grundvandsdannelsen varierer igennem året, således at hovedparten af grundvandsdannelsen sker i efterårs- og vintermånederne. Dette er samtidig med, at plantevæksten og dermed kvælstofoptagelsen i planterne er mindst. Indholdet af nitrat i det terrænnære grundvand varierer derfor betydeligt i årets løb. Dette bekræftes af data fra landovervågningen, hvor eksempelvis det gennemsnitlige nitratindehold i det øverste grundvand i landovervågningsområdet Barslund Bæk varierer mellem 65-70 mg/l om sommeren og mellem 90-110 mg/l om vinteren (Viborg Amt, 1995).

Nitrat i grundvand

Det nitratholdige vand vil enten via afstrømning gennem dræn og øvre jordlag blive tilledt vandløb, søer og havet eller langsomt sive ned til dybere liggende dele af grundvandsmagasinerne. Ved nedsivningen sker der en tidsmæssig forsinkelse af nitratpåvirkningen af det dybere liggende grundvand.

Afhængigt af redoxforholdene i sedimenterne kan der under nedsivningen foregå en yderligere reduktion af nitrat til frit kvælstof ved oxidation af f.eks. pyrit (se afsnit 7.4 om grundvandets redoxforhold). I dele af landet, f.eks. i Vendsyssel, kan opstigende metan fra dybtliggende marine aflejringer tillige bidrage til en reduktion af nitrat.

Generelt er grænsen for udbredelsen af nitratholdigt grundvand (nitratfronten) bestemt af både typen og mængden af reducerende stoffer i jordlagene samt af grundvandets strømningsforhold.

I lerjordsområder, hvor grundvandsmagasinerne er dækket af mere eller mindre sammenhængende lerlag af varierende tykkelse, vil en mindre del af nettonedbøren strømme til grundvandsmagasinerne, mens størstedelen af nettonedbøren vil strømme til søer og vandløb bl.a. via drænrør. Nedsivning af nitratholdigt vand i lerjordsområder foregår desuden langsomt og ofte under reducerende forhold. Nitratindholdet reduceres derfor, således at grundvandet under sammenhængende lerlag sjældent er stærkt belastet.

I sandjordsområder kan nitratbelastningen nå langt ned under grundvandsspejlet, såfremt der ikke sker en reduktion af nitratindholdet. Dybden til nitratfronten i sandjorde kan derfor variere betydeligt fra sted til sted.

Nitratbelastningen af grundvandet kan lidt forenklet beskrives som værende et resultat af en nitrattilførsel, som er stærkt afhængig dels af arealanvendelsen, herunder landbrugspraksis, og dels af beskyttelsesgraden. Beskyttelsesgraden afhænger af forekomsten af tykke, sammenhængende og lavpermeable lerlag, samt jordlagenes evne til at reducere nitrat. Disse forhold er skitseret i figur 8.1.

*Grænseværdi
for nitrat*

Den vejledende grænseværdi for nitrat i drikkevand er 25 mg/l, og det højst tilladte indhold er 50 mg/l.

8.2.1 Status

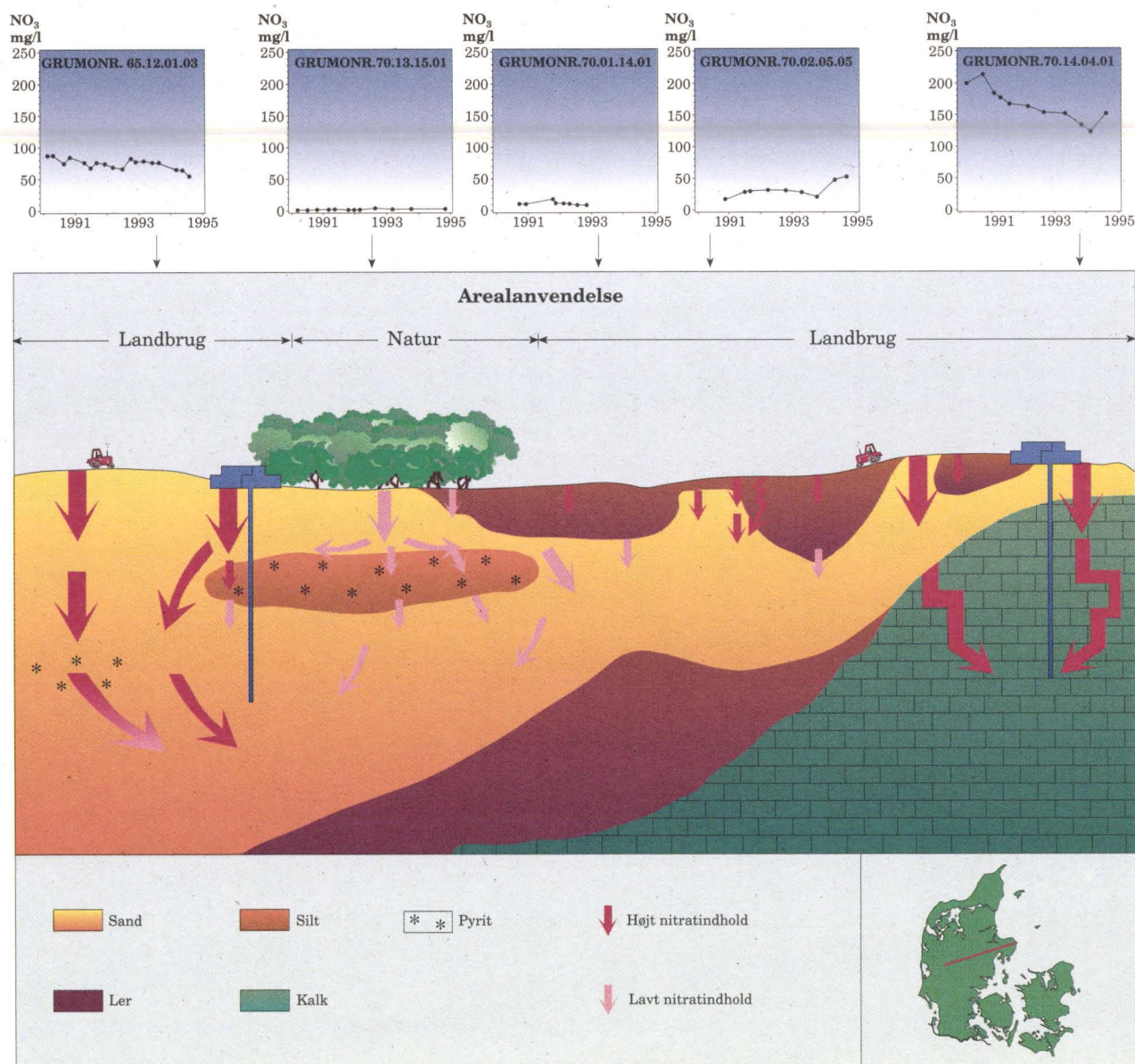
Følgende status over grundvandets indhold af nitrat er baseret på data fra grundvandsovervågningen og boringskontrollen.

Arealanvendelsen

Generelt kan overvågningsområderne for grundvand karakteriseres som værende landbrugsdomineret, og kun overvågningsområdet Asserbo kan karakteriseres som værende et egentligt naturområde. Arealanvendelsen kendes ikke i detaljer i overvågningsområderne.

I landovervågningsområderne er kendskabet til arealanvendelsen bedre. Dette har dannet baggrund for en vurdering af arealanvendelsens betydning for nitratindholdet i grundvandet. Fra landovervågningen er det således dokumenteret, at nitratbelastningen er markant lavere på naturarealer end på landbrugsarealer. Nitratindholdet på naturarealer ligger ofte under 5 mg/l, mens nitratindholdet på landbrugsarealer er på op til 85 mg/l (DMU, 1995).

Dette stemmer overens med observationerne i overvågningsområdet Asserbo i Nordsjælland, hvor mere end 80% af arealet er beplantet med skov. Området er domineret af sandede aflejringer med ringe grad af beskyttelse mod nitratnedsivning, men der observeres lave nitratkoncentrationer (0-10 mg/l). Dette er betydeligt mindre, end hvad der observeres i andre geologisk tilsvarende overvågningsområder. Århus Amt (1995) konstaterer det samme for overvågningsområdet Hvinningdal i Midtjylland. I dette område er der konstateret både høje og lave nitratværdier, men amtet vurderer, at de lave nitratkoncentrationer kan relateres til de arealer, der er beplantet med skov eller ligger hen som vedvarende græs.



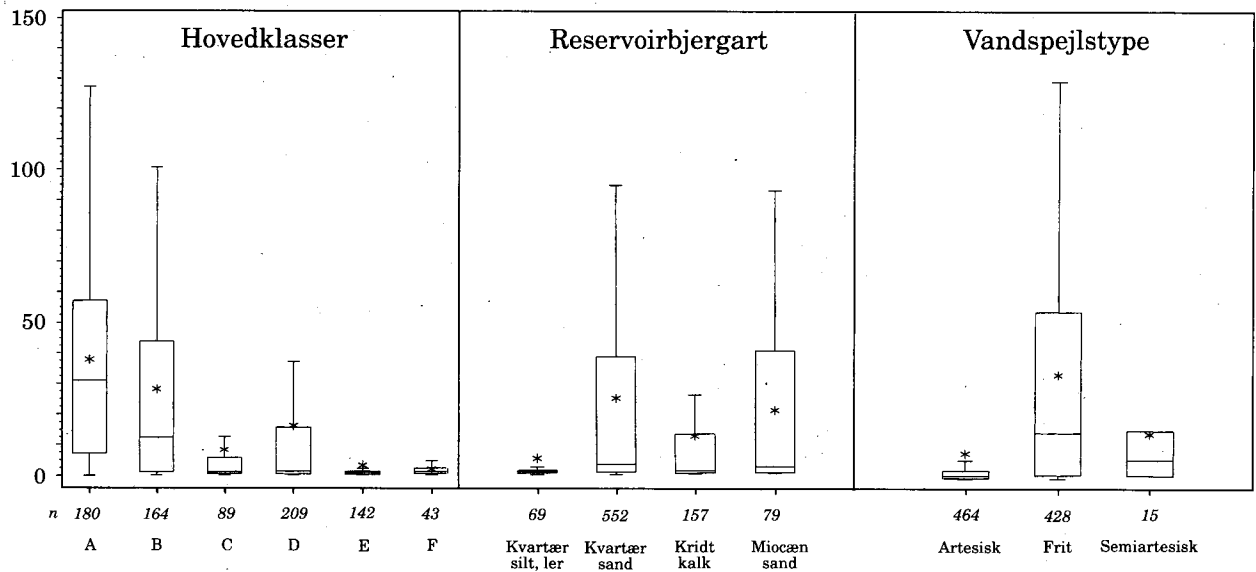
Figur 8.1: Nitratbelastningen af grundvandet i relation til arealanvendelsen og beskyttelsesgraden, herunder lerdække samt jordlagenes reduktionskapacitet. Eksempler på variationen i indholdet af nitrat i de øvre grundvandsmagasiner er illustreret i et geologisk snit fra Midtjylland til Djursland.

Fra landovervågningen er det desuden påvist, at gødningspraksis har en afgørende indflydelse på nitratbelastningen, idet de højeste værdier for nitrat er observeret i landbrugsområder, hvor der gødes med husdyrgødning (DMU, 1995). Variationer i kvælstofudvaskning i relation til landbrugspraksis er detaljeret refereret i Petersen (1995).

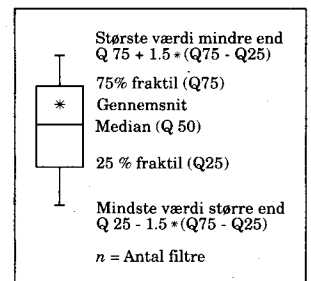
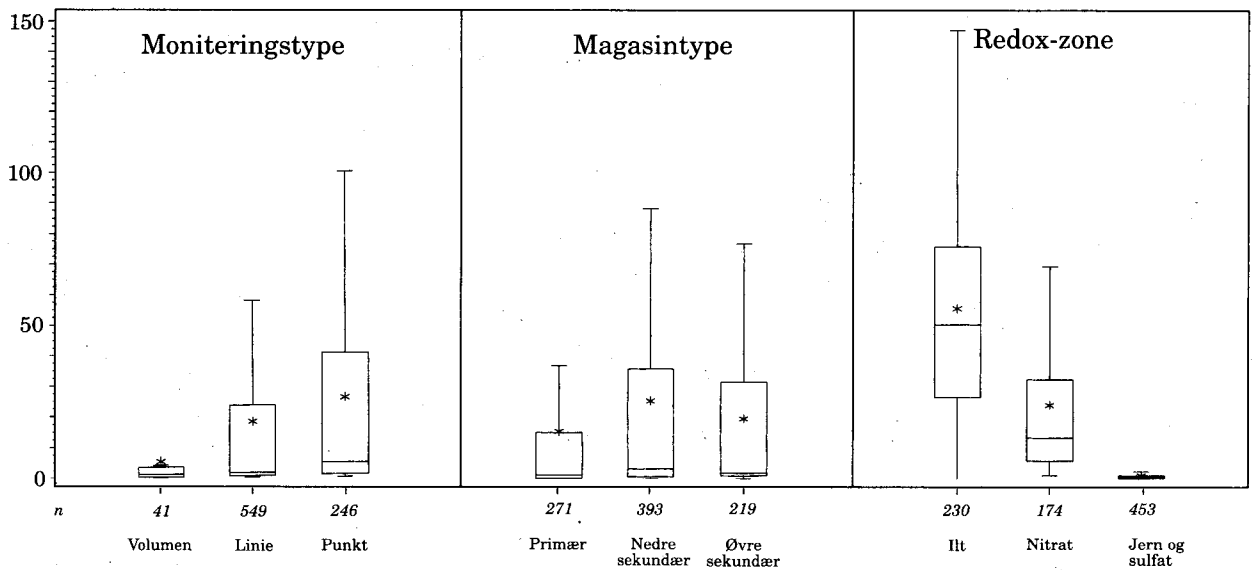
Nitratindholdet i grundvandet

I det følgende fokuseres der på nitratindholdet i relation til hovedklasser, reservoirtypar, vandspejltyper, monitoringstyper, magasin typer samt redox-zoner. Nedenstående boxdiagram illustrerer den variation i nitratindholdet, der er observeret i grundvandsovervågningen (figur 8.2). I det følgende udtrykkes indholdet i de forskellige filtertyper ved medianen efterfulgt af spredningen, angivet som intervallet mellem 0,05 og 0,95 fraktilen i parentes.

Nitrat (mg/l)



Nitrat (mg/l)



Figur 8.2: Indholdet af nitrat i forskellige filtertyper fra overvågningsområderne i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).

Hovedklasser

Nitratindholdet i hovedklasserne A og B adskiller sig signifikant fra hinanden, mens hovedklasserne C, D, E og F ikke kan skelnes statistisk fra hinanden. De største medianværdier for nitrat ses for hovedklasserne

A og B, på henholdsvis 31 mg/l (1 til 127) og 12 mg/l (1 til 101). Hovedklasserne A og B findes spredt i det meste af Jylland. Hovedklasserne C, D, E og F indeholder generelt kun små koncentrationer af nitrat med medianværdier på omkring eller mindre end 1 mg/l. Der er dog store variationer i nitratindholdet inden for hovedklasse D (<1 til 36).

- Reservoirbjergarter* I relation til reservoirbjergarten observeres det højeste nitratindhold i de kvartære og miocæne sandmagasiner, der ikke statistisk kan adskilles på grundlag af nitratindholdet. Medianværdierne er på henholdsvis 3 mg/l (<1 til 94) og 2 mg/l (<1 til 92). Sandmagasinerne findes overvejende i Jylland. Kalkmagasinerne, der typisk er mere udbredt i Østdanmark, adskiller sig signifikant ved en lavere medianværdi på 1 mg/l (<1 til 26). Et minimalt indhold af nitrat ses for de fintkornede kvartære bjergarter.
- Vandspejlstyper* Der er signifikante variationer i nitratindholdet i relation til vandspejlsforholdene. Den højeste medianværdi på 15 mg/l (<1 til 130) forekommer i de frie magasiner. Denne magasintype findes typisk, hvor der ikke er noget lerdække, hvilket er karakteristisk for øvre magasiner i Jylland samt mere lokalt i resten af landet. Lavere medianværdier på 1 mg/l (<1 til 6) optræder i de artesiske magasiner.
- Moniteringstyper* I overvågningsprogrammet skelnes der mellem 3 moniteringstyper, som med hensyn til indholdet af nitrat adskiller sig statistisk fra hinanden. De punktmoniterende filtre, der repræsenterer det mest overfladenære vand, har den højeste medianværdi på 5 mg/l (<1 til 100 mg/l), mens liniemoniterende filtre udviser et lavere nitratindhold på 1,5 mg/l (<1 til 58). I de volumenmoniterende filtre er medianværdien for nitratkoncentrationen på 1 mg/l (<1 til 3).
- Magasintyper* Der er ligeledes signifikant forskel på nitratindholdet i relation til magasintyperne, hvor medianværdien for de øvre sekundære magasiner er 2 mg/l (<1 til 77) og for de nedre sekundære 3 mg/l (<1 til 88), mens den mindste medianværdi ses for de primære magasiner på 1 mg/l (<1 til 37).
- Redox-zoner* Opdelingen i redox-zoner er bl.a. foretaget på grundlag af nitrat, hvilket afspejles i variationerne på figur 8.2. For ilt-zonen er både medianværdien og gennemsnittet af nitratindholdet over drikkevandskravet på 50 mg/l (1 til 147). I ilt-zonen foregår der sjældent nogen nævneværdig nitratreduktion, og koncentrationen af nitrat i denne zone afspejler direkte overfladebelastningen. Den næsthøjeste medianværdi ses i nitrat-zonen på 13 mg/l (1 til 69). Indholdet af nitrat i jern og sulfat-zonen (den anaerobe zone) er under 1, betinget af definitionen på jern og sulfat-zonen. Redox-zonerne findes i alle egne af Danmark, men udbredelsen af zonerne i dybden er betinget af de geologiske forhold, som allerede nævnt. Ilt- og nitrat-zonerne er typisk meget tykkere i sandjorde end i lerjorde.
- Lave nitrat-koncentrationer* Uanset hvordan filtrene i grundvandsovervågningen opdeles, findes der filtre, hvor nitratindholdet er lavt (< 10 mg/l), hvilket enten skyldes en lille nitratbelastning eller at de pågældende filtre er godt beskyttet.

På grund af nitrattilførslen fra overfladen, ses generelt det højeste nitratindehold nær overfladen og et aftagende indhold med dybden p.g.a. nitratreduktion. Under nitratfronten er nitratindeholdet meget lille, hvilket afspejles i indeholdet af nitrat i hovedklasserne C, E og F, som overvejende repræsenterer jern og sulfat-zonen (den anaerobe zone), hvor en eventuel nitrattilførsel er blevet omsat i overliggende sedimenter. De volumenmoniterende filtre repræsenterer de dybe filtre, hvor nitratindeholdet er blevet omsat eller opblandet med mindre nitrattilførslet grundvand. De artesiske magasiner udgør det velbeskyttede grundvand, og har som følge deraf sjældent et højt nitratindehold.

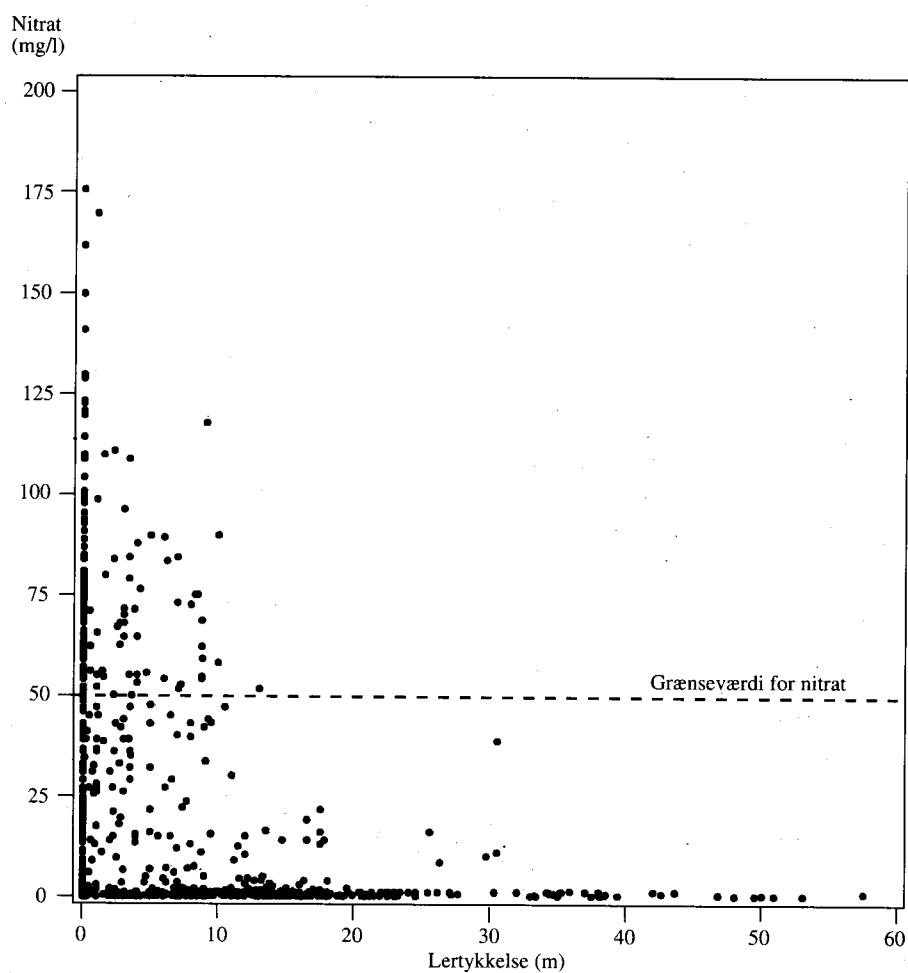
Lertykkelse

Nitratindeholdet i overvågningsområderne i relation til tykkelsen af overliggende lerlag er vist på figur 8.3. Figuren viser, at nitratindeholdet generelt ikke overstiger 25 mg/l for reservoirtyper dækket med mere end 15 m ler, men også at høje koncentrationer af nitrat forekommer under mere end 30 meter lerdække. Forhøjede nitratkoncentrationer i områder dækket med tykke lersedimenter kan være et resultat af en stor grundvandsdannelse gennem huller i lerdækket (såkaldte geologiske vinduer) eller sprækker i lerlaget, hvorved beskyttelsesgraden mod nitrat er væsentlig nedsat.

De forhold, der afspejles i figur 8.3, kan ikke umiddelbart overføres til boringskontrollata, idet grundvandet i de punkt- og liniemoniterende filtre repræsenterer grundvand, som er dannet inden for et rimeligt begrænset geografisk opland. I boringskontrollen er grundvandet typisk dannet over større arealer, hvor lerdækkets tykkelse og dermed beskyttelsesgrad kan være umulig at fastlægge.

Høje nitratkoncentrationer

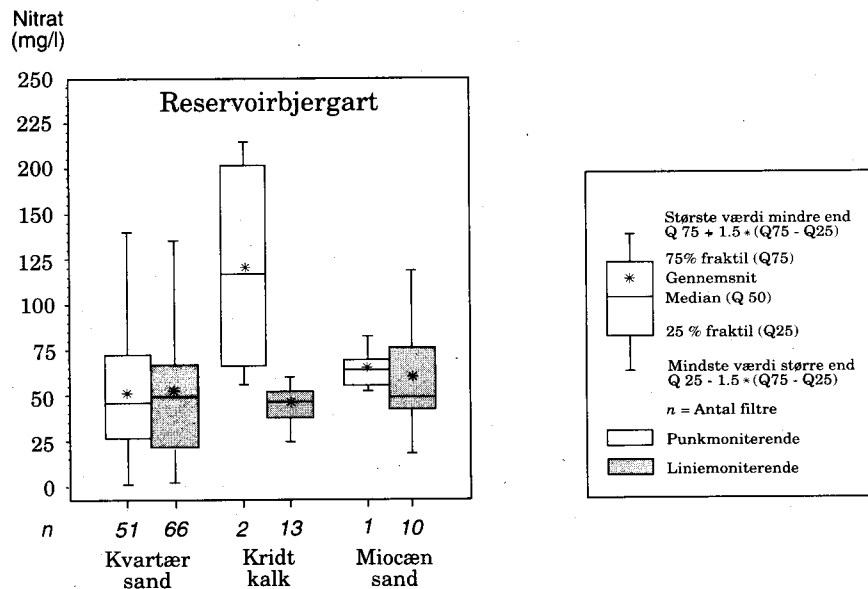
Høje koncentrationer af nitrat i grundvandet skyldes en stor nitrattilførsel. Nogle grundvandstyper er dog mere udsatte end andre. Høje nitratkoncentrationer samt store variationer i nitratindeholdet observeres i hovedklasserne A, B og D, i de øvre magasiner, i de frie magasiner samt i sand- og kalkmagasiner. De store variationer skyldes, at der inden for disse filtertyper findes filtre, som ligger både over og under nitratfronten, i både belastede og ikke belastede områder samt under en varierende udbredelse af beskyttende lerlag (figur 8.1). Variationen i nitratindeholdet i det mest belastede grundvand er vist i figur 8.4. I figuren indgår kun filtre fra ilt-zonen, som er opdelt i relation til reservoirbjergart og moniteringstype.



Figur 8.3: Medianværdien for nitratinholdet pr. filter i overvågningsprogrammet for grundvand i perioden 1990-1994 i relation til lerdækkets tykkelse (m).

Figur 8.4 viser, at der optræder store variationer i nitratinholdet inden for den enkelte filtertyper, men at nitratinholdet gennemsnitligt på landsplan i de sårbare reservoirtyper er rimeligt ensartet (med undtagelse af to punktmoniterende filtre i kalk), samt at meget høje koncentrationer af nitrat observeres i både punkt- og liniemoniterende filtre.

Ilt- og nitrat-zonen dominerer i hovedklasserne A, B og D. Det betyder, at disse hovedklasser i højere grad end de øvrige hovedklasser repræsenterer grundvand, hvor redoxkapaciteten er delvist opbrugt. Det modsatte er tilfældet for f.eks. hovedklasse C, som overvejende repræsenterer filtre i den reducerede zone, og hvor store koncentrationer af sulfat, calcium og bikarbonat antyder, at en betydelig pyritoxidation og efterfølgende kalkopløsning har foregået.

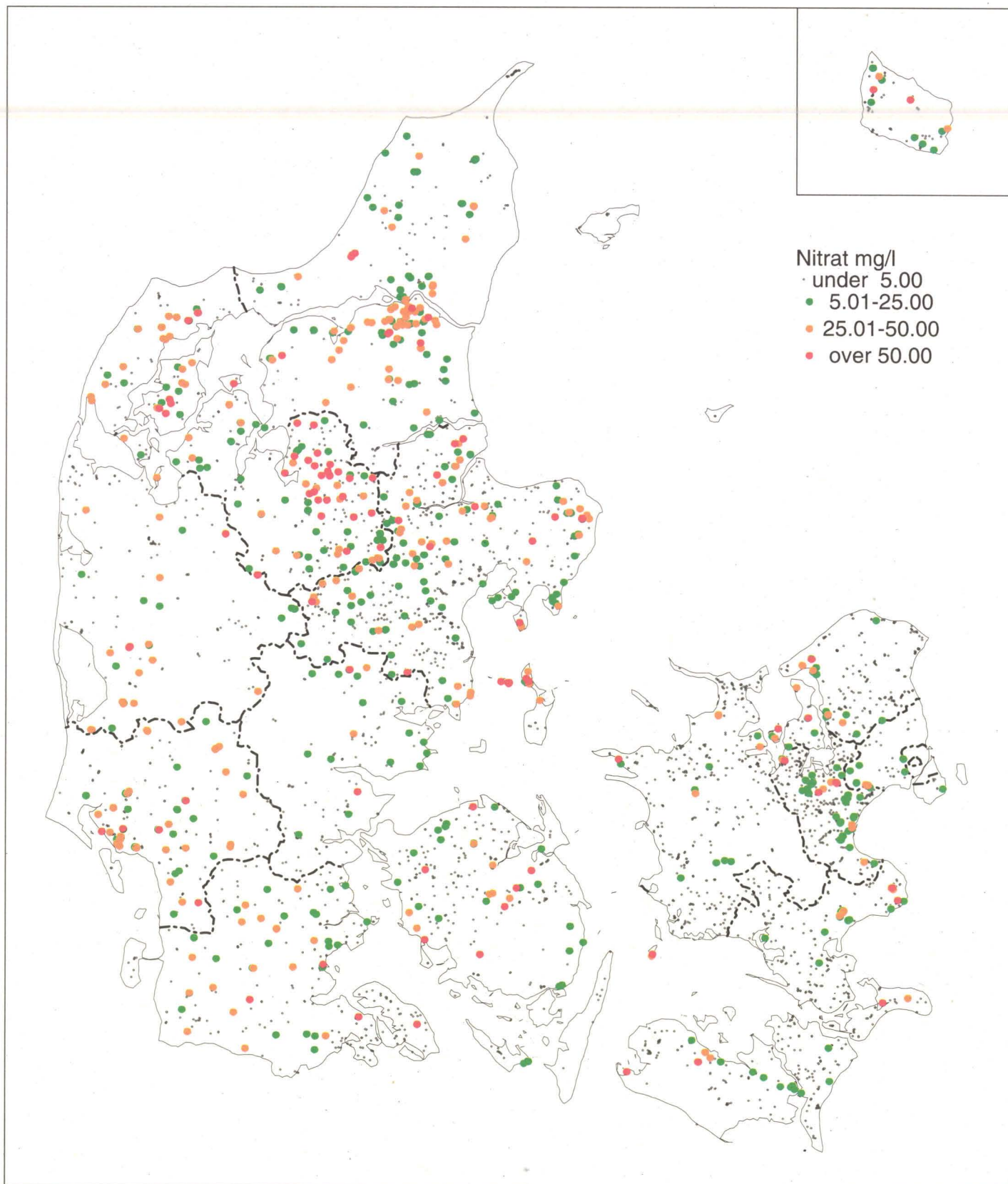


Figur 8.4: Indholdet af nitrat i ilt-zonen i relation til reservoirbjergart og monitoreringstype.

Nitrat i boringskontrollen

Boringskontrollen er baseret på vandværkernes indvindingsboringer, som findes spredt ud over hele landet. Resultaterne fra boringskontrollen giver derfor en bedre beskrivelse af den del af grundvandet, der aktuelt udnyttes til vandforsyning på landsplan. Vurderinger af grundvandets nitratindhold på grundlag af data fra boringskontrollen er behæftet med en vis usikkerhed, idet vandkvaliteten på vandværkerne påvirkes af, at nitratpåvirkede boringer lukkes, og at vandindvindingen omlægges til grundvandsmagasiner uden nitrat.

Desuden påvirkes den tidsmæssige udvikling i indvindingsboringerne i nogen grad af selve indvindingen, idet nitratindholdigt vand fra de øvre dele af magasinerne kan trækkes ned i boringerne. Derfor afspejler udviklingen i boringskontrollen i højere grad de tekniske og administrative bestræbelser på at skaffe nitratfrit grundvand end nitratindholdet i grundvandet. Data fra boringskontrollen anvendes derfor i denne rapport kun til en vurdering af det grundvand, der aktuelt udnyttes til vandforsyning. Grundvandets indhold af nitrat baseret på data fra boringskontrollen fremgår af figur 8.5.



Figur 8.5: Nitratindholdet i boringskontrollen for perioden 1990-1994.

På Sjælland, Lolland og Falster findes der generelt lave værdier for nitrat i de vandførende lag bestående af primært kalk. Dette er i overensstemmelse med, at grundvandsmagasinerne ofte er dækket af et relativt tykt og sammenhængende morænelersdække. Omkring Roskilde og spredt i Nord- og Vestsjælland ses dog forhøjede nitratværdier i forbindelse med områder, hvor lerlagene er af relativ ringe tykkelse.

På Bornholm er grundvandsmagasinerne dæklag ofte tynde, hvorfor grundvandet generelt er sårbart overfor nitratnedsivning. Grundvandet er flere steder på Bornholm nitratpåvirket, men kun få steder overstiger nitratindholdet drikkevandskravet (Bornholms Amt, 1995).

Grundvandsmagasinerne på Fyn består af kvartære sand- og grusaflejringer samt prækvartære opsprækkede lerstensformationer og kalk. Magasinerne er hovedsagelige artesiske, idet de ofte er overlejret af moræneler af varierende tykkelse. Der findes dog områder på Nordfyn, Sydøstfyn og Ærø samt omkring Middelfart, Odense, Assens og Fåborg, hvor der optræder nitratkoncentrationer på op til 30 mg/l og enkelte steder op til 80 mg/l. Disse områder er alle karakteriseret af, at lerdækket er tyndt eller mangler (Fyns Amt, 1995).

I Jylland vest for den sidste istids hovedopholdslinie består grundvandsmagasinerne af sandede fluviale smeltevandssedimenter aflejret under sidste istid samt bakkeøernes sandede aflejringer fra forrige istid. Det er primært frie magasiner uden lerdække. Underliggende miocæne kvartssandsaflejringer repræsenterer ofte de lidt dybere grundvandsmagasiner. I disse egne findes der ofte meget høje nitratkoncentrationer i de øvre magasiner, mens de nedre magasiner generelt har et meget forskelligt indhold af nitrat. Dette skyldes et varierende indhold af brunkul og pyrit, som lokalt kan reducere nitratmængden betydeligt.

Umiddelbart øst og nord for isens hovedopholdslinie findes grundvandsmagasinerne ofte i sandede kvartære formationer, som er mere eller mindre overlejret af moræneler. Dæklagene kan være forstyrret af isens bevægelser og yder i så tilfælde kun en begrænset beskyttelse mod nitratnedsivning. Dette gælder i store dele af Sønderjyllands Amt, Vejle Amt, den sydvestlige del af Århus Amt, den nordlige del af Ringkjøbing Amt samt hovedparten af Viborg Amt.

På Djursland findes grundvandsmagasinerne i smeltevandssand, skrivekridt og kalksten uden eller med kun et tyndt overliggende lerlag. Nitratreduktionen i disse sedimenter er stærkt begrænset, hvilket medfører høje nitratkoncentrationer på over 50 mg/l, specielt i de øvre dele af grundvandsmagasinerne.

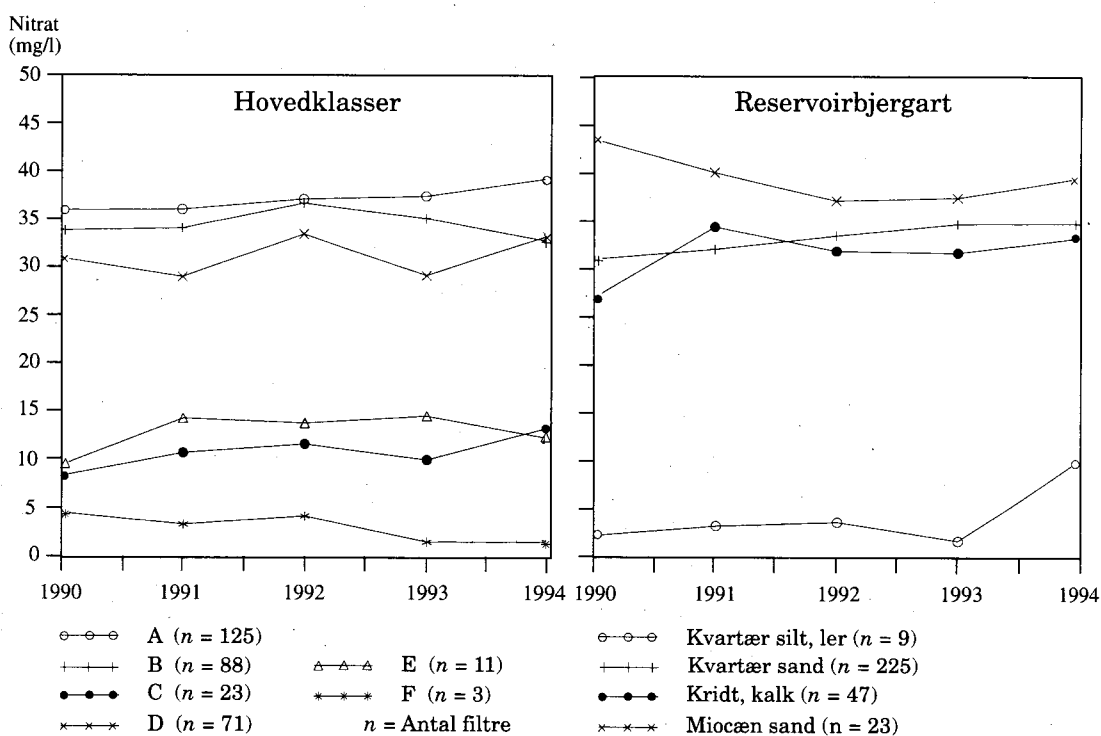
Nitratkoncentrationer på over 50 mg/l ses også flere steder i Himmerland. Grundvandsmagasinerne findes her i smeltevandsaflejringer, skrivekridt og kalksten og er dækket af lerlag med stærkt varierende tykkelse. Høje koncentrationer af nitrat (bl.a. omkring Aalborg) ses, hvor magasinerne kun er dækket af tynde lerlag.

I Vendsyssel forekommer der grundvandsmagasiner i skrivekridt, smeltevandsaflejringer og marine sandaflejringer. Magasinerne er typisk artesiske og generelt godt beskyttet mod nitratnedsivning af tykke lag

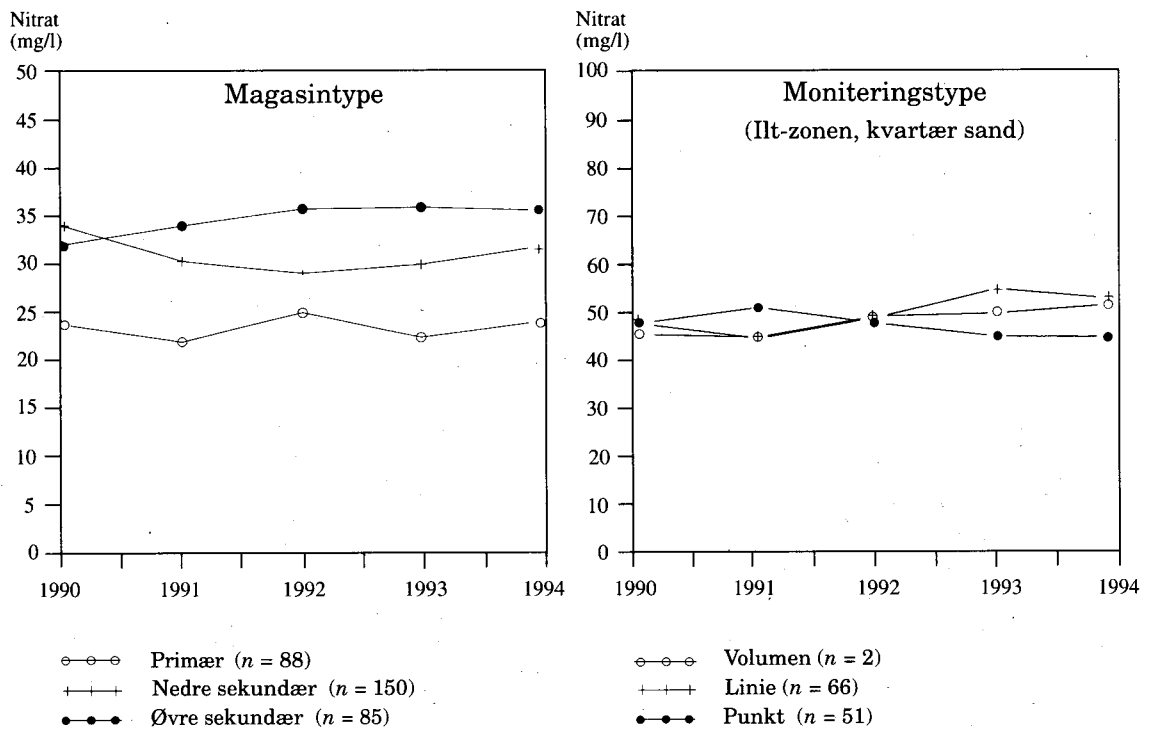
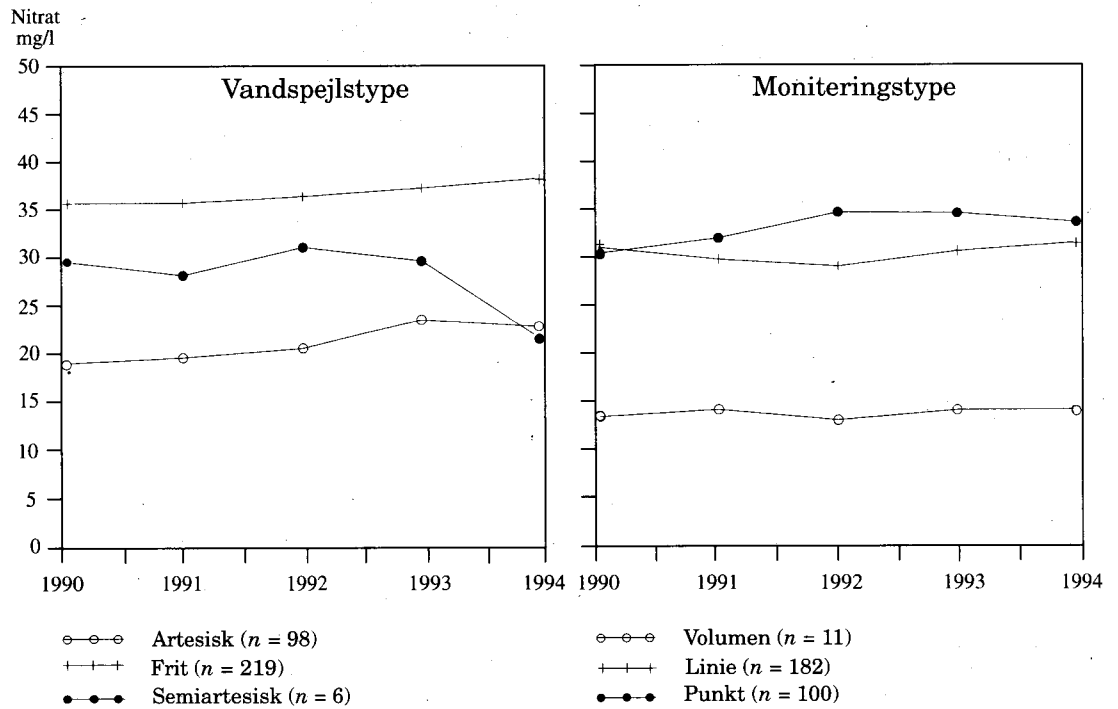
af smeltevandsler. Nogle steder er skrivekridtsmagasinerne kun dækket af tynde lerlag, hvilket forklarer enkelte høje nitratkoncentrationer i boringskontrollen.

8.2.2 Udvikling

I grundvandsovervågningen er der målt nitrat mindst en gang om året i perioden 1990 til 1994 i 321 filtre, hvor medianværdien for nitratindholdet samtidig overstiger 1 mg/l. Disse filtre indgår i nedenstående vurdering af udviklingen i det nitratholdige grundvand. Udviklingen er først vurderet for nitratholdigt vand (over 1 mg NO₃/l), det vil sige grundvand fra ilt- og nitrat-zonerne (figur 8.6 - 8.10), og efterfølgende for den øverste del af dette grundvand, svarende til grundvand fra ilt-zonen alene (figur 8.11).



Figur 8.6 og 8.7: Nitratindholdets udvikling i relation til hovedklasser og reservoirbjergart (data: >1 mg NO₃/l).



Figur 8.8, 8.9, 8.10 og 8.11: Nitratindholdets udvikling i relation til vandspejlstype, monitoreringstype, magasintype og i iltzonen i sandede kvartære magasiner i relation til monitoreringstypen (data >1 mg NO_3/l indgår i figur 8.8 til 8.10; data >1 mg NO_3/l og >3 mg O_2/l i figur 8.11).

I ingen af ovenstående opdelinger (figur 8.6 - 8.11) kan der påvises en signifikant ændring i nitratinholdet for perioden 1990 til 1994. Figur 8.11 viser udviklingen i de sandede kvartære reservoirbjergarter, men et tilsvarende billede ses for både kalkbjergarter og miocænt sand. Dette er bemærkelsesværdigt, idet disse filtre repræsenterer de mest sårbare og belastede filtre, som hurtigt bliver påvirket af en ændret arealanvendelse (f.eks. formindsket nitrattilførsel).

Udvikling per filter

For at undgå at en eventuel udvikling i grundvandets nitratinhold skjules ved anvendelse af gennemsnitsbetragtninger, er der foretaget en statistisk test af, om de variationer, der måles i hvert filter, repræsenterer en signifikant udvikling. I alt er 1290 filtre i overvågningsprogrammet testet. Af de 592 filtre, hvor der er målt mere end 1 mg NO₃/l mindst en gang i perioden 1990-1994, ses en signifikant stigning i nitratinholdet i 106 filtre (18%), et signifikant fald i nitratinholdet i 80 filtre (13,5%), mens der ikke kan konstateres en signifikant ændring i nitratinholdet i 68,5% af filtrene. Antal filtre og den procentvise andel af filtre, hvor der ses et fald eller en stigning i relation til filterdybde, reservoirtype, vandspejltype, hovedklasse og reservoirbjergart er angivet i bilag 5.

Generelt er andelen af filtre, hvor der ses et fald eller en stigning lille og af samme størrelsesorden. De fleste signifikante variationer observeres i de øvre filtre (0-20 meter under terræn), i de artesiske magasiner, i hovedklasserne A, B og D samt i kambriske, prækambriske og kalkreservoirer. Filtertyper med en større andel af filtre med et stigende nitratinhold end et faldende nitratinhold omfatter hovedsageligt primære magasiner, hovedklasse C samt kambriske og prækambriske reservoirer.

Landovervågningen

At der generelt ikke kan erkendes en udvikling i nitratinholdet i overvågningsområderne for grundvandet er i overensstemmelse med konklusionerne fra landovervågningsområderne. Kun ganske få af disse filtre viser en signifikant udvikling og med nogenlunde lige hyppige stigninger som fald i nitratinholdet. På baggrund af landovervågningen er det endvidere konkluderet, at der ikke kan konstateres en sammenhæng mellem udviklingstendenserne i de enkelte filtre og gødningstype, jordtype eller filterdybde (DMU, 1995).

Amternes vurdering

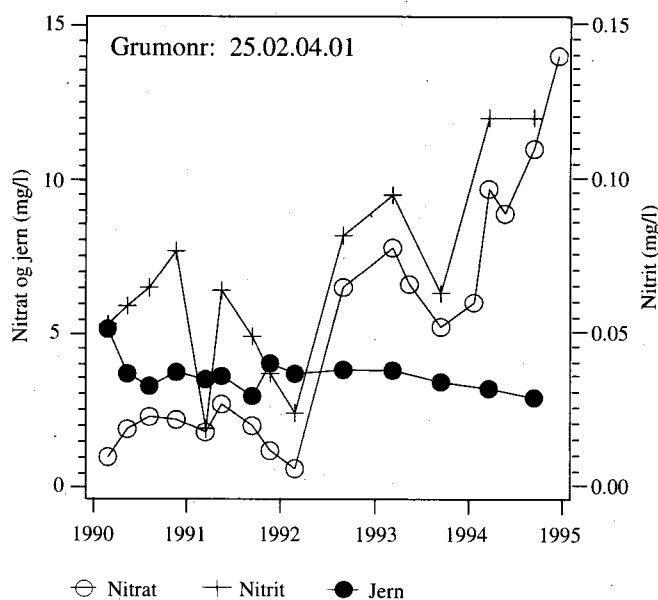
De fleste af amterne har observeret store udsving i nitratinholdet gennem de sidste 5 år, men dog uden klare udviklingstendenser. Overordnet vurderer amterne, at der ikke kan spores nogen effekt af vandmiljøplanen i grundvandets nitratinhold.

Ribe Amt er det eneste amt, der konstaterer et fald i grundvandets nitratinhold, som kan relateres til en ændret arealanvendelse inden for de seneste få år (Ribe Amt, 1995). Denne konklusion bygger på punktmoniterende filtre i overvågningsområdet Forumlund. På grundlag af CFC-aldersdatering af grundvandet i området er der imidlertid tvivl om, hvorvidt grundvandet er yngre end 5 år. Det kan derfor ikke entydigt afgøres, om de påviste ændringer i grundvandets nitratinhold er relateret til en ændret landbrugspraksis som følge af vandmiljøplanens tiltag.

I Syd- og Vestsjælland er der konstateret en svag, men generel stigning specielt i ubeskyttede og overfladenære filtre (Vestsjællands Amt og Storstrøms Amt, 1995). Roskilde Amt (1995) anfører, at der muligvis er tale om en svag stigning i nitratindholdet i grundvandet, som er klassificeret som hovedklasserne C, D og E. Frederiksborg Amt (1995) og Bornholms Amt (1995) mener ikke at kunne observere en generel udvikling, men de konstaterer, at visse borer har en markant stigning i nitratindholdet. Bornholms Amt konstaterer, at det specielt gælder i de øvre oxiderede zoner i sandstens- og grundfjeldsmagasinerne. Ringkjøbing Amt (1995) og Fyns Amt (1995) finder, at overvågningsområderne ikke i tilstrækkelig grad repræsenterer amternes grundvand.

Nitratgennembrud

En vurdering af nitratproblemet omfang skal desuden ses i lyset af, at en ændring i nitratbelastningen ikke nødvendigvis kan spores i grundvandet som et stigende nitratindhold, men som en ændring i sedimenternes redoxkapacitet. Flere amter fremhæver, at der er tydelige tegn på, at nitrat over de sidste fem år har fået en stadig større rumlig udbredelse (Sønderjyllands Amt, Århus Amt og Bornholms Amt, 1995). Hvis koncentrationen af nitrat i et filter stiger fra f.eks. under 1 mg/l til over 1 mg/l, svarer det til et skift fra jern og sulfat-zonen til nitrat-zonen. Grænsen på 1 mg/l er arbitrær, men den illustrerer det forhold, at nitratfronten har passeret det pågældende filter; et såkaldt nitratgennembrud. Dette implicerer, at nitratfronten er rykket dybere ned, og at en større del af det overfladenære grundvand fremover vil udvise et stigende nitratindhold. Århus Amt (1995) og Bornholms Amt (1995) har observeret nitratgennembrud i flere borer. Nordjyllands Amt (1995) bemærker, at nitratgennembrudet i Albæk er forstærket. Figur 8.12 viser et eksempel på et nitratgennembrud fra overvågningsområdet Brokilde i Roskilde Amt. Nitratindholdet stiger fra et rimeligt stabilt niveau til koncentrationer omkring 15 mg/l.



Figur 8.12: Nitratgennembrud ved Brokilde.

Der ses ofte en karakteristisk udvikling af andre komponenter end nitrat i forbindelse med et skift i redoxforholdene. Figur 8.12 viser, at nitrit forekommer, hvilket afspejler at nitrat reduceres, idet nitrit forekommer som et mellemprodukt i nitratomdannelsen. Koncentrationen af jern falder ligeledes omkring nitratfronten.

8.2.3 Diskussion og sammenfatning

Problemområder

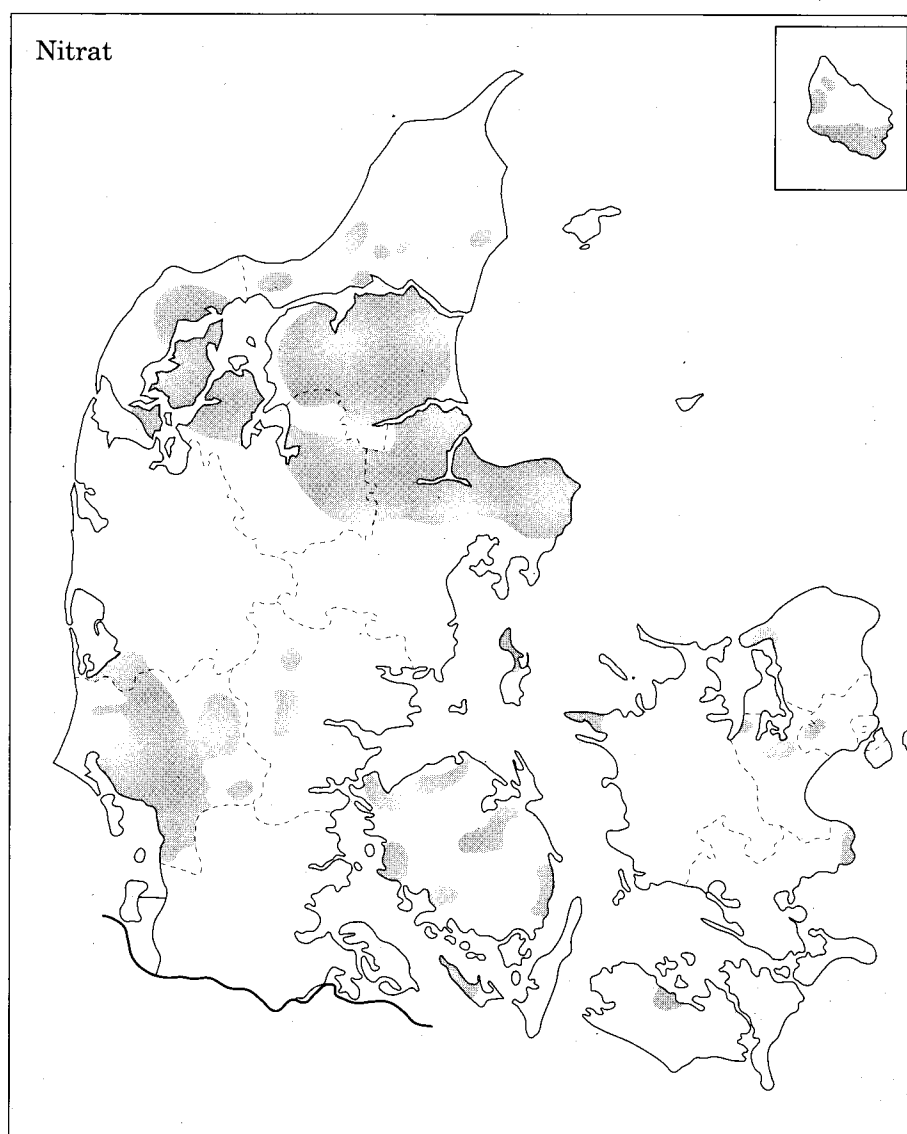
Problemområder for nitrat kan karakteriseres som områder, hvor nitratbelastningen på grund af arealanvendelsen er stor, og hvor beskyttelsesgraden er ringe, samtidig med at grundvandsdannelsen er stor og af vital betydning for områdets drikkevandsforsyning.

På figur 8.13 er der indtegnet de områder, som af amterne anses for at være problemområder i relation til nitrat. Det kan skyldes et aktuelt problem med forhøjede nitratkoncentrationer, eller geologiske forhold der medfører en forhøjet risiko for fremtidige nitratproblemer. På grund af store regionale variationer i drikkevandsbehovet, grundvandets nitratindehold og størrelsen af grundvandsressourcen, er det ikke givet, at et nitratproblem i et amt anses for ét tilsvarende problem i et andet amt. Derfor er der i visse tilfælde foretaget en konkret vurdering af problemets omfang og udstrækning. For nogle amters vedkommende har områdernes udstrækning måttet skønnes ud fra amtsrapporterne.

Overordnet er der god geografisk overensstemmelse mellem påviste forhøjede nitratindehold i boringskontrollen og de problemområder for nitrat, der er angivet af amterne. Inden for problemområderne kan der dog påvises mange boringer, der yder vand med lavt eller intet nitratindehold. Dette afspejler dels variationen i nitratbelastningen og i de geologiske forhold, således at der også inden for problemområderne kan findes mere velbeskyttede områder med lavt nitratindehold, og dels at det administrativt er forsøgt at forbedre drikkevandskvaliteten, uden at dette nødvendigvis afspejler en forbedret kvalitet af grundvandet. Den regionale fordeling af problemområderne afspejler generelt magasinernes sårbarhed (lerlagenes tykkelse og reduktionskapacitet) og nitratbelastningen.

Vandmiljøplanen og Roskilde Amt

Det kan ikke forventes, at vandmiljøplanen vil have den samme effekt overalt i landet. Således forventer Roskilde Amt (1995) kun en lille effekt, idet landbrugsområderne traditionelt har været hvede- og frøavlsmråder, hvor kravet om vintergrønne marker længe har været opfyldt, og antallet af husdyrbrug er meget begrænset. På den baggrund mener amtet, at miljøtiltagene inden for opbevaring og udbringning af husdyrsgødning kun vil have en ubetydelig effekt på nitratbelastningen inden for amtet.



Figur 8.13: Problemområder med nitrat.

Sammenfatning

Der kan påvises en sammenhæng mellem observerede høje nitratkoncentrationer i overvågningsprogrammet for grundvand og i boringskontrollen i relation til nitratbelastning, beskyttelsesgrad, filterdybde, redoxforholdene og reservoirtypologi.

Høje koncentrationer af nitrat forekommer overvejende i overfladenære og sekundære i sand- og kalkmagasiner, hvor der ikke findes beskyttende lerlag, og hvor redoxkapaciteten er lille. Disse nitratbelastede områder findes udbredt i store dele af Jylland, specielt på Djursland, i Himmerland og i betydelige dele af Viborg Amt, samt mere lokalt i resten af landet.

Generelt kan der ikke påvises entydige udviklingstendenser i grundvandsindhold af nitrat. Dette gælder også for det overfladenære og iltet grundvand, hvor det forventes, at en ændring i arealanvendelsen først vil kunne observeres. På grundlag af overvågningsprogrammet kan det

konkluderes, at der ikke kan påvises et fald i grundvandets indhold af nitrat, og at der generelt ikke kan spores nogen effekt af de initiativer, der er iværksat for at begrænse nitratbelastningen af grundvandet i forbindelse med vandmiljøplanen. Nitratindholdet i grundvandet udgør således fortsat en alvorlig trussel mod den fremtidig drikkevandsforsyning i store dele af Jylland samt lokalt i resten af landet.

8.3 Grundvandets indhold af fosfor

*Tilførsel og
udvaskning
af fosfor*

Fosfor er et vigtigt næringsstof, der hovedsageligt tilføres med handels- og husdyrgødning på landbrugsjorde. Den mængde fosfor, som ikke optages af planterne, vil i overvejende grad blive fastholdt i jorden. I sandjorde er det typisk jordens indhold af aluminium- og jernhydroxider, som har den største evne til at fastholde fosfor, mens det i kalkjorde er calcium, der primært medvirker til, at fosfor bindes. Dette medfører, at det kun er en lille andel af fosforbelastningen, der kan udvaskes og dermed belaste grundvandet.

Udvaskningen af fosfor er i størrelsesordenen 3-4 gange større fra landbrugsjorde end fra naturområder (Kristensen et. al., 1990). Udvaskningen er desuden betinget af jordtypen. Udvaskningen af total fosfor er beregnet til gennemsnitlig at være 0,6 og 1,3 kg P/ha pr. år på henholdsvis sand- og lerjorde (NPO, 1991).

Der anvendes store mængder af fosfor i vaskemidler og industrien, hvilket betyder, at der er en betydelig fraførsel af fosforforbindelser fra byer m.v. Denne belastning ender ofte som spildevand. Kun sjældent medvirker spildevand til en fosforbelastning af grundvand. Hvor der lokalt observeres et forhøjet indhold af fosfor i overfladenært grundvand, kan det dog skyldes nedsivende spildevand fra f.eks. rensningsanlæg, utætte kloakker m.v.

Fosfor i grundvand

Fosfor indgår i en række mineraler, som findes i jorden (f.eks. apatit), som generelt er tungtopløselige, men som ved forvitring vil kunne tilføre grundvandet små mængder af fosfor. På grund af fosforindholdet i levende organismer findes der ofte fosforforbindelser i sedimenter med et højt indhold af organisk stof. Gamle marine aflejringer indeholder f.eks. ofte større mængder af fosfor, enten som udfældet fosforit (som efterfølgende kan frigive fosfor til grundvand) eller bundet i organisk stof, som under reducerende forhold kan omsættes og derved frigive fosfor.

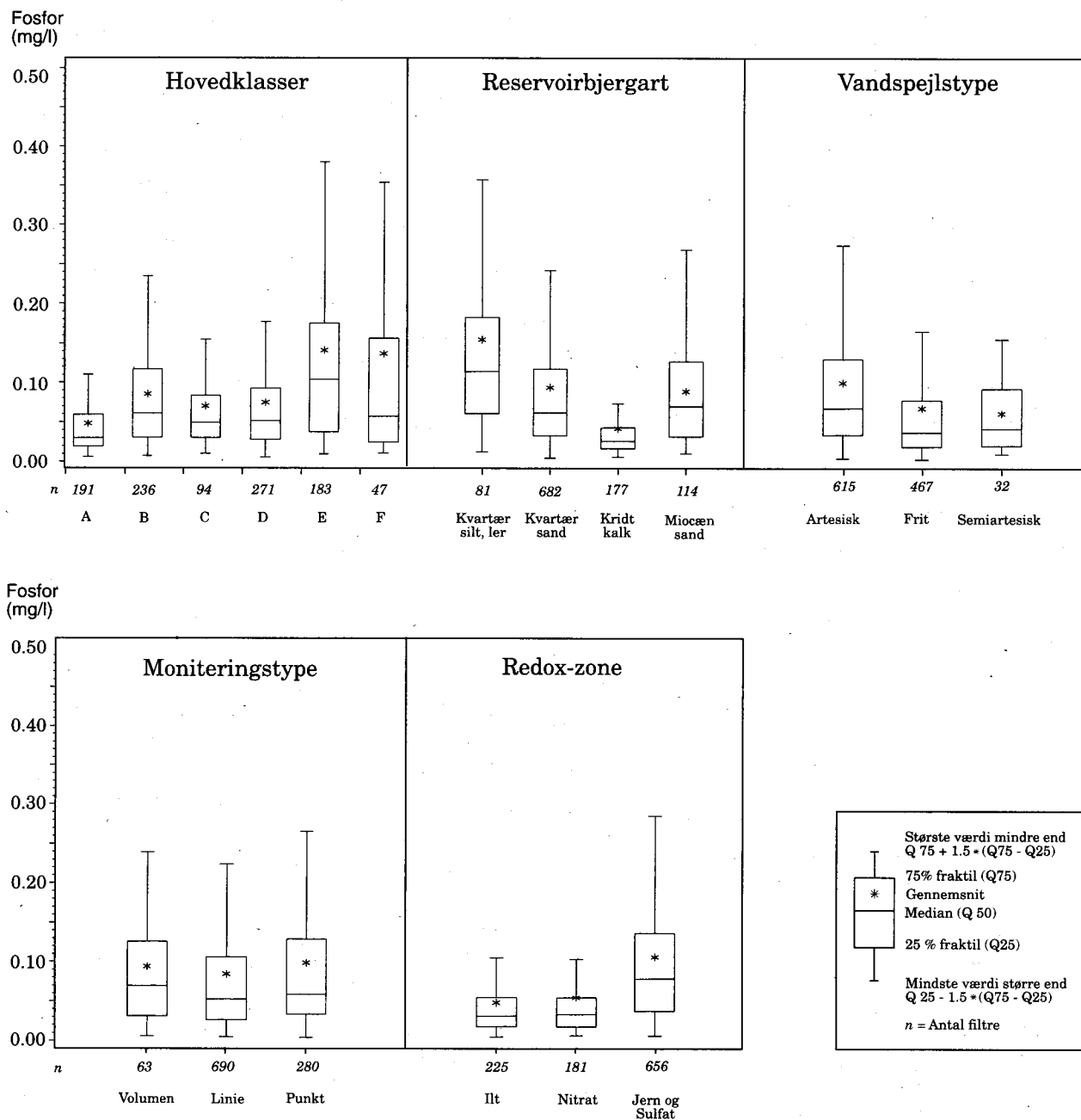
Fosfor i grundvand findes i en række forskellige forbindelser. Derfor omtales grundvandets totale indhold af fosforforbindelser i det følgende som fosfor (P_T), hvilket inkluderer alle former for opløst og komplekst bundet organisk samt uorganisk fosfor.

*Grænseværdi for
total fosfor*

Det højst tilladte indhold af total fosfor i drikkevand er 0,15 mg/l.

8.3.1 Status og udvikling

Fosforindholdet (P_T) i relation til hovedklasser, reservoirbjergarter, vandspejlstyper, monitoreringstyper samt redox-zoner i grundvands-overvågningen er illustreret i figur 8.14.



Figur 8.14: Indholdet af fosfor i forskellige filtertyper fra overvågningsområderne i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).

Hovedklasser

Det signifikant højeste indhold af fosfor ses i hovedklasse E med en medianværdi på 0,1 mg/l (<0,01 til 0,38). Hovedklassen optræder primært på Sjælland, samt spredt på Fyn og omkring Århus. Hovedklasse A adskiller sig ligeledes signifikant ved at have den mindste

medianværdi på 0,03 mg/l (<0,01 til 0,11). De øvrige hovedklasser kan ikke skelnes statistisk fra hinanden og har medianværdier fra 0,05 til 0,07 mg/l. Hovedklasse F indeholder dog nogle få filtre med koncentrationer op til 0,35 mg/l.

Reservoirbjergarter

Foretages en opdeling ud fra reservoirbjergarterne observeres den største medianværdi for fosfor i de mere fintkornede kvartære bjergarter (smeltevandssilt/ler og moræneler/silt) på 0,11 mg/l (<0,01 til 0,36). De fintkornede kvartære aflejringer omfatter bl.a. marine interglaciale og postglaciale aflejringer, som generelt indeholder store mængder fosfor. I Nordjylland findes 9 filtre placeret i marint ler med et medianindhold af fosfor på 0,12 mg/l. De mindste fosforkoncentrationer observeres i forbindelse med kalkbjergarter, hvor fosforindholdet sjældent overstiger 0,07 mg/l. Begge ovennævnte bjergartstyper adskiller sig signifikant fra de sandede miocæne og kvartære magasiner. De to sidstnævnte magasintyper kan ikke adskilles statistisk set.

Vandspejlstyper

Indholdet af fosfor i artesiske magasiner adskiller sig signifikant fra andre magasintyper. Her findes den højeste medianværdi på 0,06 mg/l (<0,01 til 0,28). Artesiske magasiner findes typisk, hvor der er et tykt lerdække, hvilket er karakteristisk både nord og øst for den sidste istids hovedopholdslinie. På grundlag af fosforindholdet, kan der ikke skelnes mellem frie og semiartesiske magasiner.

Moniteringstyper

En opdeling efter moniteringstype viser, at de liniemoniterende filtre adskiller sig signifikant og har den mindste medianværdi for fosfor på 0,05 mg/l, mens både de punkt- og volumenmoniterende filtre har et højere indhold. Men spredningen af data for alle tre typer er af samme størrelsesorden (<0,01 til omkring 0,26).

Redox-zoner

Fosfor er ikke i sig selv et redoxaktivt stof, men det optræder alligevel i signifikant højere koncentrationer i jern og sulfat-zonen. Her er medianværdien på 0,08 mg/l (<0,01 til 0,28), mens indholdet af fosfor i de øvrige redox-zoner er væsentligt mindre. Den reducerede zone findes udbredt i de dybere dele af magasinerne.

Forhøjede fosforkoncentrationer

Generelt er indholdet af fosfor i grundvand lavt. De forhøjede koncentrationer optræder karakteristisk i mere fintkornede sedimentter, i hovedklasserne E og F samt i gammelt og reduceret grundvand. Forhøjede koncentrationer af fosfor i hovedklasserne E og F skyldes formentlig, at grundvandet har haft længere tid til at opløse de tungtopløselige fosforforbindelser, samt at organisk stof er blevet omsat under de reducerende forhold, der typisk optræder i hovedklasserne E og F. Fosforindholdet i grundvand er derfor i høj grad geologisk betinget og kun i mindre grad et resultat af en overfladebelastning.

De mest fosforholdige grundvandstyper kan ikke vurderes alene ud fra overvågningsområderne, idet overvågningsområdet Tårnby i Nordjylland er den eneste lokalitet, der repræsenterer de meget fosforholdige sedimentter. Uden for overvågningsområderne kendes fosforholdige aflejringer bl.a. fra Skærumhedeserien i Vendsyssel.

Boringskontrollen

Grundvandets indhold af fosfor baseret på data fra boringskontrollen fremgår af figur 8.15. De regionale variationer i grundvandets fosforind-

hold afspejler tilstedeværelsen af fosforholdige formationer. Der findes store områder, hvor fosforindholdet overstiger den fastsatte grænseværdi for drikkevand, bl.a. i Nordjylland (Skærumhede-serien), den vestlige del af Ribe og Sønderjyllands Amt (marine aflejringer), den nordlige del af Frederiksborg Amt, Vestsjællands Amt, samt stedvist i resten af landet.

Udvikling

I grundvandsovervågningen kan der generelt ikke konstateres nogen udvikling i grundvandets indhold af fosfor i relation til de forskellige filtertyper for data over detektionsgrænsen (0,01 mg $P_T/1$). Derfor er hvert enkelt filter indeholdende mere end 0,15 mg $P_T/1$ testet for en eventuel signifikant udvikling i perioden 1990 til 1994. I alt 195 filtre er testet, hvoraf 20 filtre udviser en signifikant stigning, mens 14 filtre udviser et signifikant fald. Stigende tendens ses for overvågningsområdet Sibirien i Storstrøms Amt i et artesisk grundvandsmagasin domineret af smeltevandssand og skrivekridt (7 filtre). Stigende koncentrationer af fosfor på Sjælland ses primært i grundvand klassificeret som hovedklasse E, mens faldende koncentrationer overvejende observeres i sekundære magasiner. Derudover kan der ikke konstateres nogen entydige udviklingstendenser i relation til hovedklasse, filtertype, filterdybde, eller regionalt.

Amternes vurdering og problemområder

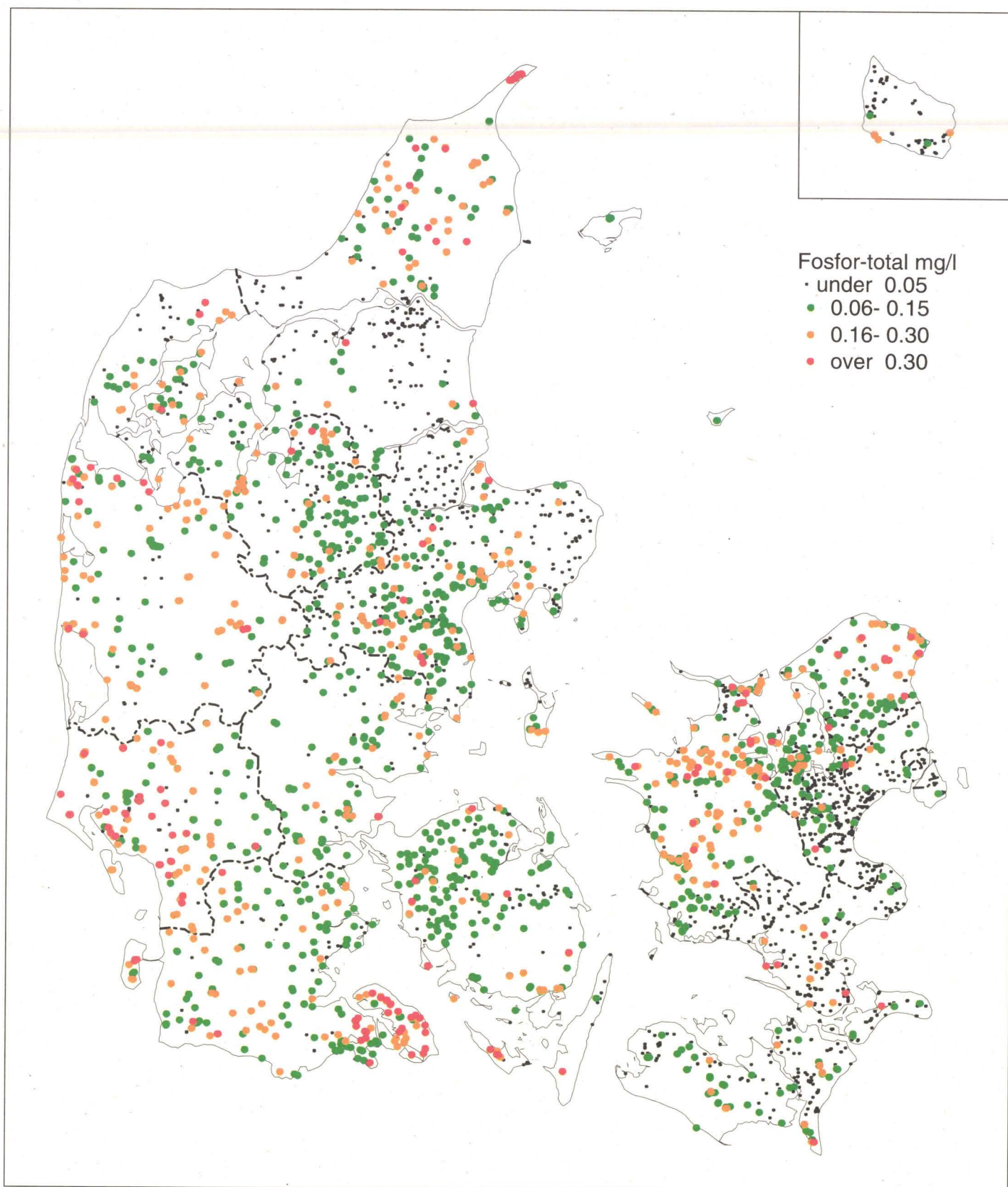
Generelt er amterne enige om, at fosforindholdet i grundvandet er af geologisk oprindelse, og at det ikke giver problemer for vandforsyningen. Århus Amt (1995) oplyser dog, at det flere steder i amtet er nødvendigt at dispensere fra grænseværdien for fosfor i forbindelse med forekomsten af tertiært ler. Nordjyllands Amt (1995) angiver, at der er en tendens til en stigning i grundvandets indhold af fosfor i overvågningsområderne, hvilket specielt gør sig gældende for de punktmoniterende filtre. Storstrøms Amt (1995) konstaterer, at der er store regionale variationer i de målte fosforkoncentrationer, men at en faldende tendens frem til 1990 er blevet konstateret.

På trods af stedvist høje koncentrationer af fosfor vurderer amterne, at fosfor ikke er et problem. Dette skal ses i lyset af, at fosfor tilbageholdes under vandbehandlingen på større vandværker, og derfor normalt ikke giver anledning til problemer for vandforsyningen.

Vejle Amt (1995) bemærker, at der muligvis er en sammenhæng mellem forhøjede fosforkoncentrationer, vandindvinding og pyritoxidation. Dette kan dog ikke bekræftes på grundlag af data på landsplan.

Problemområder

Der er ikke indtegnet problemområder for fosfor, idet ingen af amterne angiver, at fosforindholdet i grundvandet er et aktuelt eller potentielt problem for drikkevandsforsyningen. Ribe Amt er det eneste amt, der angiver et område, hvor fosforindholdet i grundvandet overstiger den fastsatte grænseværdi for drikkevand. Men fosforindholdet giver heller ikke i Ribe Amt anledning til problemer for drikkevandsforsyningen (Ribe Amt, 1995).



Figur 8.15: Fosforindholdet i boringskontrollen for perioden 1990-1994.

8.3.2 Sammenfatning

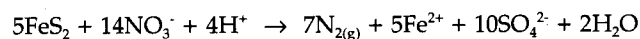
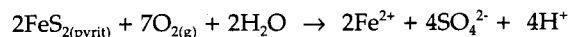
De højeste koncentrationer af fosfor i grundvand observeres for hovedklasse E og overvejende i mere fintkornede kvartære formationer. Et forhøjet indhold af fosfor kan almindeligvis tilskrives naturlige fosforforbindelser (f.eks. gamle marine aflejringer), mens overfladebelastningen af fosfor fra byer og landbrug kun spiller en lille rolle. Grundvandets indhold af fosfor er generelt stabilt og udgør ikke noget problem for vandforsyningen.

8.4 Grundvandets indhold af sulfat

*Tilførsel og
dannelse af
sulfat*

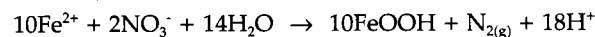
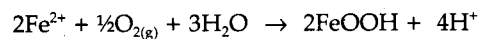
Sulfat i grundvandet stammer dels fra overfladebelastning og dels fra sulfatproduktion i jorden. Overfladebelastningen skyldes overvejende frigivelse af svovloxider fra forbrændingsprocesser (sur nedbør) samt sulfat og sulfid i kunst- og husdyrgødning. Sulfatindholdet i nedbør er ca. 3-9 mg/l (Grundahl og Grønbech, 1990).

En naturlig sulfatfrigivelse fra sedimenter skyldes overvejende oxidation af sulfider, primært pyrit, som er et almindeligt forekommende mineral i danske sedimenter. Oxidation af pyrit, som resultat af opløst ilt og nitrat i nedsivningsvandet, kan beskrives ved følgende ligevægte:



Begge typer af oxidation medfører dannelse af sulfat. Pyritoxidation ved hjælp af ilt medfører endvidere en forsurening. Pyrit indeholder desuden små mængder af en række metaller, inkl. nikkel, zink og arsen som frigives ved oxidation. Forekomsten af disse spormetaller er nærmere beskrevet i kapitel 9.

Hvis der er tilstrækkeligt med ilt og nitrat tilstede, vil også ferrojern (Fe^{2+}) oxideres til ferrijern (Fe^{3+}), som efterfølgende typisk vil udfældes som jernhydroxid (FeOOH).



Derved vil oxidation af pyrit, uanset om der er tale om ilt eller nitrat, virke stærkt forsurende.

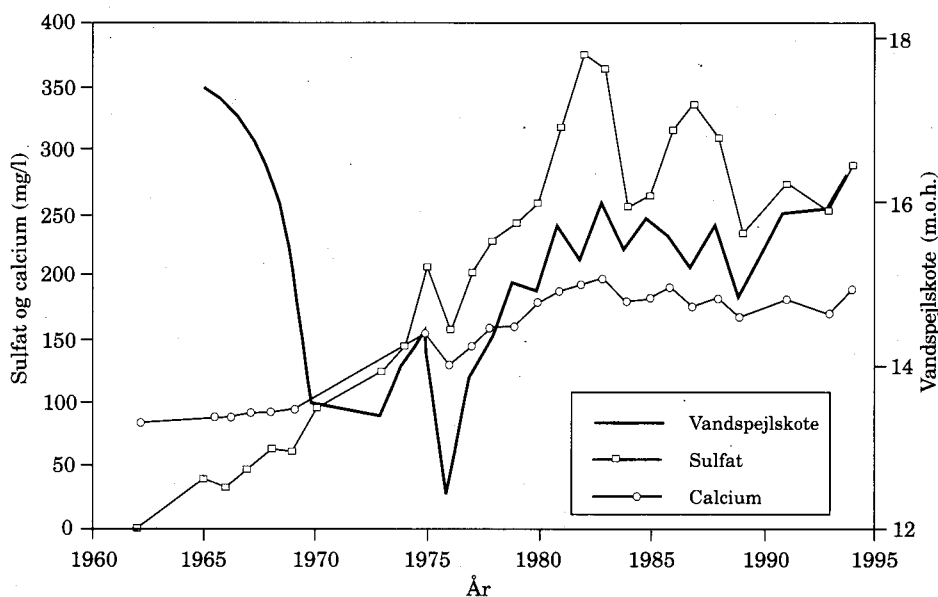
*Antropogene
påvirkninger*

Fra ovenstående ligevægte kan en forventet sulfatkoncentration i grundvandet beregnes på baggrund af typiske koncentrationer af nitrat og ilt i nedsivningsvandet. Nedsivningsvand mættet med hensyn til ilt (ca. 10 mg/l) og med et indhold af nitrat på ca. 100 mg/l vil medføre

en sulfatproduktion på ca. 120-150 mg/l. I overvågningsområderne er der konstateret koncentrationer af sulfat på over 400 mg/l. Sådanne indhold af sulfat kan derfor ikke alene forklares ud fra indholdet af oxiderende stoffer i det nedsivende vand.

Grundvandsspejlets variationer

I forbindelse med intensiv vandindvinding kan der ske store sænkninger af grundvandsspejlet. Derved kan atmosfærisk ilt få adgang til afljæringer, som tidligere lå under grundvandsspejlet. Indeholder disse afljæringer pyrit, medfører vandspejlsænkningerne en omfattende oxidation af pyrit med stærkt forhøjede koncentrationer af sulfat og syredannelse til følge. Store variationer i grundvandsspejlets beliggenhed på landsplan er observeret over de sidste 40 år (Christensen, 1992). Disse vandspejlsvariationer afspejler både en variation i nedbør og en variation i vandindvinding. Specielt omkring storbyerne, hvor vandforbruget er størst og udnyttelsen af grundvandsressourcen er hårdest, observeres dramatiske vandspejlsænkninger. Et eksempel fra Københavns Vandforsyning (Ejby - Spanager kildeplads) er vist i figur 8.16.



Figur 8.16: Den tidsmæssige udvikling af grundvandsstanden samt af grundvandets indhold af sulfat og calcium ved Ejby - Spanager kildeplads i perioden 1962-1994 (Roskilde Amt, 1995).

Ved Ejby - Spanager kildeplads steg sulfatindholdet fra 0 mg/l i 1962 til over 350 mg/l i 1983, samtidig med at grundvandsspejlet blev sænket med op til 5 meter. I starten af 1980'erne stabiliserede vandspejlet sig omkring 2 meter under 1962 niveauet, og sulfatindholdet har siden svinget mellem 250 og 360 mg/l. Den generelle stigning i indholdet af calcium i samme periode skyldes kalkopløsning i forbindelse med neutraliseringen af den dannede syre (jvf. kapitel 7.3).

Pyritindholdet i danske sedimenter

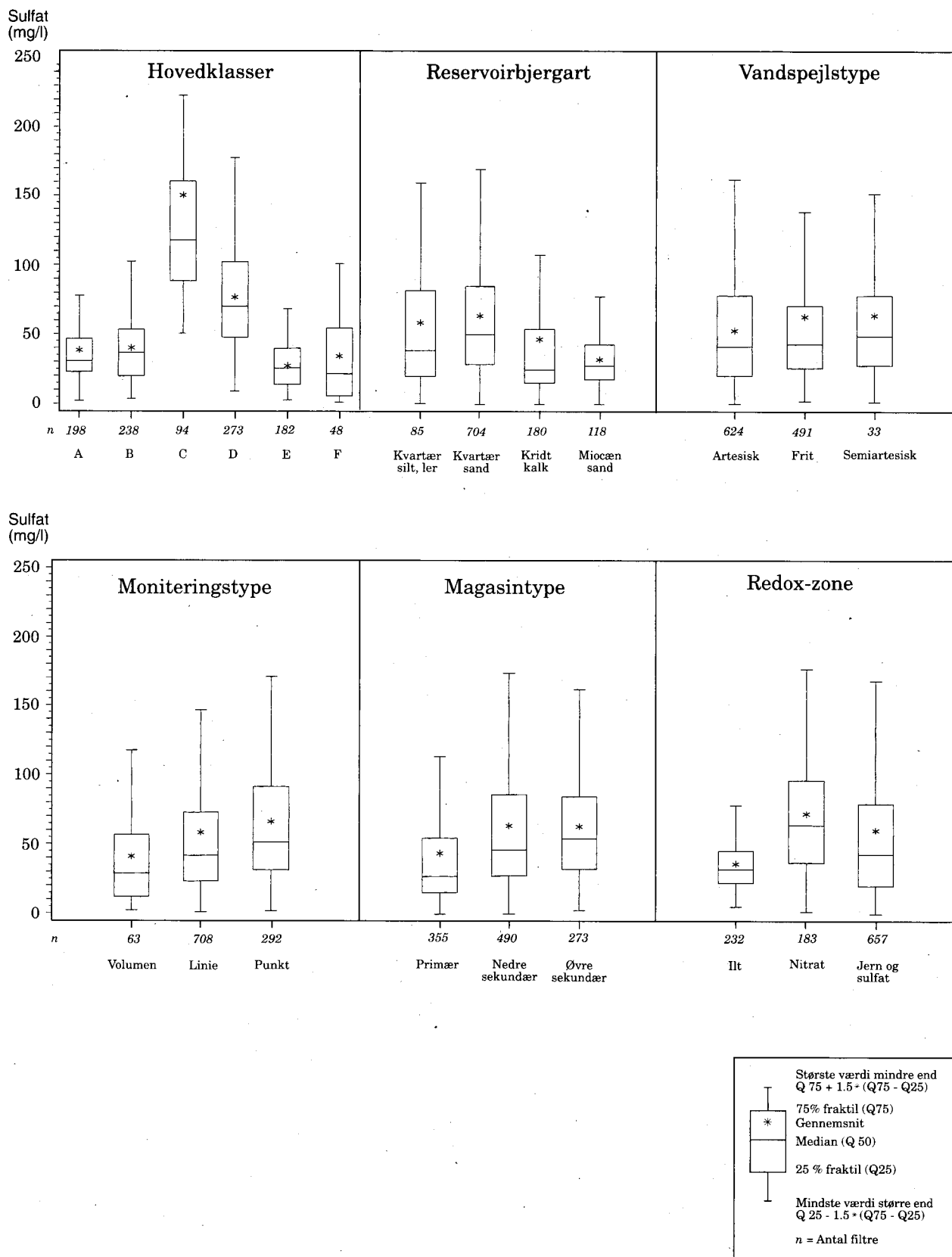
Igangværende undersøgelser under Det Strategiske Miljøforskningsprogram har vist, at pyritindholdet i danske sedimenter typisk varierer mellem 0-10 mmol/kg, dog op til 100 mmol/kg for mere fintkornede sedimenter (ler og silt). Men den aktuelle pyritoxidation og dermed sulfatbelastning er ikke kun et resultat af pyritindholdet, men også af pyritforekomstens reaktivitet samt tilførselen af ilt og nitrat.

<i>Sulfat fra havvand</i>	I kystnære områder, hvor saltvandsindtrængning kan forekomme, kan sulfat i havvand (i størrelsesordenen 2700 mg/l) være en væsentlig kilde til sulfat i grundvandet. Sulfat fra marin indtrængning vil typisk være ledsaget af 7 gange så meget klorid. Opløsning af sulfatminerale (f.eks. fra gips i forbindelse med salthorste) kan desuden lokalt foranledige forhøjede sulfatkoncentrationer.
<i>Sulfatreduktion</i>	Grundvandets indhold af sulfat kan under reducerende forhold omsættes bakterielt ved sulfatreduktion. Sulfat reduceres derved til svovlbrinte under dannelse af bikarbonat. Hvor der er jern tilstede i grundvandet, kan svovlbrinte reagere med opløst ferrojern og danne jernsulfider.
<i>Grænseværdi for sulfat</i>	Den vejledende grænseværdi for sulfat i drikkevand er 50 mg/l, og det højst tilladte indhold er 250 mg/l.

8.4.1 Status og udvikling

Indholdet af sulfat i grundvand i relation til hovedklasser, reservoirbjergarter, vandspejlstyper, monitoringstyper, magasintyper samt redoxzoner er angivet på figur 8.17.

<i>Hovedklasser</i>	Hovedklasse C adskiller sig signifikant med en høj medianværdi for sulfat på 118 mg/l (50 til 220). Tilsvarende adskiller hovedklasse D sig signifikant med en medianværdi på 70 mg/l (9 til 177). Både hovedklasse C og D optræder hyppigt i Østjylland (specielt omkring Århus), omkring Aalborg, i store dele af Fyn og Nordsjælland samt på Bornholm. Hovedklasserne A og B indeholder typisk mellem 4 og 102 mg/l og kan ikke adskilles. De mindste koncentrationer observeres for hovedklasserne E og F, som dog ligger inden for et tilsvarende interval som hovedklasserne A og B.
<i>Reservoirbjergarter</i>	Foretages en opdeling ud fra reservoirbjergarter findes det højeste sulfatindhold i de sandede og mere fintkornede (siltede og lerede) kvartære magasiner på henholdsvis 50 mg/l (1 til 170) og 39 mg/l (1 til 160), hvilket adskiller dem signifikant fra de prækvartære magasiner, hvor der sjældent optræder mere end 100 mg/l.
<i>Vandspejlstyper</i>	I relation til vandspejlstyper er der tilsyneladende ingen statistisk signifikant forskel i sulfatindholdet. Ved at betragte grundvand, som ikke er saltvandspåvirket (<300 mg Cl/l), og som samtidig indeholder mere end 150 mg SO ₄ /l (89 filtre eller ca. 7% af samtlige filtre), kan der konstateres et signifikant højere sulfatindhold i de frie magasiner på 181 mg/l (152 til 300) i forhold til de artesiske på 169 mg/l (152 til 214). Dette er i overensstemmelse med, at vandspejlsvariationer kun forekommer i magasiner med et frit grundvandsspejl.
<i>Monitoringstyper</i>	En opdeling efter overvågningstypen viser, at der er signifikant forskel på de tre typer. De punktmoniterende filtre har den største medianværdi på 51 mg/l (1 til 170), mens de volumenmoniterende filtre har den mindste medianværdi på 29 mg/l (2 til 117). Det lave indhold i de volumenmoniterende filtre skyldes formentlig opblanding.



Figur 8.17: Indholdet af sulfat i forskellige filtertyper fra overvågningsområderne i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).

Magasintype

De sekundære magasiner har et ensartet højt indhold af sulfat med en spredning fra <1 til 174 mg/l. De primære magasiner har et signifikant lavere indhold med en medianværdi på 28 mg/l (<1 til 114).

Redox-zoner

Redox-zonerne adskiller sig signifikant fra hinanden med den højeste medianværdi på 65 mg/l (2 til 177) i nitrat-zonen. I jern og sulfat-zonen ses næsten lige så høje værdier, men medianværdien er på 43 mg/l. I ilt-zonen ses koncentrationer af sulfat på under 80 mg/l, hvilket svarer til den baggrundskoncentration for sulfat, der er observeret i områder, hvor der ikke foregår pyritoxidation.

Dannelsen og forbruget af sulfat i grundvandssystemet medfører, at de højeste koncentrationer hverken findes i det overfladenære grundvand eller i det dybe grundvand, men i varierende dybder styret af de overordnede redoxforhold i magasinet.

Høje sulfat-koncentrationer

De højeste koncentrationer ses i hovedklasse C, som repræsenterer delvist reduceret grundvand, og som er karakteriseret ved både et lille indhold af ilt og nitrat, høje koncentrationer af calcium og bikarbonat samt en ekstrem permanent hårdhed. Forhøjede sulfatkoncentrationer i hovedklasse C er formentlig et resultat af pyritoxidation, hvor syredannelsen fra pyritoxidationen er blevet neutraliseret ved opløsning af kalkminerale.

Boringskontrollen

Grundvandets indhold af sulfat fra boringskontrollen fremgår af figur 8.18. Indhold af sulfat over 150 mg/l ses i og omkring København, relativt hyppigt på Fyn, omkring Århus og ved Aalborg. Inden for disse områder varierer reservoirbjergarten betydeligt, men i alle områder foregår der en intensiv vandindvinding.

Udvikling

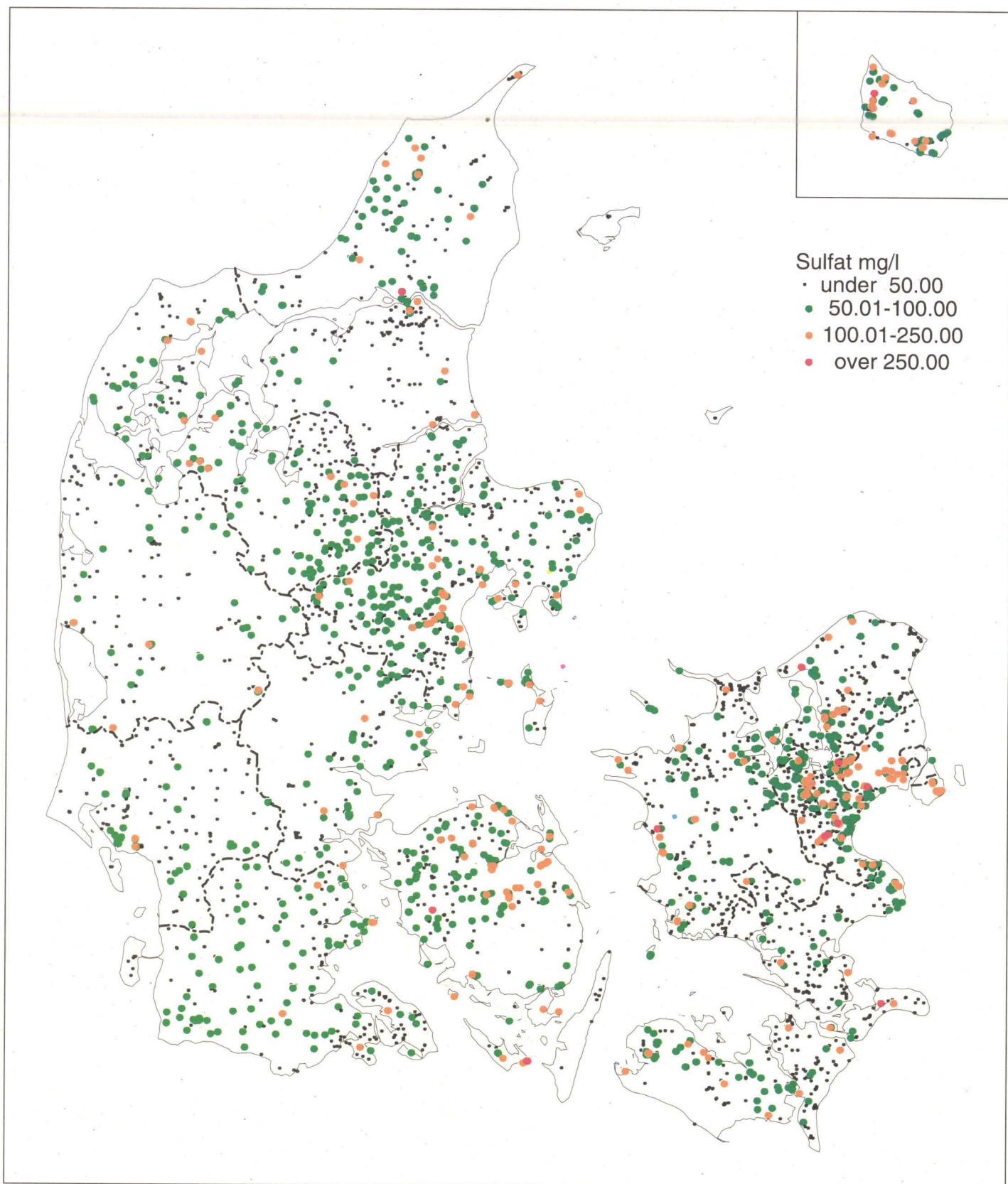
I grundvandsovervågningen er 1026 filtre (ca. 86% af samtlige filtre) sulfatpåvirket ($\text{SO}_4 > 25 \text{ mg/l}$). Den tidsmæssige udvikling af disse filtre viser, at der ikke kan konstateres nogen signifikant sammenhæng i udviklingen af sulfatindholdet i relation til hovedklasse, reservoirtype, vandspejl, lithologi eller redox-zone på landsplan i perioden 1990-1994.

I 197 filtre er der konstateret en medianværdi for indholdet af sulfat, der overstiger 150 mg/l i perioden 1990-1994. For disse filtre kan der påvises en signifikant ændring i 26 tilfælde, hvoraf stort set lige mange filtre udviser en stigende og faldende tendens. Her kan der heller ikke konstateres en sammenhæng mellem udviklingstendens i relation til reservoirtype, hovedklasse eller dybde. Regionalt kan det dog konstateres, at hovedparten af stigningerne i indholdet af sulfat observeres i og omkring København.

Det er sandsynligt, at høje og stigende koncentrationer af sulfat primært er forbundet med intensiv vandindvinding og deraf følgende sænkninger i grundvandsspejlet, hvilket dog ikke kan dokumenteres på grundlag af gennemsnitsbetragtninger på landsplan.

Amternes vurdering

Generelt er amterne enige om, at stigningen i indholdet af sulfat i grundvandet skyldes et samspil mellem pyritoxidation i forbindelse med vandspejlsvariationer og nitratbelastningen.

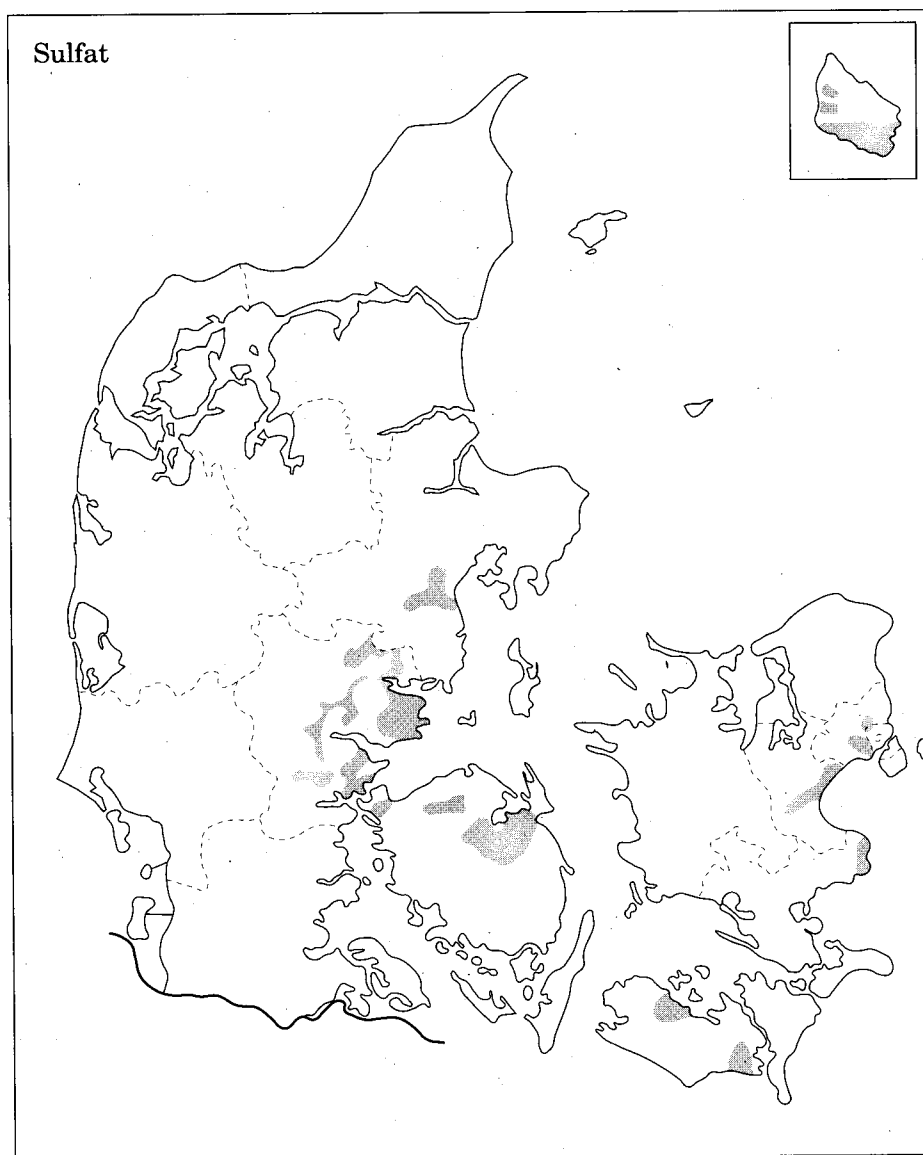


Figur 8.18: Indholdet af sulfat i boringskontrollen for perioden 1990-1994.

Roskilde Amt, Københavns Amt, Århus Amt, Vejle Amt samt Ribe Amt (1995) konstaterer, at der generelt er et sulfatproblem, men at der er store regionale variationer. Vejle Amt, Sønderjyllands Amt, Fyns Amt, Storstrøms Amt, Frederiksborg Amt og Bornholms Amt (1995) konstaterer, at sulfatindholdet generelt er stigende. Bornholms Amt (1995) skriver, at indholdet af sulfat i Robbedalesandet fra Nedre kridt generelt er steget fra 25 til over 100 mg/l, hvilket har medført, at dele af det øvre magasin helt er opgivet p.g.a. et forhøjet indhold af sulfat og jern.

Problemområder

De områder, som amterne anser for at være problemområder i relation til sulfat, er indtegnet på figur 8.19. Der er tale om områder i Roskilde, Storstrøms og Københavns Amter, på Bornholm, spredte områder på Fyn, den østlige del af Vejle Amt samt på enkelte kildepladser syd for Århus. Alle disse områder er præget af vandindvinding og deraf følgende vandspejlsænkninger. Overordnet er der god geografisk overensstemmelse mellem påviste forhøjede sulfatindhold i boringskontrollen og de problemområder for sulfat, der er angivet af amterne.



Figur 8.19: Problemområder med sulfat.

8.4.2 Sammenfatning

Sulfatbelastet grundvand med mere end 150 mg/l er ofte et resultat af pyritoxidation både i forbindelse med sænkninger af grundvandsspejlet samt tilførsel af nitrat. Høje koncentrationer observeres primært i frie magasiner og i grundvand klassificeret som hovedklasse C. På landsplan kan der ikke konstateres nogen udvikling af det gennemsnitlige sulfatindhold i grundvandet. På baggrund af høje koncentrationer af sulfat, der kan påvises i boringskontrollen, er det dog klart, at den intensive vandindvinding i en række områder har medført betydelige stigninger i grundvandets indhold af sulfat.

8.5 Grundvandets indhold af klorid

Tilførsel af klorid

Grundvandets indhold af klorid stammer fra overfladebelastning, opløsning af salte samt indtrængning af saltvand. Overfladebelastningen omfatter klorid i nedbøren, vejsaltning, nedsivning fra lossepladser samt fra gødskning. Ved fordampning sker der en opkoncentrering af klorid, således at kloridindholdet i nettonedbøren typisk er omkring 20-25 mg/l, dog ved Vestkysten op til 40 mg/l (Ringkjøbing Amt, 1995). Klorid er geokemisk set et konservativt stof, som er meget lidt påvirket af de processer, der foregår i den umættede og mættede zone.

Klorid i grundvand

På større dybder er der forskellige kilder til forhøjede koncentrationer af klorid i grundvand. I kystnære egne indstiller der sig en balance mellem udstrømmende fersk grundvand og salt indtrængende havvand. Ved kraftig grundvandsindvinding i sådanne områder kan balancen mellem det ferske og salte grundvand forskydes med deraf følgende kloridproblemer i indvindingsboringerne (såkaldt marint saltvand eller indtrængende saltvand).

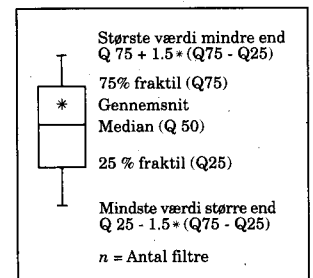
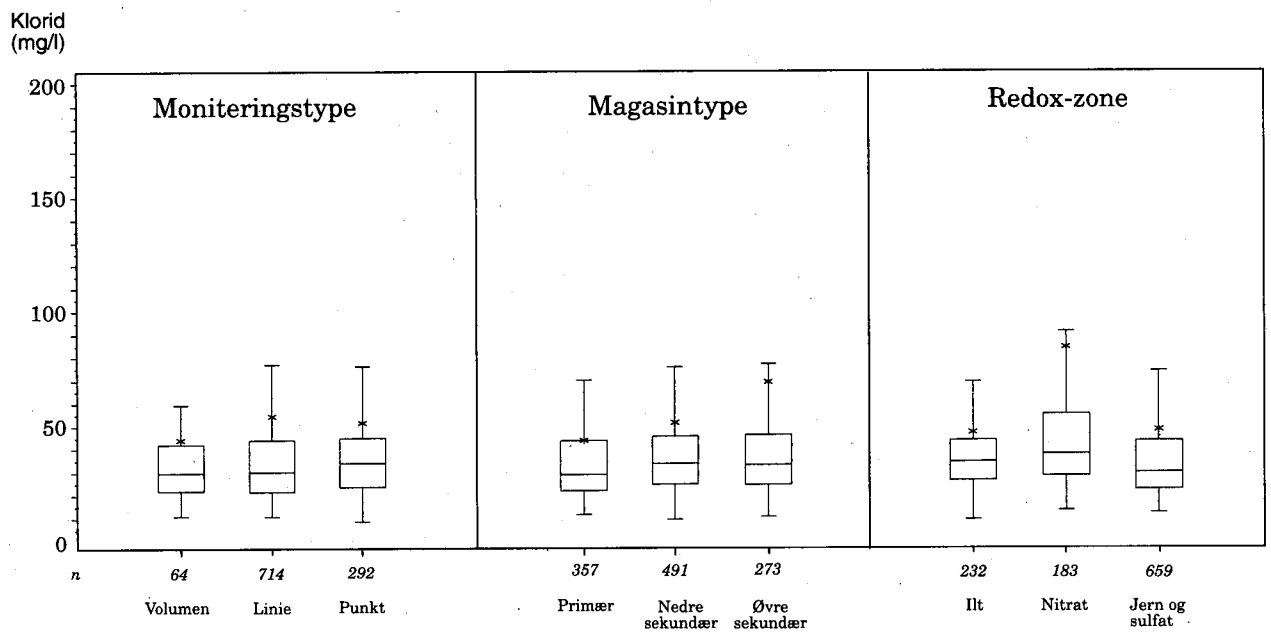
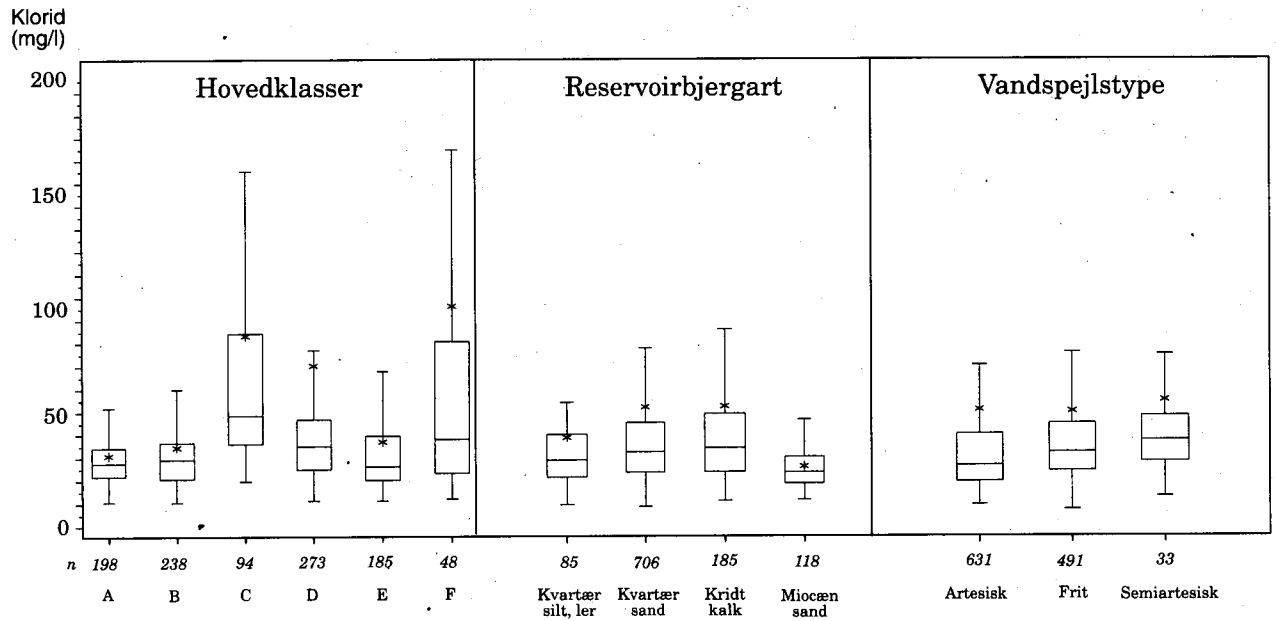
Residualvand fra marine aflejringer, som endnu ikke er udvasket, kan ligeledes være en kilde til klorid i grundvandet, hvilket kendes fra bl.a. marine aflejringer fra sidste interglacialtid og fra sen- og postglacialtiden. Opløsning af saltminerale i forbindelse med salthorste kan lokalt skabe saltproblemer. Endelig er nogle saltvandsproblemer antagelig knyttet til forekomsten af forkastningszoner og sprækker, hvor saltvand fra dybe saltholdige aflejringer kan trænge op (såkaldt fossilt saltvand eller salt mineralvand).

Grænseværdi for klorid

Et højt kloridindhold i drikkevand er uønsket p.g.a. saltsmag. Den vejledende grænseværdi for klorid i drikkevand er 50 mg/l, og det højst tilladte indhold er 300 mg/l.

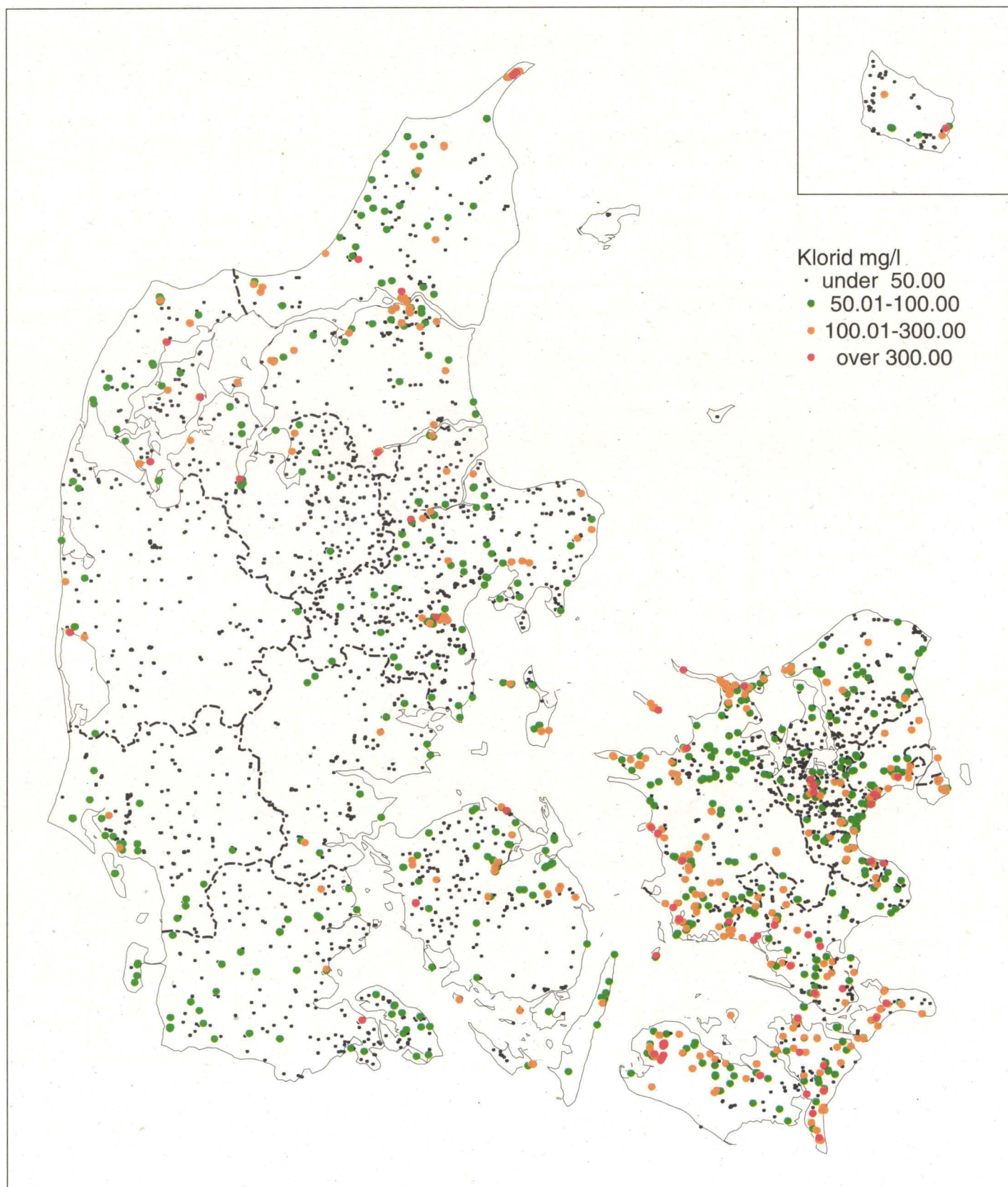
8.5.1 Status og udvikling

Kloridindholdet i relation til hovedklasser, reservoirbjergarter, vand-spejlstyper, monitoringsstyper, magasintyper samt redox-zoner er illustreret i figur 8.20.



Figur 8.20: Indholdet af klorid i forskellige filtertyper fra grundvandsovervågningen i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).

- Hovedklasser* Hovedklasse C har et signifikant højere kloridindhold end de øvrige hovedklasser med en medianværdi på 48 mg/l (20 til 155). Resten af hovedklasserne kan ikke adskilles statistisk, og har medianværdier for klorid på mellem 26 og 38 mg/l. Variationen i kloridindholdet i hovedklasse F overstiger dog lidt hovedklasse C, hvilket medfører, at det højeste gennemsnitlige kloridindhold findes i hovedklasse F. Mens hovedklasse C overvejende repræsenterer mere overfladenære filtre omkring storbyerne, repræsenterer hovedklasse F generelt dybere filtre på Sjælland samt enkelte kystnære filtre i resten af landet.
- Reservoirbjergarter* De miocæne sandaflejringer, som overvejende optræder i Vestjylland, adskiller sig signifikant fra de øvrige reservoirbjergarter ved et lille medianindhold af klorid på 22 mg/l (11 til 46). De øvrige grupper kan ikke adskilles ud fra deres indhold af klorid, der generelt varierer mellem 8 og 85 mg/l.
- Øvrige magasinforhold* Artesiske magasiner har et signifikant mindre indhold af klorid end frie magasiner, som igen har et signifikant mindre indhold end de semiartesiske magasiner. Signifikante variationer optræder ligeledes mellem redox-zonerne, med maximumsværdier for nitrat-zonen og minimumsværdier for jern og sulfat-zonen. Derimod kan der ikke skelnes mellem forskellige monitoringstyper eller magasintyper.
- Boringskontrollen* Grundvandet indhold af klorid fra boringskontrollen fremgår af figur 8.21. Kloridkoncentrationer over 300 mg/l ses i og omkring København, i kystnære områder i Vestsjælland og på Møn, Lolland og Falster. Endvidere forekommer der forhøjede kloridkoncentrationer på Fyn, omkring Århus og ved Aalborg. Dette stemmer rimeligt overens med den regionale fordeling af hovedklasserne C og F.
- Udvikling og kystpåvirkning* I grundvandsovervågningen er der 969 filtre (ca. 81%), som er kloridpåvirket (>25 mg/l). For disse filtre kan der ikke konstateres nogen tidsmæssig udvikling i perioden 1990-1994, som kan relateres til hovedklasse, reservoirtype, vandspejl eller bjergart. Det samme er tilfældet for filtre med mere end 100 mg/l. Generelt kan der ikke spores en udvikling i grundvandet gennemsnitlige indhold af klorid. Af de få filtre, der har en signifikant stigning, findes hovedparten i kystnære områder.
- Amternes vurdering og problemområder* Forhøjede kloridkoncentrationer i grundvandet på grund af saltvandsindtrængning og marint residualt vand er beskrevet i Viborg Amt, Ringkjøbing Amt, Ribe Amt, Fyns Amt, Københavns Amt, Roskilde Amt og Storstrøms Amt (1995). I Sønderjyllands Amt findes det marine residuale grundvand i forbindelse med marine aflejringer fra mellemistiden Eem på Als og i den sydøstlige del af amtet, og i forbindelse med marine Holstein aflejringer i den sydvestlige del af amtet. På Rømø skyldes det forhøjede kloridindhold postglaciale aflejringer. I Viborg Amt findes marint residualt grundvand i forbindelse med Stenalderhavets aflejringer.
- Fossilt saltvand forekommer i dele af Storstrøms Amt og omkring Odense samt Middelfart. På Mors og omkring Skive kan der ikke skelnes mellem residualt saltvand og klorid i forbindelse med forekomsten af salthorste (Viborg Amt, 1995).



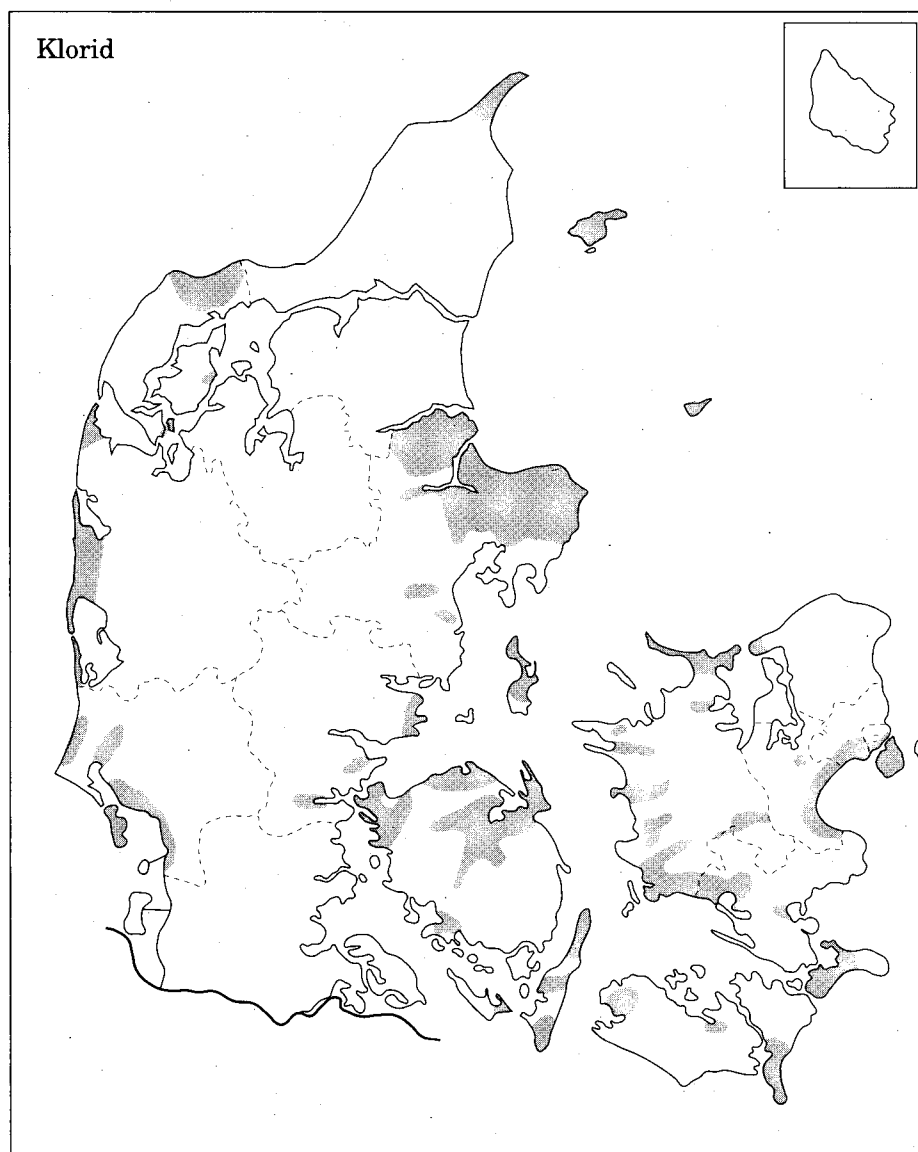
Figur 8.21: Indholdet af klorid i boringskontrollen i perioden 1990-1994.

Ribe Amt og Københavns Amt mener, at forhøjede kloridkoncentrationer stedvis kan skyldes vejsaltning eller anden overfladebetinget forurening. Århus Amt og Nordjyllands Amt vurderer, at der generelt er risiko for salt grundvand i dybe borerer.

Flere amter konstaterer, at der er store tidsmæssige variationer i kloridindholdet specielt i kystnære borerer. Nordjyllands Amt vurderer, at der er tale om et stabilt niveau, mens Frederiksborg Amt og Københavns Amt mener, at der er tale om et stabilt eller stigende indhold af klorid.

Problemområder

I det meste af landet er der en rimelig geografisk overensstemmelse mellem høje koncentrationer af klorid i boringskontrollen og de af amterne angivne problemområder for klorid (figur 8.22). Djursland betragtes dog generelt som et problemområde, uden at der kan påvises forhøjede kloridkoncentrationer i boringskontrollen (Århus Amt, 1995). Det er således administrativt lykkedes at undgå problemområderne i relation til vandindvindingen.



Figur 8.22: Problemområder for klorid

8.5.2 Sammenfatning

Både i hovedklasse C og F ses høje værdier for klorid. Formentlig repræsenterer hovedklasse C både grundvand influeret af saltvandsindtrængning og overfladebelastning, mens det forhøjede kloridindhold i hovedklasse F primært skyldes saltvandsindtrængning og marint residuelt vand. Kloridbelastet grundvand findes typisk i kystnære områder, hvor kraftig oppumpning medfører indtrængning af saltvand. Dette gør sig specielt gældende i boringer omkring de større byer. På landsplan kan der ikke påvises en tidsmæssig ændring i grundvandets indhold af klorid.

8.6 Grundvandets indhold af natrium

Status

Grundvandets indhold af natrium og klorid følges ofte ad, idet der tilføres lige store andele af natrium og klorid fra havvand og nedbør til grundvandet. Ionbytning kan dog bevirke, at natriumindholdet i grundvandet stiger uden en tilsvarende stigning i indholdet af klorid. Forhøjede natriumkoncentrationer i forhold til klorid ses specielt for hovedklasse F i interglaciale og postglaciale aflejringer samt i palæocæne marine aflejringer.

Grænseværdi natrium

Den vejledende grænseværdi for natrium er 20 mg/l, og det højst tilladte indhold er 175 mg/l.

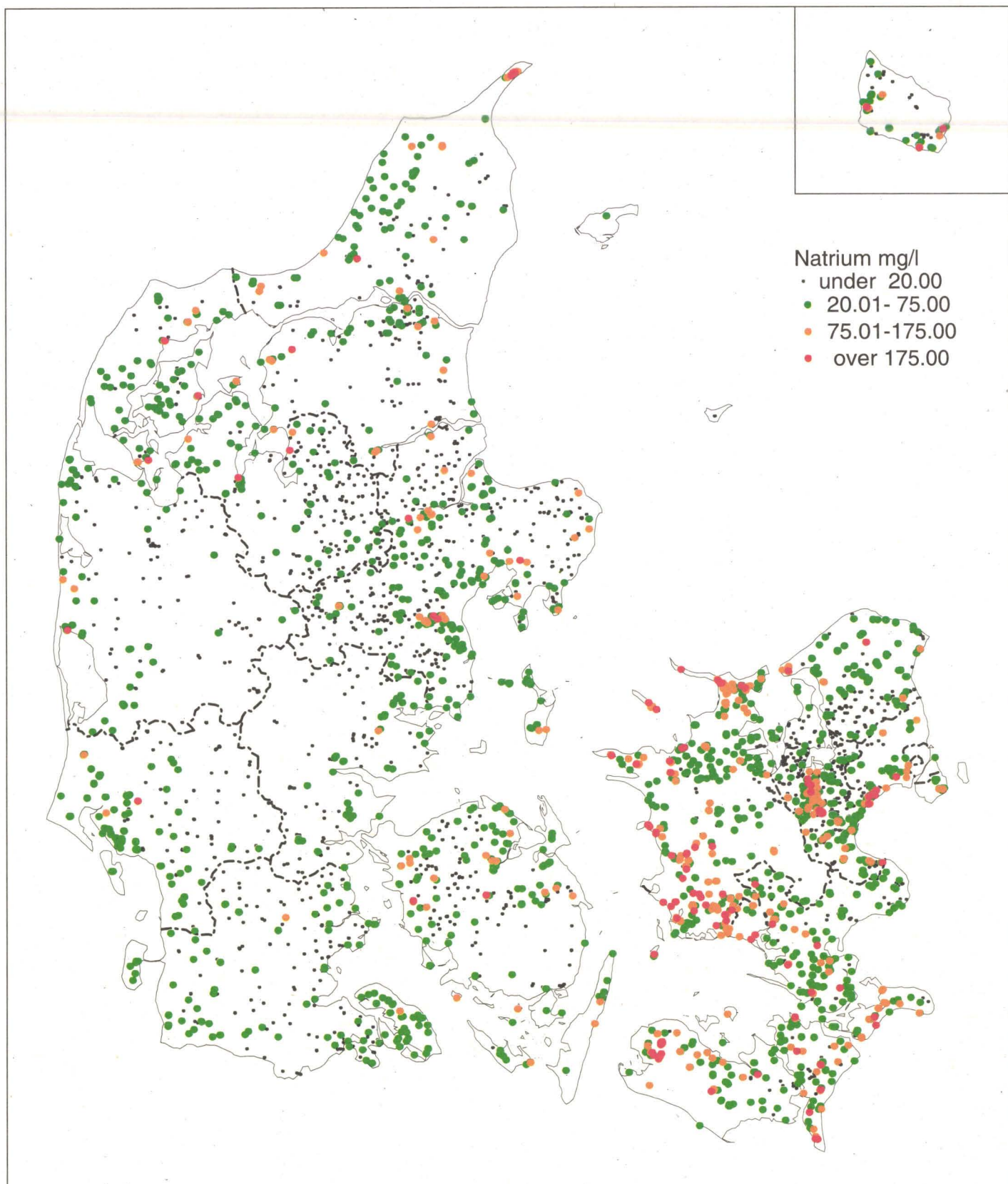
Natrium i boringskontrollen

Grundvandets indhold af natrium i boringskontrollen fremgår af figur 8.23. Et forhøjet indhold af natrium i forhold til klorid ses flere steder i Vest- og Midtsjælland samt lokalt i resten af landet.

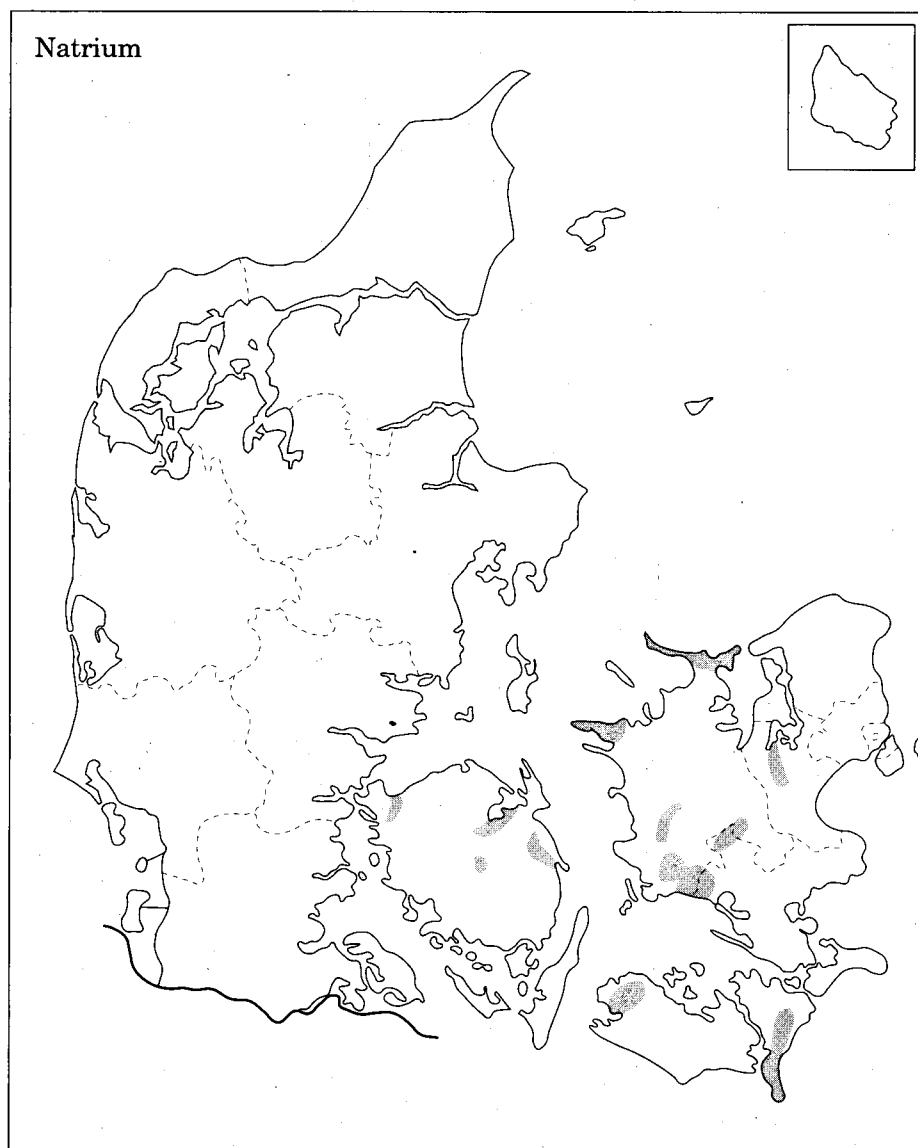
Amternes vurdering og problemområder

Problemområder i relation til natrium er indtegnet på figur 8.24. For Fyn og Sjælland er disse problemområder stort set sammenfaldende med problemområderne for klorid. Der er dog mere lokalt omkring Skælskør, Holbæk og Ringsted (Vestsjællands Amt, 1995), samt syd for Roskilde (Roskilde Amt, 1995) konstateret forhøjede koncentrationer af natrium uden forhøjede koncentrationer af klorid. Det skyldes primært ionbytning i paleocæne ler- og kalkaflejringer. Vestsjællands Amt (1995) skriver desuden, at der i disse vandtyper typisk ses et forhøjet indhold af fluorid.

De jyske amter betragter ikke natrium som et problem for drikkevandsforsyningen udover, hvor der samtidig er et problem med klorid. Der observeres dog enkelte lokaliteter i Nordjylland med forhøjede natriumværdier i boringskontrollen, som kan tilskrives ionbytning i marine sen- og postglaciale aflejringer.



Figur 8.23: Indholdet af natrium i boringskontrollen i perioden 1990-1994.



Figur 8.24: Problemområder for natrium.

Sammenfatning

Høje koncentrationer af natrium ses ofte i tilknytning til høje koncentrationer af klorid. Natriumbelastet grundvand er derfor knyttet til de samme problemstillinger, som beskrevet under klorid. Enkelte steder medfører ionbytning dog et specielt højt indhold af natrium, som skaber problemer for drikkevandsforsyningen. Dette er tilfældet flere steder i Vestsjællands Amt og Roskilde Amt.

8.7 Grundvandets indhold af organisk stof (brunt grundvand)

Dannelse af brunt grundvand

Ved omdannelse af organisk stof (bl.a. humus) frigives der organiske syrer og andre opløste organiske forbindelser til grundvandet. Hvis indholdet af opløst organisk stof bliver for stort, bliver grundvandet uegnet som drikkevand. Dette skyldes dels, at vandet får en dårlig smag, og dels at et højt indhold af organisk stof kan medføre mikrobio-

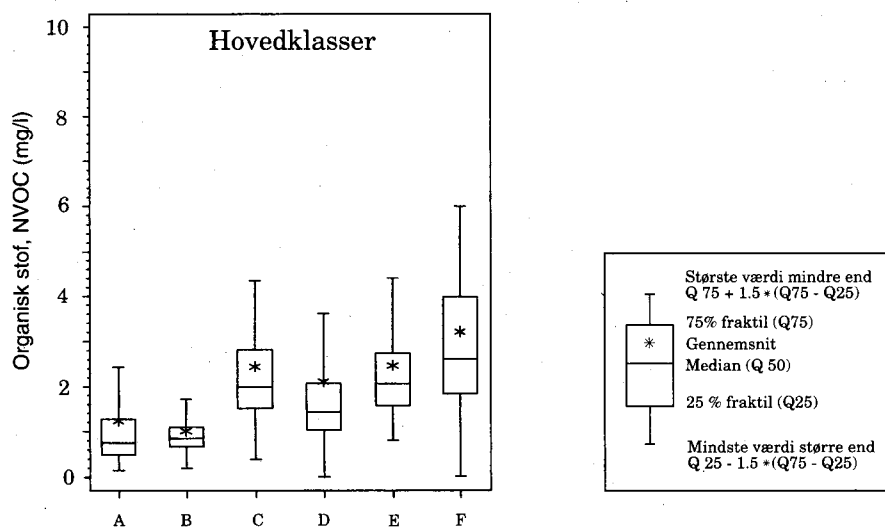
logiske problemer i forbindelse med behandling og distribution af vandet. Endvidere kan et højt indhold af organisk stof give vandet en brun eller næsten sort farve. Det organiske stof kan ikke fjernes ved almindelig vandbehandling på vandværkerne.

Det brune grundvand forekommer typisk, hvor langsomt strømmende grundvand på stor dybde er i kontakt med humusholdige sedimenter, f.eks. miocæne aflejringer med glimmersand/silt samt kvartære marine aflejringer.

NVOC (ikke flygtigt organisk kulstof) og KMnO_4 (kaliumpermanganat-tallet) er to forskellige måder at karakterisere grundvandets indhold af organisk stof på. Det højst tilladte indhold af organisk stof i drikkevand er angivet som 12 mg $\text{KMnO}_4/1$. Der eksisterer en signifikant lineær sammenhæng mellem NVOC og KMnO_4 , som på grundlag af data fra overvågningsområderne er givet ved: $\text{NVOC} = 0,31(\text{KMnO}_4)$. Det højst tilladte indhold af organisk stof i drikkevand er således 3,7 mg/l målt som NVOC. I det følgende omtales grundvandets indhold af organisk stof som NVOC. Betegnelsen brunt grundvand anvendes om grundvand med et indhold af organisk stof, der overstiger 7 mg/l målt som NVOC.

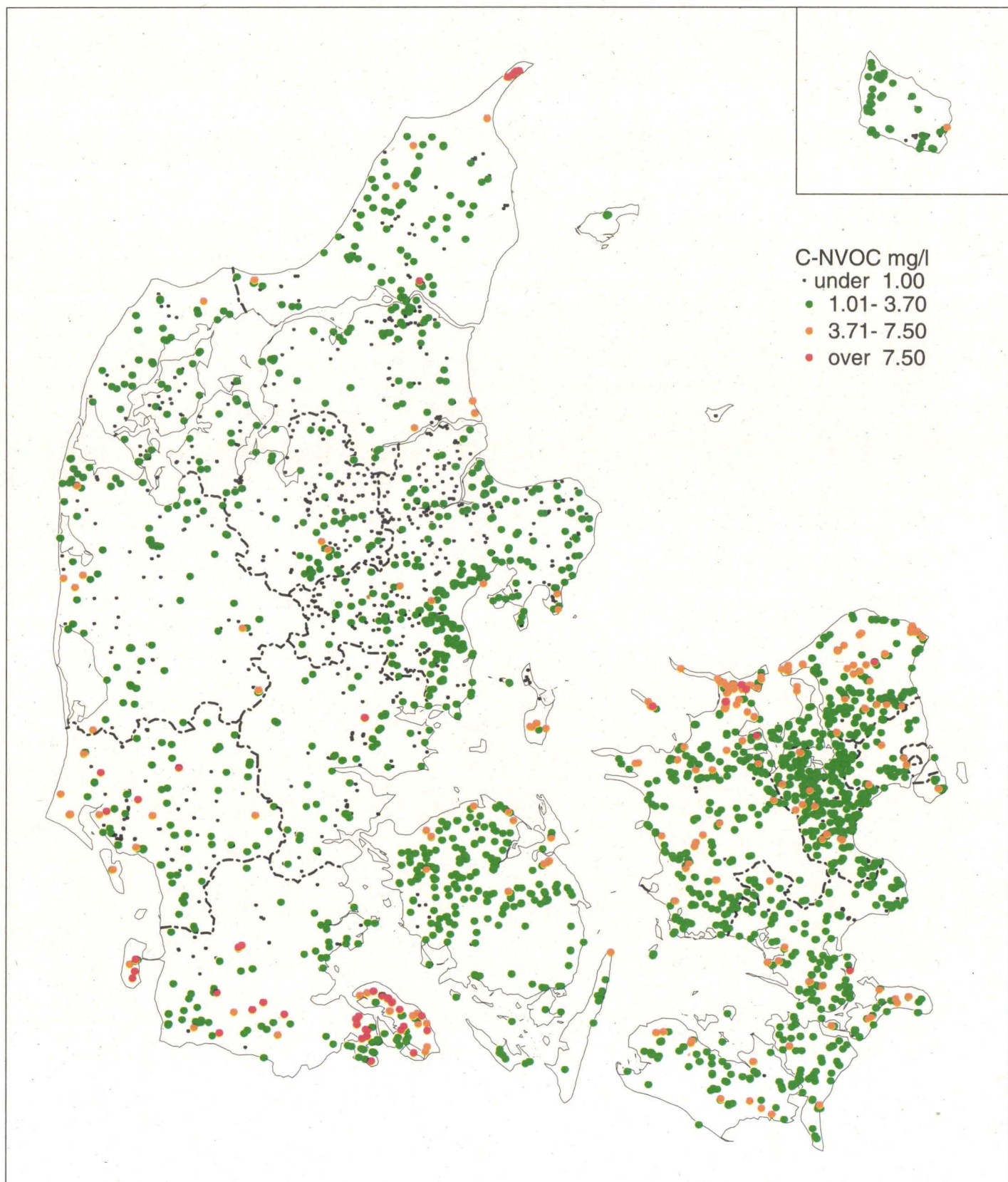
Status og udvikling

I relation til hovedklasserne (figur 8.25) adskiller hovedklasserne A og B sig ved at have et lavt indhold af organisk stof på henholdsvis 0,7 mg/l (0,2 til 2,4) og 0,9 mg/l (0,2 til 1,7). Hovedklasse D har en noget højere medianværdi på 1,4 mg/l (<0,1 til 3,5), som adskiller den fra hovedklasserne C og E, hvor medianværdien er omkring 2 mg/l. Den højeste medianværdi findes i hovedklasse F på 2,3 mg/l (1,0 til 6,0).



Figur 8.25: Indholdet af organisk stof (NVOC) i hovedklasserne fra overvågningsområderne i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).

I relation til reservoirbjergart ses de højeste koncentrationer af organisk stof i inter-, sen- og postglaciale aflejringer samt i nogle sandede tertiære aflejringer.



Figur 8.26: Indholdet af opløst organisk stof (NVOC) i boringskontrollen.

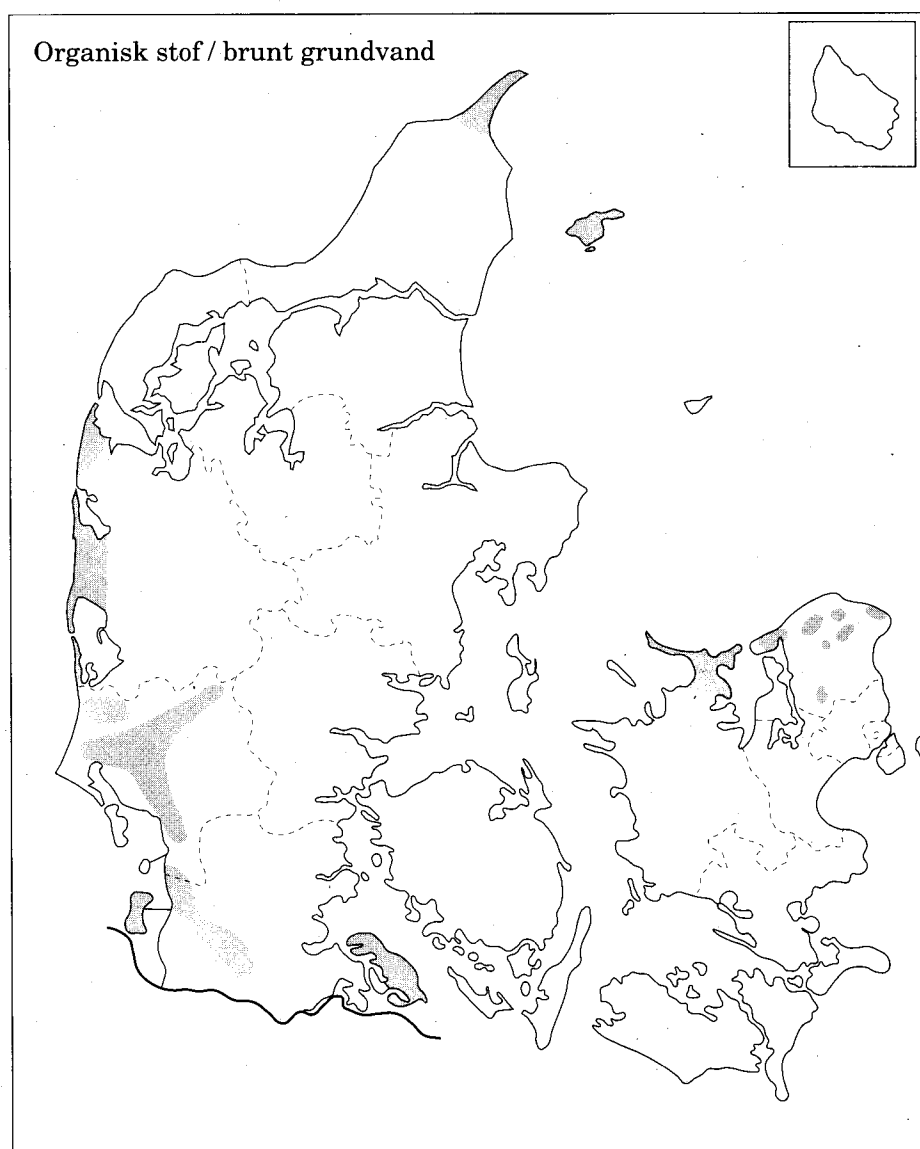
Generelt kan problemet med brunt grundvand ikke vurderes ud fra overvågningsområderne, idet lokaliteter med brunt grundvand ikke er repræsenteret.

Boringskontrollen

Problemet med brunt grundvand afspejles derimod i boringskontrollen, hvor vandets indhold af organisk stof (NVOC) ses på figur 8.26. Høje koncentrationer ses flere steder i Vest- og Nordsjælland (specielt på Sjællands Odde), i Sønderjyllands Amt (specielt omkring Sønderborg, på Als og på Rømø), Ribe Amt og i Nordjylland (omkring Skagen).

Amternes vurdering og problemområder

Brunt grundvand er konstateret i Ribe Amt, Sønderjyllands Amt, Vejle Amt og Ringkjøbing Amt i bl.a. miocænt sand og smeltevandssand. I Nordjyllands Amt observeres der brunt grundvand i post- og senglacialt sand. I Frederiksborg Amt findes brunt grundvand i forbindelse med sandede og grusede smeltevandssedimenter samt i forbindelse med marine kvartære aflejringer fra mellemistiden Eem. Et højt indhold af organisk stof på Als skyldes formentlig ligeledes aflejringer fra Eem.



Figur 8.27: Problemområder for brunt grundvand.

Problemområderne med brunt grundvand er angivet på figur 8.27, hvoraf det fremgår, at der er en rimelig overensstemmelse mellem konstaterede forhøjede værdier, og de områder som amterne vurderer til at være problemområder.

Sammenfatning

Brunt grundvand er geologisk betinget, og skyldes opløsning af organisk stof. Brunt grundvand ses ofte i forbindelse med stillestående vand i kontakt med organiskholdige marine sedimenter. Lokalt skaber det store problemer for vandforsyningen, idet det næsten er umuligt at behandle grundvandet.

8.8 Grundvandets indhold af fluorid

Fluorholdige mineraler

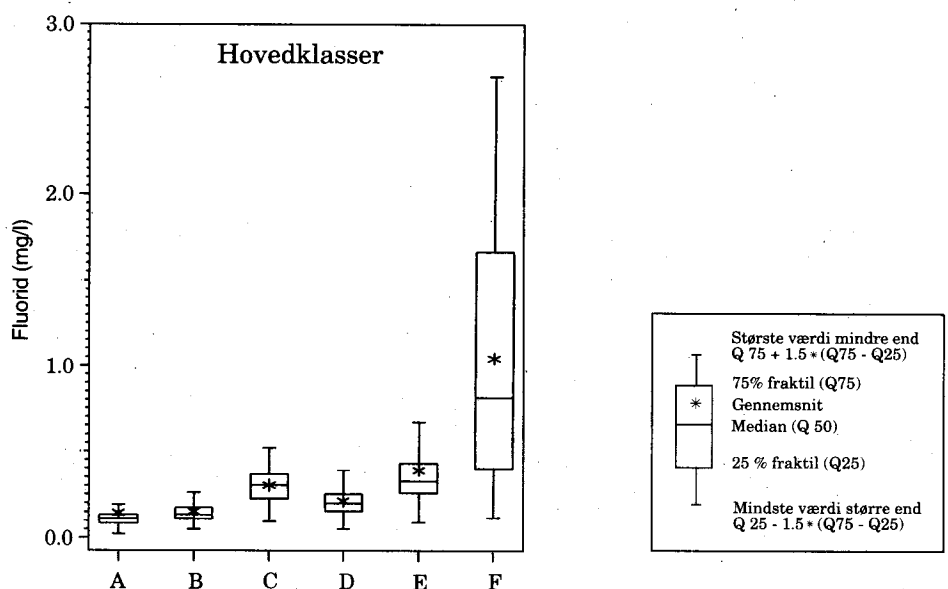
Opløsning af fluorholdige mineraler er den vigtigste kilde til fluor i grundvandet. Fluor forekommer i flusspat, CaF_2 , og desuden i mindre mængder i apatit, amfiboler (f.eks. hornblende) og vulkansk aske. Flusspat er et udbredt mineral, som ofte findes i tilknytning til forekomsten af kalkbjergarter. Desuden kan der under dannelsen af lermineralet glaukonit under marine forhold ske en betydelig fluoridoptagelse i sedimentet fra havvandet.

Fluor i grundvand

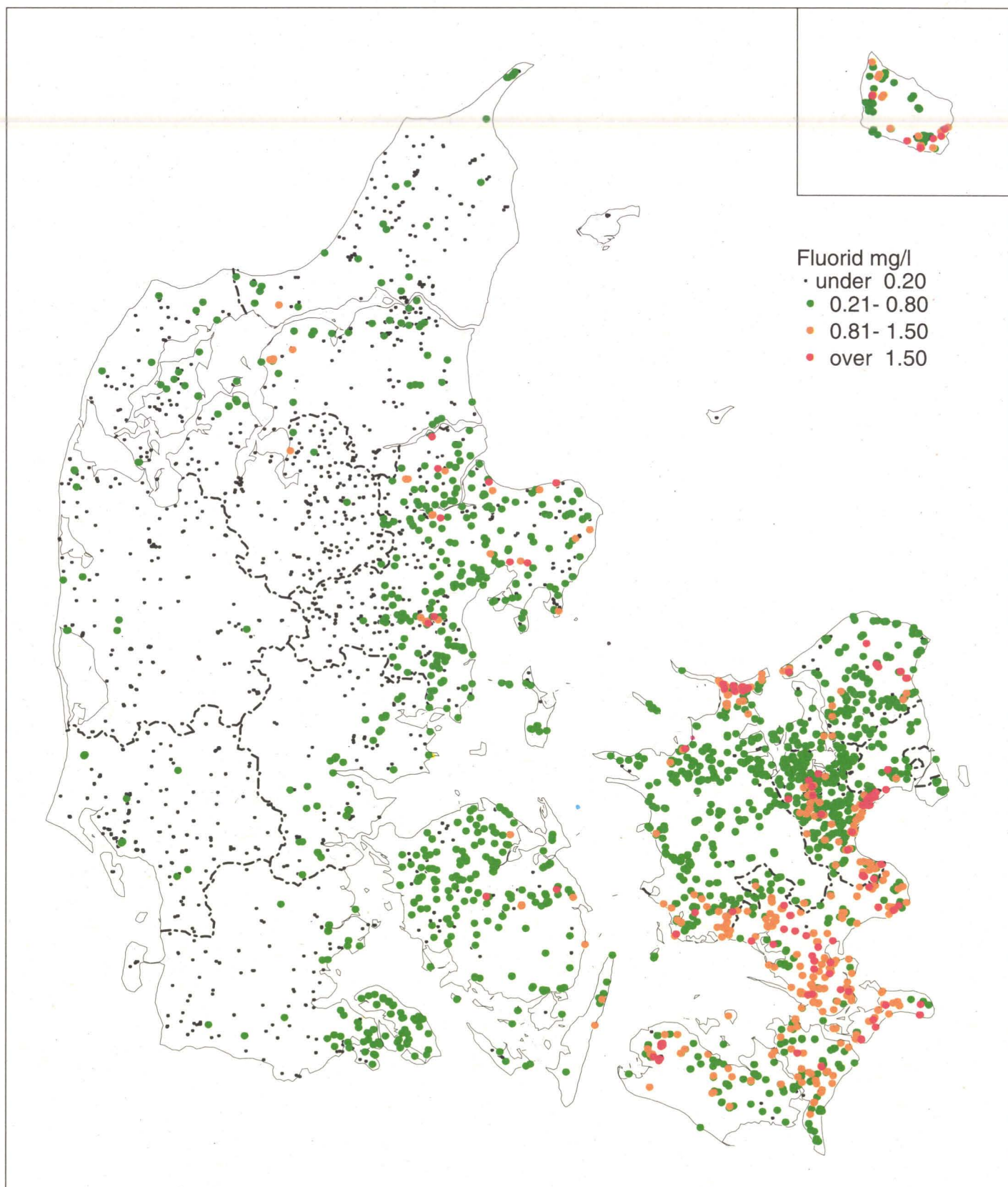
I grundvand findes fluor primært som fluorid (F^-), der især optræder i forhøjede koncentrationer i dybt, gammelt og stillestående grundvand. Det højst tilladte indhold af fluorid i drikkevand er 1,5 mg/l.

Status

I relation til hovedklasserne adskiller hovedklasse F sig signifikant ved det højeste indhold af fluorid (figur 8.28). De øvrige hovedklasser adskiller sig ligeledes statistisk fra hinanden, men i denne sammenhæng inden for et lille og ensartet koncentrationsinterval. I relation til reservoirbjergarter i grundvandsovervågningen optræder medianværdier over 1 mg/l overvejende i grundvand i tilknytning til kridt og kalkbjergarter samt i palæozoiske og prækambriske bjergarter på Bornholm.



Figur 8.28: Indholdet af fluorid i hovedklasserne fra overvågningsområderne i perioden 1990-1994 (data over detektionsgrænsen).



Figur 8.29: Indholdet af fluorid i boringskontrollen i perioden 1990-1994.

Boringskontrollen

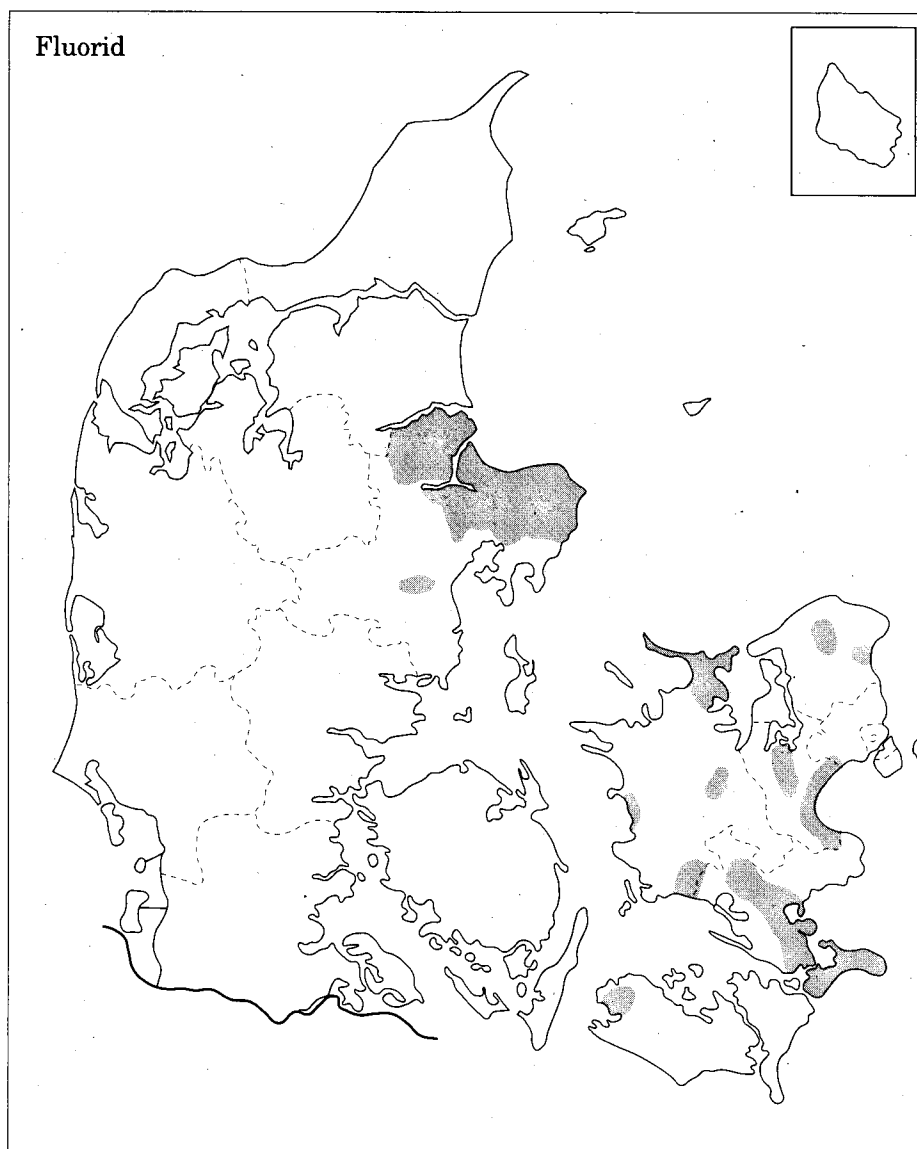
Fra boringskontroldata observeres fluoridkoncentrationer over 1,5 mg/l hovedsageligt i kalk- og skrivekridtaflejringer i Storstrøms Amt, Frederiksborg Amt, Roskilde Amt, omkring Randers og på Djursland (figur 8.29). Stedvist i Vestsjælland ses fluoridkoncentrationer over 1,5 mg/l overvejende i kalk men også i smeltevandssand/grus. På Bornholm ses der ligeledes forhøjede koncentrationer i grønsand og sandsten, som kan indeholde betydelige mængder af glaukonit.

*Amternes
vurdering og
problemområder*

På baggrund af amternes vurdering er der på figur 8.30 angivet problemområderne for fluorid. Storstrøms Amt, Vestsjællands Amt, Roskilde Amt, Frederiksborg Amt og Århus Amt (1995) angiver, at forhøjede koncentrationer af fluorid lokalt skaber problemer for vandforsyningen. I Storstrøms Amt og Århus Amt findes forhøjede koncentrationer af fluorid overvejende i forbindelse med dybe kridt- og kalkstensreservoirer. Århus Amt (1995) angiver, at dybe borerer på over 40-50 meter inden for amtets problemområde er belastet med både klorid og fluorid. På Djursland er drikkevandsindvindingen yderligere truet af en overfladebelastning med nitrat (se under nitrat). Vestsjællands Amt (1995) observerer fluoridproblemer i forbindelse med palæocæne kalk- og leraflejringer, hvor der typisk også optræder natriumproblemer. Roskilde angiver, at fluoridproblemer omkring specielt Køge Bugt primært er relateret til forekomsten af skrivekridt. Fluoridproblemer i Frederiksborg Amt forekommer enkelte steder i relation til kalk fra Danien og i palæocæne aflejringer.

Sammenfatning

Fluorid i grundvandet er geologisk betinget, og observeres ofte i forbindelse med kridt og kalkstensaflejringer. Lokalt skaber høje koncentrationer af fluorid problemer for drikkevandsforsyningen. Dette er specielt tilfældet på Djursland samt mere lokalt på Sjælland



Figur 8.30: Problemområder for fluorid.

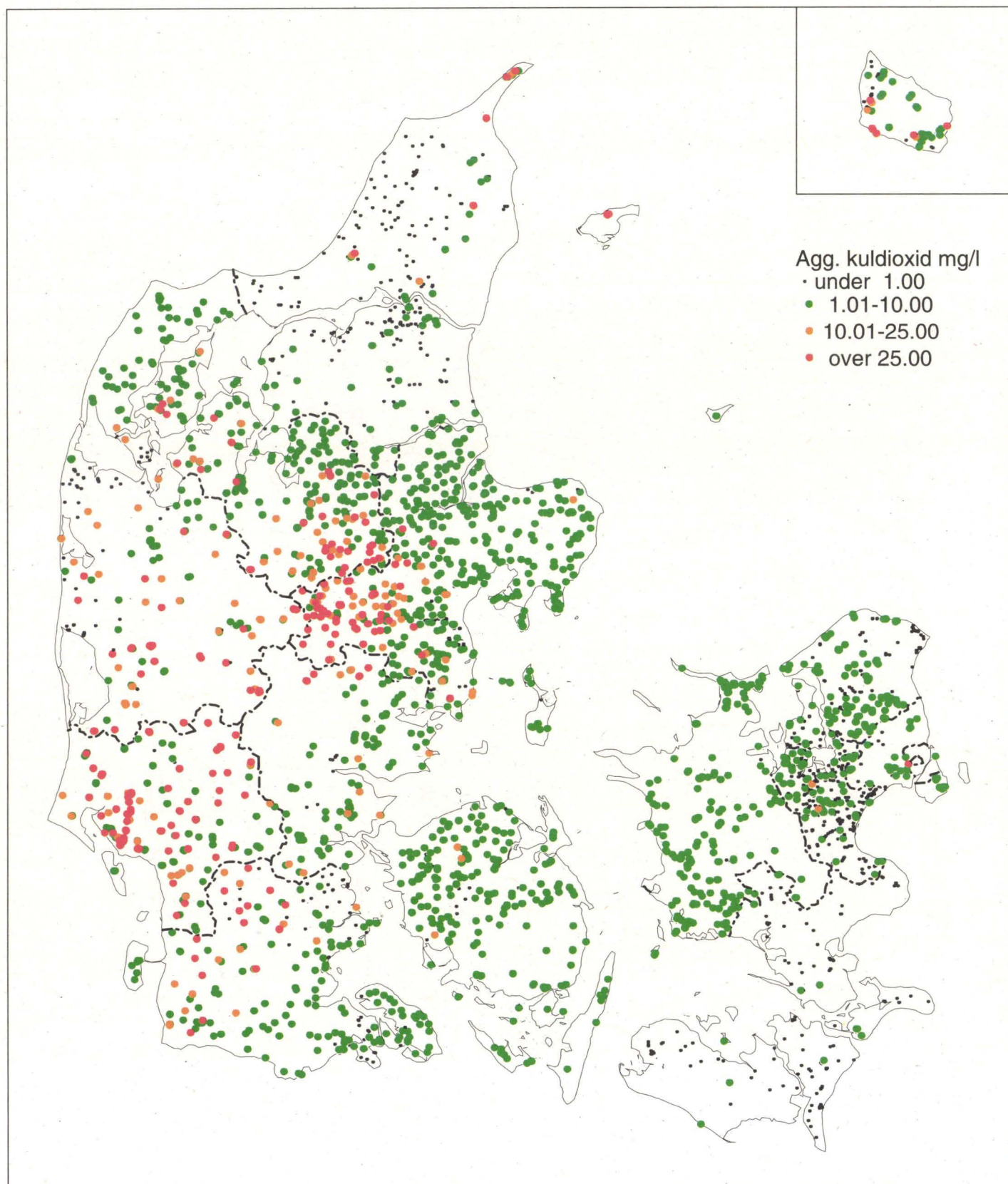
8.9 Grundvandets indhold af aggressivt kuldioxid (forsuring)

Forsuring

Den gradvise forsuring af grundvandet i relation til pH og indholdet af kalk og aggressivt kuldioxid er beskrevet i kapitel 7, ligesom der er redegjort for pH-forholdene og aggressivt kuldioxid i hovedklasserne.

Lave pH-værdier medfører generelt, at metaller er mere opløselige og derfor optræder i større koncentrationer i grundvandet. Dette er uddybet under de uorganiske sporstoffer (kap.9).

Landbrugskalkning kan i intensivt dyrkede områder til en vis grad neutralisere den forsuring, der skyldes sur nedbør. I områder hvor forsuringen er fremskreden, kan landbrugskalkning dog kun fastholde neutrale pH-værdier i det øverste dyrkningslag.



Figur 8.31: Indholdet af aggressivt kuldioxid i boringskontrollen i perioden 1990-1994.

Lave pH-værdier og et højt indhold af aggressivt kuldioxid er særdeles uheldigt for de vandforsyninger, hvor grundvandet ikke behandles. Ledningsnettets rør vil langsomt blive opløst, og derved kan der frigives giftige metalioner til drikkevandet.

Boringskontrollen

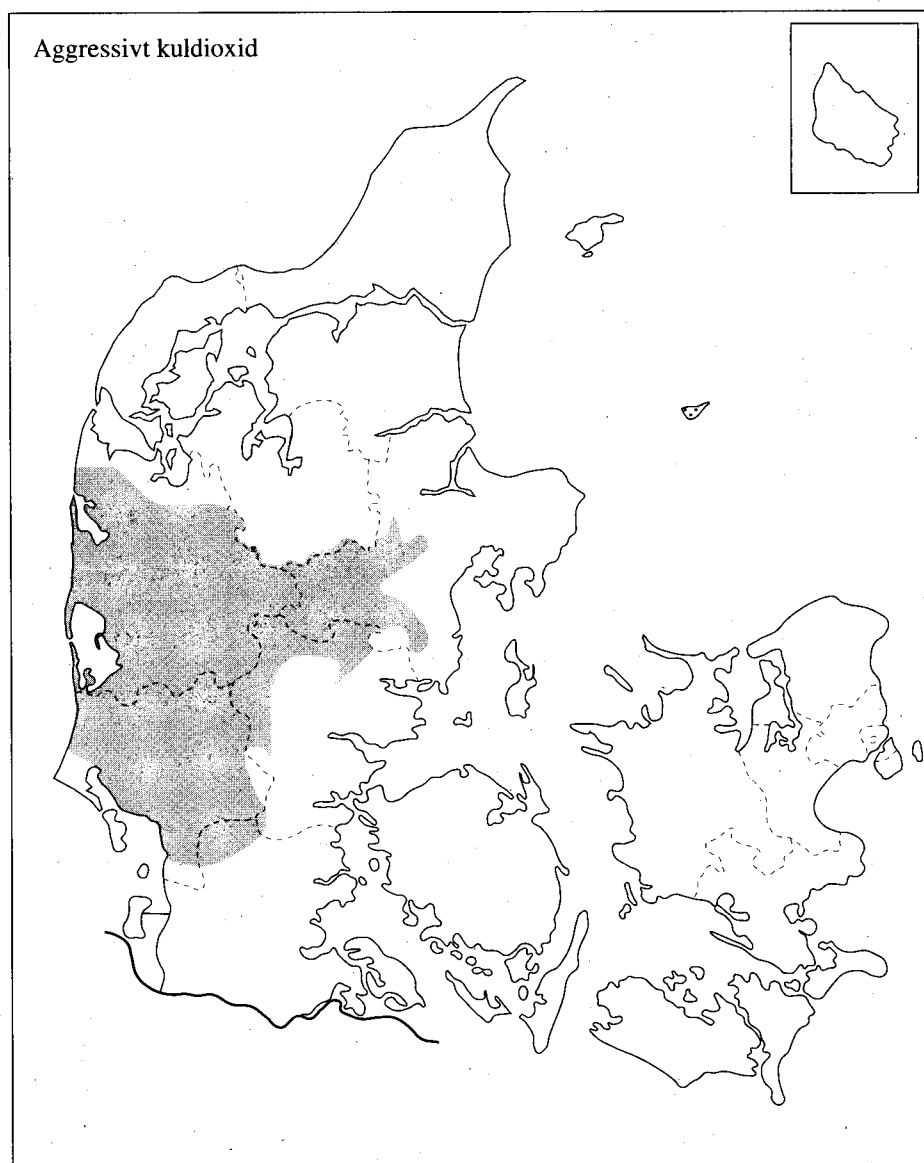
På grundlag af data fra boringskontrollen (figur 8.31) optræder der forhøjede koncentrationer af aggressivt kuldioxid i store dele af Ringkøbing Amt og Ribe Amt, samt i den vestlige del af Århus Amt, i den nordlige og vestlige del af Vejle Amt samt mere lokalt i dele af Viborg Amt og Sønderjyllands Amt. Det svarer til de områder, som har været udsat for naturlig forsuring i længst tid, og hvor forsuringen er nået ned på stor dybde.

Amternes vurdering og problemområder

Ringkøbing Amt konstaterer, at der er et generelt fald i pH i store dele af amtet. På bakkeøerne kan forsuringen erkendes på stor dybde, mens det på hedesletterne primært er de øvre frie magasiner, som er påvirket. I Ribe Amt er grundvandet i de øvre magasiner generelt surt, og har et højt indhold af aggressivt kuldioxid. Amtet giver udtryk for, at forsuringen de sidste år er blevet ekstra forstærket p.g.a. en forøget sænkning af grundvandsspejlet, og deraf følgende pyritoxidation og forhøjede koncentrationer af metalioner i grundvandet (Ribe Amt, 1995). Århus Amt (1995) angiver, at et forhøjet indhold af aggressivt kuldioxid i tertiære aflejringer overlejret af groft udvasket sand i den sydvestlige del af amtet generelt skaber problemer for vandforsyningen. Vejle Amt (1995) konstaterer, at der formentlig sker en gradvis forsuring i de kalkfattige områder i den nordvestlige del af amtet. Specielt i den sydlige del af Viborg Amt registreres der lokalt høje koncentrationer af aggressivt kuldioxid i boringskontrollen. I overvågningsområderne registreres der pH-værdier ned til 4,25. Lokalt andre steder i amtet ses der tilsvarende tegn på forsuring, men amtet nævner ikke forsuring som et problem for drikkevandsforsyningen (Viborg Amt, 1995). Problemområderne angivet af amterne for aggressivt kuldioxid og forsuring er vist på figur 8.32.

Diskussion og sammenfatning

Forsuring er et stigende problem i Vestjylland, specielt i de øvre sandede magasiner, hvor forsuringen flere steder har passeret grundvandsspejlet. Ringkøbing Amt påpeger desuden, at der på udyrket jord (f.eks. i skove) konstateres de største fald i pH. Andre har ligeledes peget på, at en ændring i arealanvendelsen fra intensivt dyrket landbrugsjord til f.eks. marginaljorde eller skov med henblik på beskyttelse af grundvandsdannende områder skal vurderes i lyset af disse områders sårbarhed over for forsuring (Postma og Hansen, 1995). Landbrugskalkning kan ikke løse et forsuringproblem, men kan formentlig i nogen grad forhale en forsuring, ved at neutralisere en del af den syre, der tilføres fra atmosfæren.



Figur 8.32: Problemområder med aggressivt kuldioxid og forsurening.

8.10 Grundvandets indhold af strontium

Status

Normalt betragtes strontium som et sporstof med typiske koncentrationer på mindre end 1 mg/l. I denne rapport behandles strontium som en hovedkomponent, idet mere end 5% af filtrene i overvågningsprogrammet indeholder mere end 2 mg Sr/l. Enkelte filtre har endda et gennemsnit på op til 30 mg/l.

Strontium ligner på mange måder calcium, og det kan derfor indbygges i små mængder i en række calciumholdige mineraler. Dette er specielt tilfældet for kalkmineralet aragonit. Dette er i overensstemmelse med, at hovedparten af de høje koncentrationer af strontium forekommer i grundvand, som er i forbindelse med skrivekridt og kalksten.

Forhøjede koncentrationer ses typisk i Nordjylland og på Sjælland (Nordjyllands Amt, Storstrøms Amt og Københavns Amt, 1995).

Der er ikke noget drikkevandskrav for strontium, og der er generelt et manglende kendskab til indholdet af strontium i drikkevandet. Ingen amter betragter strontium som et problem for drikkevandsforsyningen.

9. Uorganiske sporstoffer

Grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer kan dels skyldes bjergarternes indhold af disse stoffer, dels kan grundvandet tilføres sporstofferne som en følge af menneskelig aktivitet. De uorganiske sporstoffer omfatter 15 grundstoffer samt den kemiske forbindelse cyanid. De stoffer der indgår i gruppen har vidt forskellig geokemisk adfærd, men er karakteristiske ved at optræde i grundvandet i lave koncentrationer (i størrelsesordenen mikrogram/l). I lighed med hovedkomponenterne (eksempelvis nitrat og sulfat) kan koncentrationen af uorganiske sporstoffer forøges i grundvandet som følge af menneskelig aktivitet.

Oplysninger om indholdet af uorganiske sporstoffer indhentes gennem tre landsdækkende undersøgelsesprogrammer, som beskrevet i indledningen. Det største antal analyser af de uorganiske sporstoffer forefindes i grundvandsovervågningen, hvor der er mellem 1.200 og 1.600 analyser til rådighed. Med undtagelse af nikkel er antallet af analyser i boringskontrollen begrænset, i størrelsesordenen 100-300. Antallet af analyser i drikkevandskontrollen er med undtagelse af nikkel meget lille - under 100.

På grund af den bedre datadækning i overvågningsprogrammet er det valgt at beskrive de uorganiske sporstoffers fordeling i grundvandet ud fra analyseresultaterne i overvågningsprogrammet.

Af bilag 6 og 10 fremgår hvilke stoffer, der er analyseret for, stoffernes kemiske symbol (som anvendes i tabeller og skemaer), stofindhold samt antallet af analyseresultater, der overskrider kvalitetskravene til drikkevand for henholdsvis overvågningsprogrammet og boringskontrollen.

Tidsmæssig udvikling kan ikke vurderes

Den tidlige udvikling i grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer kan ikke vurderes ud fra det datamateriale, der er til rådighed på nuværende tidspunkt. Der foreligger kun to analyserunder, hvoraf den sidste ikke er fuldt gennemført. En eventuel tidsmæssig trend overskygges derfor af variationen i analyseresultaterne for de enkelte filtre (DGU, 1993 s.42). Ældre analyser i boringskontrollen er udført med så usikre metoder og med så få baggrundsoplysninger, at en sammenligning med moderne analyser ikke er forsvarlig.

9.1 Uorganiske sporstoffer i Grundvandsovervågningen

Ca. 850 ud af i alt ca. 1.400 filtre i overvågningsområderne er efter amternes vurdering egnede til udtagning af prøver til analyse for uorganiske sporstoffer. Udtagning af prøver sker hvert 3. år. Der er således for nærværende typisk to analyseresultater for hvert filter.

Store variationer

Det er karakteristisk, at analyseresultaterne fra henholdsvis 1. og 2. analyserunde ofte er meget forskellige for det samme filter. Det er ikke på nuværende tidspunkt muligt at angive, hvor stor en del

af denne forskel, der skyldes naturlige variationer i grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer. Det må dog vurderes, at en del af forskellen kan tilskrives andre forhold, herunder at filtre under 1. analyserunde har været påvirket af, at den oprindelige sammensætning af grundvandet er blevet ændret som følge af boringens etablering. Erfaringen viser, at der kan gå fra flere måneder op til 1-2 år inden den naturlige grundvandssammensætning er retableret. Det kan antageligt heller ikke lades ude af betragtning, at der er sket en erfaringsudvikling hos såvel prøvetagere, som analyselaboratorier fra 1. til 2. analyserunde. Det skal dog bemærkes, at det for mange sporstoffer gælder, at de filtre, der ydede grundvand med høje indhold ved første analyserunde, også havde høje indhold ved anden analyserunde (bilag 7 og 8).

Filtergennemsnit

Under hensyn til disse usikkerheder anses det derfor for mest hensigtsmæssigt at beskrive grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer ud fra gennemsnit for de enkelte filtre. Filtergennemsnittet repræsenterer en tidsmæssig udjævning, men reducerer effekten af ekstreme værdier. Analyser under detektionsgrænsen er medregnet med detektionsgrænsens værdi i filtergennemsnittet. De gennemsnitskoncentrationer, der ligger til grund for de i bilag 6 beregnede medianer, udtrykker således et forsigtighedsskøn.

Median

Afsnittets præsentationer er baseret på medianværdien af filtergennemsnittene. Dette betyder alt andet lige, at de lave koncentrationer vægtes tungest. Hermed fremhæves grundvandets "naturlige" særpræg (sammenlign fx. bilag 6 og tabel 9.5).

Koncentrationsfordeling

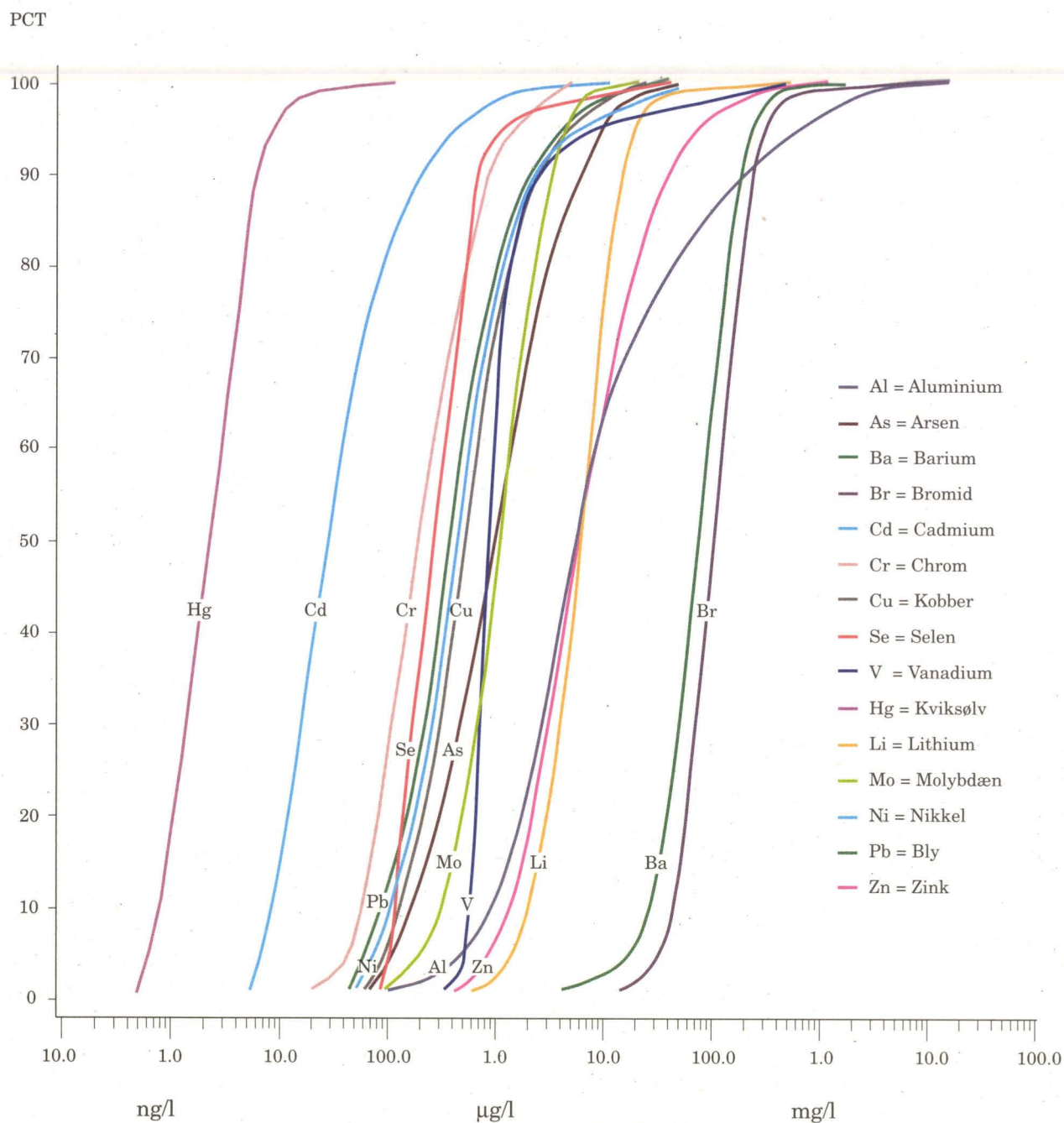
På trods af de generelt lave koncentrationer er der store forskelle på grundvandets indhold af sporstoffer. Langt hovedparten af analyseresultaterne viser meget lave koncentrationer (hyppigt under eller nær detektionsgrænsen), mens der for stigende koncentrationsintervaller forekommer et aftagende antal resultater. Til gengæld optræder der sporadisk endog særdeles høje koncentrationer, se figur 9.1.

3 grupper

I rapportens tabeller er de uorganiske sporstoffer præsenteret i tre grupper i forhold til deres sundhedsmæssige aspekter: 1) de *toksiske* sporstoffer, (arsen, bly, cadmium, kviksølv, selen og cyanid), for hvilke den vejledende grænseværdi for drikkevand er angivet som "under detektionsgrænsen". 2) De *traditionelle* tungmetaller (nikkel, zink, kobber og chrom), der er mikronæringsstoffer, men hvoraf høje koncentrationer er sundhedsskadelige. 3) *Andre* sporstoffer (aluminium, barium, lithium, molybdæn, vanadium og bromid).

9.1.1 Kontrollerende faktorer

En række forskellige faktorer har indflydelse på koncentrationen af et givet sporstof i grundvandet. Afgørende er tilførslen af sporstoffet til grundvandet, grundvandets pH og redoxforhold, strømningsforholdene samt sporstoffets specifikke geokemiske egenskaber. Da sporstofferne er særdeles forskellige med hensyn til kilder og kemisk adfærd påvirkes de forskelligt af de nævnte faktorer. Dette anses for at være hovedårsagen til, at det ikke er muligt at påvise overbevisende korrelationer mellem de enkelte sporstoffer.



Figur 9.1. Fordeling af koncentrationer for de uorganiske sporstoffer baseret på overvågningsprogrammets data.

Tilførsel

Sporstofferne tilføres det nedsvivende vand fra kilder på overfladen, eller fra forvittringsprocesser i de øverste jordlag. Høje indhold af uorganiske sporstoffer findes i fosfat-handelsgødning samt i spildevandsslam (Miljøstyrelsen, 1994). Også kul indeholder sporstoffer i høje koncentrationer. Ved afbrænding af kullet fordeles sporstofindholdet til røggassen, flyveasken og slagterne. Herfra kan sporstofferne udvaskes til grundvandet. Sporstofferne findes også i reservoirdjergarterne og kan

tilføres grundvandet herfra. De højeste sporstofindhold findes i nedre tertiære marine lersten (Langtofte 1994) samt i morænemateriale, hvori disse lersten indgår.

Pyrit

Pyrit (jernsulfid, FeS_2) udgør sammen med andre sulfider og organisk stof vigtige reducerende stoffer i grundvandsreservoirerne. Ved tilførsel af oxiderende stoffer som ilt og nitrat omsættes pyriten, og dens indholdsstoffer tilføres grundvandet.

Ud over svovl og jern kan pyrit indeholde en lang række grundstoffer med affinitet til sulfid, blandt andet nikkel, selen, kobber, bly, arsen, mangan, zink og vanadium, samt cobalt, titan, sølv, tin, bismuth og antimon (Levinson 1974). Også andre sulfidminerale med et vist indhold af tungmetaller kan forekomme under reducerende forhold, fx. Pyrrhotit (FeS) og Molybdenit (MoS).

Kildestyrke

Den koncentration af et givet stof, der kan måles i grundvandet, er udtryk for en balance mellem det geokemiske miljø, kildens indhold af stoffet, og mulighederne for udvaskning og/eller kemisk omsætning /DGU, 1993, tabel 12/. Ændringer i det geokemiske miljø og/eller kildesammensætningen udløser ændringer i de målte koncentrationer.

Ler

Lavpermeable lerede aflejringer som fx. moræne har et forholdsvist højt egenindhold (stor kildestyrke), men på grund af den meget langsomme vandgennemstrømning, bortset fra sprækker, sker der kun en langsom tilførsel af forsurende eller oxiderende stoffer, der kan betinge kemiske forandringer.

Sand

Omvendt vil den vandmængde, der passerer igennem højpermeable jordlag som sand alt andet lige være langt større, og sådanne aflejringer vil hurtigere blive udvaskede og dermed hurtigere reduceres i kildestyrke.

Kalk

Kalk er et materiale med lav kildestyrke for så vidt angår uorganiske sporstoffer. Det kan have meget varierende permeabilitet.

Overordnede kemiske betingelser

De overordnede kemiske betingelser ændrer sig med stigende dybde, som beskrevet i kapitel 7. Nær terrænoverfladen kan pH være endog meget lav (Vestjylland), men vil typisk stige med stigende dybde. Ved terrænoverfladen er redoxpotentiallet normalt højt (oxiderende forhold), men aftager med stigende dybde. Vandets indhold af andre komponenter, som sporstofferne kan reagere med, vil normalt også ændre sig med stigende dybde.

Opløselighed

Det gælder generelt for de metalliske sporstoffer, at deres opløselighed øges med faldende pH (Jackson o.a., 1994). For molybdæn, arsen og selen stiger opløseligheden derimod med stigende pH. Der er betydelig usikkerhed omkring redoxforholdenes indvirkning på opløseligheden ved moderate reducerende forhold. Under stærkt reducerende betingelser svarende til jern og sulfatzonen danner de divalente positive jern- og metalioner tungtopløselige sulfider.

Mobilitet

Flertallet af tungmetallerne (bly, cadmium, kviksølv, nikkel, zink og kobber) optræder typisk som *mobile* divalente positive ioner i grundvan-

det, eller som forholdsvis *immobile* trivalente positive ioner (chrom og aluminium). Arsen, selen, molybdæn og vanadium optræder som *mobile* negative, sammensatte ioner (oxyanioner). Lithium optræder som en ekstremt mobil monovalent positiv ion, og bromid optræder som en mobil monovalent negativ ion.

Negative ioner vil som hovedregel udvaskes let, mens positive ioner vil kunne tilbageholdes gennem ionbytning eller anden form for sorption.

Ligheder

Derudover gælder, at sporstofferne generelt vil indgå i de almindelige kemiske processer, der styrer hovedkomponenter, således at stoffer med nogenlunde ens ionradius og ionladning vil følges ad. Eksempelvis vil selen opføre sig analogt til svovl og arsen opføre sig analogt til fosfat.

Komplekser

Arsen, kviksølv, bly og selen kan indgå i organiske kompleksforbindelser (methylerede former) med højere toksicitet end selve grundstoffet. Mikrobielle processer kan accelerere methyleringen.

9.1.2 Fordelingsmønstre for uorganiske sporstoffer

Baseret på overvågningsprogrammets data kan fordelingen af de uorganiske sporstoffer beskrives i relation til en række forskellige forhold.

Dybde

For alle uorganiske sporstoffer på nær molybdæn, lithium og bromid findes de højeste koncentrationer nær jordoverfladen umiddelbart under det regionale grundvandsspejl. Koncentrationen falder med stigende dybde under terræn. Se eksempel for nikkel på figur 9.2.

Reservoirbjergart

Det er karakteristisk, at det højeste sporstofindhold forekommer i højpermeable (let gennemstrømmelige) reservoirbjergarter med et lavt egenindhold af sporstoffer. Der er således ingen entydig sammenhæng mellem reservoirbjergartens sporstofindhold og grundvandets indhold af de samme stoffer. Kilden til sporstofindholdet må således i mange tilfælde antages at være en anden end reservoirbjergarten fx. overfladebelastning.

pH

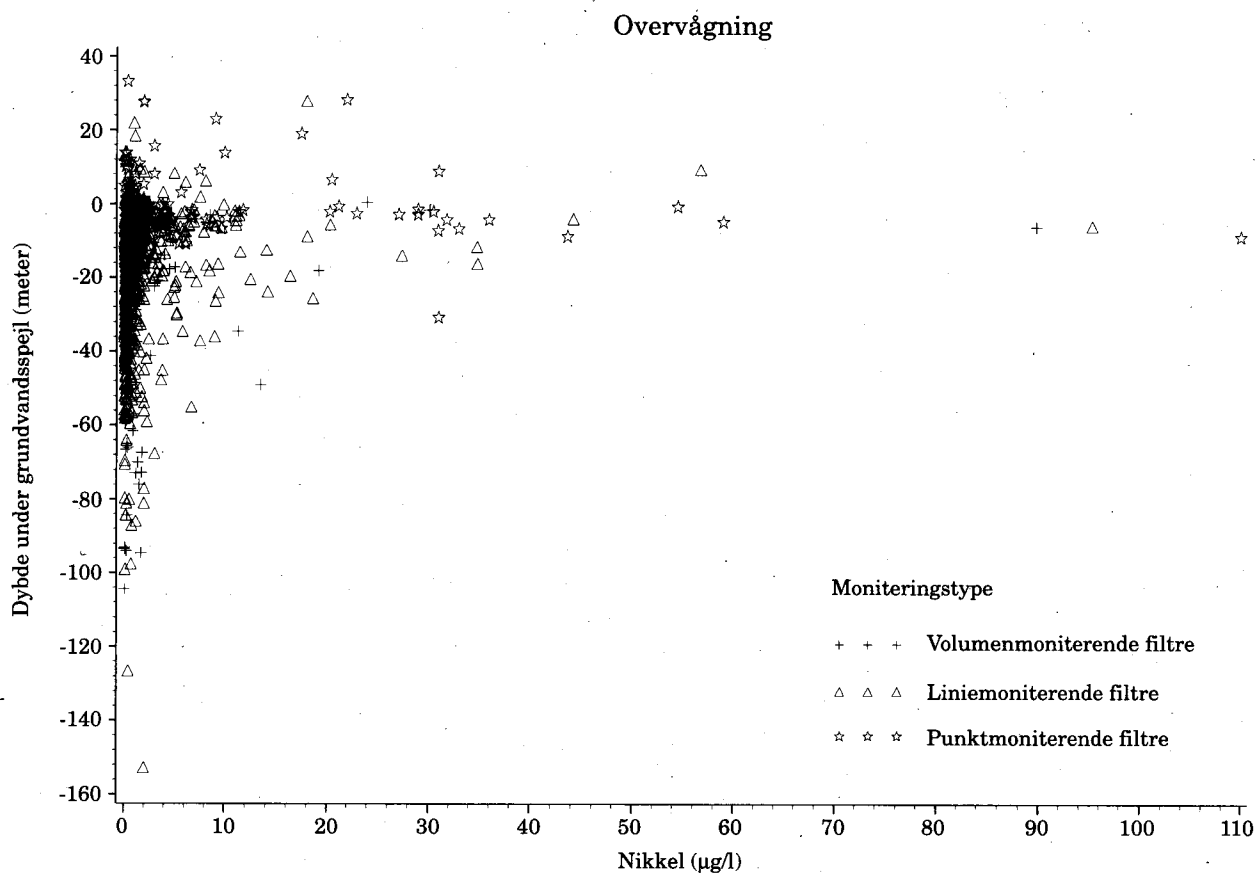
Det er veldokumenteret, at pH er en af de vigtigste faktorer for mobiliseringen af et flertal af de uorganiske sporstoffer. Imidlertid kan der ikke eftervises nogen entydig sammenhæng mellem pH og sporstofindhold i grundvandet på landsplan inden for overvågningsprogrammet. Det må derfor antages, at andre faktorer på afgørende vis er med til at regulere indholdet af sporstoffer fx ændringer i redoxforholdene. En anden medvirkende faktor kan være vandets indhold af vandopløselige organiske syrer, hvormed de kan danne vandopløselige mobile komplekser (Petersen 1976).

Tilbageholdelse

De meget karakteristiske faldende indhold med stigende dybde viser, at tilbageholdelse (retention) fx. ved ionbytning og sorption til andre metaloxider (typisk jern-, mangan- og aluminiumoxider) er med til at regulere grundvandets indhold af spormetaller. Mange af disse processer er imidlertid afhængige af de aktuelle kemiske forhold, og de

tilbageholdte spormetaller vil kunne bringes tilbage i opløsning, såfremt de kemiske forhold ændrer sig.

Retensionskapaciteten afhænger af aflejringeres sammensætning, især af deres indhold af ler.



Figur 9.2: Nikkelindholdets variation med dybden baseret på overvågningsdata. Dybden af det regionale grundvandsspejl er angivet ved 0.

Strømningsforhold

For spormetallernes vedkommende vil der, bedømt ud fra sammenhængen mellem dybde og koncentration, overvejende være tale om retentionsprocesser i den umættede zone og i de øverste dele af grundvandsmagasinerne (figur 9.2). På større dybde, hvor vandets kontakttid (med marine lerbjergarter med højt tungmetallindhold) er lang, kan grundvandet tilføres sporstoffer ved desorptions- eller opløsningsprocesser. Dette ses ved, at sporstoffernes koncentration langsomt stiger med stigende alder af grundvandet bedømt ud fra grundvandets tritiumindhold. Høje sporstofindhold ses ligeledes i undersøgelser af udvalgte meget dybe grundvandsboringer (GEUS, Ole Stig Jacobsen, pers. com.)

Pyritoxidation

Plottes nikkel som funktion af dybden under det regionale grundvandsspejl (figur 9.2.) ses meget høje koncentrationer umiddelbart herunder. Dette kan opfattes som et udtryk for pyritoxidation. En række andre sporstoffer viser en lignende dybdefordeling i forhold til det regionale

grundvandsspejl, herunder de sporstoffer, som ofte indgår i pyrit, som fx. zink, kobber, arsen, bly, selen samt kviksølv.

Sammenhængen mellem nikkel og sulfat er udtalt i forhold til det totale datasæt, grundvandets redox-zoner, monitoringsstyper, samt i alle kombinationer af redox-zone og monitoringsstype. I forhold til vand-spejlstypen ses kombinationen af sammenhængende høje nikkel- og sulfatindhold praktisk talt udelukkende i reservoirer med frit grundvandsspejl. Opdeles data efter reservoirbjergart, og betragtes kun filtre, hvor det gennemsnitlige nikkelindhold er over 20 $\mu\text{g/l}$, forekommer der kun sulfatkoncentrationer på over 200 mg/l i højpermeabelt smeltevandssand og (opsprækket) danienkalk. Det ligeledes højpermeable glimmer- og kvartssand har lavere sulfatkoncentrationer på under 100 mg/l. Lavpermeable reservoirbjergarter som skrivekridt og moræne har et lavt indhold af både nikkel og sulfat, på trods af at disse bjergarter også indeholder pyrit.

Sammenfattende kan fordelingen af nikkel og sulfat i forhold til pyrit tolkes som et sammenspil mellem kildestyrke og permeabilitet. Forhøjede indhold af nikkel optræder kun, hvor vandgennemstrømningen er tilstrækkelig til at tilføre oxiderende stoffer, men ikke er så stor, at det dannede nikkel og især sulfat, med det samme fortyndes og føres bort.

Manganoxid

I enkelte filtre ses en sammenhæng mellem høje nikkelindhold og høje manganindhold. Dette kan skyldes, at nikkel, der er bragt i opløsning ved pyritoxidation, i første omgang adsorberes til eller indbygges i nydannet manganoxid. Senere når grundvandsspejlet igen stiger og redoxpotentiallet falder, frigives nikkel, fordi manganoxiderne ikke er stabile ved det lavere redoxpotentiale (Larsen og Postma, 1995).

Andre kilder

Nikkelindholdet i filtre, der ligger over det regionale grundvandsspejl (figur 9.2) har typisk lave sammenhængende nikkel- og sulfatindhold, og der er ingen korrelation mellem nikkel og sulfat i disse terrænnære filtre. Det må antages, at nikkelindholdet i de terrænnære filtre stammer fra andre kilder end pyritoxidation.

Amterne

Amterne rapporterer generelt om høje nikkelkoncentrationer som følge af pyritomsætning, dog med undtagelse af Århus Amt, hvor forhøjede nikkelindhold ikke ledsages af korresponderende høje sulfatindhold, og derfor ikke kan tilskrives omsætning af pyrit. Bornholms Amt anfører, at der forekommer pyritoxidation uden korresponderende stigning i nikkelindholdet. Desuden konstaterer Bornholms Amt, at der sker forøgelse af nikkelindholdet som følge af generel forurening. Københavns Amt anfører, at nikkelindholdet i amtet kan stige til alarmerende højder i løbet af ganske få år. (København og Frederiksberg Kommuner konstaterer, at forhøjet nikkelindhold nedstrøms det nedlagte Frederiksberg Gasværk skyldes en mobilisering af forurening som følge af generel forurening).

Hydrogeologiske forhold

Som det er fremgået af beskrivelsen af grundvandets hovedkomponenter er der udarbejdet en række forskellige grupperinger af analyseresultaterne fra overvågningsprogrammet.

I det følgende præsenteres de vigtigste grupperinger med henblik på at fastlægge, hvilke forskelle, der er signifikant forskellige.

Hydrogeologiske grupper.

I tabel 9.1 er anført medianindhold i relation til de overordnede hydrogeologiske forhold i overvågningsprogrammet. Det fremgår af tabellen, at den mest sigende opdeling af sporstofindholdet er efter grundvandsspejlstype og dernæst efter monitoringstype.

Overvågning $\mu\text{g/l}$	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr
Punktmoniterende	0,67	0,24	0,015	0,0026	0,10	1,09	4,0	0,32	0,20
Liniemoniterende	0,81	0,20	0,012	0,0029	0,10	0,84	3,65	0,28	0,13
Volumenmoniterende	0,85	0,23	0,010	0,0030	0,10	0,54	9,73	0,27	0,10
Øvre sekundært magasin	0,81	0,22	0,013	0,0029	0,10	1,10	3,5	0,34	0,20
Nedre Sekundært magasin	0,88	0,20	0,012	0,0030	0,10	0,64	4,0	0,27	0,13
Primære magasin	0,70	0,20	0,012	0,0027	0,10	1,02	4,4	0,29	0,12
Frit grundvandsspejl	0,60	0,23	0,013	0,0026	0,10	1,47	6,0	0,39	0,24
Artesisk grundvandsspejl	1,07	0,20	0,011	0,0030	0,10	0,51	3,05	0,23	0,10

Overvågning $\mu\text{g/l}$	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	TR
Punktmoniterende	13,2	97,5	5,0	0,60	0,52	85,5	18,6
Liniemoniterende	3,93	70,0	6,3	0,89	0,52	89,3	10,0
Volumenmoniterende	1,80	52,9	5,8	0,79	0,52	100,0	10,7
Øvre sekundært magasin	10,4	88,5	5,6	0,68	0,52	87,3	19,0
Nedre sekundært magasin	3,95	81,8	6,2	0,86	0,52	92,0	12,7
Primært magasin	3,00	54,0	5,7	0,76	0,52	85	9,2
Frit grundvandsspejl	6,10	62,0	3,6	0,53	0,60	90	17,0
Artesisk grundvandsspejl	3,15	85,5	7,8	1,04	0,52	88	8,42

Tabel 9.1. Medianindhold af de uorganiske sporstoffer inden for hydrologisk funktionsopdelte grupper af grundvandsspejle. Koncentrationerne er i $\mu\text{g/l}$. Sporstofferne er angivet ved deres kemiske symbol, se bilag 6. Tritium er behandlet på linje med de øvrige sporstoffer til belysning af grundvandets omtrentlige alder. Tritiumværdier under 10 repræsenterer grundvand fra før 1952.

Overfladebelastning

En overfladebelastning vil tydeligst vise sig i punktmoniterende filtre i sekundære magasiner uden overliggende lerlag og med frit grundvandsspejl. Disse filtre repræsenterer med andre ord det mest sårbare grundvand.

Redox-zoner

I tabel 9.2 er anført medianindhold af sporstoffer for de forskellige redox-zoner, jvf. kapitel 7.

Det fremgår af tabel 9.2, at der generelt kun er begrænsede forskelle i redox-zonernes sporstofindhold. I overensstemmelse med, at de metalliske sporstoffer udfælder som sulfider ved lavt redoxpotentiale, optræder der signifikant lavere indhold af bly, cadmium, nikkel, zink, kobber og chrom i jern/sulfat-zonen, der omfatter såvel svagt som stærkt reducerende forhold. For arsen er der som forventeligt signifikant stigende indhold fra iltzonen til jern/sulfat-zonen. For chrom er der signifikant faldende indhold fra iltzonen til jern/sulfat-zonen.

$\mu\text{g/l}$	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	TR
Iltzone	0,33	0,23	0,019	0,0017	0,19	1,45	6,93	0,48	0,44	7,6	55	2,2	0,30	0,70	85	20,0
Nitratzone	0,57	0,24	0,020	0,0029	0,10	1,52	5,10	0,45	0,13	4,4	68	6,0	1,06	0,60	100	18,8
Jern/Sulfatzone	0,99	0,20	0,012	0,0030	0,10	0,40	2,63	0,23	0,09	3,0	77	7,5	0,93	0,50	86	9,2

Tabel 9.2. Overvågning. Median for redox-zoner beregnet for midlede enkeltfiltre.

De signifikante forskelle i aluminium og lithium må tilskrives andre forhold hidrørende fra den inherente dybdeforskel imellem zonerne. For aluminium skyldes forskellen givetvis forskelle i pH. Der kan ikke umiddelbart peges på årsagen til forskellene i grundvandets lithiumindhold.

Grundvandets hovedklasser.

I tabel 9.3 er der anført medianværdier for indholdet af uorganiske sporstoffer i de seks hovedklasser. Ingen stoffer skiller sig signifikant ud i alle hovedklasser. Betragtes imidlertid hovedklasserne parvis stof for stof (bilag 9, tabellens øvre, højre del) og vurderes antallet af stoffer, som er signifikant forskellige imellem parvise hovedklasser (bilag 9, nedre, venstre halvdel) ses et faldende antal forskellige stoffer fra hovedklasse A til hovedklasse F. Hovedklasse A adskiller sig kemisk fra resten af hovedklasserne ved at have lave pH-værdier.

pH

Klassificeringen tydeliggør med andre ord den teoretisk forventelige opdeling af de metalliske sporstoffer efter pH. Denne fordeling kommer ikke til udtryk, når spormetalkoncentrationen plottes direkte mod pH. Dette skyldes, at de anvendte medianværdier ikke afspejler den del af data, som har høje koncentrationer, og som stammer fra overfladebelastning eller pyritoxidation. Indirekte indikerer dette, at der ved høje sporstofindhold, som skyldes menneskelig aktivitet/forurening, ikke ses den forventede afhængighed af pH og redoxforhold, eller at grundvandet med de høje sporstofindhold ikke er i kemisk ligevægt.

$\mu\text{g/l}$	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	TR
A	0,21	0,27	0,040	0,0014	0,1	2,54	9,50	0,39	0,33	46,2	74	2,30	0,20	0,52	65	17
B	1,09	0,20	0,012	0,0018	0,1	0,58	3,83	0,21	0,15	3,95	45	3,70	0,60	0,56	86	16
C	0,89	0,20	0,015	0,0030	0,1	1,36	6,43	0,47	0,10	3,70	96	10,5	1,50	0,70	125	22
D	0,69	0,20	0,011	0,0030	0,1	0,94	3,14	0,27	0,10	3,0	79	6,30	1,36	0,52	98	18
E	1,70	0,20	0,010	0,0030	0,1	0,39	2,60	0,22	0,09	2,9	78	10,2	1,08	0,50	82	5,2
F	0,86	0,18	0,012	0,0030	0,1	0,33	3,55	0,31	0,07	5,3	80	17,2	0,92	0,52	130	5,5

Tabel 9.3. Sporstoffernes fordeling efter hovedklasser baseret på median af filtergennemsnit i overvågningsprogrammet.

Høje sporstofindhold

Dybdefordelingen af de uorganiske sporelementer fra grundvandsovervågningen er sammenholdt med undersøgelser af udvalgte meget dybe grundvandsboringer, og undersøgelser i uforurenede aflejringer (Binzer, 1974). Tilsyneladende stammer de høje koncentrationer af uorganiske sporelementer i det dybere grundvand fra aflejringer med høje indhold (hovedsageligt ældre tertiære leraflejringer). Høje koncentrationer i det øvre grundvand kan derimod i en række tilfælde ikke henføres til reservoirbjergarten. Det må derfor vurderes, at de høje koncentrationer i det øvre grundvand stammer fra forurening fra diffuse kilder (atmosfærisk nedfald), punktkilder (lossepladser og imprægneringsanstalter), samt fra fladekilder (udbringning af slam og fosfatgødning).

Det er derfor vigtigt at belyse disse to kilder til indholdet af uorganiske sporstoffer i grundvandet.

Det øverste grundvand

Det bedste udtryk for overfladebelastningens påvirkning af grundvandet opnås ved at betragte de øverste, punktmoniterende filtre i magasiner af smeltevandssand uden dækkende lerlag (tabel 9.5). Disse magasiner er de dårligst beskyttede, de har et lavt egenindhold af sporstoffer (lav kildestyrke), og et meget lavt udvaskningspotentiale /DGU, 1993/. Endvidere har de et meget lavt lerindhold (lav retentionskapacitet), de er ofte iltet til stor dybde, og er uden indhold af pyrit, hvilket også fremgår af de lave sulfatindhold. Filtrenes medianindhold af sulfat er 43 mg/l og deres maksimumindhold af sulfat er 140 mg/l.

$\mu\text{g/l}$	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	Tr
Median	0,12	0,30	0,14	0,003	0,1	5,48	7,0	0,8	0,48	100	155	2,4	0,28	0,5	54	17
Maksimum	6,70	0,89	1,40	0,006	0,2	34,0	319	46,0	1,64	2040	510	7,3	1,20	1,7	200	42

Tabel 9.5: Øverste punktmoniterende filtre i sandmagasiner uden dæklag.

Disse filtre (tabel 9.5) ligger alle i områder, hvor den dominerende arealanvendelse enten er landbrug eller bymæssig bebyggelse. Sammenlignes disse filtre med filtre fra et område, hvor arealanvendelsen udelukkende er naturarealer (tabel 9.6) ses det, at der forekommer langt

højere medianindhold af alle sporstoffer med undtagelse af arsen, kviksølv, molybdæn og bromid i det øverste grundvand, hvor arealanvendelsen er landbrug eller bymæssig bebyggelse.

µg/l	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	Tr
Asserbo	0,61	0,15	0,01	0,0038	-	0,48	0,87	0,23	0,12	8,03	20,9	1,61	0,6	-	81,3	28,6

Tabel 9.6: Naturområde. Middelværdi af filtergennemsnit.

Udvaskningsforsøg

En undersøgelse af sporstofindholdet i det øverste grundvand i Midt- og Sønderjylland i relation til indholdet i reservoirbjergarterne viser, at for en række sporstoffer er indholdet i grundvandet betydeligt større end egenindholdet i reservoirbjergarterne kan betinge. Dette betyder, at en betydelig del af det øverste grundvands indhold af arsen, bly, cadmium, nikkel, kobber og chrom må stamme fra overfladebelastning /DGU, 1993/.

Tungmineraller

At der hovedsageligt er tale om en effekt af overfladebelastning støttes af undersøgelser af indholdet af tungmetallholdige mineraler i danske sandaflejringer. Disse undersøgelser viser, at selv ved fuldstændig opløsning af alle tungmetallholdige mineraler, ville den resulterende mængde frigjorte tungmetaller ikke være i stand til at øge koncentrationen i grundvandet til de faktisk målte indhold (GEUS, Kent Grimm pers. com.).

Retension

Det er karakteristisk for punktmoniterende filtre placeret i rene sandmagasiner, at koncentrationen af arsen, cadmium, kviksølv, nikkel, kobber, aluminium, molybdæn og vanadium aftager med stigende dybde. At koncentrationen af individuelle uorganiske sporstoffer falder med stigende dybde viser, at tilskuddet er størst i toppen, og at der finder en fortynding og/eller retension sted på vejen ned. Det antages derfor, at effekten af forureningsbelastningen forsinkes i den umættede zone og i de øverste dele af grundvandsreservoirerne. De tilbageholdte sporstoffer vil på ny kunne mobiliseres, såfremt de kemiske forhold ændrer sig.

Det dybe grundvand

At det dybe grundvand i kontakt med marine tertiære lerbjergarter har et forhøjet tungmetallindhold lader sig kun indirekte påvise i overvågningsprogrammet. Disse bjergarterne har så lille en permeabilitet, at de i praksis er umulige at prøvetage. Tilskud til grundvandet kan derimod indirekte iagttages som høje indhold i nærliggende filtre i mere permeable aflejringer.

Skive

I overvågningsområdet "Skive" forekommer der filtre i smeltevandssand beliggende i fordybninger imellem tertiære bjergarter. Der kan her iagttages overraskende høje indhold af zink, kobber, krom, arsen, lithium, molybdæn og bromid i filtre, der ligger fra 37 meter til 70 meter under terræn i et artesiske magasin med høj pH.

Herborg

I overvågningsområdet "Herborg", der er underlejret af tertiære bjergarter, forekommer der høje indhold af zink, aluminium, barium,

lithium og bromid i filtre fra 20 meter til 31 meter under terræn i et artesisk magasin med forholdsvis lav pH. I de mere terrænnære filtre-i området er nikkellindholdet i øvrigt stærkt forhøjet, bilag 7.

9.1.3 Overskridelser af kvalitetskravene til drikkevand inden for overvågningen

Som det fremgår af bilag 6, forekommer der koncentrationer i grundvandet, som overskrider drikkevandskvalitetskravene. Dette grundvand kan altså ikke ubehandlet anvendes til drikkevand f. eks. i forbindelse med enkeltforsyninger og små fællesforsyninger uden vandbehandling.

Arsen, cadmium og selen

De kritiske koncentrationer af arsen (større end 50 $\mu\text{g/l}$) og cadmium (større end 5 $\mu\text{g/l}$) er målt i 1992 og stammer fra henholdsvis Københavns Kommune og Ribe Amt (Grindsted). De aktuelle filtre er ikke analyseret igen. De kritiske koncentrationer af selen (større end 10 $\mu\text{g/l}$) stammer fra overvågningsområdet Store Heddinge.

Nikkel

Der er konstateret nikkelkoncentrationer på over 20 mikrogram/l i 33 filtre i 16 forskellige overvågningsområder fordelt over hele landet (se bilag 7). I visse filtre i overvågningsområderne Ishøj, Store Heddinge, Bedsted, Brande og Herborg synes der at være tale om stigende koncentrationer. I området Asemose er indholdet i to filtre konstant højt.

For nikkel overskrider 12% af de punktmoniterende, 1% af de linjemoniterende og 13% af de volumenmoniterende filtre i overvågningsområderne drikkevandskravet.

Zink

Der er konstateret zinkkoncentrationer på over 100 mikrogram/l i 38 filtre i 24 forskellige overvågningsområder fordelt over hele landet (se bilag 8). I overvågningsområderne Frederiksberg, Vesterborg, Smålyng, Thyregod, Ejstrupholm, Skive, og Thisted synes der at være tale om stigende koncentrationer. I områderne Store Heddinge og Smålyng er indholdet i to filtre konstant højt. Et filter med kritisk koncentration har ikke været analyseret tidligere.

9.2 Uorganiske sporstoffer i boringskontrollen

Indholdet af uorganiske sporstoffer i analyser fra boringskontrollen fremgår af bilag 10.

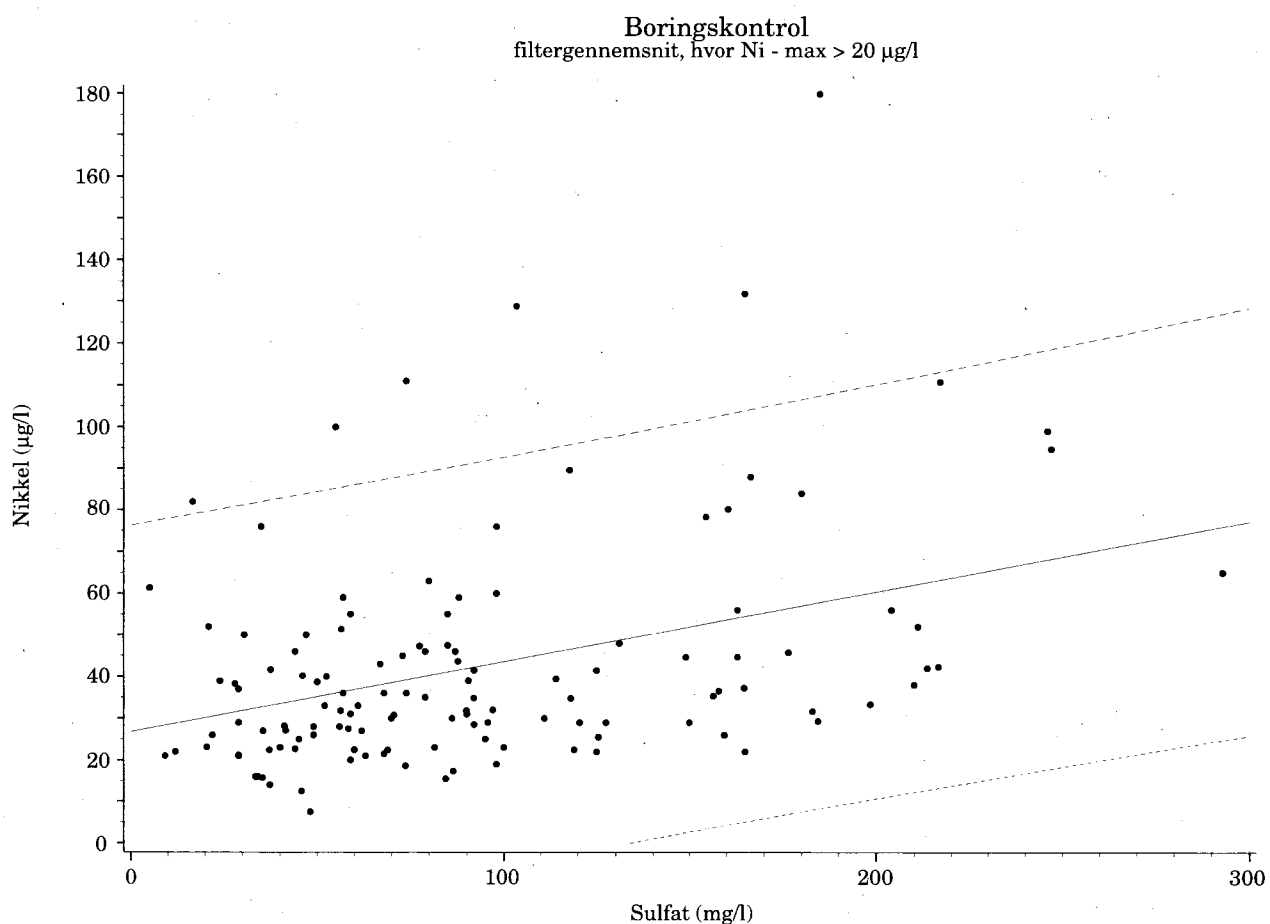
Ved boringskontrollen er der fundet overskridelser af drikkevandskravene for nikkel, zink, aluminium og barium. Disse sporstoffer vurderes derfor nærmere i det følgende.

Med få undtagelser - som beskrevet nedenfor - kan sporstofferne, der overskrider drikkevandskravene ikke på systematisk vis relateres til boringsmæssige, bjergartsmæssige eller kemiske faktorer. Det må derfor antages, at arealanvendelsen i infiltrationsområdet og strømningsmønstret er af betydning for forekomsten af de forhøjede koncentrationer.

Nikkel

For nikkels vedkommende er det fastslået, at grundvandssænkninger med pyritoxidation til følge er en væsentlig kilde til forhøjede nikkelkoncentrationer (Pratt, 1992). Dette fremgår af figur 9.3, hvor der ses en udtalt tendens til, at stigende nikkelkoncentrationer følges af stigende sulfat-koncentrationer. En tilsvarende, men mindre tydelig tendens viser sig for jern i forhold til nikkel.

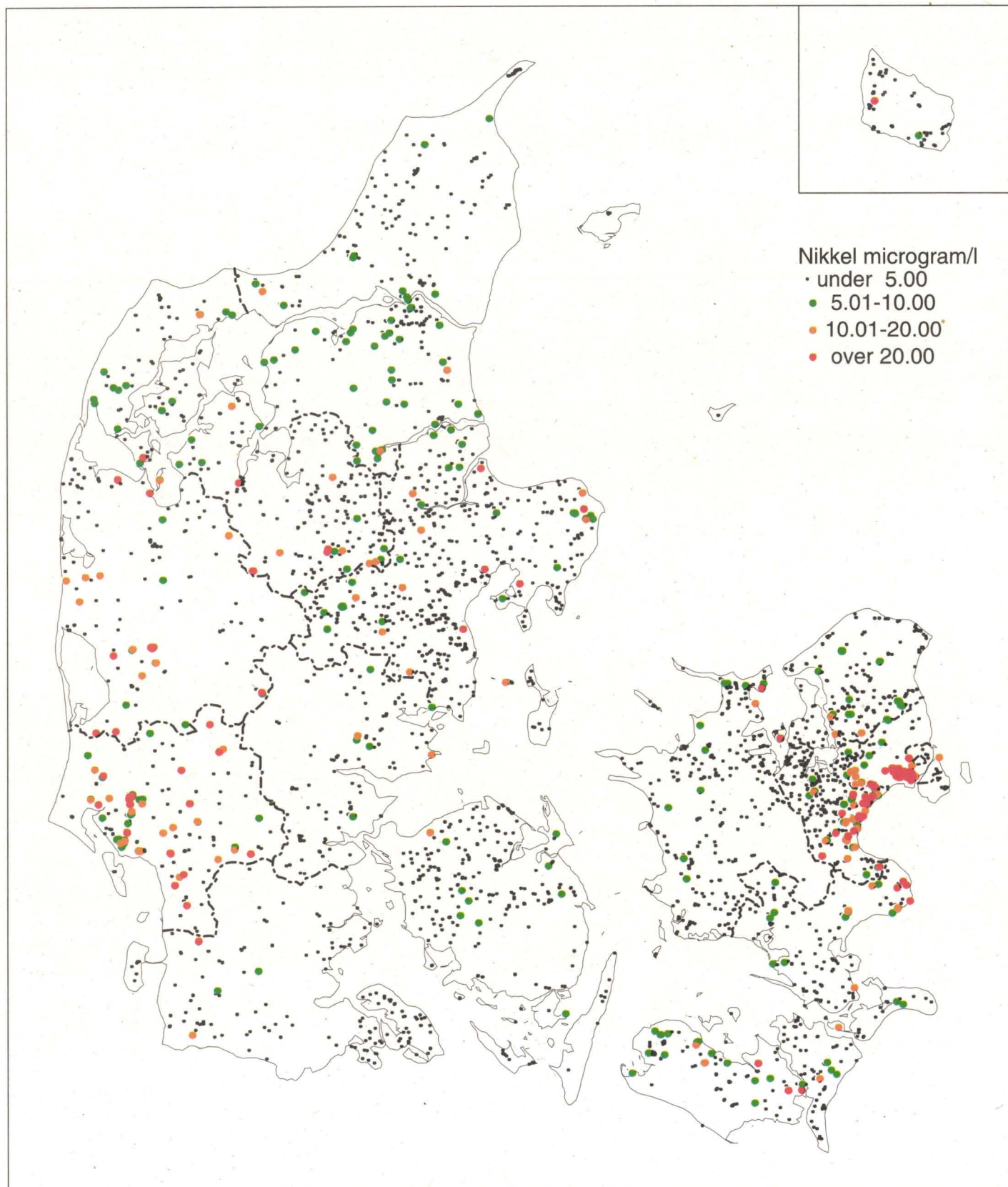
Hvor pyritoxidation finder sted kan den dannelse af svovlsyre, der ledsager pyritoxidationen, være medvirkende årsag til forhøjede koncentrationer af andre sporstoffer. Dette skyldes den forøgede nedbrydning af reservoirbjergarten, som svovlsyren afstedkommer.



Figur 9.3: Nikkel- og sulfatindholdet i boringskontrollen. 95% konfidensintervallet for lineær regression er angivet ved stiplede linjer.

Forhøjet indhold

Filtre med forhøjede nikkelkoncentrationer (d.v.s. filtre, hvor én eller flere analyser er over den højst tilladte værdi på 20 µg/l i drikkevandet) forekommer i en lang række reservoirer i mange forskellige bjergarter. Maksimumkoncentrationer forekommer omkring pH 7, og reservoirerne har oxiske til let reducerende redoxpotentiale. En landsoversigt over indholdet af nikkel i boringskontrolanalyser er givet i figur 9.4 samt i bilag 11. Det fremgår af figur 9.4, at overskridelserne af drikkevandskravene især er udtalte langs Køge Bugt, men også forekommer i flere jyske amter.



Figur 9.4: Nikkelindholdet i grundvandet på landsplan baseret på boringskontrollen. Koncentrationer i $\mu\text{g/l}$.

I Ringkjøbing Amt overskrider 17% af de undersøgte filtre fra 0 til 25 meter under terræn i boringskontrollen i amtet drikkevandskravene for nikkel.

Sulfat

For amterne København, Roskilde, Ribe og Vejle er der en tydelig sammenhæng mellem nikkelindhold og sulfatindhold. For Storstrøms Amt er der ingen sammenhæng, og for Viborg og Århus Amter ses der faldende nikkelindhold med stigende sulfatindhold. Dette viser, at såvel nikkel (op til 80 mikrogram/liter) som sulfat (op til 200 mg/liter) kan have andre kilder end pyritoxidation.

Zink

Filtre med forhøjede zinkkoncentrationer (d.v.s. filtre, hvor én eller flere analyser er over den højst tilladte værdi på 100 $\mu\text{g/l}$ i drikkevandet) forekommer i reservoirer af bjergarter bestående af smeltevandssand, miocænt kvartssand og danien kalk, der alle har forholdsvis lave egenindhold. Koncentrationerne er højst mellem pH 7 og 8, og falder med faldende pH. Redoxpotentialet er højt. En amtsoversigt over filtre med forhøjede zinkindhold er givet som bilag 12.

Aluminium

Filtre med forhøjede aluminiumskoncentrationer (d.v.s. filtre, hvor én eller flere analyser er over den højst tilladte værdi på 200 $\mu\text{g/l}$ i drikkevandet) forekommer i reservoirer bestående af bjergarterne smeltevandssand, miocænt kvartssand og kalk, der har meget lave egenindhold. De laveste koncentrationer forekommer ved pH 6,3 og stiger mod såvel højere som lavere pH. Forhøjet aluminiumindhold i boringskontrollen må derfor antages at være pH-kontrolleret som teoretisk forventeligt. Lave koncentrationer ved især høje pH-værdier kan skyldes ionbytning. Redoxpotentialet er uden indflydelse. En amtsoversigt over filtre med forhøjede aluminiumindhold er givet som bilag 13.

Barium

Filtre med forhøjede bariumkoncentrationer (d.v.s. filtre, hvor én eller flere analyser er over den vejledende værdi på 100 $\mu\text{g/l}$ i drikkevandet) forekommer i reservoirer bestående af bjergarterne smeltevandssand og -grus, miocænt kvartssand og kalk. De laveste koncentrationer forekommer ved pH 6,8 og stiger mod såvel højere som lavere pH. Forhøjet bariumindhold må derfor antages at være pH-kontrolleret, og, som påvist af Århus Amt, ikke styret af opløselighedsproduktet for bariumsulfat. Redoxpotentialet er højt. De største koncentrationer forekommer tæt under terræn og koncentrationen falder tydeligt med stigende dybde. I de dybere dele af magasinerne er indholdet generelt under 170 mikrogram/liter. En amtsoversigt over filtre med forhøjede bariumindhold er givet som bilag 14.

Det skal bemærkes, at Århus Amt har påpeget, at der er analysetekniske problemer med barium.

Amternes vurdering

Ringkjøbing Amt finder sammenfaldende forhøjede indhold af aluminium, cadmium, chrom, kobber, nikkel og zink under landbrugsområder, hvor pH er lav. Cadmium, nikkel, zink, chrom og kobber vurderes at være tilført med slam, gødning eller lignende. En del nikkel og zink vurderes desuden at være tilført ved oxidation af pyrit med nitrat. Eventuel tilført arsen fra pyritomsætningen antages at blive udfældet på jernhydroxider og findes derfor ikke i grundvandet.

Lithium, strontium og barium tilføres grundvandet fra dybereliggende tertiære lerbjergarter.

Århus Amt finder det godtgjort, at cadmium, kobber og chrom tilføres fra overfladen. Cadmium formodes at kunne stamme fra fosfatholdig handelsgødning. Århus Amt anfører desuden, at tungmetaller i det oppumpede grundvand vil kunne tilbageholdes i vandværkernes sandfiltre.

Roskilde Amt finder aftagende koncentrationer af arsen, cadmium, kviksølv, nikkel, chrom og molybdæn med stigende dybde.

Storstrøms Amt finder, at fordelingen af uorganiske sporstoffer generelt er et spørgsmål om grundvandets alder kombineret med forvittringsintensiteten. Amtet finder generelt de højeste koncentrationer af sporstoffer i kalkmagasiner.

Ribe Amt finder, at sporstoffernes fordeling generelt er geologisk betinget. Desuden bemærker amtet, at koncentrationen af aluminium er høj ved pH-værdier under 6 og aftager med dybden. Amtet finder endelig, at aluminium og zink mobiliseres som følge af dannelsen af svovlsyre ved pyritomsætningen.

9.3 Sammenhæng mellem overvågning og boringskontrol

Resultaterne af de to analyseprogrammer ligner hinanden med hensyn til stofkoncentrationer, koncentrations- og dybdefordeling, og med hensyn til hvilke stoffer, der overskrider grænseværdierne for drikkevand (se bilag 6 og bilag 10). De fleste overskridelser ses i overvågningsprogrammet, og forekommer med undtagelse af nikkel hyppigst i linjemoniterende filtre. Linjemoniterende filtre repræsenterer grundvand, der ligger opstrøms for de volumenmoniterende indvindingsboringer. I hvilket omfang de høje indhold i de linjemoniterende filtre vil vise sig i de volumenmoniterende filtre eller i boringskontrollen kan ikke vurderes på det nuværende grundlag. At overskridelserne for nogle stoffer (selen og cadmium) forekommer i de linjemoniterende filtre frem for de punktmoniterende skyldes måske, at meget store overfladebelastninger forekommer forholdsvist lokalt. Derfor vil det være tilfældigt og afhængigt af filterlokaliseringen i hvilke filtre, de opfanges.

µg/l	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	Tr
Overvågning	0,90	0,23	0,010	0,003	0,1	0,54	9,5	0,27	0,10	1,8	52	5,8	0,79	0,52	99	11
Boringskontrol	0,69	0,27	0,013	0,003	0,1	0,20	9,3	0,37	0,16	4,0	69	5,7	0,55	0,5	84	9,3

Tabel 9.7: Sammenligning af medianindhold af filtergennemsnit i boringskontrollen og de volumenmoniterende filtre i grundvandsovervågningen.

I tabel 9.7 sammenlignes boringskontrollen med de volumenmoniterende filtre i overvågningsprogrammet. De volumenmoniterende filtre i

overvågningen er typisk mindre vandindvindingsboringer, og adskiller sig derved fra boringskontrollen, der omfatter såvel små som store indvindingsboringer. Det fremgår af tabel 9.7, at der kun er mindre forskelle på de to analyseprogrammers medianindhold.

Til belysning af forskellene på de høje indhold i de to analyseprogrammer er angivet 90% percentilen i tabel 9.8. Det fremgår af tabellen, at indholdet af en række af de metalliske sporstoffer er væsentligt højere i boringskontrollen. Der kan ikke på nuværende tidspunkt gives nogen entydig forklaring på dette forhold. Grundvandet i de to programmer har nogenlunde samme pH og samme alder. Filterdybden (90% percentilen) er betydelig dybere i boringskontrollen (65 meter under terræn) i forhold til overvågningen (26 m.u.t.). Dette burde betyde et lavere indhold i boringskontrollen, idet en større del af grundvandet må antages at forekomme under reducerende forhold (jern- og sulfatzonen), hvor de metalliske sporstoffer udfældes som sulfider. Dette kan også forklare det lavere indhold af arsen i boringskontrollen. De højere indhold af metalliske sporstoffer skyldes muligvis et større bidrag fra overfladebelastningen som følge af en mere veludviklet sænkningstragt og en mere direkte strømning af grundvand fra overfladen til filterindtaget.

$\mu\text{g/l}$	As	Pb	Cd	Hg	Se	Ni	Zn	Cu	Cr	Al	Ba	Li	Mo	V	Br	Tr
Overvågning	5,4	1,0	0,10	0,005	0,4	6,1	35	1,6	0,7	170	190	15	3	0,7	230	35
Boringskontrol	5,0	2,0	0,25	0,200	0,9	7,5	80	2,1	1,1	264	169	14	2,6	0,7	211	28

Tabel 9.8: Sammenligning af 90% percentil af filtergennemsnit i boringskontrollen og de volumenmoniterende filter i grundvandsovervågningen.

9.4 Diskussion og sammenfatning

Indhold af uorganiske sporstoffer i dansk grundvand er generelt lavt i forhold til kvalitetskravene til drikkevand. Der forekommer dog et varierende antal tilfælde af filtre, hvor de højst tilladte indhold for stofferne i drikkevand overskrides. Dette gælder for sporstofferne arsen, bly, cadmium, selen, nikkel, zink og aluminium, samt for barium, hvor der dog kun findes en vejledende grænseværdi. Dette grundvand kan altså ikke umiddelbart anvendes til drikkevand f.eks. i forbindelse med enkeltforsyninger og små fællesforsyninger uden vandbehandling.

I årets rapport er der anvendt medianværdier af midlede filtergennemsnit ved databearbejdningen. Den anvendte metode fremhæver de lave koncentrationer og dermed de naturlige stofindhold i grundvandet. Det kan vises, at de naturlige indhold af uorganiske sporstoffer med en vis overensstemmelse svarer til de fordelinger, der teoretisk kan forventes.

*Overfladebelastning
eller geologisk
betinget*

Grundvandets indhold af uorganiske sporstoffer bestemmes af overfladebelastningen, der øger koncentrationen i det øvre grundvand, og af de geologiske forhold i de dybereliggende dele af magasinerne, hvor der kan ske en tilførsel af uorganiske sporstoffer fra især marine, tertiære lerbjergarter. Belastningen af det øvre grundvand med uorganiske sporstoffer kompenseres delvist af jordlagenes evne til at tilbageholde den del af de uorganiske stoffer, der optræder som positive ioner. I praksis overskygges tilførslen af uorganiske sporstoffer til det øvre grundvand af andre komponenter fra overfladebelastningen (fx. NO_3 , pesticider og organiske mikroforureninger), der allerede har påvirket grundvandet i en sådan grad, at det øvre grundvand generelt ikke længere anbores med henblik på fællesvandforsyning.

Indholdet af uorganiske sporstoffer i det dybereliggende grundvand kan være medvirkende årsag til, at disse magasiner ikke umiddelbart kan udnyttes til drikkevandsforsyning. Sammen med klorid kan de uorganiske sporstoffer derfor virke begrænsende for den nuværende praksis, hvor forurenede, overfladenære indvindingsboringer lukkes og erstattes af dybere boringer.

*Høje koncentrationer
i smeltevands-
aflejringer*

En række af de uorganiske sporstoffer, nemlig arsen, bly, cadmium, kviksølv, kobber og molybdæn forekommer i de markant højeste koncentrationer i reservoirer bestående af *smeltevandsaflejringer*. I hvert fald de øvre dele af smeltevandsaflejringerne må antages at have den største vandgennemstrømning, den mindste retention og de mest aggressive kemiske betingelser så som lav pH og stor iltmætning. De høje iltindhold kan betinge udfældelse af amorfe jern- og manganoxider, der igen kan betinge en vis retention af uorganiske sporstoffer ved medrivningsfældning og/ eller absorption.

*Forurening fra
overfladen*

På den anden side har disse aflejringer været udsat for udvaskningsprocesser, mindst siden isens tilbagetrækning for ca. 9.000 år siden og består derfor overvejende af nedbrydningsresistente mineraler som kvarts, der har et særdeles lavt indhold af uorganiske sporstoffer. Hertil kommer en ganske lille procentdel af andre resistente tungmineraller, der kan have et højt indhold af uorganiske sporstoffer, herunder tungmetaller. På grund af den meget langsomme naturlige nedbrydning af tungminerallerne afgives deres tungmetalindhold imidlertid kun langsomt til det forbipasserende vand.

På denne baggrund må det anses for sandsynligt, at i hvert fald en del af de målte høje koncentrationer af uorganiske sporstoffer i aflejringer af smeltevandssilt, -sand og -grus, ikke skyldes naturbetingede processer, men en mere eller mindre diffus forurening fra overfladen.

*Høje indhold ved
grundvandsspejlet*

Koncentrationen af uorganiske sporstoffer falder generelt med stigende dybde under terræn.

For stofferne nikkell, zink, kobber, chrom, arsen, bly, cadmium, kviksølv, selen, aluminium, og bromid forekommer de højeste koncentrationer omkring eller lige under det regionale *grundvandsspejl*. De forhøjede koncentrationer tilskrives derfor kemiske omsætningsprocesser i forbindelse med vandspejlsvariationer. Især har omsætning af pyrit ved tilførsel af bl.a. ilt og nitrat afgørende betydning for forekomsten af

forhøjede koncentrationer af nikkel. Problemets omfang er størst der, hvor grundvandsspejlet sænkes kraftigt som følge af intensiv vandindvinding, hvorved der skabes adgang for atmosfærisk ilt.

*Administrativ praksis
kan være uheldig*

Lukning af boringer som følge af forurening med f.eks. nitrat, pesticider eller organiske mikroforureninger kan betyde, at der må indvindes så meget desto mere fra de resterende boringer. Herved kan grundvandet blive tilført forhøjede indhold af bl.a. nikkel som følge af pyritforvitringen.

*Uorganiske
sporstoffers
fordeling*

For stofferne barium, lithium, molybdæn og vanadium forekommer de højeste koncentrationer i stigende dybde under grundvandsspejlet i nævnte rækkefølge. De høje koncentrationer skyldes antagelig vekselvirkninger mellem grundvand og sediment med højt indhold af disse sporstoffer.

For cadmium forekommer de højeste koncentrationer ved lave pH-værdier (under pH 6), hvilket understreger dette sporstoffs høje mobilitet ved lave pH-værdier.

For stofferne nikkel, zink, kobber, chrom, bly, kviksølv og barium forekommer der høje koncentrationer såvel i intervallet pH 5 til pH 6 som i intervallet pH 7 til pH 8. For stofferne arsen, selen, aluminium, lithium, molybdæn, vanadium og bromid optræder der udelukkende forhøjede indhold ved pH-værdier mellem 7 og 8. Dette formodes at bero på et samspil mellem overfladebelastning og kemiske forhold.

For stofferne nikkel, zink, kobber, cadmium, kviksølv, selen, lithium, molybdæn og vanadium forekommer de højeste koncentrationer i filtre med oxiderende forhold.

For stofferne arsen og barium forekommer de højeste koncentrationer i filtre med reducerende forhold. Af disse er især arsen stærkt redoxfølsomt.

På baggrunden af de samlede iagttagelser af de uorganiske sporstoffers fordeling kan der opstilles en første overordnet og meget generel model.

Generel model

Sporstofferne tilføres den øverste del af den mættede zone ved overfladebelastning og ved forvitningsprocesser i den umættede zone. Den fremherskende proces i den umættede zone antages at være retension. De mobiliseres fra den øverste del af den mættede zone gennem tilførsel af oxiderende komponenter eller ved svingninger i grundvandsspejlet. Herved opstår meget høje koncentrationer umiddelbart under grundvandsspejlet. De opløste sporstoffer sorberes relativt hurtigt igen ved den fortsatte nedadgående strømning i grundvandet. På større dybder med langsomt strømmende grundvand kan koncentrationen igen stige ved relativt langsom desorption eller opløsning af sporstofferne fra reservoirbjergarten.

10. Pesticider

10.1 Pesticider i overvågningsprogrammet

Fundhyppighed

Der er fundet pesticider i 10% af 907 undersøgte filtre i overvågningsprogrammet i perioden 1989-1984. Pesticidkoncentrationer over grænseværdien for drikkevand ($0.1 \mu\text{g/l}$) er fundet i 26 filtre svarende til ca. 3%.

Der var pr. 1.1.1995 udført ca. 2.175 analyser for de 8 pesticider i overvågningsprogrammet, dog undtaget 2,4-D, hvor der foreligger 973 analyser. De fleste filtre er således analyseret mindst to gange. Ved intensiverede undersøgelser kan der dog være foretaget op til 11 analyser af grundvand fra samme filter.

Antal påvisninger af enkeltstoffer, koncentrationsintervaller, middelværdier og medianværdier fremgår af tabel 10.1, hvor den store variation i koncentrationer særlig er påfaldende for dichlorprop og atrazin. Medianværdien for dichlorprop, simazin og DNOC er højere end det højst tilladelige indhold i drikkevand. Der er dog kun 4 påvisninger af DNOC i 4 forskellige filtre.

Overvågning	Antal påvisninger 1989-1994	koncentrations- interval $\mu\text{g/l}$	middelværdi $\mu\text{g/l}$	medianværdi $\mu\text{g/l}$
Phenoxyr				
Dichlorprop	33	0.010 - 370	15.8	0.10
Mechlorprop	23	0.010 - 0.78	0.17	0.04
MCPA	8	0.010 - 1.6	0.17	0.05
2.4-D	8	0.010 - 0.23	0.05	0.04
Triaziner				
Atrazin	28	0.005 - 21.5	0.80	0.04
Simazin	12	0.040 - 0.87	0.18	0.15
Phenoler				
Dinoseb	3	0.020 - 0.35	0.12	0.05
DNOC	4	0.001 - 0.29	0.16	0.16

Tabel 10.1: Fund af pesticider i den danske grundvandsovervågning 1989-1994. De 8 pesticider er fundet i 119 tilfælde i 91 filtre. Middelværdier og medianværdier er beregnet med alle positive analysedata, herunder genbestemmelser.

Den stigning i antallet af påvisninger der er rapporteret i gennem de senere år, skyldes først og fremmest

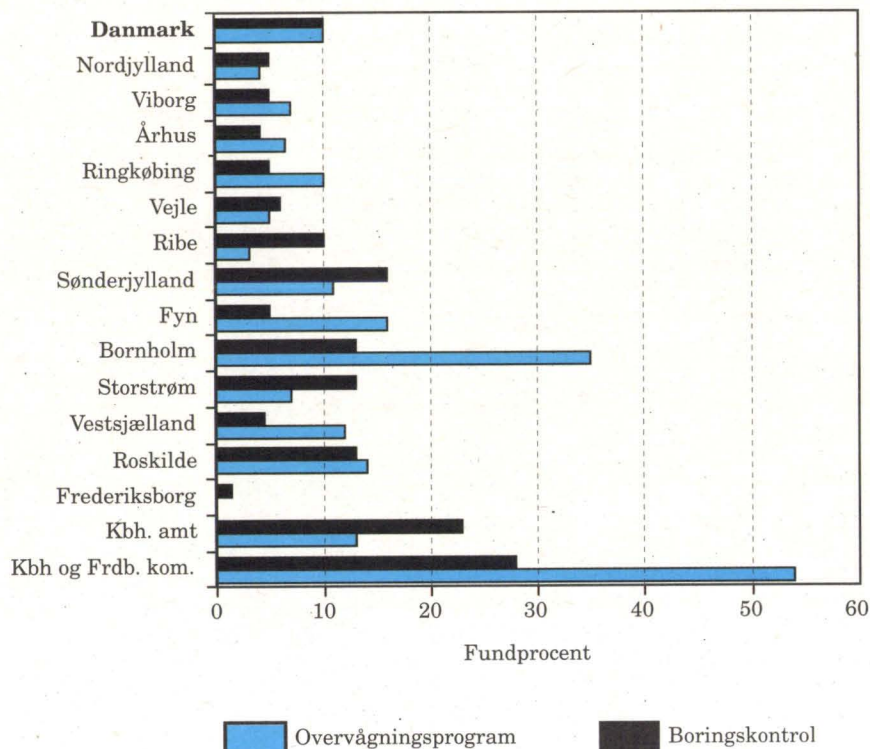
- at fund, der tidligere blev afskrevet som analysefejl, nu kan tolkes som variationer i grundvandets pesticidindhold.
- at der i nogle tidligere pesticidfri filtre påvises et eller flere pesticider.
- at der er fundet mange påvirkede filtre under byområder.

Fundprocenterne på amtsniveau i overvågningsprogrammet, figur 10.1, varierer mellem 0 og 16%. Fundprocenten for Bornholms Amt på 35% er antagelig ikke repræsentativ for hele amtet, da Bornholms Amt kun driver et overvågningsområde. I overvågningsområdet på Bornholm er 7 ud af 20 undersøgte borer forurenede med pesticider. Den høje fundhyppighed skyldes antagelig en intensiv lokal anvendelse af pesticider på en gårdsplads.

Fund i byområder

Fundprocenten i monitoringsboringer i Københavns og Frederiksberg kommuner er overraskende stor, 54%. Det er overvejende phenoxysyrer, der er fundet i grundvandet. Københavns og Frederiksberg kommuner skriver i årets rapport, at fundene antagelig skyldes anvendelse i parker m.v. samt fra egentlige punktkilder. Den højeste koncentration målt i overvågningsprogrammet er fundet i en overvågningsboring i Københavns kommune (370 µg/l dichlorprop).

Hvis denne tendens kan overføres til andre større byområder, må det formodes, at også grundvandet under andre byområder er påvirket af brug af pesticider. Således har Københavns Vandforsyning i 1995 lukket en større kildeplads ved Vallensbæk i Københavns Amt på grund af en konstateret forurening med et nedbrydningsprodukt fra dichlobenil, 2,6-dichlorbenzamid (BAM). Forureningskilden er ikke kendt, men forureningen stammer måske fra nærliggende villakvarterer og andre bebyggede og befæstede arealer, hvor stoffet antagelig anvendes.



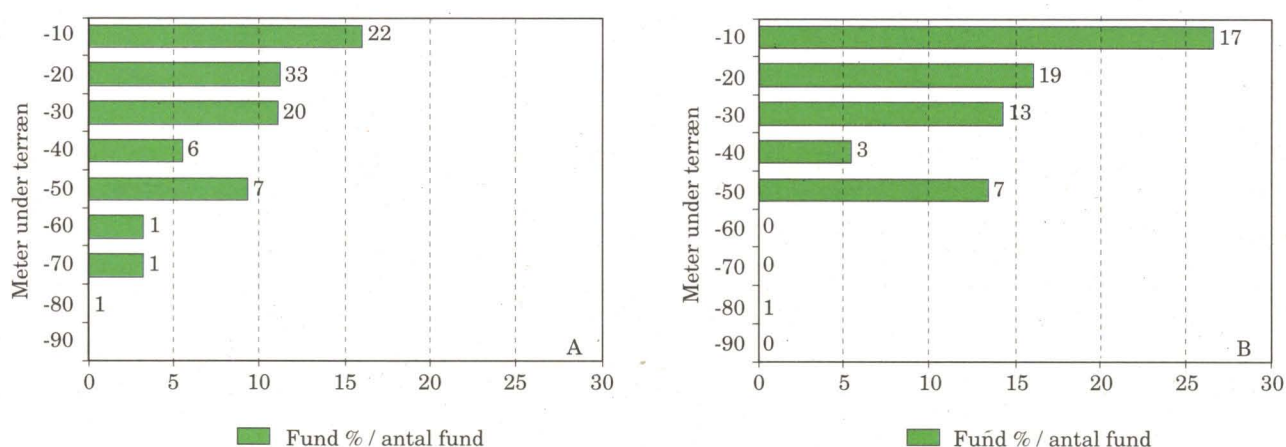
Figur 10.1: Grundvandsovervågning og boringskontrol, 1990-1994: fundprocenter for amterne. Overvågning: fundprocenten for Bornholms amt er antagelig ikke repræsentativ, mens opgørelsen for Københavns og Frederiksberg kommuner medtager erstatningsboringer, udført tæt ved borer, hvor der i forvejen er fundet store pesticidkoncentrationer.

10.2 Dybdemæssig fordeling af pesticidfund

Terrænnært grundvand

Opgøres fundprocenten for de pesticidpåvirkede filtre i overvågningsprogrammet i forhold til filterdybden findes, at 16% af det terrænnære grundvand under 10 meters dybde er påvirket af et eller flere af de 8 analyserede pesticider, figur 10.2A. I det dybereliggende grundvand falder påvirkningsgraden, men selv i intervallet 40-50 meter under terræn indeholder ca. 9% af de undersøgte filtre pesticider.

Opgøres på samme måde fundhyppigheden i filtre beliggende i amter domineret af lerdæklag (København og Frederiksberg kommuner, Københavns, Roskilde, Vestsjællands, Storstrøms, Fyns og Sønderjyllands amter) findes, at mere end 25% af det terrænnære grundvand er påvirket, mens ca. 15% af filtrene i intervallet 10-30 meter er påvirket af et eller flere af de 8 pesticider, der indgår i analyseprogrammet, figur 10.2.



Figur 10.2: Fundprocent af pesticider i forhold til dybde. A - Hele Danmark. B - I de udvalgte amter med lerdæklag.

10.3 Grundvandets alder

Tritiummålinger

I grundvandsovervågningen er der analyseret for tritiumindhold i 66 filtre, hvor der samtidig er påvist pesticider. Af disse indeholder ét filter under 1 TU, mens 5 filtre indeholder under 2.5 TU. Heraf er 3 placeret relativt tæt ved terræn og formodentlig præget af ungt grundvand. Mere end 95% af de filtre, der er analyseret for tritium, og som indeholder pesticider, er derfor præget af grundvand, der er yngre end ca. 40 år. Dette stemmer godt overens med brugsmønstret for pesticiderne.

10.3 Pesticider i boringskontrollen

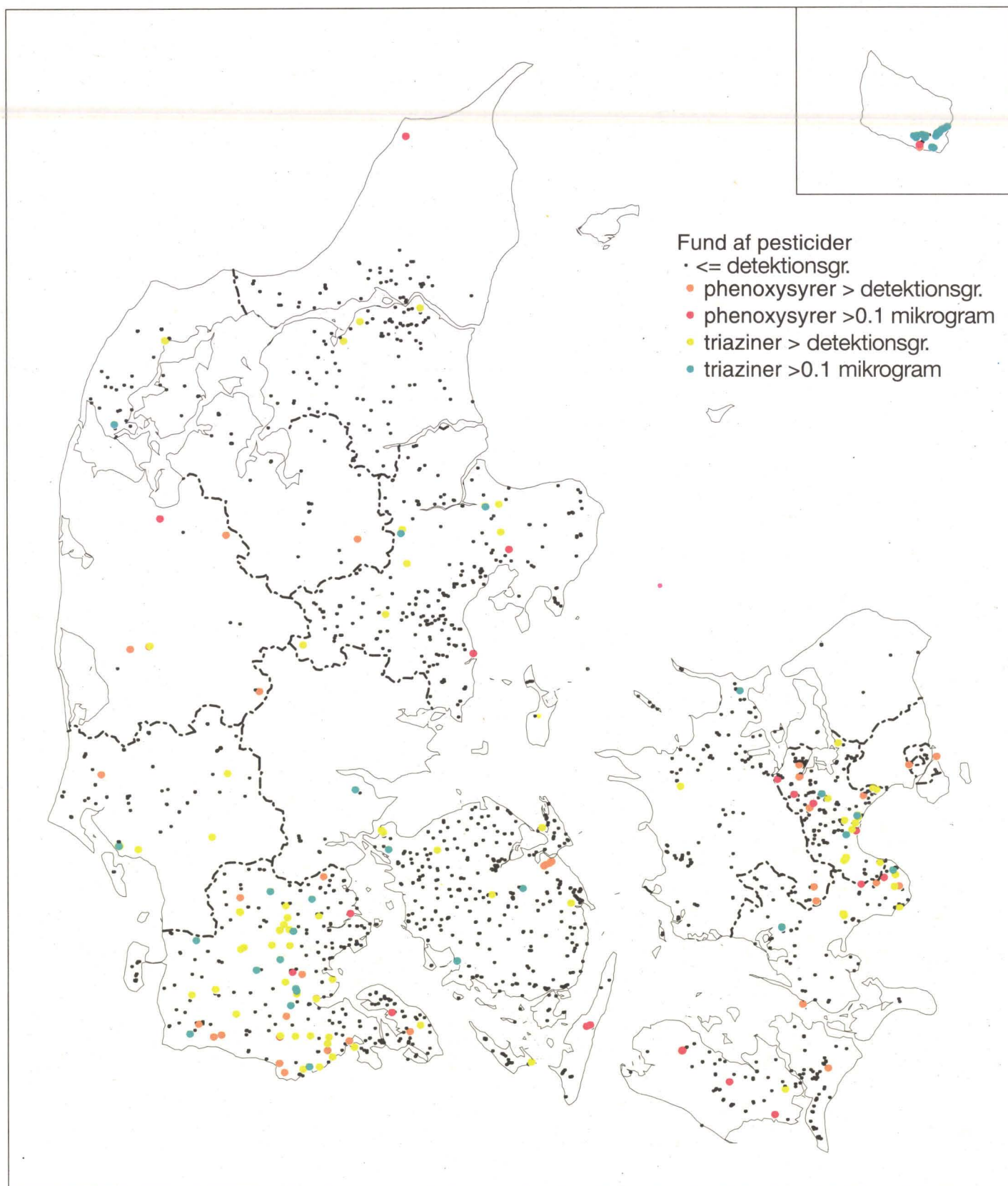
Til dato foreligger der pesticidanalyser fra ca. 3.700 vandindvindingsboringer, samt enkelte andre boringer. I tabel 10.2 er de undersøgte boringer fordelt på amter, mens koncentrationsintervaller, middelværdier og medianværdier er vist i tabel 10.3. Tabel 10.3 omfatter data fra ca.

2.700 analyser fra råvandsboringer indberettet til GEUS database, mens amternes rapporter viser, at der foreligger data fra ca. 3.700 boringer, hvoraf nogle formodentlig er analyseret i 1995.

Amt	boringer analyseret	boringer med pesticidfund	fund af enkeltstoffer ¹⁾	fund > 0.1 µg/l	fund %
Københavns og Frederiksberg komm., ²⁾	75	21	32	6	28
København	270	63		6	23
Frederiksborg	146	2	2	0	1.4
Roskilde	261	33	45	6	13
Vestsjælland	244	11	13	10	4.5
Storstrøm, ³⁾	263	35	41	12	13
Bornholm	23	3	4	1	13
Fyn	560	30	44	7	5
Sønderjylland, ⁴⁾	495	82	102	22	16
Ribe	217	22	28	3	10
Vejle ⁵⁾	246	15		17	6
Ringkøbing, ⁶⁾	143	7	10	5	5
Århus	510	19	33	4	4
Viborg	86	4	5		5
Nordjylland	399	19	27	6	5
total	ca. 3700	351		88	9.6

1) - antal fund af 8 analyserede pesticider. 2) - Der indgår analyser fra nødvandsforsyningsboringer, råvandsboringer, interne overvågningsboringer, boringer ved forurenede grunde samt overvågningsprogrammets boringer. 3) - inkl. undersøgelse af særligt sårbare boringer. 4) - inkl. 19 boringer ved industri og institutioner. Vejle 5) - Der er udført analyser på blandingsvand fra op til 4 boringer. Data ikke medtaget i opgørelse på landsplan. 6) - der er ikke fundet pesticider i vandindvindingsboringer, fund i andre boringer er medtaget.

Tabel 10.2: Oversigt over råvandsboringer og enkelte andre boringer analyseret for de 8 pesticider, der indgår i grundvandsovervågningen. Data er fra amternes rapporter.



Figur 10.3: Pesticidfund i boringskontrollen, 1991-94.

Der påvist pesticider i ca. 365 råvandsboringer og enkelte andre boringer, tabel 10.2, mens grænseværdien for drikkevand er overskredet i ca. 90 boringer, svarende til ca. 3%. Fundprocenten varierer regionalt fra 1.4% til 28%, mens den på landsplan er ca. 10%.

Figur 10.3 viser fordelingen på landsplan. Der er kun medtaget analyseresultater fra vandprøver udtaget indtil 1.1.1995. Der vil derfor være en række boringer med pesticidfund fra perioden januar 1995 til juni 1995, som ikke er medtaget i figur 10.3. Vejle Amt er ikke medtaget på kortet, da pesticidanalyser af råvandet er udført på blandingsvand fra flere indvindingsboringer.

Få fund i visse egne

Særlig den lave fundhyppighed i Frederiksborg Amt og et fundfrit område i den nordlige del af Nordjyllands Amt er bemærkelsesværdig.

I Vestjylland findes tilsvarende få fund, som dels kan skyldes at det totale antal analyser er lavt, og dels at mange vandprøver stammer fra dybere magasiner. Lave fundprocenter i andre dele af Danmark kan antagelig forklares som en følge af forskelle i filter-/indvindingsdybder. I regioner præget af et højt indhold af nitrat i grundvandet, har den lokale strategi ofte været at udføre dybere boringer til nitratfrit, gammelt grundvand dannet før pesticidernes brugsperiode.

Råvand/ Stof	Antal fund*	koncentrations- interval, µg/l	middelværdi µg/l	medianværdi µg/l
Phenoxysyrer				
Dichlorprop	116	spor-18.7	0.71	0.03
Mechlorprop	87	spor-1.89	0.10	0.03
MCPA	20	spor-2.3	0.22	0.07
2.4-D	2	0.010-0.016	0.01	0.01
Triaziner				
Atrazin	215	spor-75.0	1.25	0.04
Simazin	95	spor-30.0	0.40	0.02
Phenoler				
Dinoseb	2	0.11-0.37	0.24	0.24
DNOC	2	0.10-1.13	0.12	0.12

Tabel 10.3: Fund af pesticider i danske råvandsboringer. Antal fund* samtlige tilgængelige målinger medtaget, herunder genbestemmelser. Mittel- og medianværdier er beregnet ud fra alle positive analysedata, herunder genbestemmelser. Tabellen bygger på indberettede data til GEUS samt på data specielt indsendt til GEUS fra amterne i 1994.

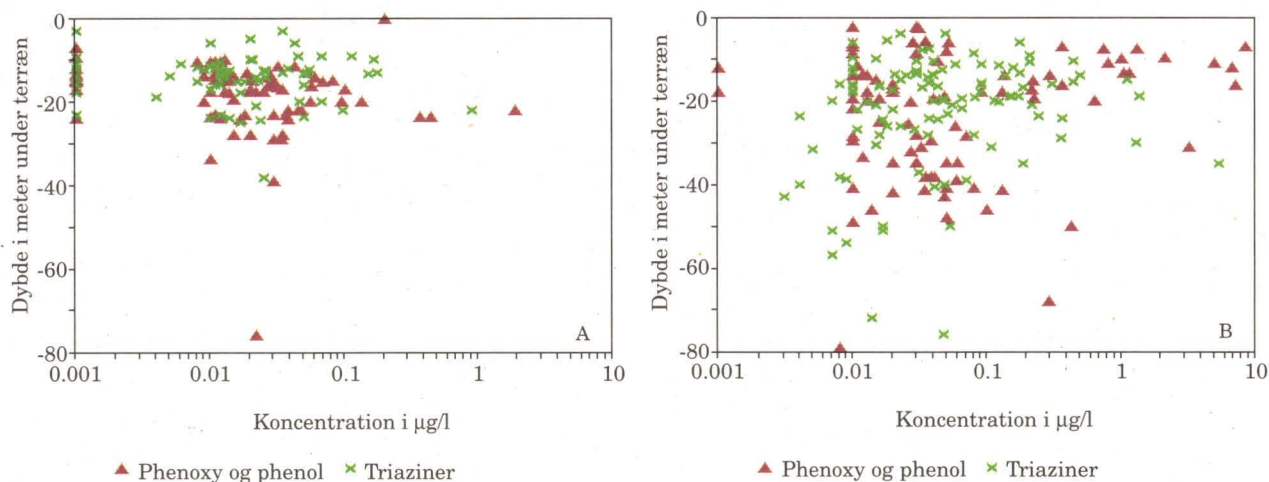
10.5 Geologi

Forsimples sedimenttyperne i Danmark til kun at omfatte kalk, sand, grus og ler, og fordeles pesticidfundene på disse hovedtyper findes, at atrazin forekommer hyppigere i grus og sand, mens phenoxysyrerne dichlorprop og mechlorprop findes hyppigere i kalkbjergarter. Der er mange fund af særligt phenoxysyrer i overvågningsområderne på

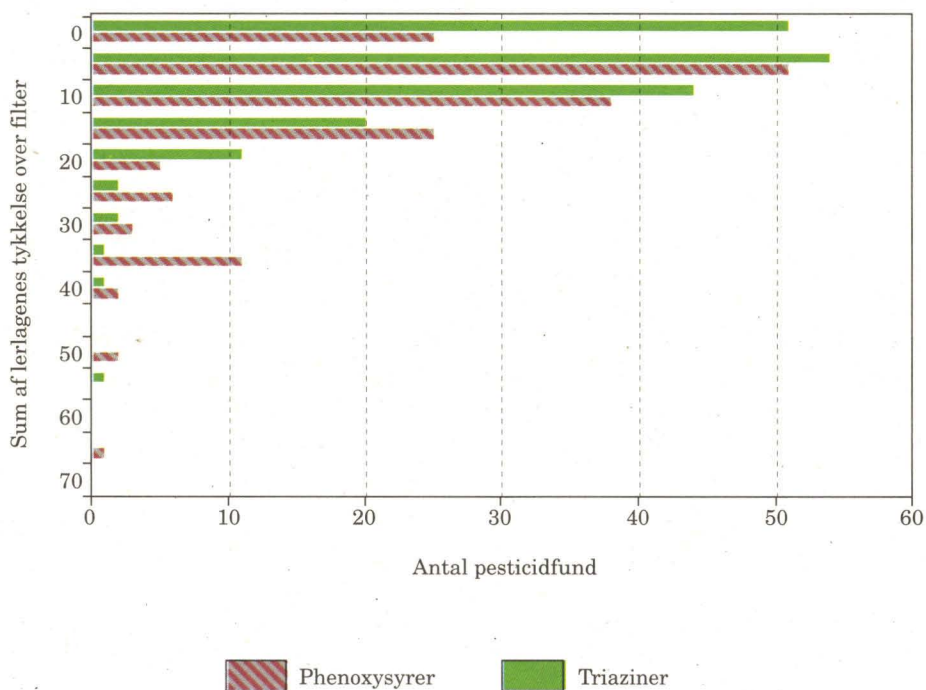
Østsjælland. Dominansen af phenoxysyrer i kalkbjergarter kan delvist forklares af de geokemiske forhold i dette område, hvor grundvandsmagasinerne er domineret af kalk overlejret af moræneler.

Grundvandsstrømning

Sammenholdes funddybde og koncentration i de forskellige bjergarter er det tydeligt, at grus og sandmagasiner kan være påvirket af pesticider til meget store dybder (70-80 meter under terræn), mens kalkbjergarter normalt ikke er påvirket til dybere niveauer end ca. 30 meter, (figur 10.4) Det sidste antagelig fordi hovedparten af grundvandsstrømningen sker gennem de øvre opsprækkede og vandførende dele af kalken. Den dybdemæssige fordeling af pesticider i kalkmagasinerne er derfor formodentlig strømningsbestemt.



Figur 10.4: Pesticidforekomst i forskellige magasintyper som funktion af dybden. A - Kalkmagasiner. B - Sand- og grusmagasiner.



Figur 10.5: Lerlagenes tykkelse over filtre med fund af pesticider.

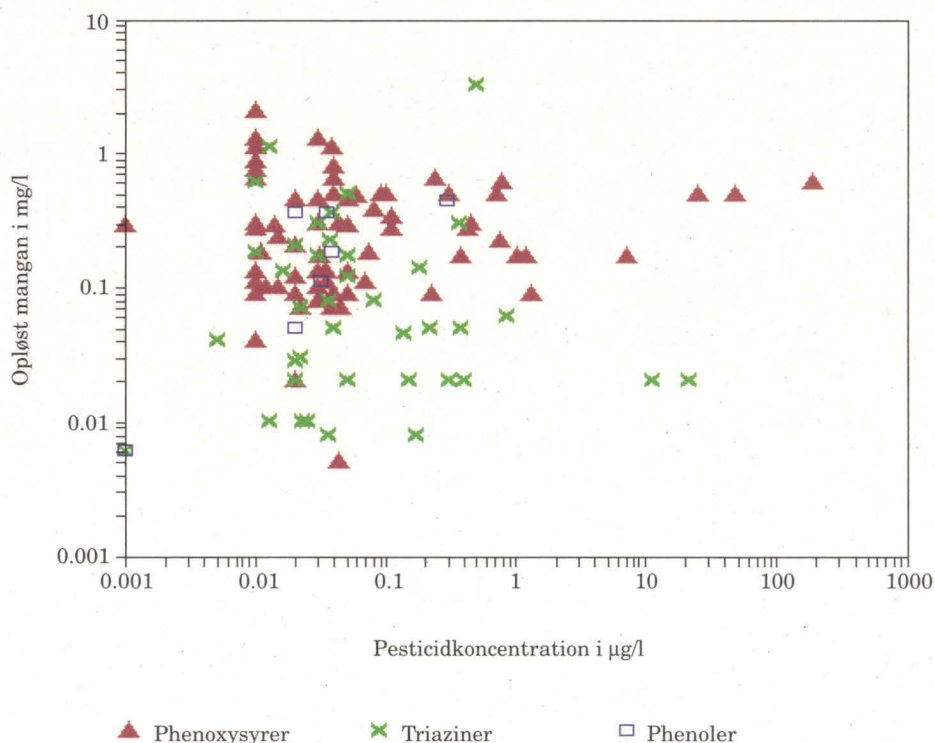
Lerlagenes tykkelse

Opgøres den samlede tykkelse af lerlagene over filtre med pesticidfund, fremgår det, at pesticider kan findes under lerlag op til 65 meter tykke, figur 10.5. Generelt aftager koncentrationen for triazinerne simazin og atrazin med stigende tykkelse af lerdækket. Dette gælder ikke for phenoxysyrer, hvor der kan findes koncentrationer i grundvandet, der overskrider grænseværdien, under 40 meter ler. Tilsyneladende findes særligt simazin i magasiner uden lerdæklag eller i magasiner med tynde dæklag. Opgøres den procentuelle forekomst af phenoxysyrer og triaziner i forhold til lerlagstykkelse findes, at phenoxysyrerne oftere forekommer under tykke lerlag og i større dybder.

Den umættede zones tykkelse spiller en rolle for fordelingen af phenoxysyrer. Disse findes ikke under umættede zoner, der er over ca 15 meter, mens triazinerne (særlig atrazin) kan findes i grundvand, selv under umættede zoner der er op til 30 meter tykke.

10.6 Phenoxysyrer og triaziner.*Redoxforhold*

Phenoxysyrer er næsten udelukkende fundet i ilt- og nitratfrit grundvand, der også indeholder opløst ferrojern og mangan. Vurderes pesticidindholdet i forhold til grundvandets manganindhold ses en klar fordeling af triaziner og phenoxysyrer, figur 10.6. Der forekommer stort set ikke phenoxysyrer i grundvand, der indeholder under 0,1 mg mangan pr. liter, mens triaziner forekommer uafhængigt af manganindholdet. Denne fordeling underbygger teorien om en stærk redoxafhængig nedbrydning af phenoxysyrer.



Figur 10.6: Manganindhold i forhold til pesticidindhold. Data stammer fra grundvandsovervågningen.

Der er kun fundet enkelte phenoxysyrer i grundvandet i de vestjyske amter. Dette kan skyldes, at grundvandet i disse områder indeholder ilt og nitrat. Endvidere forekommer der generelt en tyk iltet zone bestående af sandede sedimenter, hvor phenoxysyrerne kan omsættes.

Efterårssprøjtning

Blandt phenoxysyrerne er det dichlorprop, der i flest tilfælde er påvist i koncentrationer over $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$. Anvendelsen af dichlorprop i landbruget er gennem de sidste 15 år faldet væsentligt i takt med omlægningen fra vårafgrøder til vinterafgrøder, mens forbruget af mechlorprop til behandling af vinterafgrøder er steget tilsvarende. Da hovedparten af det analyserede grundvand formodentlig er mellem 10 og 40 år gammelt, kan ændringen i forbrugsmønstret påvirke grundvandets pesticidindhold i de kommende år. Der må således forventes et stigende antal fund og større indhold i grundvandet af mechlorprop, og andre pesticider, der anvendes i efterårsafgrøder. Dette skyldes især at udvaskningen er væsentligt større i efterårsperioden, og at den biologiske nedbrydning i rodzonen er væsentlig mindre på grund af en lavere jordtemperaturer.

Hovedkomponenterne

Sammenhængen mellem grundvandets hovedelementer, herunder indhold af Cl, SO_4 , HCO_3 , NVOC, VOX og permanganat-tal er vurderet ved korrelationsanalyse og grafisk i forhold til de forskellige pesticid-grupper. Der har ikke kunnet påvises en entydig simpel sammenhæng mellem de nævnte parametre og grundvandets indhold af pesticider.

Ved at sammenholde målte iltindhold med forskellige pesticidtyper er der fundet en positiv sammenhæng mellem et lavt iltindhold og dominans af phenoxysyrer, mens triaziner forekommer i både iltfattigt og ilttholdigt grundvand. Da særlig prøveudtagningen og analysemetoden for måling af ilt i grundvand kan være vanskelig at udføre, er en del af de målte iltindhold i grundvandet formodentlig lavere end rapporteret. Dette forstærker den nævnte sammenhæng mellem et lavt iltindhold og forekomst af phenoxysyrer.

10.7 Udvidet analyseprogram

Bolbro Bæk

I en undersøgelse udført af DMU og Sønderjyllands Amt i landovervågningsoplandet Bolbro Bæk, (Sønderjyllands Amt, 1995), er der udført analyser for 18 pesticider og 2 nedbrydningsprodukter fra triaziner. Undersøgelsen inkluderer de 8 stoffer, der indgår i overvågningsprogrammet. I landovervågningsoplandene analyseres ungt grundvand og jordvand udtaget tæt ved terræn i intervallet fra ca. 1 meter under terræn til ca. 5-6 meter under terræn.

De hyppigst fundne stoffer er de to triazin-nedbrydningsprodukter samt bentazon, tabel 10.4. Detektionsgrænsen for analyseprogrammet var $0.005 \mu\text{g}/\text{l}$, i modsætning til overvågningsprogrammet, hvor detektionsgrænsen er $0.01 \mu\text{g}/\text{l}$.

analyseprogram	antal filtre med fund	fund %
8 pesticider fra grundvandsmoniteringen	5	15
kun atrazin	3	9
atrazin + 2 triazinmetabolitter	15	45
18 pesticider + 2 triazinmetabolitter	25	75

Tabel 10.4: Fundprocenter i ungt højtliggende grundvand i landovervågningsoplandet Bedsted, i Sønderjylland. Det udvidede analyseprogram omfatter 18 pesticider og 2 metabolitter.

Terrænnært grundvand

Det fremgår, at det yngste grundvand og jordvand er stærkt påvirket, idet 75% af de undersøgte filtre indeholder et eller flere af de undersøgte 20 stoffer. Der er fundet atrazin i ca. 9% af de undersøgte filtre, mens der er fundet atrazin samt metabolitter (nedbrydningsprodukter) fra atrazin eller andre triaziner i ca. 45 %.

Vejle Amt

Vejle amt, (1995), har i 1994 udvidet analyseprogrammet for pesticider i vandprøver udtaget fra 63 filtre i overvågningsområderne. Det udvidede analyseprogram indeholder ud over de 8 stoffer, 4 metabolitter og 4 andre pesticider, tabel 10.5. Detektionsgrænsen for stofferne i det udvidede program var 0.02 µg/l.

analyseprogram	antal filtre med fund	fund %
8 pesticider fra grundvandsmoniteringen	2	3
kun atrazin	2	3
atrazin + 3 triazinmetabolitter	24	38
12 pesticider + 3 triazinmetabolitter + BAM	25	40

Tabel 10.5: Fundprocenter i grundvand udtaget fra 63 filtre i 5 overvågningsområder i Vejle Amt.

Ud over atrazin og nedbrydningsprodukter heraf blev der fundet bentazon i 1 filter, mens metabolitten 2,6-dichlorbenzamid blev fundet i 5 filtre i lige så mange borer. I alt blev grænseværdien for pesticider i drikkevand overskredet i 14 filtre svarende til ca. 20%.

Moderstoffet til 2,6-dichlorbenzamid (dichlobenil) anvendes bl.a. under frugttræer og -buske samt som totalukrudtsmiddel på udyrkede og befæstede arealer. Den sidste anvendelse betyder, at stoffet antagelig vil kunne findes i borer i bymæssig bebyggelse.

I Vejle Amts overvågningsområde ved Ejstrupholm blev der fundet pesticider i 13 ud af 21 undersøgte filtre, svarende til ca. 60%. I oplandet er der kun fundet atrazin i en indvindingsboring.

Pesticider i åvand

En undersøgelse af overflade- og kildevand (Fyns Amt 1995) omfattede screening af 86 pesticider og metabolitter med detektionsgrænser på 0.1-1 µg/l, dog bortset fra lavdoseringsmidler/minimidler, hvor detektionsgrænsen var 0.01-0.02 µg/l. Analyser af vandprøver fra Odense Å og Lillebæk viste, at der henholdsvis blev fundet 19 og 18 stoffer.

Odense Å og Lillebæk er beliggende i leret morænelandskab med drænedede oplande domineret af jordbrug. I drænedede oplande kan en betydelig del af vandløbsvandet bestå af grundvand. Drænvand er i princippet ungt grundvand, og åvandet sammensætning kan derfor give en antydning af, hvilken sammensætning det yngste grundvand kan have. Der må dog gøres opmærksom på, at der kan være mange andre kilder til pesticider i vandløbsvand, f.eks. vinddrift efter sprøjtning af vandløbsnære arealer, spildevand, samt udløb fra intensive driftsformer.

Sammenlignes undersøgelsen af de 8 pesticider i det terrænnære grundvand i Sønderjylland med det landsdækkende overvågningsprogram's resultater, er fundhyppigheden af samme størrelsesorden, når der fokuseres på grundvand mindre end 10 meter under terræn, figur 10.2 og tabel 10.4. I begge undersøgelser er der fundet pesticider i ca. 15% af filtrene.

Endvidere viser sammenligningen af de to undersøgelser i Sønderjylland og i Vejle Amt, at fundhyppigheden for atrazin og nedbrydningsprodukter af triaziner er af samme størrelsesorden, idet fundhyppigheden er henholdsvis ca. 45% og 38%. Tilsyneladende er der således ikke forskel på fundhyppigheden, selvom undersøgelsen i Sønderjylland fokuserer på meget overfladenært grundvand, mens undersøgelsen fra Vejle amt omfatter dybereliggende grundvand. Der er dog analyseret for et ekstra nedbrydningsprodukt (hydroxyatrazin) i Vejle Amt. Dette nedbrydningsprodukt er i Vejle dominerende i det dybere liggende grundvand.

Ringe nedbrydning

Med forbehold overfor sammenligneligheden mellem de to undersøgelser betyder dette, at der tilsyneladende ikke forekommer nogen større nedbrydning af triazinernes metabolitter i grundvandsmagasinerne, når metabolitterne først er nedvasket fra rodzonen. Endvidere betyder den ensartede, høje fundhyppighed i såvel højtliggende som dybereliggende magasiner, at nedbrydningsprodukterne formodentlig stammer fra dyrkningslaget.

De refererede undersøgelser viser, at der er grund til at frygte, at langt flere boringer end hidtil målt er påvirket af pesticider og deres nedbrydningsprodukter. Dette gælder særligt fordi fundprocenterne fra det yngste grundvand i Sønderjyllands Amt og fra det dybtliggende grundvand i Vejle Amt er af samme størrelsesorden.

Der er også grund til at formode, at antallet af pesticidfund i grundvandsboringer vil stige yderligere, når antallet af analyserede pesticider udvides.

Private brønde og boringer

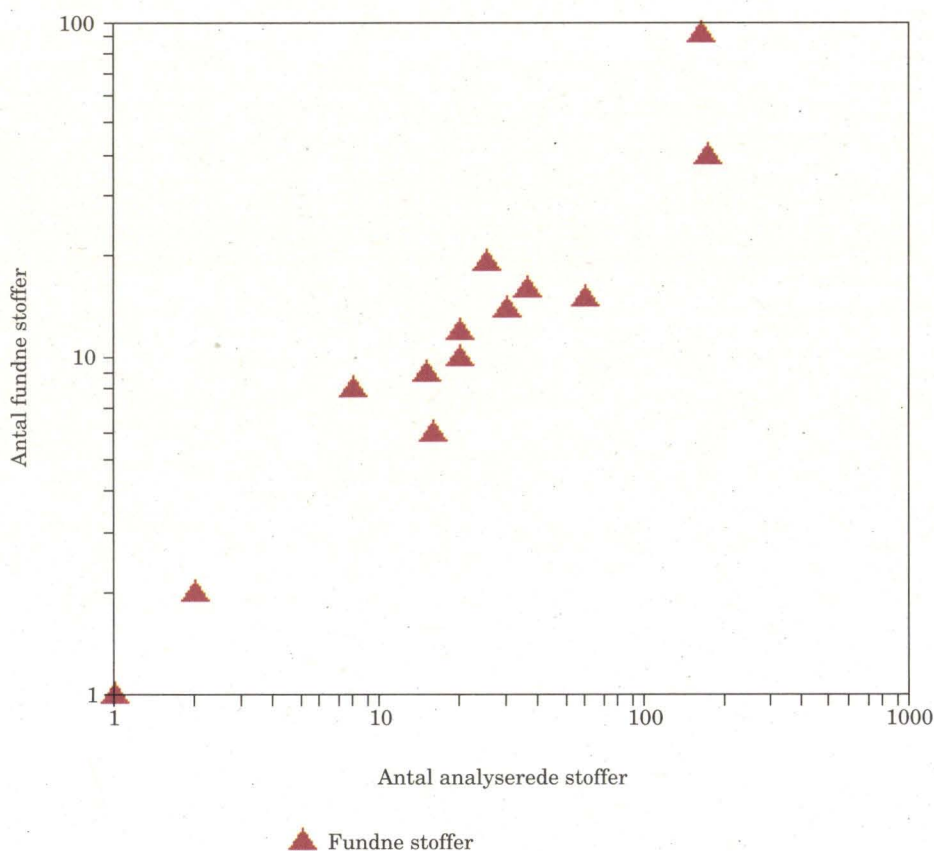
Der indvindes også grundvand fra ca. 115.000 private boringer og brønde, der forsyner enkelte eller få husstande. Der foreligger kun få op-

lysninger fra disse borer og brønde. Storstrøms Amt analyserede 10 brønde på Møn i 1994. Der blev her fundet atrazin og simazin i 5 brønde. De private borer er ofte placeret uhensigtsmæssigt på gårdspladser, hvor der kan have været anvendt pesticider. Endvidere indvinder de ofte terrænnært grundvand, der er særligt udsat for forurening. Der er derfor grund til at tro, at antallet af pesticidpåvirkede private enkeltboringer og brønde er langt større end antallet af råvandsboringer.

10.8 Udenlandske erfaringer

Udenlandske undersøgelser af pesticider i grundvand viser, at mere end 80 pesticider og metabolitter, der anvendes eller har været anvendt i Danmark, kan udvaskes fra rodzonen til grundvandet. Pesticiderne er fundet i amerikansk og europæisk grundvand i stærkt varierende koncentration, hyppighed og under varierende arealanvendelse.

Antal analyserede stoffer Opgøres antal analyserede stoffer i de enkelte undersøgelser og sammenholdes dette antal med antallet af påviste stoffer i grundvand fremgår det, at jo større antal pesticider, der analyseres for, desto flere påvises i grundvandet, figur 10.7. En enkelt tysk sammenstilling af analysedata indeholder op til 163 analyserede stoffer, hvoraf 91 er fundet med varierende hyppighed i grundvand, Wolter (1993).



Figur 10.7: Antal analyserede pesticider i udenlandske og danske monitoringsprogrammer versus antal fundne pesticider i grundvand.

Flere stoffer flere fund

Sammenholdes antallet af analyserede stoffer mod fundhyppigheden i forskellige monitoringsprogrammer findes en sammenhæng mellem stigende fundhyppighed og antal analyserede stoffer. Når der analyseres for mere end 20 stoffer, er det ikke ualmindeligt at påvise mellem 35 og 50%. Der anvendes dog varierende detektionsgrænser (0.005 µg/l til 1-2 µg/l), og der analyseres for forskellige stoffer. En direkte sammenligning af monitoringsprogrammerne er derfor vanskelig. En sammenstilling af detektionsgrænser og fundprocenter for atrazin viser, at fundprocenten for atrazin i grundvand stiger ved lavere detektionsgrænser.

10.9 Nedbrydningsprodukter

Pesticider omsættes til en række nedbrydningsprodukter, metabolitter. For eksempel kan atrazin og andre triaziner (f.eks. simazin, hexazinon, cyanazin, terbuthylazin) nedbrydes til en række atrazinlignende stoffer, mens phenoxysyrerne nedbrydes til en række chlor- og chlormethylphenoler, der er nærmere beskrevet i sidste års rapport, Danmarks Geologiske Undersøgelse (1994). Antallet af nedbrydningsprodukter vil derfor være væsentligt større end antallet af udvaskelige pesticider. Der analyseres i dag kun for få nedbrydningsprodukter i den danske grundvandsovervågning og i udenlandske undersøgelser. Der er derfor kun begrænset viden om, i hvor store mængder nedbrydningsprodukter er tilstede i dansk grundvand, eller om hvor stabile disse er under forskellige kemiske forhold.

10.10 Diskussion

Antallet af råvandsboringer der er analyseret for pesticider er steget fra ca. 130 i 1993 til ca. 3.700 i 1995. Denne markante stigning er en direkte effekt af vandværkernes øgede analyseindsats efter fundet af atrazin ved Ejstrupholm.

Fundprocenten for de 8 pesticider i boringskontrollen er ca. 10% for perioden 1990 - 1994. Dette svarer til fundprocenten i overvågningsprogrammet.

De 8 analyserede pesticider forekommer hyppigst i det terrænnære grundvand, hvor 16% af vandprøver udtaget indtil 10 meter under terræn indeholder et eller flere stoffer. Mere end 25% af det yngste grundvand er påvirket i visse amter.

Da antallet af analyserede råvandsboringer er stort, er der ingen grund til at formode, at fundprocenten for de 8 analyserede stoffer vil falde markant fremover i takt med et stigende antal undersøgte boringer.

Ved vandværkernes indvinding af grundvand vil der ofte ske en blanding af ungt og gammelt grundvand. Indeholder det unge grundvand pesticider, vil det på grund af fortynding i boringernes filtre, ofte ikke være muligt at måle pesticiderne i vandværkernes råvand. Det er derimod muligt at måle meget små koncentrationer i grundvandet fra overvågningsboringer, hvor der normalt udtages små vandmængder, og

hvor der derfor ikke sker en sammenblanding af forskellige grundvandstyper.

Boringskontrollen har imidlertid vist, at der alligevel forekommer pesticider i indvindingsboringerne. Dette kan enten skyldes, at de undersøgte magasiner er påvirket i dybden af pesticider gennem en fladebelastning fra land- og skovbrug, eller at pesticiderne stammer fra kraftigere punktkilder.

Punktkilder

Disse punktkilder kan f.eks. være vaskepladser, skyldes spild og nedgraved affald eller stamme fra befæstede arealer. Endvidere kan kilderne omfatte områder med særlig intensiv overfladebelastning såsom gartnerier, juletræskulturer, parker, vej- og jernbanearer m.v. Desuden kan en uheldig placering af kildepladser tæt ved vandløb forårsage, at grundvandet forurenes med pesticider via indtrængende, forurenede vandløbsvand.

Årstidsvariation

Gentagne analyser af vandprøver udtaget fra overvågningsboringer viser, at pesticidindholdet ofte varierer, og at stofferne i nogle overvågningsboringer kan genfindes med få måneders interval, men ikke nødvendigvis efter 1-2 år. Dette varierende indhold repræsenterer antagelig en årtids- eller klimabestemt nedvaskning eller f.eks. nedvaskning på markniveau efter intense nedbørshændelser. Endvidere har afgrødevalget betydning for, hvilke pesticider der anvendes fra år til år.

Tidligere anvendelse ses først i dag

Der foreligger en del tritiumanalyser af pesticidholdigt grundvand. Disse analyser viser, at mere end 95% af det pesticidholdige grundvand er yngre end ca. 40 år. Dette betyder, at pesticidfund i grundvandet antagelig repræsenterer den tidligere anvendelse af pesticider. Dette giver anledning til bekymring, bl.a. fordi afgrødevalget gennem de senere år er skiftet fra vårsæd til vintersæd. Vintersæd behandles bl.a. med phenoxysyrer i efterårsmånederne, hvor der er en væsentlig større transport af vand fra rodzonen til grundvandet. Grundvandets indhold af pesticider, der stammer fra fladebelastningen, kan derfor forventes at stige i fremtiden.

Private brønde

Antallet af pesticidpåvirkede private boringer og brønde, der forsyner enkelte husstande, er formodentlig langt større end antallet af pesticidpåvirkede råvandsboringer. Dette skyldes at boringerne ofte er uhensigtsmæssigt placeret på f.eks. gårdspladser og at disse indvinder overfladenært grundvand.

Grundvandets samlede pesticidindhold kendes endnu ikke

Erfaringer fra udenlandske monitoringsprogrammer viser, at antallet af pesticidpåvirkede boringer stiger med antallet af analyserede stoffer. Det er ikke ualmindeligt, at ca. 35- 50% af de undersøgte boringer indeholder et eller flere stoffer, når antallet af stoffer, der analyseres for, er 20 og derover. I Danmark viser de første resultater fra udvidede analyseprogrammer ligeledes, at antallet af fund stiger betydeligt, når der analyseres for flere pesticider og nedbrydningsprodukter. Dette gælder såvel i terrænnært, ungt grundvand og i dybereliggende, gammelt grundvand. Hvis resultaterne fra disse udvidede analyseprogrammer kan overføres på landsplan, må det konstateres, at en stor del af grundvandet er påvirket af pesticider, og at det fulde omfang af

pesticidpåvirkningen af grundvandet i Danmark stadig ikke kendes. Det må også vurderes, at antallet af pesticidpåvirkede boringer vil stige i takt med at antallet af pesticider i analyseprogrammet udvides.

11. Organiske mikroforureninger

11.1. Grundvandsovervågningen

Stoffer og kilder

De organiske mikroforureninger omfatter 20 stoffer, der kan inddeles i 3 grupper: 1) klorerede alifatiske kulbrinter, 2) aromatiske kulbrinter og 3) fenol og alkylfenoler. Foruden de 20 enkeltstoffer indgår også samleparametrene VOX (flygtige organiske halogenforbindelser) og AOX (adsorberbart organisk halogen). Klorerede alifatiske kulbrinter stammer fra organiske opløsningsmidler, der anvendes, eller har været anvendt i mange industrivirksomheder enten som opløsningsmiddel eller til metalaffedtning. Aromatiske kulbrinter stammer hovedsagelig fra olieprodukter (tankstationer, vejnettet, industrier) og opløsningsmidler. Fenol og alkylfenoler findes hyppigt nær gasværker, men kan også stamme fra andre industrier (f. eks. tjærefabrikker og mineraluldsfabrikker) og affaldsdepoter.

Forureningen af grundvandet med de omtalte organiske stoffer sker hyppigst fra punktkilder. Det kan være en industrigrund eller et affaldsdepot.

Baggrundsforurening ikke målelig

De klorerede kulbrinter og aromaterne er letflygtige stoffer, der tilføres atmosfæren i betydelige mængder ved produktion og anvendelse. Små mængder af klorerede kulbrinter og aromater bliver antagelig tilført grundvandet via nedbøren, da stofferne relativt hurtigt fordeles mellem gasfase og vandfase i bestemte forhold. Baggrundsforureningen af grundvandet via nedbøren må formodes at være størst nær storbyer og motorveje, hvor luftforureningen er størst. Men selv der vil man ikke kunne måle baggrundsforureningen i grundvandet med den nuværende analysedetekteringsgrænse på $0,05 \mu\text{g}/\text{l}$ (Baggrundsværdier af organiske mikroforureninger i luft, jord og grundvand, 1994). Den naturlige baggrundskoncentration af klorerede kulbrinter (triklormethan muligvis undtaget) i grundvandet er lig nul da stofferne ikke dannes i naturen. Aromatiske kulbrinter, fenol og alkylfenoler findes i råolie, der dannes ved nedbrydning af organisk materiale under høje temperaturer og tryk. Det organiske stof, der findes i de lag som grundvandet passerer nedbrydes hovedsagelig af mikroorganismer. Der frigives ikke herved *målelige* mængder af aromatiske kulbrinter eller alkylfenoler til grundvandet.

Antal analyser, fund m.v. af de organiske mikrofer fremgår af tabel 11.1.

Fund i overvågningsprogrammet

Der er siden igangsættelsen af grundvandsovervågningen i 1989 udført analyser for en eller flere af de organiske mikroforureninger i 928 monitoringsfiltre i 584 borer. Samleparametrene AOX og VOX tegner sig for det største antal fund. AOX udgik af grundvandsovervågningen i 1993, da der var usikkerhed om, hvad analysen repræsenterede. AOX vil derfor ikke blive omtalt i det følgende. Antallet af analyser i tabel 11.1 omfatter alle analyser, der udført for de pågældende stoffer siden 1989. De højeste fundprocenter ses for VOX, benzen, toluen, triklormethan, og fenol. Indholdet af organiske mikroforureninger er bestemt 2 gange for samtlige monitoringsfiltre siden påbegyndelsen af grundvandsovervågningen, når der ses bort fra et mindre antal borer, der

Monitering/ stof	Antal analy- ser	Antal filtre	Fund ≥0,05 µg/l	Boringer m. fund	Filtre m. fund	Fund pct.	Max konc.	middel	median
Klorerede kulbr.									
Triklormethan	1686	889	113	39	46	5,2	7,0	0,61	0,19
" uden for Kbh.	1447	803	112		45	5,6	7,0	0,62	0,19
Tetraklormethan	1637	897	11	10	11	1,2	2,2	0,55	0,31
" "	1397	811	6		6	0,7	0,47	0,11	0,15
Trikloroethylen	1666	908	43	17	21	2,3	5,7	0,83	0,20
" "	1423	822	19		12	1,5	5,7	1,22	0,13
Tetraklorethylen	1667	908	22	9	11	1,2	1,6	0,33	0,11
" "	1424	822	12		8	1,0	1,6	0,52	0,30
111 Trikloroethan	1664	908	15	10	11	1,2	0,20	0,10	0,08
" "	1421	822	10		7	0,9	0,20	0,09	0,08
Samleparameter									
VOX	1657	899	≥0,3 µg/l Cl 245	80	115	12,6	44	2,0	1,4
" København	359	81	183		62	76,5	44	2,0	1,5
" uden for Kbh.	1298	818	62		53	6,7	38	2,1	0,60
Aromater									
Benzen	1593	879	102	47	60	6,8	25	0,69	0,20
" uden for Kbh.	1363	793	93		51	6,4	1,9	0,39	0,20
Toluen	1584	879	63	50	58	6,6	6,6	0,28	0,10
" "	1356	793	59		54	6,8	1,0	0,18	0,10
p-Xylen	646	577	6	6	6	1,0	0,19	0,10	0,10
m-Xylen	621	559	7	7	7	1,3	0,50	0,10	0,16
o-Xylen	1567	876	13	9	9	1,0	0,80	0,25	0,12
m+p-Xylen	952	619	27	20	22	3,6	0,90	0,14	0,10
" "	781	547	23		18	3,3	0,40	0,15	0,12
Naptalen	1529	874	3	3	3	0,3	0,25	0,13	0,10
Fenoler									
Fenol	1724	897	44	34	41	4,6	5,1	0,22	0,09
" uden for Kbh.	1553	807	28		28	3,5	0,34	0,11	0,10
2-Methylfenol	838	713	2	2	2	0,3	0,08	0,08	0,08
3-Methylfenol	300	265	1	1	1	0,4	0,08		
4-Methylfenol	1514	836	10	9	9	1,1	4,5	0,51	0,13
" "	1407	777	8		8	1,0	0,25	0,11	0,08
2,3-Dimethylfenol	463	414	1	1	1	0,2	0,06		
2,4-Dimethylfenol	1598	857	1	1	1	0,1	0,33		
2,6-Dimethylfenol	1650	866	2	2	2	0,2	0,13	0,10	
3,4-Dimethylfenol	761	707	2	2	2	0,3	0,11	0,10	
3,5-Dimethylfenol	736	686	0	0	0	0,0			

Tabel 11.1: Analyser og fund af organiske mikroforureninger i forbindelse med grundvandsovervågningen 1989 - 1994. Middel- og medianværdier er beregnet for alle analyser $\geq 0,05$ µg/l. Data uden for København omfatter overvågningsområderne uden for område 13 (København og Frederiksberg) og 15 (Københavns amt).

er nedlagt henholdsvis oprettet efter 1989. For stofferne med de højeste fundprocenter gælder, at antallet af fund er ca dobbelt så stort som antallet af monitoringsfiltre, hvori stoffet er fundet, tabel 11.1. Det peger på en høj genfindelsesprocent for disse stoffer, hvilket også bekræftes ved en nøjere gennemgang af analyserne for de enkelte filtre. For de øvrige stoffer kan den lave genfindelsesprocent skyldes at koncentrationerne af stoffet ligger tæt på detektionsgrænsen, 0,05 µg/l.

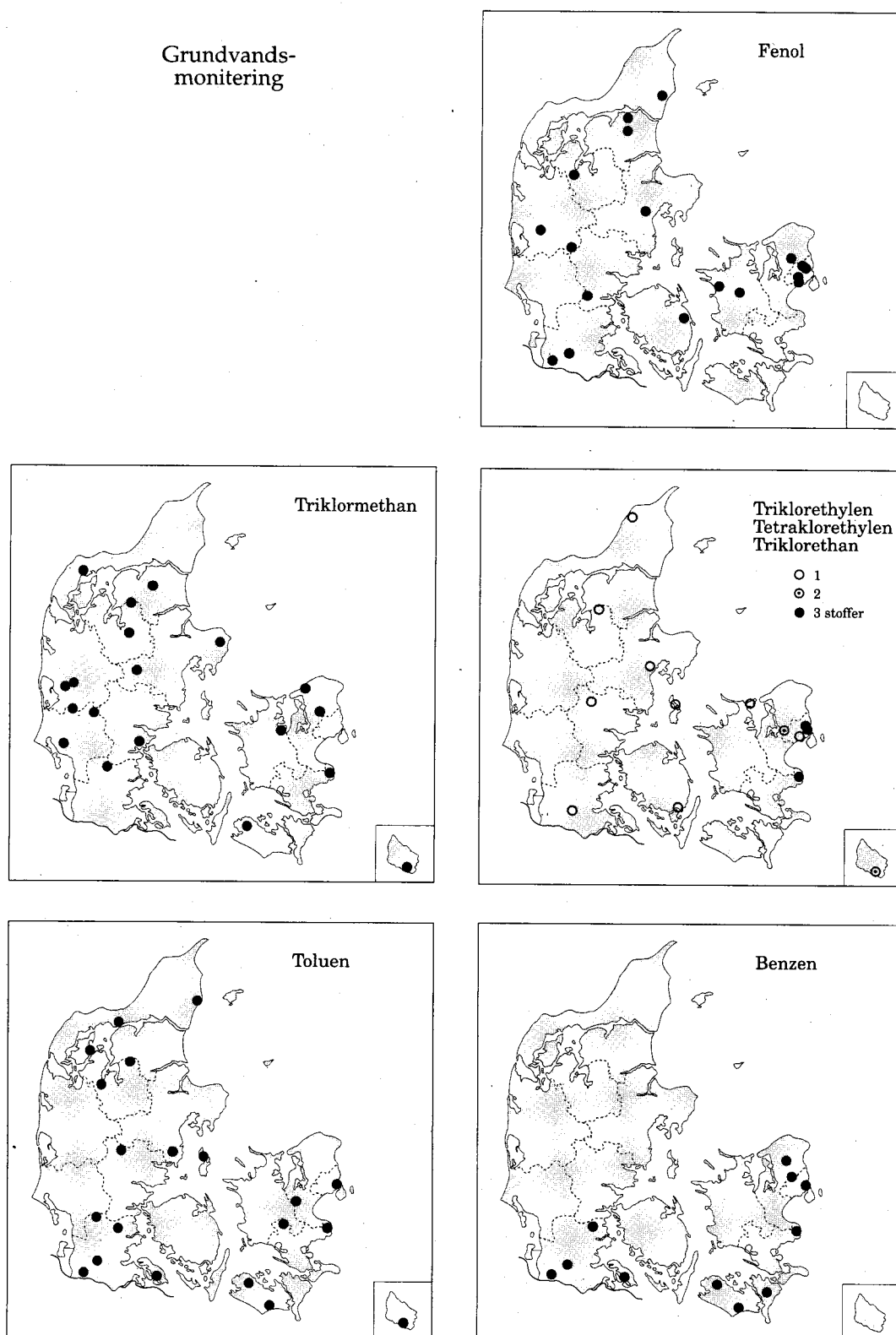
Toluen og fenol er undtagelser, da den lave genfindelsesprocent næppe skyldes lave koncentrationer, som det ses af tabel 11.1. Ved monteringen af en del af filtrene i GRUMO borerne blev der anvendt en lim, der indeholder toluen. Toluensfundene er nogenlunde jævnt fordelt over hele landet (jfr. figur 11.1), hvilket bestyrker formodningen om, at dette stof stammer fra etableringen af boringen. Ændring af toluenindholdet med tiden i enkelte monitoringsfiltre tyder på at toluenen fra limen vil blive udvasket inden for et overskueligt tidsrum. Årsagerne til den lave genfindelsesprocent for fenol kendes ikke. En mulig forklaring kunne være, at fenolkoncentrationerne er så lave (bortset fra nogle få borer i hovedstadsområdet, tabel 11.1), at analyseusikkerheden medfører en lavere genfindelsesprocent.

*Hyppigst fund
i hovedstadsområdet*

Forureningsundersøgelserne for de klorerede kulbrinter i hovedstadsområdet har vist, at triklorethylen optræder hyppigst og i de største koncentrationer. Grundvandsovervågningen bekræfter, at forureningen med triklorethylen optræder hyppigst i hovedstadsområdet, idet ca. halvdelen af triklorethylen-fundene er gjort der, selvom området tæller mindre end 10 pct. af monitoringsfiltrene. For de øvrige klorerede kulbrinter (triklormethan undtaget) gælder, at fundene i hovedstaden udgør knapt halvdelen af samtlige fund.

Fundprocenten for VOX er meget større i hovedstadsområdet end i resten af landet, og forskellen er væsentlig større end forskellen mellem fundprocenterne for de enkelte klorerede kulbrinter, tabel 11.1. Den mere markante forskel for VOX kunne tyde på, at koncentrationerne af de undersøgte enkeltstoffer ligger lige under stoffernes detektionsgrænse og derfor kun lader sig indirekte observere gennem samleparameteren, eller at grundvandet indeholder stoffer (f.eks. diklormethan), som ikke er medtaget i enkeltstofanalyserne.

Fenolforurening af grundvandet optræder hyppigere i hovedstadsområdet end i resten af landet. Det viser undersøgelserne af overvågningsområderne (tabel 11.1) og vandværkernes boringskontrol, se afsnit 11.3. Forskellen mellem forureningen i hovedstadsområdet og resten af landet er ikke så markant som tilfældet er for de klorerede kulbrinter (triklormethan undtaget). Fenolforureningen synes ikke i samme omfang som forureningen med de klorerede kulbrinter at være knyttet til industrierne i hovedstadsområdet, se figur 11.1.



Figur 11.1: Fund af organiske mikroforureninger i grundvandsovervågningen 1989-1994.

11.2. Triklormethan - forurening eller naturligt forekommende?

Triklormethan (kloroform) har en væsentlig større udbredelse end de øvrige klorerede kulbrinter, og i mange tilfælde har det ikke været muligt at identificere en eventuel punktkilde, hvorfra stoffet kunne stamme. Nye undersøgelser af klorerede kulbrinter i poreluft og de øverste lag af grundvandet tyder på, at triklormethan (kloroform) dannes af bestemte mikroorganismer (Hoekstra and de Leer, 1993). Der er således fundet op til $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ triklormethan i poreluften og $2,7 \mu\text{g}/\text{l}$ triklormethan i grundvandet under Klosterhede Plantage (Grøn et al., 1994).

De højeste triklormethan-koncentrationer findes under skovområder, hvor filteret er placeret i sandlag uden lerlag, se bilag 15. I overvågningsområde Formlund viser 9 ud af 10 boringer tilstedeværelse af triklormethan. Analyserne i bilag 15 viser endvidere, at triklormethan optræder uden andre klorerede kulbrinter i 18 ud af 21 områder. Dette bestyrker formodningen om, at triklormethan i de 18 områder ikke stammer fra virksomheder eller affaldsdepoter. Triklormethan kan som de øvrige klorerede kulbrinter nedbrydes af mikroorganismer især under anaerobe forhold (Aamand et al. 1991). Halveringstiden for nedbrydning af triklormethan under anaerobe betingelser er ca. 1 måned (Barbee, 1994). De høje koncentrationer af stoffet, op til $7 \mu\text{g}/\text{l}$ (område Tisvilde Hegn) tyder på en høj produktionsrate eller en langsom nedbrydning. Iltanalyserne for de i bilag 15 viste monitoringsfiltre viser, at triklormethan hyppigst optræder under aerobe forhold. Det peger på, at en af forudsætningerne for høje triklormethanindhold er, at stoffet kun nedbrydes langsomt.

I overvågningsområde 20.12 (Tisvilde Hegn) er triklormethan fundet i 2 ud af 6 boringer. I område 55.13 (Forumlund, nord for Esbjerg) er stoffet fundet i 9 ud 10 boringer (se bilag 16). Såfremt triklormethan dannes naturligt, kunne man forvente at finde stoffet også i de andre boringer i område 20.12, da alle boringerne er placeret i skovområder. Grundvandet i de 4 boringer, hvor triklormethan ikke er fundet, er kendetegnet ved anaerobe forhold ($\text{O}_2 = 0-0.16 \text{ mg}/\text{l}$), der erfaringsmæssigt medfører hurtigere nedbrydning af triklormethan. Dette kan være forklaringen på, at triklormethan ikke findes i de pågældende boringer.

11.3. VOX og klorerede kulbrinter

Analyserne af samleparameteren VOX (flygtige organiske halogenforbindelser) har først og fremmest til hensigt at undersøge tilstedeværelsen af eventuelt andre og mindre hyppigt forekommende stoffer end de enkeltstoffer, som indgår i overvågningsprogrammet.

Med det relativt store analysemateriale, der nu foreligger, er det muligt at vurdere hvor godt samleparameteren repræsenterer eventuelle indhold af klorerede kulbrinter. En direkte sammenligning mellem positive analyser er desværre kun mulig i 35 tilfælde, jfr. tabel 11.2. I 237 prøver var der positivt resultat for den ene parameter, men ingen analyse for den anden. I 56 prøver blev der fundet klorerede kulbrinter men ingen påvisning af VOX. Det kan skyldes, at detektionsgrænsen for VOX er højere ($0,3 \mu\text{g}/\text{l}$) end for de klorerede kulbrinter, ($0,05 \mu\text{g}/\text{l}$). Kun

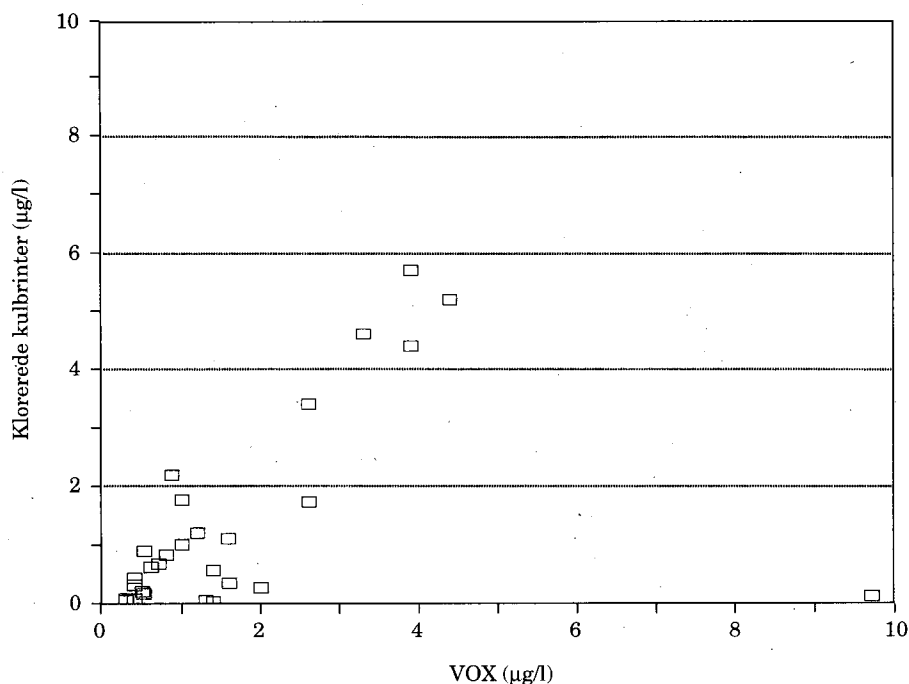
i 10 af de 56 prøver var summen af enkeltstoffer $0,3 \mu\text{g}/\text{l}$ eller mere. I 64 prøver blev der påvist VOX men ingen klorerede kulbrinter. Det er endnu ikke klart, om det skyldes tilstedeværelse af andre halogenerede kulbrinter, eller om der er tale om falske positive.

VOX	Klorerede kulbrinter	Antal prøver	Bemærkninger
Fundet	Fundet	35	udtaget fra 25 filtre
Fundet	ikke fundet	64	udtaget fra 56 filtre VOX: $11-0,3 \mu\text{g}/\text{l}$
Ikke fundet	Fundet	56	Sum af kl.kulbrinter $\geq 0,3 \mu\text{g}/\text{l}^{1)}$ i 10 af prøverne
Fundet	Ikke analyseret	146	prøver fra 65 filtre ²⁾
Ikke analyseret	Fundet	91	prøver fra 40 filtre ²⁾

Tabel 11.2: Oversigt over prøver hvori klorerede kulbrinter og VOX (samleparameter) er fundet. ¹⁾ Detektionsgrænse for VOX. ²⁾ I 8 filtre er både VOX og klorerede kulbrinter fundet i prøver udtaget på forskellige tidspunkter.

Rimelig overensstemmelse for høje koncentrationer

For de 35 prøver hvor der foreligger analyser af begge parametre viser de 29 nogenlunde god overensstemmelse, som det ses af figur 11.2. Sammenhængen mellem koncentration af klorerede kulbrinter afhænger noget af hvilke stof(fer) der er tale om, men generelt skal summen af klorerede kulbrinter være 1,1 - 1,3 gange koncentrationen af VOX. Konklusionen på sammenligningen mellem samleparameteren VOX og de klorerede kulbrinter er, at der er nogenlunde overensstemmelse ved højere koncentrationer. Ved lave koncentrationer er der mindre god overensstemmelse, hvilket sandsynligvis skyldes analyseusikkerhederne. Den meget høje fundprocent for VOX i hovedstadsområdet (tabel 11.1) sammenlignet med de noget lavere fundprocenter for enkeltstofferne tyder på, at VOX indikerer forureninger, som ikke ses med de nuværende enkeltstofanalyser. Dette taler for, at analyserne af samleparameteren VOX fortsat medtages i grundvandsovervågningen.



Figur 11.2: Sammenligning mellem samleparameteren VOX og klørede kulbrinter. GRUMO data 1989-1994.

11.4. Boringskontrollen

Fund i boringskontrollen

Oplysninger om undersøgte råvandsboringer og eventuelle fund af organiske mikroforureninger er vist i tabel 11.3. De fleste fund er gjort for gruppen af klørede opløsningsmidler, og langt det største antal fund er registreret i byområderne. Adskillige undersøgelser har da også vist, at forureningen af grundvandet med disse stoffer primært skyldes spild fra virksomheder og udsivning fra affaldsdepoter.

Geologiens rolle underordnet

På det foreliggende grundlag, er det vanskeligt at bedømme betydningen af områdets geologi for forureningens udbredelse. I forbindelse med den systematiske undersøgelse af organiske mikroforureninger i Københavns amt blev hyppigheden af forureninger med klørede kulbrinter sammenstillet med oplysninger om udbredelsen og tykkelsen lerlag i områderne, men det kunne ikke entydigt vises at lerlagene yder en bedre beskyttelse mod nedsivning til grundvandet (Københavns Amt, 1992: Råvandskontrol). Undersøgelser i Canada og USA har vist, at klørede kulbrinter kan trænge hurtigt ned gennem sprækker i lerlagene (Poulsen and Keuper, 1992 & Keuper and Friend, 1991). Kortlægning og udvikling gennem tiden af forureninger med klørede kulbrinter er vanskelig da disse stoffer har højere densitet og kun er noget opløselige i vand. Klørede kulbrinter omkring punktkilden følger derfor ikke nødvendigvis vandets bevægelse, men kan trænge direkte ned grundvandsmagasinet, hvor de efterhånden opløses af det gennemstrømmende grundvand.

Amt	Klorerede kulbrint.		Aromater		Fenoler	
	boringer	fund	boringer	fund	boringer	fund
Kbh. & Frederiksberg + Kbh's amt	270	114				
Københavns amt**	199	46	19	9		
Frederiksborg	168	22	140	2	133	1
Roskilde	101	12	73	4	70	0
Vestsjælland	50	0				
Storstrøm	157	14				
Bornholm	***					
Fyn	200	18	200	22	410	1
Sønderjylland	få	-				
Ribe	***					
Ringkjøbing			2	2		
Århus	73	2				
Viborg	få	-				
Nordjylland	få	2				

Noter: * Vandplan Sjælland, 1995.

** Københavns amt, 1992: Råvandskontrol

*** I amtet er der ikke udført analyser for enkeltstoffer.

Tabel 11.3: Oversigt over råvandsboringer analyseret for en eller flere af de organiske mikroforureninger. Oplysningerne er baseret på amternes rapporter.

København og Frederiksberg kommuner

Et meget omfattende materiale om udbredelsen af organiske mikroforureninger er givet i Københavns og Frederiksberg kommuners Statusrapport for 1994. Omfanget af forureningen i de to kommuner fremgår af tabel 11.4. Aromater og fenoler findes hovedsagelig under de gamle gasværker og nær tankstationer, og de klorerede kulbrinter under og nær industrikvartererne. Rapporten konkluderer, at den arealmæssige fordeling af fund af organiske mikroforureninger overordnet afspejler forureningskildernes placering, snarere end sårbarhedsmæssige forhold mht. til det primære grundvandsmagasin.

Stofgruppe	Antal boringer	Fund-pct $\geq 0,05 \mu\text{g/l}$	Fund-pct $\geq 1 \mu\text{g/l}$
Klorerede kulbrinter	107	35,5	19,6
Aromater	104	56,7	34,6
Fenoler	106	29,2	17,9

Tabel 11.4: Oversigt over forurenede boringer (primære grundvandsmagasin) i Københavns og Frederiksberg kommuner. Foruden indvindingsboringer indgår nærvandforsyningsboringer, undersøgelsesboringer (forurenede grunde) samt interne overvågningsboringer.

Stof	Analyser		Boringer		Fund pct.	Max konc.
	i alt	$\geq 0,05 \mu\text{g/l}$	i alt	m.fund		
Triklormethan	658	47	480	27	5,6	2,8
Tetraklormethan	752	4	522	4	0,8	0,5
Trikloroethylen	787	211	536	65	12,1	7800
Tetrakloroethylen	752	127	522	38	7,3	260
1,1,1 trikloroethan	688	54	492	22	4,5	2,4
VOX	63	3	38	3	7,9	

Tabel 11.5: Klorerede alifatiske kulbrinter i vandforsyningsboringer. Data fra GEUS grundvandsdatabase.

Stof	Analyser		Boringer		Fund pct.	Max konc.
	i alt	$\geq 0,05 \mu\text{g/l}$	i alt	m.fund		
Benzen	643	28	485	11	2,3	1200
Toluen	631	29	478	23	4,8	42
o-Xylen	462	5	376	4	1,1	0,5
m & p-Xylen	362	9	315	8	2,5	2,0
Naphtalen	492	9	375	8	2,1	0,3

Tabel 11.6: Aromater i vandforsyningsboringer. Data fra GEUS grundvandsdatabase. p-Xylen og m-Xylen lå under detektionsgrænsen og er derfor ikke medtaget.

Stof	Analyser		Boringer		Fund pct.	Max konc.
	i alt	$\geq 0,05 \mu\text{g/l}$	i alt	m.fund		
Fenol	644	53	555	34	6,1	17
2-Methylfenol	91	1	71	1	1,4	0,05
3-Methylfenol	71	1	59	1	1,7	0,06
4-Methylfenol	576	2	505	2	0,4	1,2
2,4-Dimethylfenol	573	6	509	3	0,6	2,6
2,6-Dimethylfenol	579	17	512	4	0,8	38

Tabel 11.7: Fenoler i vandforsyningsboringer. Data fra GEUS grundvandsdatabase. 2,3-, 3,4- og 3,5-Dimethylfenol lå under detektionsgrænsen og er derfor ikke medtaget.

Københavns Amts kontrolanalyser af indvindingsboringerne i 1987 - 1989 viste, at 46 ud af 199 boringer (23 %) indeholdt mere end 0,1 µg/l af de klorerede kulbrinter (Københavns Amt, 1992: Råvandskontrol). Grundvandsovervågningen viser, at fundprocenterne for de enkelte stoffer (triklormethan undtaget) i hovedstadsområdet ligger mellem 4 og 11 (udregnet fra Tabel 11.1). Den samlede fundprocent for de klorerede kulbrinter i hovedstadsområdet er beregnet til 20 %, når der tages højde for, at flere enkeltstoffer er fundet i samme monitoringsfilter. Fundprocenten er således lidt lavere for grundvandsovervågningen end for boringskontrollen i hovedstadsområdet.

Indberetningen af analysedata til GEUS grundvandsdatabase var markant højere i 1994 sammenlignet med de foregående år. Det er dog langt fra alle data omtalt i amternes rapporter som er indberettet til GEUS, bl.a. mangler de fleste af de ovenfor omtalte boringer i hovedstadsområdet. Tabel 11.5-11.7 giver en oversigt over de analyser som er registreret i grundvandsdatabasen.

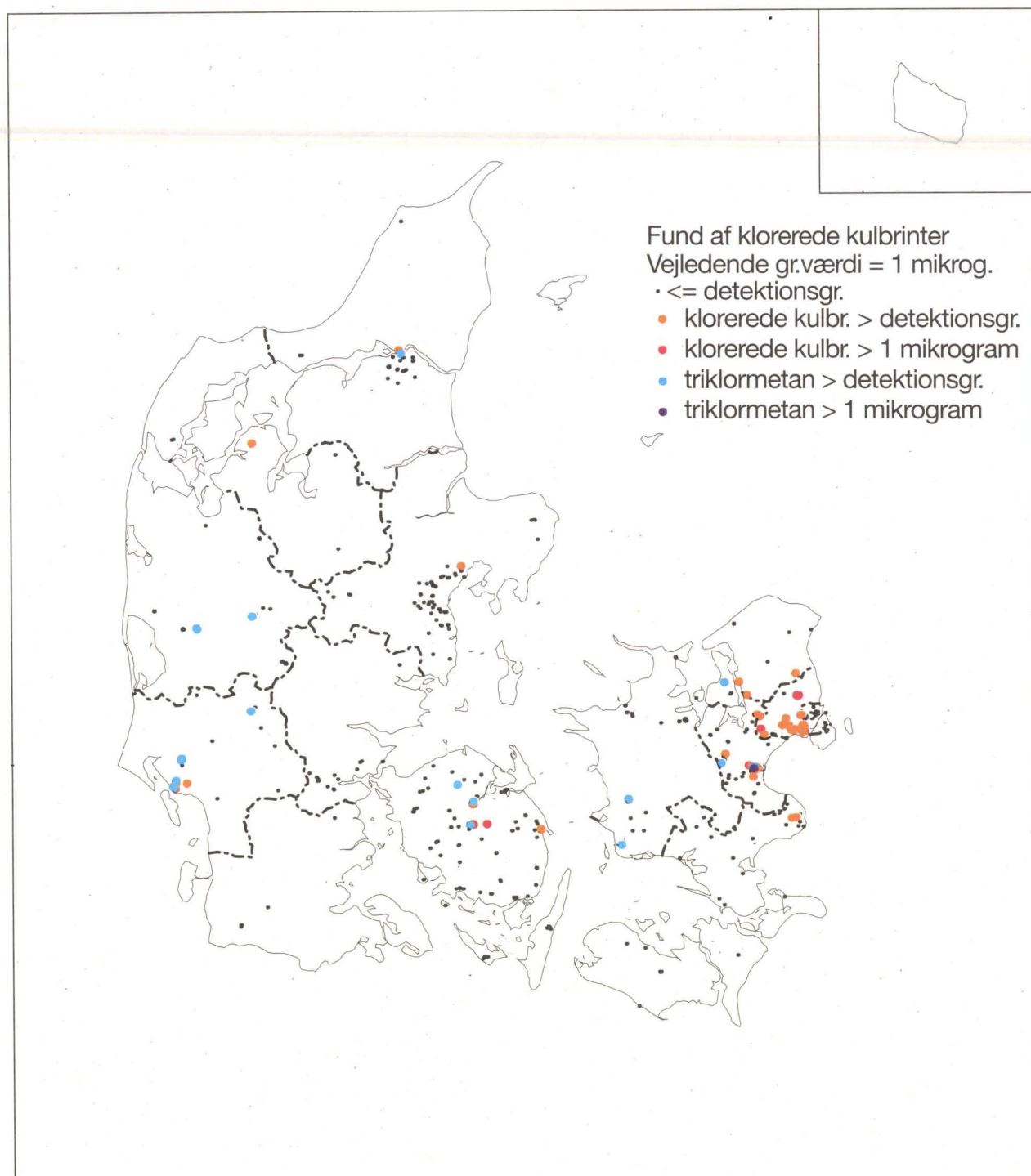
Udbredelsen af de organiske mikroforureninger baseret på data i GEUS grundvandsdatabase er vist på figur 11.3 - 11.5.

11.5. Sammenligning af overvågnings- og boringskontroldata

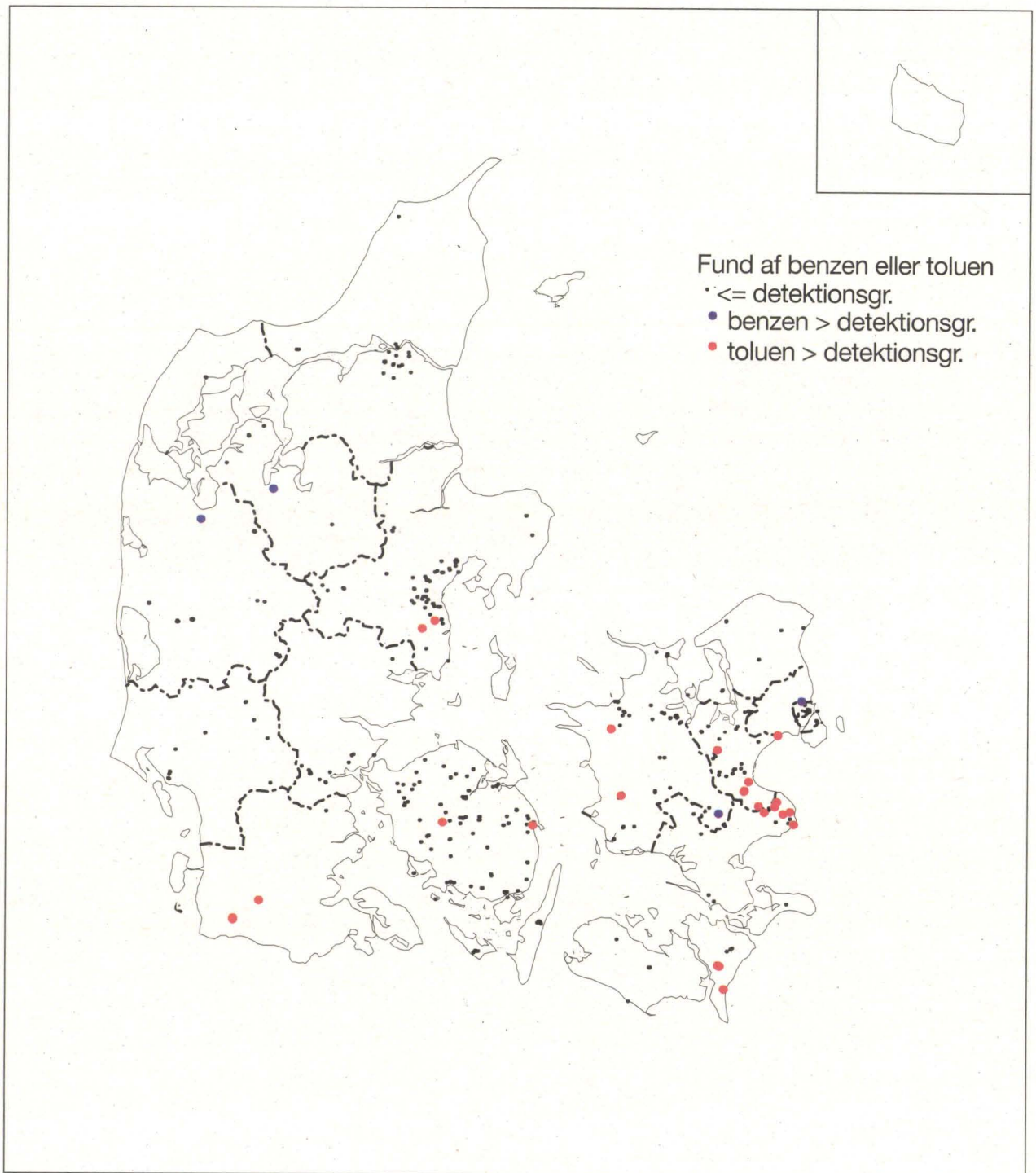
De med klorerede kulbrinter forurenede råvandsboringer i Københavns området er vist på figur 11.6 sammen med overvågningsboringerne. Figuren illustrerer, hvor vanskeligt det er at kortlægge forureninger fra punktkilder ved hjælp af det eksisterende program.

I hovedstadsområdet, hvor over 60 pct. af indvindingsboringerne er undersøgt, har man et temmelig godt overblik over forureningens omfang. Uden for hovedstadsområdet er vanskeligt at skønne over forureningens omfang. Oversigtskortene, på figur 11.1 og 11.3-5, baseret på henholdsvis overvågningsanalyser og boringskontrolanalyser viser sjældent sammenfald af forurenede områder for de afbildede forureningstyper. Datamaterialet for de organiske mikroforureninger er for sparsomt til at lokalisere problemområder, men generelt findes de organiske mikroforureninger i grundvandet under byområder.

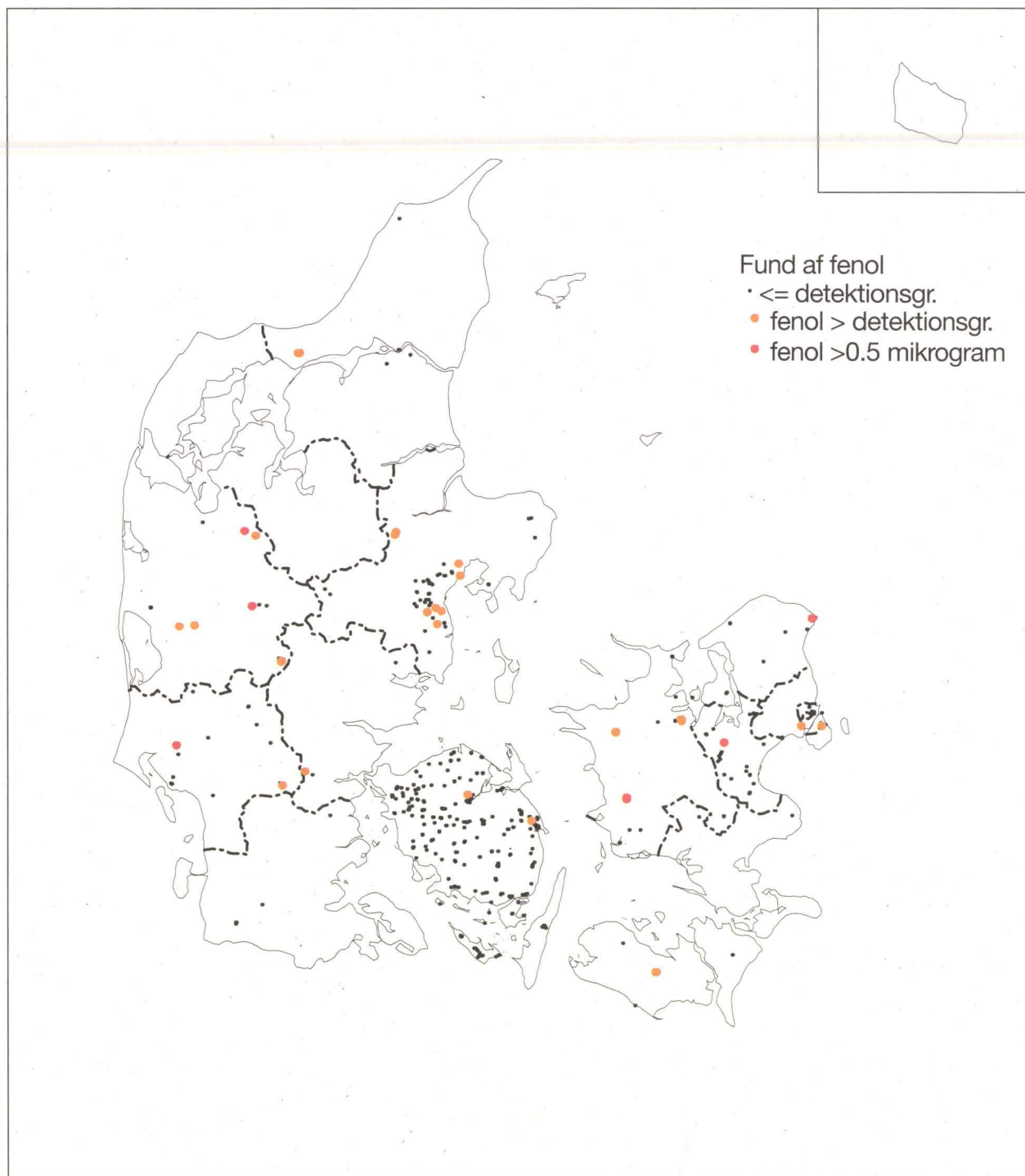
Omfanget af problemet med de organiske mikroforureninger kan udtrykkes statistisk ved fundprocenterne for pågældende stoffer. Man skal dog være opmærksom på at analyserne i tabel 11.1 og tabel 11.5-11.7 næppe repræsenterer tilfældige målepunkter. Ved etableringen af overvågningsboringerne bestræbte man sig på at undgå forurening fra punktkilder, mens analyserne (i GEUS database) fra boringskontrollen muligvis stammer fra områder, hvor man har haft begrundet formodning om at grundvandet var forurenede. Det kan måske være forklaringen på de markant højere fundprocenter for klorerede kulbrinter (triklormethan undtaget) ved boringskontrollen (tabel 11.5) sammenlignet med overvågningen (tabel 11.1). Bemærk, at de fleste boringskontrolanalyser i GEUS database gælder landet uden for hovedstadsområdet. For triklorethylen er fundprocenten 12,1 ved boringskontrollen og kun 1,5 for grundvandsovervågningen. For fenol er fundprocenten også større ved boringskontrollen end ved grundvandsovervågningen.



Figur 11.3: Fund af klorerede kulbrinter i boringskontrollen.

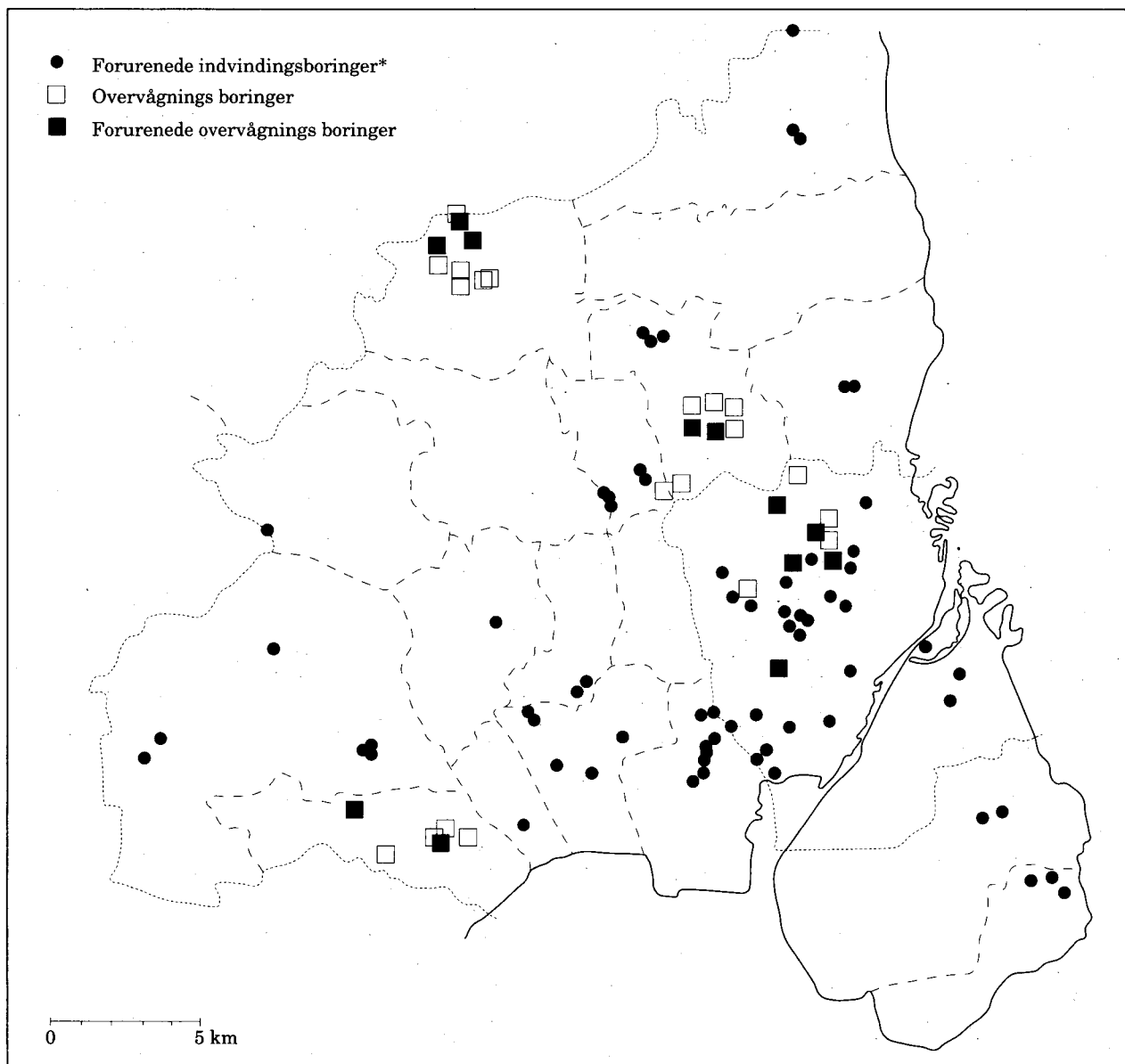


Figur 11.4: Fund af benzen og toluen i boringskontrollen.



Figur 11.5: Fund af fenol i boringskontrollen.

For benzen og toluen er fundprocenterne større ved grundvands-
 overvågningen end ved boringskontrollen. For toluens vedkommende
 kunne det skyldes de i afsnit 11.1 omtalte problemer med toluenforu-
 ringen fra den lim, der blev anvendt ved etablering af overvågnings-
 filtrene. Årsagen til, at benzen hyppigere er fundet i overvågnings-
 boringer end indvindingsboringerne kendes ikke, men det kan måske
 skyldes, at filtrene i indvindingsboringerne generelt er placeret dybere
 end i overvågningsprogrammet.



Figur 11.6: Oversigt over råvandsboringer forurenede med klorerede kulbrinter i Københavnsområdet (Københavns amt, 1992: Råvands kontrol & Københavns og Frederiksbergs kommuner, 1995: Statusrapport for 1994). Forskellige typer boringer indgår i oversigten for København og Frederiksberg: indvindingsboringer, nødvandsforsyningsboringer, undersøgelsesboringer (forurenede grunde) samt interne overvågningsboringer. De viste boringer i København og Frederiksberg er alle ført ned i det primære grundvandsmagasin.

11.6. Diskussion og sammenfatning

Vurdering af problemet på Sjælland

Det er vanskeligt at opgøre omfanget af forureningen med organiske mikroforureninger på landsplan. De sjællandske amter har foretaget en omfattende registrering af affaldsdepoter m.m. (Vandplan Sjælland, 1995). Ud fra et antal velundersøgte områder blev tætheden af punktkilder vurderet i forskellige områder (land, by, industri). På baggrund heraf blev antal punktkilder på Sjælland blev anslået til ca. 6.500, heraf vurderes ca. 3.900 at indeholde klorerede opløsningsmidler, fenoler, benzin eller pesticider. Af de 3.900 punktkilder skønner man, at ca. 1.000 findes inden for de nære indvindingsoplande til den eksisterende vandforsyning. Knap 700 af indvingsboringerne på Sjælland er undersøgt for organiske mikroforureninger. Ud fra antallet af fund i boringskontrollen og fordelingen af punktkilderne er det vurderet at ca. 30 mill. m³ grundvand er forurenet på Sjælland. Denne vandmængde svarer til knapt en tiendedel af den samlede ressource (Vandplan Sjælland, 1995).

Landsdækkende vurdering vanskelig

Ud fra tilsvarende beregninger på landsplan er det principielt muligt at skønne, hvor mange punktkilder, der findes i Danmark, og vurdere sammenhængen mellem tætheden af punktkilder og forureningen af grundvandet. I store områder af resten af landet er der dog undersøgt for få boringer til, at der kan foretages en tilsvarende områdevis vurdering af grundvandsforureningen fra punktkilderne. En realistisk opgørelse vil kræve, at flere indvindingsboringer undersøges for organiske mikroforureninger.

Overvågningsområderne er nu undersøgt 2 gange for organiske mikroforureninger, og genfindelsesprocenterne har været høje for de stoffer der forekommer i de højeste koncentrationer (benzen og de klorerede kulbrinter). Undersøgelserne af overvågningsområderne har vist, at triklormethan ikke kun stammer fra punktkilder, men muligvis dannes under visse skovområder. Analyserne af samleparameteren VOX tyder på, at der findes klorerede kulbrinter grundvandet i hovedstadsområdet, som ikke registreres med de nuværende enkeltstofanalyser, enten fordi stofferne ligger under detektionsgrænsen, eller fordi stoffet ikke er blandt de enkeltstoffer, der analyseres for i overvågningsprogrammet.

Forureningen af grundvandet med organiske mikroforureninger stammer hovedsagelig fra punktkilder, og da overvågningsområderne så vidt muligt blev placeret langt væk fra kendte punktkilder, er fundprocenterne for de enkelte stoffer generelt lave. Som det fremgår af afsnit 11.5, er det næppe muligt at skønne over omfanget af de organiske mikroforureninger ud fra grundvandsovervågningen. På nuværende tidspunkt er det næppe heller muligt at vurdere den tidlige udvikling for de organiske mikroforureninger, da der kun er to analyser pr. filter til rådighed og analyseusikkerheden endvidere er betydelig for mange af stofferne. De organiske mikroforureningers betydning for vandværkerne kan bedst vurderes ud fra en intensiveret boringskontrol.

12. Kilder

I Vandmiljøplanens overvågningsprogram indgår overvågning af vandkvaliteten i 58 kilder fordelt over hele landet. Formålet med overvågningen er (Miljøstyrelsen, 1993):

- at følge langtidsudviklingen i vandkvaliteten i udvalgte kilder
- at få bedre viden om koncentrationsniveauet af især kvælstof og fosfor i forskellige landsdele under hensyntagen til forskelle i arealanvendelsen i oplandet
- at få bedre viden om det grundvand, der naturligt strømmer til vandløb og søer og dermed betinger dets forventede basistilstand.

Kildevand består af grundvand, enten fra dybtliggende, primære grundvandsmagasiner eller fra mere overfladenære, sekundære magasiner samt af en blanding af de to typer.

Stationsnet

Ud af stationsnettets 58 kilder vurderes 38 at have et opland, der hovedsageligt afvander sandjordsarealer og 20 til hovedsageligt at afvande lerjordsarealer. Vurderingen er baseret på det øverste jordlag klassificeret i Arealdatakontorets jordbundsklassifikationssystem.

Arealanvendelse

Med hensyn til arealanvendelsen vurderes 46 overvågningskilder at være dyrkningspåvirket, medens 12 vurderes til at ligge i naturområder.

12.1 Inddeling af kilder i grundvandsklasser

Hovedklasser

Klassifikationen er så vidt muligt, som for boringskontrollodata, baseret på de 6 parametre - calcium, magnesium, klorid, sulfat, bikarbonat og aggressiv kulsyre, og foretaget ved hjælp af en ikke-parametrisk diskriminant analyse.

For kildedata er der kun 3 kilder, der opfylder kravet om, at de 6 klassifikationsparametre er oplyst. Det er dog tilstrækkeligt med 5 parametre, idet CO_2 kan udelades. I dette tilfælde findes analyser fra yderligere 5 kilder. De resterende 54 kilder er forsøgt klassificeret ud fra de foreliggende datakombinationer: Ca-Mg- HCO_3 , Ca-Mg- HCO_3 - CO_2 , Ca-Mg- HCO_3 & HCO_3 . Resultatet af diskriminantanalysen bliver naturligvis mere og mere usikker, jo færre parametre der anvendes. I klassificeringen af kilderne kan 8 kilders indplaceringer i klasser betegnes som gode, 22 som rimelige, 29 som usikre og 2 kilder kan ikke klassificeres. En god opdeling af kilderne i grundvandets hovedklasser kan således først foretages, når de nødvendige analyser foreligger. Dette betyder, at de følgende undersøgelser er behæftet med en vis usikkerhed.

Medianværdier

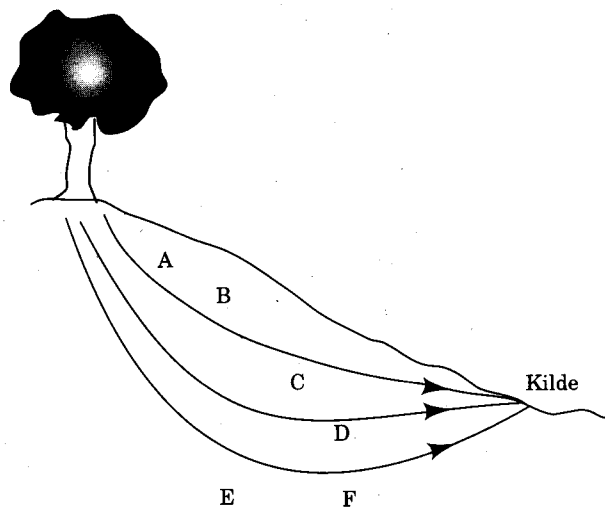
Antallet af kilder fordelt på grundvandsklasser og medianværdier for de analyserede parametre fremgår af tabel 12.1. Sammenlignes resultatet med det tilsvarende for grundvand, er mønsteret i store træk det

samme. Kildevandet i Klasse A er ungt, ofte surt og blødt. Høje forekomster af nitrat vil ofte forekomme og kilden er dårligt beskyttet mod yderligere belastning fra overfladen. Vandet i Klasse B er ungt, middelhårdt og ofte nitratbelastet. Kilden er sårbar for yderligere forurening og nitratbelastning. For Klasse C (kun en kilde) er vandet ungt, meget hårdt og lokalt sårbart overfor nitrat. Klasse D har ungt og hårdt vand med høj alkalinitet og er nitratbelastet. Vandet i Klasse E er gammelt, hårdt og med et lavt nitratindhold. Kildevand i Klasse F er gammelt, middelhårdt og med lav nitratbelastning.

	Antal	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	CO ₂	Cl	Na	K	NO ₃	Fe	Ptot	pH	Tritium
A	20	18.5	3.55	54.9	32.5	14	.	.	2.50	7.11	0.24	0.03	6.9	21.6
B	21	92.5	6.63	172	44.3	0	34.7	17.0	2.16	19.7	0.10	0.08	7.6	22.0
C	1	120	12.0	375	.	0	.	.	.	1.01	0.62	0.03	7,2	10.9
D	10	101	7.38	262	63.6	0	31.0	35.2	1.86	14.5	0.21	0.03	7.7	20.3
E	6	99.5	20.5	401	55.2	0	19.5	11.8	1.84	0.75	1.65	0.10	7.6	3.5
F	1	110	42.0	419	.	2	.	.	.	0.75	0.91	0.05	7.6	2.0

Tabel 12.1: Medianværdier for analyserede stoffer fordelt på hovedklasser.

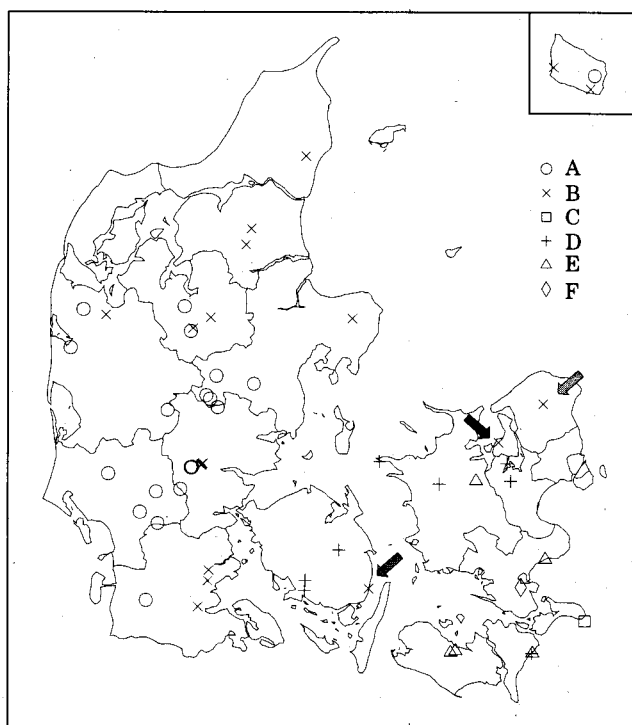
Ud fra de foreliggende data og viden indhøstet fra grundvandsovervågningen vil tilførslen af vand til kilderne foregå således, at kildevand fra Klasserne E og F kommer fra dybereliggende grundvandsmagasiner, med et lavt nitrat- og tritiumindhold, og vandet har haft en lang transportvej (figur 12.1). Kildevandet som falder i klasserne A, B, C og D har haft en kortere transportvej, er ungt og ofte nitratbelastet, hvor klasserne A og B hovedsageligt findes i Jylland.



Figur 12.1: Strømningsforholdene fra nedsviining til kildeudspring for kildevand fordelt på hovedklasserne.

Fordeling af hovedklasser

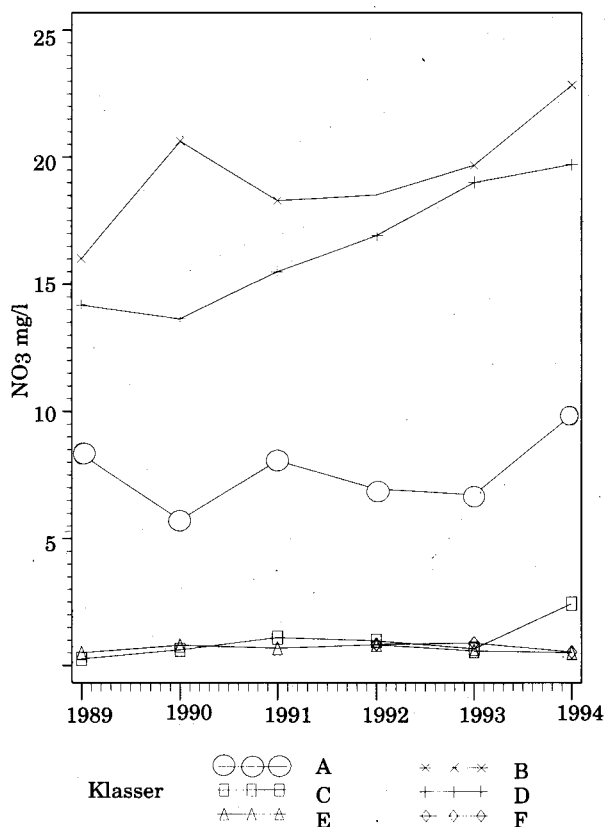
Den geografiske fordeling af kilder på hovedklasser fremgår af figur 12.2, hvor hovedklasse A og B dominerer i Jylland og hovedklasse D og E dominerer på øerne. Dette svarer i stor udstrækning til den fordeling, som ses for råvandsdata. Der er dog tre undtagelser, hvor klasse B optræder på Sydøstfyn (godt klassificeret), på Hornsherred og i Nordsjælland (rimeligt sikkert klassificeret). I disse områder dominerer klasse D i råvandsdata. Denne afvigelse fra det landsdækkende mønster kan skyldes, at vandet i de tre kilder er ungt (tritium) og ikke i længere tid har været transporteret gennem stærkt kalkholdige, dybe lag. Jordtypen i kildeoplandet er betegnet som sand. Nitratindholdet er forholdsvis højt i kilderne på Fyn (90-100 mg/l NO_3) og i Odsherred (40-50 mg/l NO_3). I Nordsjælland er nitratindholdet kun på ca. 2-3 mg/l, men kilden ligger i et naturområde, og vandet vil være sårbart for yderligere nitratbelastning.



Figur 12.2. Kilder fordelt på grundvandsklasser. Pile viser kilder klassificeret anderledes end grundvandet i samme område.

Nitratudvikling

Nitratudviklingen for kilder i perioden 1989 til 1994 fordelt på hovedklasser fremgår af figur 12.3. De højeste værdier optræder i klasserne A, B og D, hvilket svarer til forholdene for grundvandsovervågningsoplandene, idet niveauerne dog ikke er det samme. På figur 12.3 ser det umiddelbart ud til, at der er en stigning i nitratindholdet for klasse B og D over perioden 1989 til 1994, men en lineær regression viser ingen signifikant stigning på et 95% konfidensniveau.



Figur 12.3: Nitratudviklingen fordelt på hovedklasser for perioden 1989-94.

Sand/ler
Dyrket/natur

Fordeling af kilderne i klasser og med dyrket-/naturoplande samt på sand-/ler-opplande samt deres nitratindhold fremgår af tabel 12.2. Som forventet findes det højeste nitratindhold i kildevand med sandoplade og med dyrkede oplande. En undtagelse er klasse D, hvor nitratindholdet er relativt højt i både ler- og sandoplade. Dette kan skyldes, at vandet er ungt og har en kort transportvej fra infiltration til kildeudløb. Det fremgår af tabel 12.2, at klasse E og F kun findes i leroplade, og at de har et lavt nitratindhold.

NO ₃ mg/l	A		B		C		D		E		F	
	Median	n	Median	n	Median	n	Median	n	Median	n	Median	n
Ler	0.6	1	12.9	5	0.8	1	26.2	5	0.6	6	0.8	1
Sand	7.0	19	22.6	15			11.0	4				
Opdyrket	18.4	15	27.7	16			20.2	8	0.6	5	0.8	1
Natur	1.4	5	3.0	4	0.8	1	4.0	1	0.7	1		

Tabel 12.2: Nitratindhold i hovedklasser fordelt på ler- og sandoplade samt på opdyrket og naturoplande, n angiver antal analyser.

Udvikling

For kilderne har der været en tendens til stigning i nitratindholdet i perioden 1989 - 1994, især for kilderne med naturoplade. Dette skyldes formodentlig stigende atmosfærisk belastning af kvælstofholdige forbindelser, som sammen med overskud af nitrat i jordbunden overstiger hvad vegetationen kan optage. I de dyrkningspåvirkede kilder er arealanvendelsen formodentlig hovedansvarlig for ændringerne i nitratindholdet. En statistisk analyse på data fra 5 kilder med na-

turoplande og 19 dyrkningspåvirket kilder viser, at for perioden 1989-94 er der en stigning i nitratindholdet i de 4 kilder i naturområder (95% niveau). Nitratindholdet i de dyrkningspåvirkede kilder viser en stigning i 10 kilder og et fald i 2.

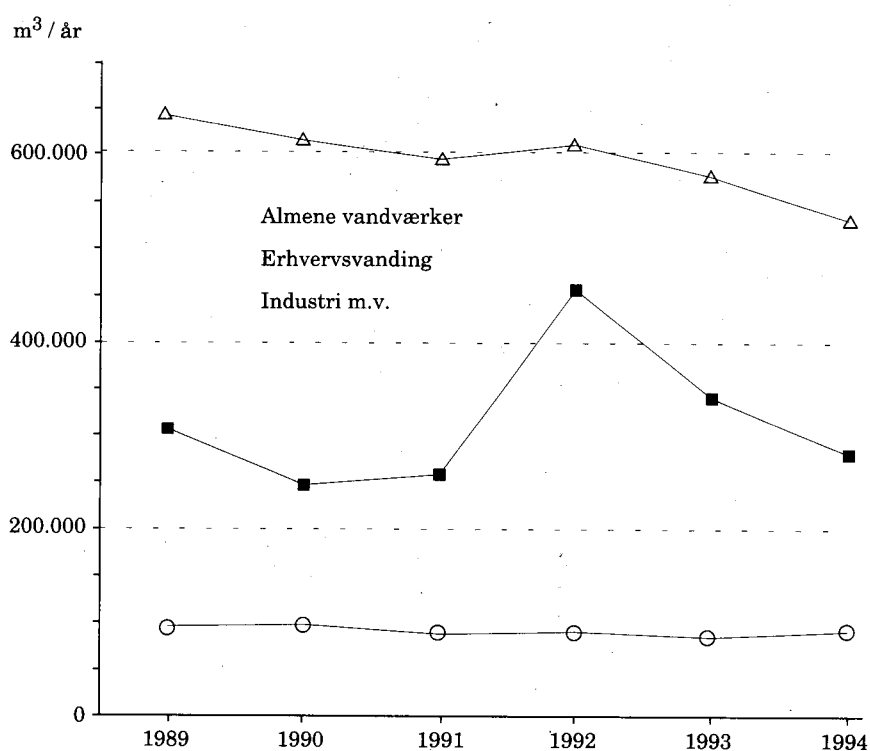
Sammenfatning

Datagrundlaget til opdelingen af kilder i de samme klasser som grundvandet er blevet klassificeret, er ikke fyldestgørende. Dette betyder at den foreliggende opdeling nødvendigvis må være behæftet med fejl. Dette til trods, er det muligt at få en rimelig klassificering, som afspejler det samme mønster, som er set for grundvandet. Klasserne A og B dominerer i Jylland, medens de resterende 4 klasser ses i "Østdanmark", hvor kilderne klasserne E og F udskiller sig som værende gammelt vand uden nitrat. Den stigning, som ses i nitratindholdet for klasserne B og D over perioden 1989 til 1994, er ikke signifikant på et 95% niveau. Ud af 24 kilder fordelt mellem kilder i naturoplande og dyrkningspåvirket kilder ses en signifikant stigning i nitratindholdet for 14 kilder og et fald for 2 kilder.

13. Vandindvinding og drikkevandskvalitet

13.1 Vandindvinding

Amterne har opgjort vandindvindingen i brede forbrugskategorier. Langt den største indvinding sker fra grundvandsmagasiner, men stedvis tages også en beskedent mængde overfladevand, som f.eks. på Sjælland. Kategorierne er ikke helt entydige, idet f.eks. mange industrier forsynes gennem almen vandforsyning. Kategorien erhvervsvandning/-markvandning indeholder de store poster markvandning, husdyrvandning og dambrug. Derudover gør en del amter opmærksom på, at der for nogle poster er tale om skøn.



Figur 13.1: Vandindvindingen i Danmark i indvindingskategorier baseret på oplysninger fra amterne i overvågningsrapporter for året 1994 og indberetninger til GEUS vandressourcedatabase. I nogle tilfælde kan der være betydelige forskelle mellem de opgivne mængder i henholdsvis rapporter og databasen.

Faldende tendens

Der er som hovedtendens og på landsplan tale om et fald fra 1987 og fremad i indvindingen fra de almene vandværker (Gravesen, 1993, Danmarks Statistik, 1994), hvilket fortsættes i 1994, figur 13.1. Den stærke fokusering på vandbesparelser i de forløbne år i bl.a. husholdningerne har haft en betydelig effekt.

Den totale indvinding i 1994 var på 890 millioner m³, hvilket også repræsenterer en nedadgående tendens. Imidlertid kan der være

markante udsving fra år til år i den totale indvinding på landsplan, hvilket skyldes variation i behovet for markvanding (Gravesen, 1995).

13.2 Drikkevandskvalitet

Mere end 99% af den danske drikkevandsforsyning er baseret på indvinding af grundvand. Grundvand af god kvalitet er derfor af stor betydning for at opretholde en kvalitetsmæssig tilfredsstillende vandforsyning. Drikkevandets kvalitet afspejler imidlertid ikke umiddelbart grundvandets kvalitet.

Drikkevand er ikke grundvand

Dette skyldes for det første, at mange vandværker indvinder grundvand fra flere forskellige borer, eller fra borer der er filtersat i forskellige magasiner. Det vand, der leveres til forbrugerne, vil derfor være et blandingsprodukt.

For det andet sker der løbende en omlægning af vandværkernes indvinding med henblik på at udtage de borer af produktion, der medfører, at de vejledende eller højst tilladelige krav til drikkevandets kvalitet ikke kan overholdes.

For det tredje sker der ved den normale vandbehandling en beluftning (iltning) og efterfølgende filtrering af grundvandet primært med henblik på at udfælde jern og mangan. Andre stoffer som f.eks. nitrit, fosfat og en række uorganiske sporstoffer vil også blive omdannet eller udfældet i forbindelse med fjernelsen af jern og mangan. Endelig vil afsmitning fra vandværkets installationer eller fra forsyningsledningerne kunne tilføre drikkevandet et indhold af visse spormetaller som f.eks. zink og chrom.

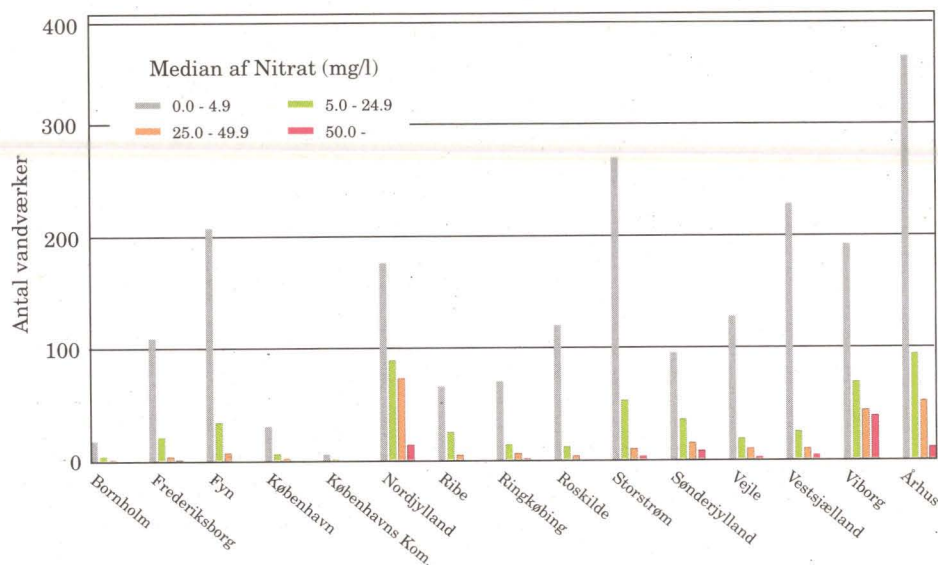
For en del stoffer gælder imidlertid, at drikkevandets indhold af disse afspejler grundvandets kvalitet, da drikkevandets stofferne ikke påvirkes af den normale vandbehandling. Det gælder eksempelvis nitrat, klorid og sulfat.

De fleste analyser for pesticider og organiske mikroforureninger er foretaget i forbindelse med boringskontrollen, hvor der fokuseres på indholdet i den enkelte boring. Disse stoffer behandles derfor ikke i dette kapitel, men der henvises til kapitel 10 og 11.

Nitrat

Drikkevandets nitratindhold i 1994 fremgår af figurerne 13.2, der amtsvis viser fordelingen af antallet vandværker ud fra medianen af drikkevandets indhold af nitrat. Figuren er baseret på data indberettet af amterne til GEUS' drikkevandsdatabase.

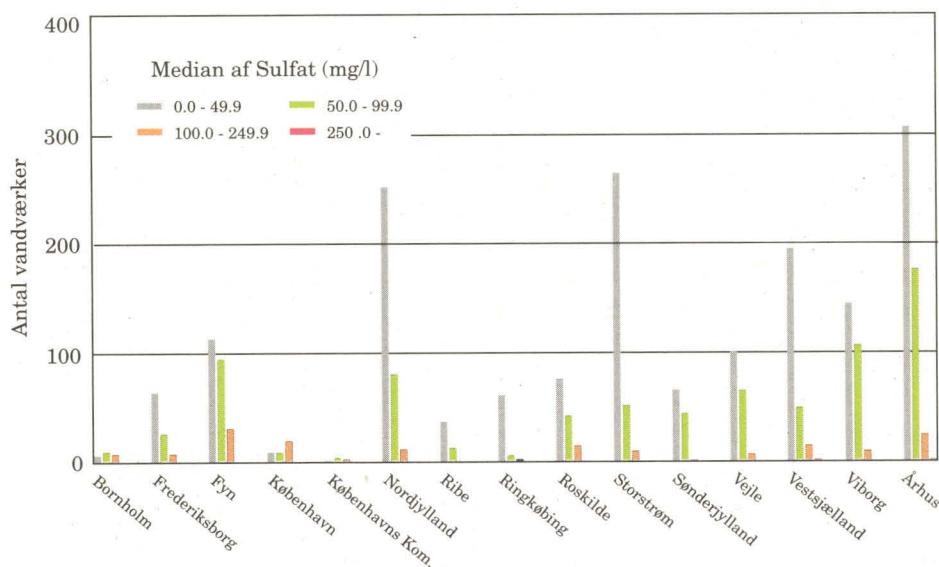
Generelt ses et lavt indhold af nitrat, og godt 70% af vandværkerne leverer i dag vand med et nitratindhold på under 5 mg/l. 88% af vandværkerne overholder den vejledende grænseværdi på 25 mg/l. Knap 3% af de indberettede vandværker overholder ikke den højst tilladelige grænseværdi for nitrat i drikkevandet på 50 mg/l. I overensstemmelse med resultaterne fra boringskontrollen ses forhøjede indhold af nitrat i drikkevandet hyppigst i Århus, Viborg og Nordjyllands amter.



Figur 13.2: Drikkevandets nitratindehold. Amtsvise fordeling af antallet af vandværker i 1994.

Sulfat

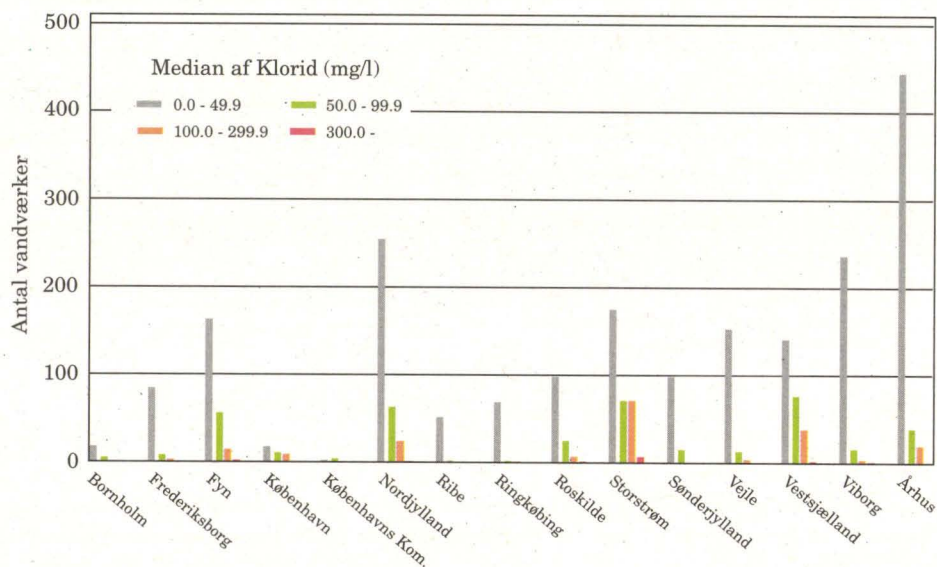
Drikkevandets sulfatindhold fremgår af figur 13.3, der viser den amtsvise fordeling af vandværker ud fra medianen af sulfatindholdet. Der er kun meget få vandværker (mindre end én promille), der overskrider grænseværdien for sulfat i drikkevandet på 250 mg/l. 65% af de indberettede vandværker leverer vand, der overholder den vejledende grænseværdi på 50 mg/l. Forhøjede sulfatindhold i drikkevandet (defineret som over 100 mg/l) forekommer i de relativt største hyppigheder i Københavns amt, på Bornholm og på Fyn, hvilket i store træk er i overensstemmelse med resultaterne fra boringskontrollen.



Figur 13.3: Drikkevandets sulfatindhold. Amtsvise fordeling af antallet af vandværker i 1994.

Klorid

Kloridindholdet i drikkevandet er vist på figur 13.4. I lighed med situationen for sulfat er der kun meget få vandværker (ca. 0,5%), der leverer drikkevand, som overskrider den højst tilladelige grænseværdi for klorid i drikkevandet på 300 mg/l. Ca. 77% af vandværkerne overholder den vejledende grænseværdi for drikkevandets kloridindhold på 50 mg/l. Forhøjede indhold af klorid på over 100 mg/l i drikkevandet forekommer især i Københavns, Vestsjællands, og Storstrøms amter. Dette svarer til oplysningerne fra boringskontrollen, hvor der i disse amter relativt hyppigt ses boringer med kloridindhold på over 100 mg/l.



Figur 13.4: Drikkevandets kloridindhold. Amtsvise fordeling af antallet af vandværker i 1994.

13.3 Drikkevandskvalitetens udvikling

Antallet af vandværker

Drikkevandskvalitetens udvikling er belyst ud fra en opgørelse af antallet af vandværker inden for de samme koncentrationsintervaller som anvendt i afsnit 13.2. Tilstanden i 1985 er sammenlignet med tilstanden i 1994.

Vægtet opgørelse af vandkvaliteten

En opgørelse baseret på antallet af vandværker giver imidlertid en relativt større vægtning af vandkvaliteten i de små vandværker. Det reelle udtryk for gennemsnitskvaliteten af drikkevandet i Danmark fås bedst ud fra en analyse baseret på en vægtning i forhold til den indvundne vandmængde. Begge metoder vil derfor blive anvendt i det følgende.

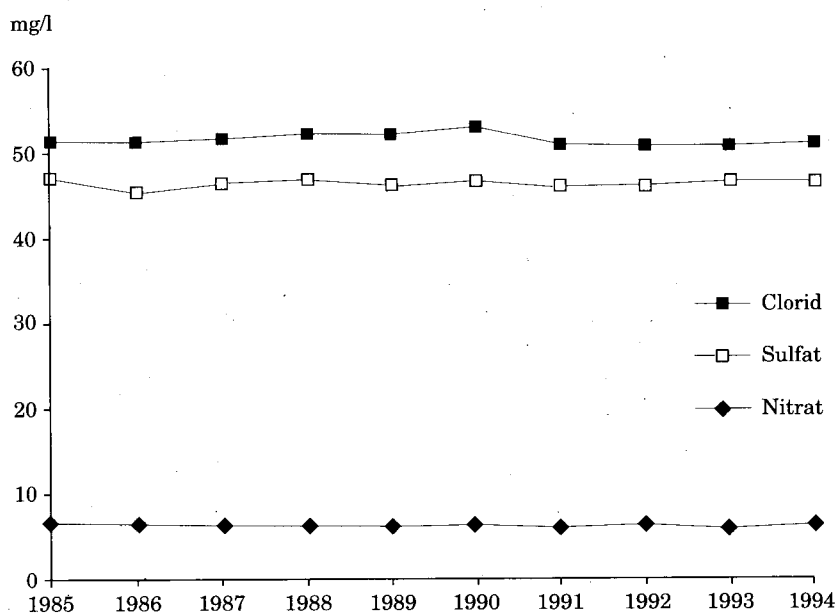
Der foreligger ikke sammenhørende værdier for drikkevandets kvalitet og de indvundne vandmængder for alle vandværker i hele perioden 1985-1994. Såfremt de indvundne vandmængder mangler i et eller flere år, er der derfor skønnet en indvindingsmængde ud fra de øvrige år ved hjælp af lineær interpolation. Tilsvarende er der anvendt lineær

interpolation til foregående eller efterfølgende år ved bestemmelsen af drikkevandets kvalitet, såfremt der ikke har været analyser til rådighed.

*Tolkes med
forsigtighed*

Det datasæt, der herved er fremkommet, skal tolkes med forsigtighed, idet der i visse år og for visse amter sker en interpolation for over halvdelen af vandværkernes vedkommende. Endvidere er det ikke muligt at behandle udviklingen på simpel statistisk måde, idet data er indbyrdes afhængige. Datasættet anvendes derfor kun til at vurdere tendenser på landsplan og på amtsplan. Der foretages derfor ikke en opgørelse af antallet af vandværker opdelt i kategorier efter drikkevandets kvalitet.

For nitrat, sulfat og klorid er der data til rådighed, der gør det muligt at beskrive den tidlige udvikling. For disse tre stoffer fremgår udviklingen i drikkevandets kvalitet på landsplan af figur 13.5, der viser drikkevandets indhold af klorid, sulfat og nitrat vægtet i forhold til den indvundne vandmængde. I bilag 17-25 er vist tilsvarende kurver for de enkelte amter.

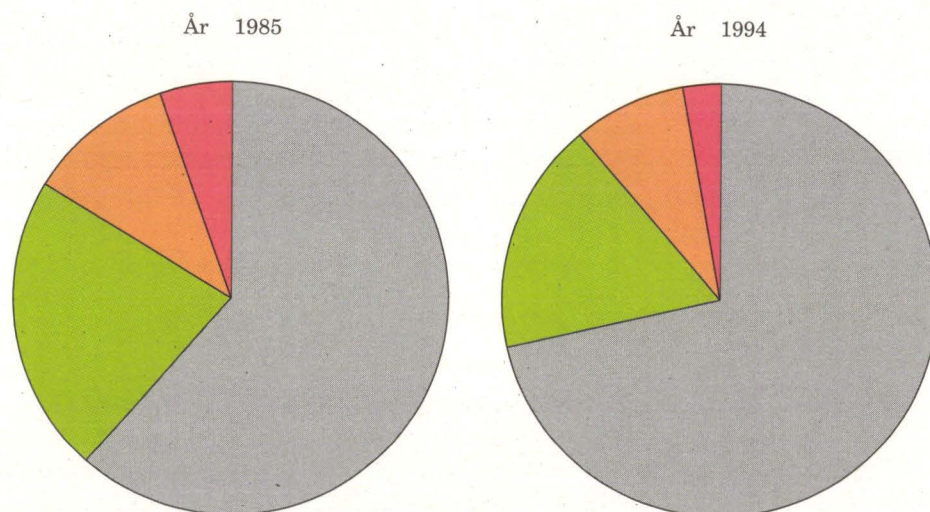


Figur 13.5: Udviklingen i dansk drikkevands gennemsnitlige indhold af nitrat, sulfat og klorid (1985-1994) vægtet efter den indvundne vandmængde. Data indberettet til GEUS' drikkevandsdatabase og vandressourceregistret.

13.3.1 Nitrat

Antal vandværker

For nitrat ses gennemgående en forbedring i drikkevandskvaliteten på landsplan (jfr. figur 13.6), idet andelen af vandværker, der leverer vand med under 5 mg/l, er forøget fra ca. 61% til ca. 71% i tiårsperioden, samtidig med at den relative andel af vandværker inden for de øvrige kategorier har udvist et fald.



Figur 13.6: Antallet af vandværker fordelt efter drikkevandets nitratindhold i 1985 og 1994. Data fra GEUS' drikkevandsdatabase. Inddeling svarer til figur 13.2

Dette er overordnet i overensstemmelse med udviklingen i de tre mest nitratbelastede amter Århus, Viborg og Nordjylland (Århus amt, 1995; Viborg amt, 1995; Nordjyllands amt, 1995). Alle 3 amter rapporterer om et fald i antallet af vandværker, der leverer vand som overskrider grænseværdien på 50 mg/l.

De tre amter gør dog opmærksom på, at nitratproblemet er blevet usynliggjort i drikkevandet, idet forbedringen i drikkevandskvaliteten ikke svarer til en samtidig forbedring i grundvandets kvalitet. Nordjyllands amt gør endvidere opmærksom på, at andelen af kommuner i amtet, hvor drikkevandet som gennemsnit overskrider den vejledende grænseværdi på 25 mg/l, har været stigende i perioden 1985-1995 uanset et fald i antallet af vandværker, der overskrider den højst tilladelige grænseværdi på 50 mg/l.

Vægtet med
indvindingsmængden

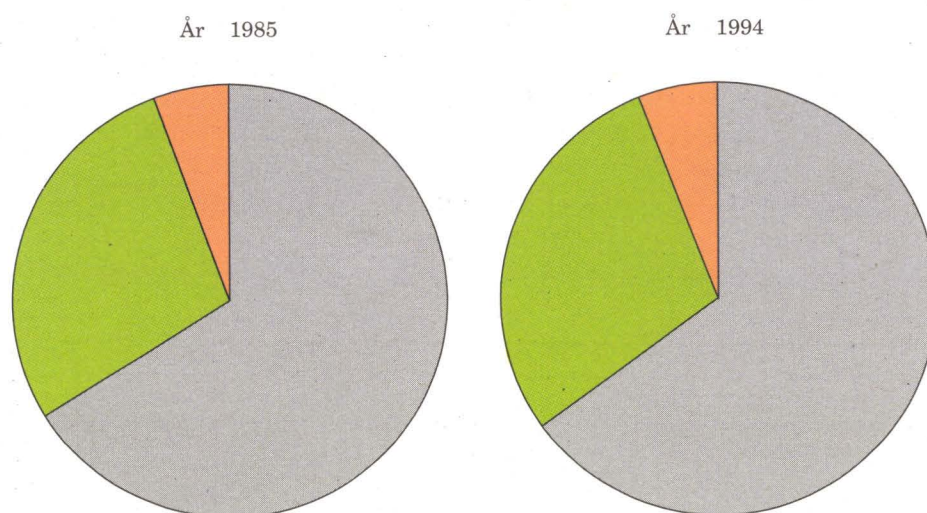
Drikkevandets gennemsnitlige nitratindhold i midten af 1990'erne er ca. 6,0 mg/l (jfr. figur 13.5), hvilket er betydeligt under den vejledende grænseværdi på 25 mg/l. At drikkevandets nitratindhold er så relativt lavt skyldes, at en række store vandforsyninger indvinder grundvand fra nitratfri magasiner, hvilket giver et lavere gennemsnit.

Der kan registreres et ganske lille fald fra niveauet i midten af 80'erne, hvor indholdet var ca. 6,5 mg/l. Dette er i overensstemmelse med faldet i antallet af de nitratbelastede vandværker. At faldet i det vægtede nitratindhold i drikkevandet ikke er større, er et udtryk for, at det fortrinsvis har været mindre vandværker, der har haft problemer med at overholde drikkevandskravet for nitrat, og som derfor har omlagt indvindingen eller er blevet nedlagt.

13.3.2 Sulfat

Antal vandværker

Vurderet på landsplan har drikkevandets sulfatindhold været meget konstant i perioden 1985-1994. Antallet af vandværker, der overskrider den højst tilladelige grænseværdi for sulfat på 250 mg/l, har igennem hele perioden 1985-1994 været meget lavt (under 2 promille), og der ses kun små forskydninger i den forholdsmæssige fordeling af vandværker inden for de enkelte grupper.



Figur 13.7: Antallet af vandværker fordelt efter drikkevandets sulfatindhold i 1985 og 1994. Data fra GEUS' drikkevandsdatabase. Inndeling svarer til figur 13.3.

Vægtet med indvindingsmængden

På landsbasis har sulfatindholdet i drikkevandet ligget meget stabilt omkring 46,0 mg/l i hele perioden 1985-1994, jfr. figur 13.5. Dette er lidt under den vejledende grænseværdi på 50 mg/l.

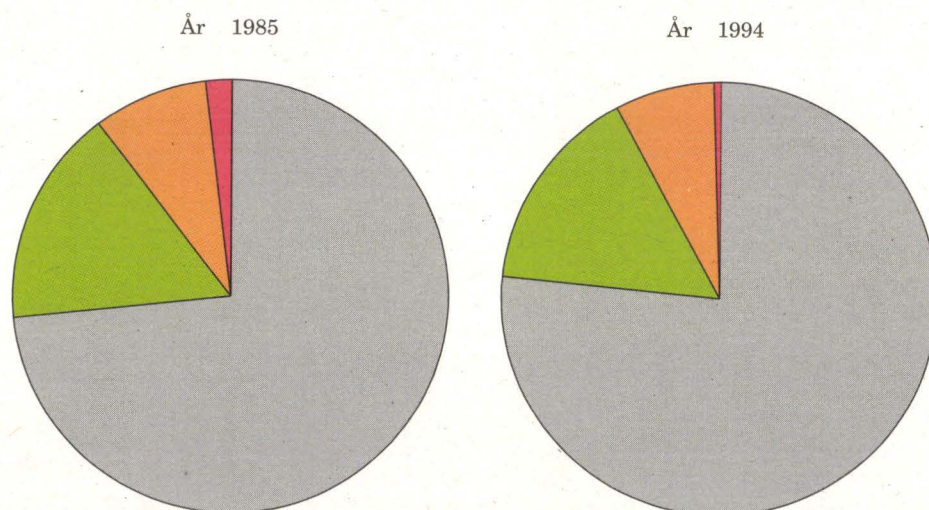
Udvikling på amtsplan

Også betragtet på amtsplan har sulfatindholdet været meget stabilt i perioden 1985-1994. Tilsyneladende ses dog et svagt stigende sulfatindhold i drikkevandet i Frederiksborg, Roskilde og Århus amter, medens sulfatindholdet på Bornholm udviser et varierende, men overvejende faldende forløb, jfr. bilag 18, 19, 22 og 25. For de øvrige amter ses der ingen tydelige udviklingstendenser.

13.3.3 Klorid

Antal vandværker

Bedømt ud fra antallet af vandværker er der sket en forbedring i drikkevandets kloridindhold i perioden 1985-1994, idet antallet af vandværker, der leverer vand, som overholder den vejledende værdi for klorid på 50 mg/l, er steget fra ca. 73% til ca. 77% (jfr. figur 13.8). Samtidig er andelen af vandværker, der ikke kan overholde den højst tilladelige grænseværdi for klorid på 300 mg/l, faldet fra knap 2% til omkring 0,5%.



Figur 13.8: Antallet af vandværker fordelt efter drikkevandets kloridindhold i 1985 og 1994. Data fra GEUS' drikkevandsdatabase. Inddeling svarer til figur 13.4.

Vægtet med indvindingsmængden

Drikkevandets gennemsnitlige kloridindhold er i dag på ca. 50,3 mg/l (jfr. figur 13.5), hvilket repræsenterer et lille fald i forhold til perioden 1985-1987, hvor indholdet var ca. 51,2 mg/l. Som gennemsnit overholdes den vejledende grænseværdi således stort set for klorid. Faldet i drikkevandets kloridindhold skyldes antagelig, at en række mindre vandforsyninger er blevet nedlagt eller har omlagt indvindingen til mindre kloridbelastede magasiner.

Udvikling på amtsplan

For perioden 1985-1994 som helhed kan der tilsyneladende ses en faldende tendens i drikkevandets kloridindhold i Storstrøms, Vestsjællands og Ribe amter, medens kloridindholdet tilsyneladende er stigende i Roskilde amt. For de øvrige amter er kloridindholdet tilsyneladende enten konstant eller udviser en svingende tendens jfr. bilag 21, 22, 23 og 25.

14. Konklusion

På baggrund af overvågningsprogrammets resultater fra 1989 til i dag må det vurderes, at der sker en udbredt menneskelig påvirkning af det danske grundvand. Denne påvirkning viser sig direkte gennem fund i grundvandet af miljøfremmede stoffer og af naturligt forekommende stoffer i forhøjede koncentrationer. Desuden ses de afledte ændringer i grundvandets kvalitet som følge af tilførslen af oxiderende og forsurende stoffer fra overfladen. Endelig medfører vandindvindingen en kraftig iltning af sedimenterne med deraf følgende frigivelse af stoffer i høje koncentrationer.

De geologiske forhold er meget varierende i Danmark, og der er ligeledes betydelige regionale forskelle i vandindvindingens omfang og i arealanvendelsen. De problemer, der ses i grundvandet, er derfor af forskellig karakter i de forskellige typer af magasiner og i de forskellige egne af landet.

Nitrat

De mest alvorlige nitratproblemer ses i det såkaldte *nitratbælte*, der dækker et betydeligt areal i Århus, Viborg og Nordjyllands amter. Resultaterne fra vandværkernes boringskontrol i nitratbæltet viser hyppigt indhold over den højst tilladelige grænseværdi for nitrat i drikkevandet på 50 mg/l. Grundvandsmagasiner i nitratbæltet er ofte beliggende i kalk kun overlejret af sandede, kvartære dæklag uden betydende reduktionskapacitet over for nitrat. I de dybere dele af kalkmagasinerne i nitratbæltet forekommer ofte høje indhold af klorid og fluorid. Vandværkerne i området kan derfor kun i begrænset omfang omlægge indvindingen til dybere magasiner.

De *terrænnære, sekundære magasiner* med frit vandspejl repræsenterer en anden udsat type af grundvandsmagasiner. Grundvandsovervågningen viser, at nitratindholdet her ofte er over 50 mg/l. Denne type magasiner er især hyppige i Jylland, men træffes også lokalt på Øerne.

Mange private brønde og borer indvinder fra de terrænnære magasiner, ligesom de også i et vist omfang udnyttes til vandforsyning af mindre vandværker.

I landovervågningen kan det dokumenteres, at nitraudvaskningen er markant lavere i naturområder end i *landbrugsområder*. Dette mønster genfindes i grundvandsovervågningen.

Nitratindholdets udvikling

Der kan ikke konstateres nogen signifikant udvikling i grundvandets nitratindhold i perioden 1990-1994 i grundvandsovervågningen. Dette gælder også i landovervågningen, hvor der fokuseres på det terrænnære, unge grundvand. Det må derfor konkluderes, at vandmiljøplanens målsætning om en halvering af kvælstofudvaskningen endnu ikke er nået i grundvandet.

Fosfor

Fosfor i grundvandet er altovervejende geologisk bestemt. Der kan ikke påvises nogen signifikant udvikling i grundvandets fosforindhold i perioden 1990-1994.

Klorid og natrium

Resultaterne fra boringskontrollen viser, at der i *kystområderne* hyppigt forekommer indhold af klorid og natrium over grænseværdierne på henholdsvis 300 mg/l og 175 mg/l. Dette skyldes indtrængende havvand i magasinerne, og ses i Københavnsområdet, i de kystnære områder i Vest- og Sydsjælland, på Møn, Lolland og Falster. Vandindvinding i kystområderne er ofte vanskelig, da indvindingen øger risikoen for saltvandsindtrængning.

Der kan ikke i grundvandsovervågningen påvises nogen signifikant udvikling i grundvandets klorid- og natriumindhold i perioden 1990-1994.

Uorganiske sporstoffer

Resultaterne fra grundvandsovervågningen viser, at grundvandet i de sekundære *magasiner i smeltevandssand* kan have relativt høje indhold af arsen, bly, cadmium, kviksølv, kobber, aluminium og molybdæn. Indholdet af uorganiske sporstoffer i disse reservoirer må delvis antages at være tilført fra overfladen.

Nikkel og sulfat

I områder med *intensiv vandindvinding* optræder forhøjede nikkel- og sulfatindhold. I boringskontrollen ses en tendens til, at forhøjede nikkelindhold følges af forhøjede sulfatindhold. Dette indikerer, at grundvandets indhold af sulfat og nikkel skyldes oxidation af pyrit. Forhøjede sulfatindhold på over 100 mg/l ses hyppigt i de intensivt udnyttede områder langs Køge bugt, ved Odense og Århus.

Der kan ikke i grundvandsovervågningen påvises en signifikant udvikling i grundvandets sulfatindhold for perioden 1990-1994. Datagrundlaget for nikkel tillader ikke en vurdering af nikkelindholdets udvikling over tid.

Nikkelindhold over grænseværdien på 20 µg/l i boringskontrollen forekommer ofte langs *Køge Bugt*. Der ses desuden indhold over 20 µg/l spredt i *Ribe amt og Ringkøbing amt* samt lokalt i andre dele af landet.

Pesticider

Der er fundet pesticider i ca. 10% af de undersøgte filtre. Dette gælder inden for såvel grundvandsovervågningen som vandværkernes boringskontrol. Samtlige 8 undersøgte pesticider er fundet i grundvandsovervågningen og i boringskontrollen. De hyppigst fundne pesticider er fenoxysyrerne dichlorprop og mechlorprop, samt atrazin, der tilhører gruppen af triazinmidler. Fundhyppigheden varierer geografisk, og der er fortrinsvis fundet pesticider i de sydlige dele af landet.

Der kan især konstateres pesticider i det *terrænnære* grundvand. I overvågningsprogrammet er der i perioden 1989-1994 således fundet pesticider i ca. 16% af de filtre, der er beliggende i mindre end 10 meters dybde under terræn.

Overliggende lerlag har antagelig kun ringe beskyttende effekt overfor pesticider.

En sammenstilling af danske og udenlandske undersøgelser dokumenterer, at jo flere pesticider og nedbrydningsprodukter heraf, der analyseres for, desto større fundhyppighed må der forventes. Analyseres

for 20 eller flere pesticider påvises ofte et eller flere stoffer i 35 til 50% af de undersøgte borer.

Organiske mikroforureninger

I forbindelse med boringskontrollen påvises organiske mikroforureninger i mange *byområder*. Tilstedeværelsen af organiske mikroforureninger i grundvandet skyldes hovedsageligt forurening fra punktkilder, typisk med opløsningsmidler og olieprodukter fra industrigrunde og affaldsdepoter. Fund af triklormethan i grundvandet under skovområder tyder på, at dette stof kan dannes i naturen ved mikrobielle processer i de øvre jordlag.

Den stofgruppe, der oftest undersøges for i boringskontrollen, er de klorerede opløsningsmidler. Triklorethylen forekommer i ca. 12% af de undersøgte indvindingsboringer.

De klorerede opløsningsmidler findes mindre hyppigt i overvågningsområderne, der så vidt muligt altid er placeret langt væk fra eventuelle punktkilder. De problemer som typisk findes i byområderne må derfor i hovedsagen belyses gennem vandværkernes boringskontrol, hvor datagrundlaget endnu er spinkelt.

En vurdering af de eksisterende danske undersøgelser viser, at det afgørende for, om der påvises organiske mikroforureninger i et givet filter, er tilstedeværelsen eller fraværet af lokale punktkilder til forurening, mens de geologiske forhold spiller en underordnet rolle.

Grundvandsressourcen

Grundvandsdannelsen varierer regionalt. Den årlige grundvandsdannelse i de centrale og vestlige dele af Jylland er op til ca. 250-350 mm, mens grundvandsdannelsen på Øerne typisk ligger mellem 25 og 50 mm. Grundvandsdannelsen varierer betydeligt over tid.

Vinter-nettonedbøren opgjort for perioden 01.10-31.03 udgør en simpel kvalitativ metode til vurdering af grundvandsdannelsens tidlige variation over en længere årrække.

Drikkevandets kvalitet

Drikkevandets kvalitet er vurderet for nitrat, sulfat og klorid. Mere end 97% af antallet af vandværker overholder grænseværdien for nitrat i drikkevandet på 50 mg/l. Opgøres nitratindholdet i drikkevandet i forhold til den indvundne vandmængde er det gennemsnitlige nitratindhold i drikkevandet ca. 6 mg/l. Dette er betydeligt under den vejledende grænseværdi på 25 mg/l.

Der er meget få vandværker, der overskrider de højst tilladelige grænseværdier for sulfat og klorid i drikkevandet.

Drikkevandets kvalitet er forbedret i perioden 1985-1994. Der ses svage fald i drikkevandets nitrat- og kloridindhold. Forbedringen af drikkevandets kvalitet skyldes ikke en tilsvarende forbedring af grundvandets kvalitet. Faldet i drikkevandets nitrat- og sulfatindhold må derimod henføres til den indsats, der er gjort af kommuner, amter og vandværker for at omlægge vandindvindingen til mindre nitratbelastede magasiner.

15. Litteratur

Adriano, D.C., 1986; Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag New York Inc. pp 1-533.

Agertved J., K. Rügge, J. F. Barker, 1992: Transformation of the herbicides MCPP and Atrazine under natural Aquifer Conditions. Ground Water vol. 30 no 4. p. 500-506.

Appelo, C.A.J. og Postma, D., 1993: Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema.

Baggrundsværdier af organiske mikroforureninger i luft, jord og grundvand, 1994. ATV-komiteen vedrørende grundvandsforurening, møde 26. oktober 1994, 91 pp.

Barbee, G.C. 1994: Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and groundwater. Groundwater Monitoring and Remediation, vol. 14, 129-140

Binzer, K., 1974: Sedimentological and Geochemical features of Weichselian tills and pre-Quaternary sediments in Denmark. Danmarks Geologiske Undersøgelse, Årbog 1973, s. 111-131.

Boesen, C.T./N & R Consult A/S, 1991: Risiko for vandindvindingsbetinget tungmetalforurening. - ATV, vintermøde 5.-6. marts 1991, Vingstedentret.

Bornholms Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Brüsch W., O.S. Jacobsen, 1994: Pesticider og chlorphenoler. I Grundvandsovervågning 1994. DGU. p. 37 -47.

Canton J. H., J. B. H. J. Linders, R. Luttk, B. J. W. G. Mensink, E. Paman, E. J. van de Plassche, P. M. Sparenburg, J. Tuinstra, 1991: Catch-up operation on old pesticides: an integration. Report no 678801001, EUC BWS/2267401.

Cavalier T.C., T.L. Lavy, J.D. Mattice, 1989: Assessing Arkansas Ground Water for Pesticides. Methodology and findings. GWMR fall p. 159-166.

Christensen, J.B., Jensen, D.L., Holm, P.E., Christensen, T.H., 1994: Opløste humuslignende stoffers betydning for tungmetallers opløselighed og mobilitet. - ATV, Forskningsprojekter vedrørende grundvandsforurening, DTU, 3. nov. 1994

Christensen, N.B., 1992: Variationer i grundvandsspejlet 1950 - 1990. DGU Datadokumentation nr. 2.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, 1990: Status for grundvand og drikkevand i Danmark 1990. Intern rapport nr. 45.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, 1991: Grundvand. Overvågning og problemer. Danm. Geol. Unders., Serie D, nr. 8.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, 1992; Grundvandsovervågning, Grundvandskvalitet i overvågningsområderne. Særudgivelse.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, 1993; Grundvandsovervågning. Særudgivelse.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, 1994; Grundvandsovervågning. Særudgivelse.

Danmarks Miljøundersøgelser, 1990: Ferske vandområder - vandløb, kilder og søer. Vandmiljøplanens overvågningsprogram. Faglig rapport fra DMU nr. 5.

Danmarks Miljøundersøgelser, 1995: Landovervågningsoplande. Vandmiljøplanens overvågningsprogram 1994.

Danmarks Statistik, 1994: Forbruget af drikkevand i 1993. DS Miljø, 14, 12 sider.

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1990: Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser. Mitteilung XVI, der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel.

DGU/DMU/SP. Igangværende undersøgelse: Undersøgelse af risiko for grundvandsforurening på let sandet jord med udvalgte pesticider.

DGU/DMU. in press: Kortlægning af udvalgte pesticider i jord og jordvand under umættede og mættede forhold.

Druliner A. D., 1988: Overview of the relations of nonpoint-source agricultural chemical contamination to local hydrologic, soil, land-use, and hydrochemical characteristics of the high Plains Aquifer of Nebraska. USGS Water resources investigations report 88-4220 p. 411-435.

Ernstsen E., P. Gravesen, B. Nilsson, W. Brusch, J. Fredericia, S. Genders, 1990: Transport og omsætning af N og P i Langvad Å opland. I. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen. Nr B6.

Fielding M., D. Barcelo, A. Helweg, S. Galassi, L. Torstensson, P. Van Zoonen, R. Wolter, G. Angeletti, 1991: Pesticides in ground and drinking water. Water Pollution Research Report 27, Commission of The European Communities.

Frederiksborg Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Fyns Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

GI/DGU/DMU/Vestsjælland Amt, igangværende undersøgelse: Flade- og punktkilde udvaskning af pesticider i et morænelersområde.

Gravesen, P. 1993: Fagdatacenter for borings- og grundvandsdata. Vandressourcedatabasen-Indvinding og forbrug af ferskvand. DGU-Information, november 1993, side 12.

Gravesen, P., 1995: Vandforbrugets udvikling- opgørelser og prognoser. Vandteknik, 6, 1995, side 249-253.

Grundahl, L. og Grønbech, 1990: Atmosfærisk nedfald af næringssalte i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6.

Grøn, C., 1990: Organic hologens in Danish groundwaters. Lecture Notes in Earth Sciences (Eds. B. Allard, H. Borén and A. Grimvall) Springer Verlag, p 495-506.

Grøn, C., Lauritzen M. og Poulsen, M.S., 1994: Baggrundsværdier for chlorerede opløsningsmidler i udeluft og poreluft. ATV møde 26. oktober, p 5-16.

Grøn, C., Lauritzen M. og Poulsen, M.S., 1994: Baggrundsværdier for chlorerede opløsningsmidler i udeluft og poreluft. ATV møde 26. oktober, p 5-16.

Hansen, B.K. og Postma, D., 1995: Acidification, buffering and salt effects in the unsaturated zone of a sandy aquifer, Klosterhede, Denmark. Water Resources Research (in print).

Hoekstra, E.J. and de Leer, E.W.B., 1993: Natural production of chlorinated organic compounds in soil. I: F. Ahrendt, G.J. Annokkée, R. Bosman and W.j. van den Brink (eds.), Contaminated Soil '93, Kluwer Academic Publishers, 215-224.

Jackson, T., Lehmann, N., Holm, P.E., Christensen, T.H., 1994: Sorption af tungmetaller i grundvandszonen. - ATV, Forskningsprojekter vedrørende grundvandsforurening, DTU, 3. nov. 1994.

Jørgensen, P.R. & Fredericia, J., 1992: Migration of nutrients, pesticides and heavy metals in fractured clay till. - Geotechnique, 42, p. 67-77.

Keuper, B.H and Friend, E.O., 1991: Two-phase flow in heterogenous porous media, 2: Model application. Water Resources Research, vol. 27(6) 1059-1070.

Kristensen, P., Kronvang, B., Jeppesen, E., Græsbøll, P., Erlandsen, M., Rebsdorf, Aa., Bruhn, H., Søndergaard, M., 1990: Ferske vandområder - vandløb, kilder og søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. DMU. Faglig rapport nr. 5.

Københavns amt, 1992: Råvandskontrol. Teknisk Forvaltning - Miljøserie nr. 40.

Klint M., E. Arvin , B. J. Jensen, 1993: Degradation of the Pesticides Mechloprop and Atrazine in unpolluted sandy Aquifers. J. Environ. 22 p. 262-266.

Koterba M. T., W. S. L. Banks, R. J. Shedlock, 1993: Pesticides in Shallow Groundwater in the Delmarva Peninsula. *J. Environ. Qual.* 22 p 500-518.
Københavns Amt, 1992: Råvandskontrol. Teknisk Forvaltning - Miljøserie nr. 40.

Københavns Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Københavns og Frederiksberg Kommuner, 1995: Grundvandsovervågning.

Langtofte, C., 1994: Danske aflejrings sporelementindhold. En status; Danm. Geol. Unders. Datadokumentation nr. 7.

Larsen, F. og Postma, D., 1995: *Ingeniøren*, nr. 40, 6. oktober 1995.

Levinson, A.A., 1974: *Introduction to Exploration Geochemistry*. - Applied publishing Ltd., Calgary. pp 1 - 610.

Loos M. A., 1990: Phenoxyalkanoic acids. In Kearney P. C. & D. D. Kaufman(ed): *Herbicides, Chemistry, degradation and mode of action*. Volume 1, second edition.

Matthess G., M. Isenbeck, 1987: Pesticide behavior in Quaternary sediments. *Boreas*, vol. 16. p. 411-318.

Mikkelsen, H.E. & Olesen, J.E. (1991): Sammenligning af metoder til bestemmelse af potentiel vandfordampning. *Tidsskrift f. Planteavl's Specialserie*. S 2157-1991.

Milde G., Friesel P., 1987: Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln. *Schr.-Reihe Verien WaBoLu* 68 p. 11-43.

Miljøstyrelsen, 1988: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. - Bekendtgørelse fra Miljøministeriet nr. 515.

Miljøstyrelsen, 1993: Vandmiljøplanens overvågningsprogram 1993-1997. Redegørelse fra Miljøstyrelsen nr. 2, 1993.

Miljøstyrelsen, 1994: Redegørelse nr. 2. Vandmiljø-94.

Miljøstyrelsen, 1995: Klassificering af grundvandsressourcen. Projekt nr. 6.

Nellemann, Nielsen & Rauschenberger A/S, 1995: Nikkelproblemer i Københavns Amt. Regional kortlægning. Tekstbind + Bilagsbind. - Rapport, eget forlag.

Nordjyllands Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

NPo, 1991: Kvælstof og fosfor i jord og vand. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen. Samlerapport.

Petersen, L., 1976: Podzols and Podzolisation. - DSR Forlag, København. pp 1 - 293.

Petersen, N., 1995: Kvælstofudvaskning ved forskellige landbrugspraksis. Projekter om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, Nr. 3.

Postma, D. og Hansen, B.K., 1995: Sur nedbør og forsuring af grundvandet. Vand og jord 4, 158-161.

Poulsen, M. and Keuper, B.H., 1992: A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. Environmental Science and Technology, vol. 26(5) 889-895.

Pratt, A.O. & Pedersen, J.B. /COWIconsult A/S, 1991: Nikkel i grundvand. - Vandteknik nr. 8, oktober 1991.

Raulund-Rasmussen, K. & Borggaard, O.K., 1991: Grundvand under skovene. - Ugeskrift for Jordbrug nr. 51/52 s. 838-841.

Pratt, A.O., 1992: Forhøjede nikkel koncentrationer i grundvand. - ATV, vintermøde 10-11 marts 1992, Vingstedcentret.

Rasmussen, P. Henriksen, H.J., Nyegaard, P., Kelstrup, N., Søndergaard, V., Hundahl, M. og Thomsen, R. (1995): Klassificering af grundvandsressourcen. Miljøstyrelsen, Depot- og grundvandsprioriteringsprojekt. Udarbejdet af DGU og Århus Amt.

Rekolainen S., 1987: Occurrence and leaching of pesticides in waters draining from agricultural land. In: G. Angeletti and A. Bjørseth (ed): Organic Micropollutants in the aquatic environment. Proceeding of the fifth European Symposium, Rome, Italy, 20-22 october.

Ribe Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Ringkjøbing Amtskommune, 1995: Grundvandsovervågning.

RIVM/RIZA, 1991: Sustainable Use of Groundwater. Problems and Threats in the European Communities. Report no. 600025001, Ministersseminar Den Haag, 26-27 november 1991.

Roberts P. V., Reinhard M., Valocchi A. J., 1982: Movement of organic contaminants in groundwater: Implication for water supply. Journal AWWA august p. 408-413.

Roskilde Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

SAS Institute Inc., 1989: SAS/STAT User's guide, Version 6, 4. udgave, vol 2.

Sievers D. M., C. D. Fulhage, 1992: Survey of rural Wells in Missouri for pesticides and nitrate. GWMR fall p. 142-150.

Spalding R.F., M.E. Burbach, M.E.Exner, 1989: Pesticides in Nebraska's Ground Water. GWMR fall p. 126-133

Stehouwer R. C., W.A. Dick S. J. Traina, 1994: Sorption and retention of herbicides in Vertically Oriented Earthworm and Artificial Burrows. J. Environ. Qual. 23 p 286-292.

Steichen J., J. Koelliker, D. Grosh, A. Heiman, R. Yearout, V. Robbins, 1988: Contamination of farmstead Wells by Pesticides, Volatile Organics, and Inorganic Chemicals in Kansas. GWMR sommer p. 153-160.

Storstrøms Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Sønderjyllands Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Thorling, L. og Pedersen, J.B., 1992: Nitrit i grundvand -naturligvis! Vandteknik 5, 257-261.

Vandplan Sjælland, Hovedrapport 2. fase, 1995, 56 pp.

Vandplan Sjælland, Hovedrapport 2. fase, 1995.

Vandrådet (1992): Rapport fra arbejdsgruppe 1. Ferskvandsressourcens naturlige kvantitet og kvalitet. Vandrådets projekt: Danmarks fremtidige vandforsyning.

Vejle Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Vestsjællands Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Viborg Amt, 1995: Grundvandsovervågning.

Zeuthen S. B., T. Madsen, A. Helweg, 1988: MCPA- nedbrydning i jord udtaget under rodzonen på tidligere behandlede og ubehandlede lokaliteter. 5. Danske Planteværnskonference / pesticider og miljø, p. 23-32.

Ødum, H. og Christensen, W., 1936: Danske Grundvandstyper og deres geologiske optræden. DGU III række Nr. 26.

Aamand, J. Nielsen, J.C. og Broholm, K., 1991: Mikrobiel nedbrydning af klorerede kulbrinter. Vand & Miljø 1991, Nr. 5, 262-266.

Århus Amt, 1992: Ressourcevurdering af grundvand på Nordsamsø. Teknisk rapport, Miljøkontoret, Århus Amt.

Århus Amtskommune, 1995: Grundvandsovervågning.

Bilagsfortegnelse

- Bilag 1: Oversigt over analyseprogrammet.
- Bilag 2: Filtre i overvågningsområderne og gennemførte analyseprogrammer.
- Bilag 3: Metodik ved analyse af grundvandsressourcens størrelse og langtidsfluktuation.
- Bilag 4: Oversigt over filtre med store afvigelser i ionladningsbalancen (1990-1994).
- Bilag 5: Filtre med en signifikant udvikling i indholdet af nitrat i perioden 1990 til 1994.
- Bilag 6: Sporstofindhold i overvågningsområderne.
- Bilag 7: Oversigt over overvågningsfiltre med mere end 20 mikrogram nikkel/l.
- Bilag 8: Oversigt over overvågningsfiltre med mere end 100 mikrogram zink/l.
- Bilag 9: Overvågning. Parvis signifikant, forskellige indhold i hovedklasser.
- Bilag 10: Sporstofindhold i boringskontrollen.
- Bilag 11: Nikkel.
- Bilag 12: Zink.
- Bilag 13: Aluminium.
- Bilag 14: Barium.
- Bilag 15: Oversigt over fund af triklormethan (TCM) i overvågningsområderne.
- Bilag 16: Triklormethan. Beskrivelse af GRUMO områderne 20.12 og 55.13.

- Bilag 17-25: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
- Bilag 17: Danmark.
- Bilag 18: Bornholms Amt og Frederiksberg Kommune.
- Bilag 19: Frederiksborg Amt og Fyns Amt.
- Bilag 20: Københavns Amt og Københavns Kommune.
- Bilag 21: Nordjyllands Amt og Ribe Amt.
- Bilag 22: Ringkjøbing Amtskommune og Roskilde Amt.
- Bilag 23: Storstrøms Amt og Sønderjyllands Amt.
- Bilag 24: Vejle Amt og Viborg Amt.
- Bilag 25: Vestsjællands Amt og Århus Amt.

Bilag 1. Oversigt over analyseprogrammet

Oversigt over analyseprogrammet for 1993-1997 (Miljøstyrelsen, 1993).

I Analyseprogram for grundvandets hovedbestanddele:

Analysepakke A : pH, Kalium, Ammonium, Klorid, Sulfat, Bikarbonat, Nitrat, Total Fosfor.

Analysepakke B : Ledningsevne, Inddampningsrest, Calcium, Magnesium, Natrium, Jern, Mangan, Nitrit, Aggressiv kuldioxid.

Analysepakke C : Permanganattal (KMnO_4), Fluorid, Silicium, NVOC.

Analysepakke D : Ilt, Svovlbrinte, Methan.

Analysefrekvens: Analysepakke A - 2-4 pr. år
B - 2 pr. år
C - 1 pr. år
D - 1 pr. år

II Analyseprogram for grundvandets uorganiske sporstoffer:

Aluminium, Arsen, Barium, Bly, Bromid, Cadmium, Chrom, Cyanid, Kobber, Kviksølv, Lithium, Molybdæn, Nikkel, Selen, Strontium, Tritium, Vanadium, Zink.

Analysefrekvens: 1 pr. 3 år

III Analyseprogram for grundvandets organiske mikroforureninger:

1. Organisk halogen: VOX
2. Anionaktive detergenter
3. Aromatiske kulbrinter: Benzen, Toluen, Xylener (3 isomerer), Naphtalen
4. Halogenerede alifatiske kulbrinter: Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-trichlorethan
5. Fenoler: Phenol, 4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2,6-dimethylphenol
6. Klorfenoler: 4-chlor,2-methylphenol, 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 2,4,6-trichlorphenol, 2,3,4,6-tetrachlorphenol, Pentachlorphenol
7. Pesticider: Atrazin, 2,4-D, Dichlorprop, Dinoseb, DNOC; MCPA, Mechlorprop, Simazin
8. GC/MS screeninganalyser

Analysefrekvens: Varierende fra 1 pr. 3 måneder til 1 pr. 3 år afhængig af stoftype og lokalitet (Miljøstyrelsen, 1993).

Grumo	Analyserede filtre i DGU's database pr. år						Antal analyser 1994 - DGU's base				Bemærkninger
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	A	B	C	D	
13.11 Frederiksberg	13	12	12	17	16	19	58	58	20	17	
15.11 Sønder sø	20	19	20	24	23	25	47	49	24	24	
15.12 Ishøj	13	16	15	12	8	8	15	15	7	7	
15.13 Gladsaxe	18	18	18	18	17	18	35	35	18	17	
20.01 Endrup	7	10	10	9	10	11	28	24	14	14	Få O2 data
20.11 Skuldelev	15	15	15	15	15	18	52	42	27	27	Få O2 data
20.12 Asserbo	10	10	10	10	11	11	22	22	11	11	Få O2 data
20.13 Attemose	12	13	13	12	13	13	28	26	13	13	Få O2 data
20.14 Espergærde	12	16	16	15	15	15	37	31	16	16	Få O2 data
25.01 Torkildstrup	15	15	16	16	15	16	31	28	14	13	
25.02 Brokilde	11	11	10	12	10	10	31	22	11	11	
25.11 Asemose	10	13	13	13	12	13	35	26	13	12	
25.12 Osted	13	15	14	13	13	13	38	26	13	13	
30.01 Holbæk	14	10	12	10	11	11	20	20	12	12	
30.11 Munke Bjergby	14	14	14	13	13	13	20	20	10	10	
30.12 Store Fuglede	9	10	10	10	10	12	23	24	12	12	
30.13 Nykøbing Sj.	12	13	15	15	13	14	28	28	15	15	
30.14 Eggerslevmagle	11	15	14	15	15	15	29	30	16	16	
35.01 Holeby	12	16	16	17	18	18	38	36	18	18	
35.02 Hjelmsøllille	13	18	13	7	7		19	19			
35.11 Vesterborg	11	12	12	17	17	17	47	35	18	18	
35.12 Sibirien		14	14	13	14	14	34	28	14	14	
35.13 Store Heddinge		19	20	20	20	20	53	39	20	20	

Bilag 2. Antallet af filtre i overvågningsområderne og det gennemførte analyseprogram i 1994. Yderligere er det angivet, hvad der er modtaget på DGU. Side 1 af 3.

Grumo	Analyserede filtre i DGU's database pr. år						Antal analyser 1994 - DGU's base				Bemærkninger
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	A	B	C	D	
40.01 Smålyng	15	15	16	20	14	15	29	29	15	15	
42.01 Nyborg	16	17	17	15	15	12	36	24	12	12	H2S ingen data
42.02 Borreby	11	14	7	8	6	8	26	16	8	8	H2S ingen data
42.11 Svendborg	14	14	13	13	13	13	31	27	13	13	H2S ingen data
42.12 Nørre Søby	14	13	13	13	13	13	35	27	14	14	H2S ingen data
42.13 Harndrup	16	16	16	16	15	15	39	30	15	15	H2S ingen data
42.14 Jullerup	12	12	11	12	11	11	26	21	10	10	H2S ingen data
50.01 Abild	7	16	16	16	15	13	27	27	14	14	
50.02 Mjang Dam	3	9	9	9	7	11	18	18	8	8	
50.11 Bedsted	19	21	21	21	21	21	58	42	21	21	
50.12 Rødding Nord	6	9	7	10	15	15	30	30	15	15	
50.13 Christiansfeld	10	16	16	17	19	19	38	38	19	18	
55.01 Grindsted	20	21	20	20	18	18	54	54	20	18	
55.11 Bramming	10	12	11	12	12	12	34	34	15	15	
55.12 Ølgod	12	11	11	12	12	12	28	28	13	12	
55.13 Forumlund	9	11	12	13	13	17	57	67	14	13	Få Fe data
55.14 Vorbasse	9	6	17	17	16	17	35	35	17	17	
60.01 Egebjerg	9	14	14	12	6	6	12	12	6	6	H2S ingen data
60.11 Thyregod	17	16	16	16	15	13	42	25	12	12	H2S ingen data
60.12 Trudsbro	19	18	18	19	19	19	51	36	17	17	H2S ingen data
60.13 Follerup	10	8	7	8	8	7	10	8	1	1	O2,H2S,CH4 få/ingen data
60.14 Ejstrupholm	12	21	22	21	21	21	45	21			

Bilag 2. Antallet af filtre i overvågningsområderne og det gennemførte analyseprogram i 1994. Yderligere er det angivet, hvad der er modtaget på DGU. Side 2 af 3.

Grumo	Antal filtre i DGU's database pr. år						Antal analyser 1994 - DGU's base				Bemærkninger
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	A	B	C	D	
65.01 Herning	5	1	5	5	9	9	26	26	16	10	
65.11 Brande	.	13	13	13	13	13	18	13	13	15	H2S CH4 få data
65.12 Haderup	.	8	8	8	8	12	38	32	24	20	H2S CH4 få data
65.13 Herborg	1	10	11	11	11	11	27	22	11	11	H2S CH4 få data
65.14 Finderup	2	13	14	14	13	13	40	26	13	19	H2S CH4 få data
70.01 Kastbjerg (Havdal)	.	10	13	16	10	13	28	28	10	22	CO2 ingen data, H2S CH4 få data
70.02 Kasted	3	13	15	13	13	13	23	23	13	21	CO2 få data, H2S CH4 få data
70.11 Nordsamsø	.	23	23	36	39	39	65	62	23	45	CO2 ingen data, H2S CH4 ingen data
70.12 Fillerup	.	18	20	18	21	16	29	29	13	29	CO2 ingen data, H2S CH4 få data
70.13 Hvinningdal	.	15	19	19	20	20	34	35	17	35	H2S CH4 få data
70.14 Homå	.	25	26	25	24	25	46	49	25	39	CO2 ingen data, H2S Ch4 få data
76.01 Rabis Bæk	.	105	16	17	115	116	158	132		0	
76.11 Viborg Nord	.	14	13	12	11	13	38	26	13	34	H2S CH4 få data
76.12 Skive	.	15	15	14	14	14	43	29	15	34	Få NVOC data, H2S CH4 få data
76.13 Nykøbing Mors	.	14	14	14	14	14	51	28	14	49	H2S CH4 få data
76.14 Thisted - Baum	.	16	16	16	16	16	32	32	16	34	CO2 få data, H2S CH4 få data
80.01 Tornby	12	11	9	9	11	17	47	35	18	18	
80.02 Råkilde-Støvring	13	13	12	12	14	14	28	28	14	14	
80.11 Drastrup	22	22	22	22	22	22	44	44	22	22	
80.12 Skerping	20	19	19	18	22	20	39	39	19	19	
80.13 Albæk	15	14	14	13	15	15	30	30	15	15	
80.14 Gislum	11	11	10	10	11	11	22	20	10	10	

Bilag 2: Antallet af filtre i overvågningsområderne og det gennemførte analyseprogram i 1994. Yderligere er det angivet, hvad der er modtaget på DGU. Side 3 af 3.

BILAG 3: Metodik ved analyse af grundvandsressourcens størrelse og langtidsfluktuation.

Nedbøren er anvendt uden korrektion for vind- og befugtningstab, idet formålet med nærværende analyse er en kvalitativ vurdering. Potentiel fordampning er beregnet af Statens Planteavlsvforsøg v.h.a. Makkinks metode, som beskrevet af Mikkelsen & Olesen (1991).

I figur B.1 er vist tidsserier for perioden 1965-93 for Sneum å oplandet i Ribe Amt. På det øverste diagram er med *hvidt* nedbøren i sommerperioden (01.04 - 30.09) og med *skravering* nedbøren i vinterperioden (01.10 - 31.03). På diagrammet nedenunder er med tilsvarende grafik vist potentiel fordampning i sommer- og vinterperioden. På det tredje diagram fra oven er vist differensen mellem vinternedbør og vinterfordampning. Aktuel fordampning kan antages lig med potentiel fordampning i vinterperioden. Differensen udtrykker vinterperiodens nettonedbør, *vinter-nettonedbøren*.

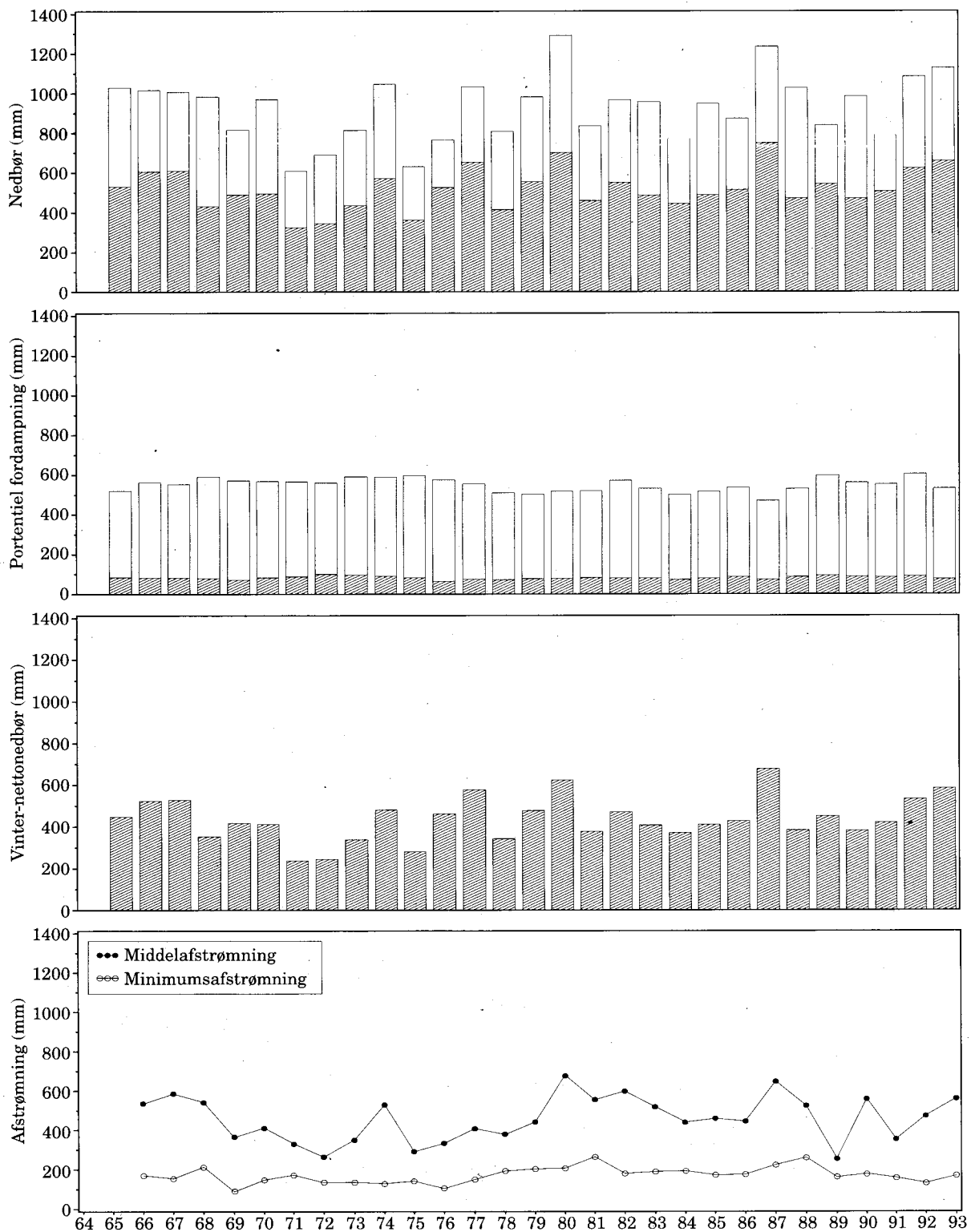
Vinter-nettonedbøren har central betydning for grundvandsdannelsens størrelse og afstrømningens størrelse. På det nederste diagram er vist årsmiddelafløbstrømningen for det hydrologiske år (01.06-31.05) samt årsminimumsafstrømning.

Vurdering af grundvandsafstrømning ud fra årsminimumsafstrømningen kan i visse situationer være usikker, idet størrelsen er 'følsom' overfor en række forhold bl.a. virkningen af markvanding, regulering af vandføring ved bygværker, ugentlige variationer i tørvejs-spildevandsmængden, reguleringer af vandindtag og udledning ved dambrug, vandspejlsvariationer som følge af grødevækst og grødeskæring etc. For større oplande udjævnes disse variationer imidlertid, ligesom grundvandsafstrømningen i de fleste tilfælde kan regnes som forholdsvist jævnt fordelt over året.

I figur 6.6 (kapitel 6) er på den øverste figur vist 5 års glidende gennemsnit af vinter-nettonedbør (01.10-31.04), årsminimumsafstrømning (i Sneum å, for det følgende kalenderår) og grundvandsstand (for det følgende kalenderår ved GEUS' pejleboring DGU nr. 122.215 Glejbjerg). Der ses at være en tæt sammenhæng mellem årsminimumsvandføring og grundvandsstanden i hele perioden ligesom vinter-nettonedbøren kan tolkes som det primære input til de øvrige størrelser, som imidlertid er noget forsinkede og varierer med en 'længere' tidsskala (hukommelse), end grundvandsdannelsen.

For perioden 1987-94 ses en svag divergens, idet vinter-nettonedbøren er stigende, mens grundvandsstand og minimumsafstrømning har faldende tendens. Nedbørsunderskuddet (nedbør÷potentiell fordampning) i sommermånederne (01.04-30.06) har været stort i denne periode. Nedbørsunderskuddet har stor betydning for oppumpningen af vand til markvanding de enkelte år. Det vurderes, at den faldende grundvandsstand og minimumsvandføring i perioden efter 1987, i modsætning til vinter-nettonedbørens stigning, kan skyldes merfordampning, som følge af forøget markvanding i området. Den samlede tilladelse indenfor Sneum å oplandet er ca. 30 mm/år.

Grundvandsafstrømningen for Sneum å er ca. 160 mm for perioden 1990-94, mens den har et minimum for 1976 med ca. 130 mm. Grundvandsdannelsen i oplandet må dog anses for at være større (ca. 200-250 mm/år), idet der skal tages hensyn til underjordisk afstrømning ud af oplandet og virkningen af bl.a. markvanding.



Figur B1: På det øverste diagram er med hvidt vist nedbøren i sommerperioden (01.04 - 30.09) og skraveret nedbøren i vinterperioden (01.10 - 31.03). På diagrammet nedenunder er tilsvarende vist potentiel fordampning i sommer- og vinterperioden. På det tredje diagram fra oven er vist differensen mellem vinternedbør og vinterfordampning (vinter-nettonedbøren). På det nederste diagram er vist årsmiddelfafstrømningen og minimumsafstrømningen for det hydrologiske år (01.06-31.05) Data er fra henholdsvis klimastation Hovborg og Sneum å, Ribe Amt.

Bilag 4: Oversigt over filtre i overvågningsområderne med store gennemsnitlige afvigelser i ionladningsbalancen (1990-1994).

GRUMONR	Gennemsnitlig afvigelse i ionladningsbalance (%)
15.11.06.03	13,7
15.12.06.01	16,3
15.12.06.02	-11,0
35.01.04.01	-17,7
50.11.05.03	18,0
55.01.09.01	33,6
55.01.14.01	16,2
55.01.15.01	12,4
60.11.15.01	27,2
60.14.13.02	11,9
65.11.03.02	12,9
65.12.01.03	14,7
65.13.02.01	10,7
65.13.03.02	16,3
65.14.03.03	13,8
70.13.18.01	-11,6
76.01.01.21	15,8
76.01.03.04	-10,1
76.01.08.06	12,4
76.01.08.08	44,5
76.01.08.10	42,8
76.01.08.11	37,7
76.01.08.12	23,1

Bilag 5. Oversigt over antal af filtre med en signifikant stigning eller faldende udvikling i indholdet af nitrat i perioden 1990 til 1994.

	Antal filtre			%	
	Total	Stigende	Faldende	Stigende	Faldende
Filterdybde (m)					
0-20	596	60	48	10	8
20-50	635	45	28	7	4
>50	140	5	2	4	1
Reservoirtype					
Primær magasin	381	37	18	10	5
Sekundære nedre magasin	631	51	41	8	6
Sekundære øvre magasin	308	22	19	7	6
Vandspejl					
Frit	679	30	18	4	3
Artesisk	653	80	57	12	9
Semiartesiske	38	0	3	0	8
Hovedklasse					
A	297	42	36	14	12
B	243	29	21	12	9
C	96	7	2	7	2
D	277	25	18	11	6
E	188	6	1	3	0,5
F	50	1	0	2	0
Reservoirbjergart					
Kambriske/prækambriske	20	4	0	20	0
Kalkbjergarter	205	25	13	12	6
Palæozoiske bjergarter	32	0	0	0	0
Miocæn sand	129	8	8	6	6
Moræneler og silt	79	2	2	3	3
Morænesand og grus	25	0	0	0	0
Smeltevandssand og grus	836	68	55	8	7
Smeltevandssilt og ler	11	1	0	9	0
Kvartær marint ler	25	2	0	8	0
Div. og ukendt	21	0	0	0	0

Bilag 6: Sporstofindhold i overvågningsområderne. Koncentrationer i mikrogram/liter.

Konc. i $\mu\text{g/l}$	Stofindhold på enkeltanalyseniveau					Stofindhold på filterniveau	
	Middelværdi	Maksimum	Median	Grænseværdier	Antal overskridelser	Median	Maksimum
Arsen (As)	2,31	129	0,81	50	1	0,80	49,2
Bly (Pb)	0,62	40	0,20	50	0	0,20	23,8
Cadmium (Cd)	0,061	9,89	0,012	5	1	0,012	2,9
Kviksølv (Hg)	0,0034	0,11	0,003	1	0	0,0028	0,11
Cyanid (CN)	2,46	31	2,0	50	0	2,0	18,0
Selen (Se)	0,32	43,0	0,10	10	2	0,10	43,0
Nikkel (Ni)	3,71	190	0,74	20	81	0,83	110
Zink (Zn)	19,22	2251	3,1	100	50	4,0	1127
Kobber (Cu)	0,88	49	0,24	100	0	0,30	23,2
Chrom (Cr)	0,36	8,94	0,12	50	0	0,13	4,64
Aluminium (Al)	147,0	17000	5,0	200	208	4,1	11600
Barium (Ba)**	96,6	1050	73	100	429	72	910
Lithium (Li)	8,99	560	6,1	-	-	5,95	545
Molybdæn (Mo)	1,29	21	0,80	20	0	0,76	18,1
Vanadium (V)	0,73	4,94	0,52	-	-	0,52	4,94
Bromid (Br)	153	16000	90,0	-	-	89,8	15500

* Kolonnen "antal overskridelser" referer til 'Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg', (Miljøstyrelsen 1988). Tankestreg betyder, at der ikke er fastsat krav til det pågældende stof.

** Drikkevandskravet på 100 $\mu\text{g/l}$ for barium er vejledende.

Bilag 7: Oversigt over overvågningsfiltre med mere end 20 mikrogram nikkel/l.

Filternr.	Område	Filter dybde meter	Årstal				
			-90	-91	-92	-93	-94
			-----Koncentration i mikrogram/liter-----				
13.11.03.01	Frederiksberg	12,0	45,8	,	47,8	39,0	,
13.11.05.01	Frederiksberg	22,5	10,	38,5	,	0,6	,
13.11.14.01	Frederiksberg	23,5	,	,	,	27,4	,
15.14.04.01	Ishøj	13,7	,	11,2	21,5	,	,
25.11.01.01	Asemose	10,0	106,0	95,0	54,0	93,0	100,0
		,	,	110,0	99,0	90,0	,
		,	,	82,0	30,0	,	,
		,	,	,	140,0	78,0	,
25.11.03.01	Asemose	10,0	32,1	38,0	36,7	24,0	29,0
		,	,	,	23,0	31,0	30,0
		,	,	,	,	24,0	,
		,	,	,	,	33,0	,
30.13.01.03	Nykøbing Sjælland	2,5	,	45,6	,	,	0,38
35.13.03.02	St. Heddinge	15,0	90,0	,	96,0	100,0	,
50.11.02.02	Bedsted	3,7	25,0	,	29,0	33,0	,
50.11.04.02	Bedsted	1,8	27,0	,	34,0	,	,
50.11.05.03	Bedsted	1,5	,	57,0	,	52,0	,
50.12.08.03	Rødning	26,0	,	,	21,0	7,1	,
55.11.03.01	Bramming	11,5	,	,	,	110,0	,
55.11.06.03	Bramming	7,0	,	,	36,0	,	,
55.11.07.02	Bramming	10,5	,	,	,	59,0	,
55.11.10.01	Bramming	14,5	,	,	24,0	,	,
55.12.07.02	Ølgod	19,5	,	,	,	33,0	,
60.11.10.03	Thyregod	12,7	,	22,0	19,0	,	,
60.11.11.01	Thyregod	6,6	22,0	,	22,0	,	,
60.11.16.02	Thyregod	10,6	,	,	,	,	,
60.14.13.02	Ejstrup	17,6	,	28,0	30,0	,	,
65.11.03.02	Brande	12,2	,	28,9	50,0	,	,
65.13.01.02	Herborg	10,0	,	26,2	37,4	,	,
65.13.01.03	Herborg	6,5	,	18,6	23,8	,	,
65.13.02.01	Herborg	19,0	,	23,7	45,9	,	,
65.13.03.01	Herborg	13,5	,	56,4	30,9	,	,
65.13.03.02	Herborg	12,0	,	40,8	21,1	,	,
65.13.03.03	Herborg	7,6	,	24,6	29,6	,	,
65.13.04.01	Herborg	20,6	,	43,0	26,7	,	,
65.13.05.01	Herborg	31,5	,	15,3	21,9	,	,
76.13.01.04	Nykøb. Mors	6,5	,	57,5	,	,	56,0
80.01.04.01	Tornby	31,5	,	,	,	31,0	,
80.12.10.01	Skerping	23,0	,	,	20,3	,	18,0

Der er endvidere konstateret høje koncentrationer af nikkel i tre nyetablerede boringer i overvågningsområdet Forumlund i Ribe Amt. Det kan ikke endnu afgøres, hvorvidt der er tale om etableringseffekt.

Bilag 8: Oversigt over overvågningsfiltre med mere end 100 mikrogram zink/l.

Filtrenr.	Område	Filter dybde meter	Årstal				
			-90	-91	-92	-93	-94
-----mikrogram/l-----							
13.11.03.01	Frederiksberg	12,0	41	,	56	102	,
13.11.05.01	Frederiksberg	22,5	132	105	,	94	,
20.01.05.01	Endrup	98,2	,	112	,	,	,
30.11.05.01	Munke Bjergby	20,8	,	117	,	,	,
30.13.01.03	Nykøbing Sj.	2,5	,	580	,	,	11
35.11.07.01	Vesterborg	11,4	35	,	12	,	260
35.11.09.01	Vesterborg	11,0	3	440	,	,	110
35.13.03.02	St. Heddinge	15,0	120	170	,	100	,
40.01.03.01	Smålyng	27,2	3,0	,	370	,	490
40.01.03.02	Smålyng	6,6	,	157	430	,	430
40.01.04.01	Smålyng	28,7	1,7	,	180	,	,
40.01.04.02	Smålyng	8,2	1,2	,	150	,	70
40.01.08.02	Smålyng	5,3	,	424	,	,	,
42.12.03.02	Nr. Søby	21,0	,	103	,	,	,
42.13.02.04	Harndrup	11,2	,	324	24	2	,
42.13.02.05	Harndrup	6,2	,	176	,	3	,
50.01.02.01	Abild	18,0	,	133	,	,	,
50.11.05.03	Bedsted	1,5	,	128	72	88	,
55.01.09.01	Grindsted	5,1	,	,	,	1100	630
55.01.13.01	Grindsted	18,0	,	,	110	,	,
55.11.07.02	Bramming	10,5	,	,	,	150	,
55.11.10.01	Bramming	14,5	,	,	130	,	,
55.13.06.01	Forumlund	16,5	151	,	,	,	40
55.13.10.01	Forumlund	64,0	,	,	,	,	510
60.11.02.01	Thyregod	55,0	,	180	250	,	,
60.11.04.01	Thyregod	43,7	128	,	7	,	,
60.14.01.01	Ejstrupholm	24,0	,	89	150	,	,
60.14.13.02	Ejstrupholm	17,6	,	199	220	,	,
65.01.02.01	Herning	95,0	128	,	< 2	,	,
65.13.04.01	Herborg	20,6	,	239	210	,	,
65.13.05.01	Herborg	31,5	,	159	73	,	,
65.14.01.03	Finderup	8,0	,	319	,	,	,
76.12.01.01	Skive	51,0	,	407	910	,	,
76.12.10.01	Skive	70,0	264	,	600	,	,
76.13.04.02	Nykøbing M.	13,5	146	,	,	14	,
76.14.01.04	Thisted	14,0	,	4	,	,	2251
80.01.04.01	Tornby	31,5	,	,	,	250	,
80.11.15.03	Drastrup	21,0	,	1	125	,	,

Bilag 9: Overvågning. Parvis signifikant, forskellige indhold i hovedklasser.

	A	B	C	D	E	F
A		Ni Zn Cu Cr As Pb Cd Al Ba Li Mo Br	Ni Zn Cr As Cd Hg Se Al Li Mo Br	Ni Zn Cu Cr As Pb Cd Hg Al Li Mo Br	Ni Zn Cu Cr As Pb Cd Hg Se Al Li Mo V Br	Ni Zn Cr As Pb Cd Hg Se Al Li Mo Br
B	12		Ni Zn Cu Cr As Cd Hg Se Ba Li Mo Br	Ni As Cr As Hg Se Ba Li Mo Br	Ni Cr As Cd Hg Se Ba Li Mo V	Ni Cr As Hg Se Ba Li Br
C	11	10		Ni Zn Cu As Cd Hg Se Li Br	Ni Zn Cu As Cd Hg Mo V Br	Ni Cr Cd Li Mo
D	12	9	8		Ni Cr As Cd Se Li V Br	Ni Cr As Se Li Mo Br
E	14	10	9	8		Li V Br
F	12	7	5	7	3	

Antal hovedklasser, hvori de enkelte sporstoffer er signifikant forskellige.

Pb: 4 Al, Ba, V : 5 Cu: 6 Zn: 8 As, Cd, Hg, Se: 10 Mo: 11 Cr: 12 Br: 13
Ni, Li: 14

Bilag 10: Sporstofindhold i boringskontrollen.

Koncentrationer i mikrogram/l udregnet for henholdsvis alle analyser, positive analyser (analyser over detektionsgrænsen), og for gennemsnit af enkeltfiltre.

Konc. i $\mu\text{g/l}$	Stofindhold på <u>enkeltanalyseniveau</u>				Stofindhold på <u>filterniveau</u>	
	Middel-værdi	Maksimum	Median	Antal overskridelser	Median	Maksimum
Arsen (As)	2,04	17	0,73	0	0,69	16,1
Bly (Pb)	0,82	34,6	0,28	0	0,27	20,5
Cadmium (Cd)	0,075	1,39	0,012	0	0,013	0,91
Kviksølv (Hg)	0,030	0,20	0,003	0	0,003	0,20
Cyanid (CN)	2,93	30	2,0	0	2,0	30,0
Selen (Se)	0,28	1,0	0,10	0	0,10	0,95
Nikkel (Ni)	4,86	200	2,0	235	0,20	180
Zink (Zn)	39,02	819	8,1	19	9,3	781
Kobber (Cu)	1,04	27	0,29	0	0,37	14,2
Chrom (Cr)	0,46	20,0	0,11	0	0,16	10,5
Aluminium (Al)	130,0	2990	3,7	78	4,0	2265
Barium (Ba)**	88,9	510	67	55	69	510
Lithium (Li)	10,9	157	6,4	-	5,7	115
Molybdæn (Mo)	1,10	8,30	0,60	0	0,55	7,5
Vanadium (V)	0,48	1,20	0,50	-	0,5	1,2
Bromid (Br)	143	1100	87,0	-	84	1027

* Kolonnen "antal overskridelser" referer til 'Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg', (Miljøstyrelsen, 1988). Tankestreg betyder, at der ikke er fastsat krav til det pågældende stof.

** : Drikkevandskravet på 100 $\mu\text{g/l}$ for barium er vejledende.

Maksimumkoncentrationerne på enkeltanalyse-niveau repræsenterer enkelthændelser, mens maksimumkoncentrationer på filtergennemsnit repræsenterer et udjævnet koncentrationsniveau. Analyser under detektionsgrænsen er i lighed med beskrivelsen af overvågningsprogrammet medregnet med detektionsgrænsens værdi i filtergennemsnittet. Det skal bemærkes, at der inden for boringskontrollen ikke er krav om, at analyselaboratorierne deltager i Miljøstyrelsens præstationsprøvninger.

Angående grænseværdier: se bilag 6.

Bilag 11: Nikkel.

Amtsvis oversigt over filtergennemsnit for årene 1989 til 1994 for boringskontrollfiltre, hvor drikkevandskravenes højst tilladte værdi for nikkel på 20 mikrogram/l er overskredet i en eller flere analyser. Rubrikken "Analyserede filtre/i alt" viser det samlede antal filtre, hvori der er analyseret for nikkel.

Konc. i µg/l Amt	Analyserede filtre	Filtre med overskridelse	Minimum konc.	Maksimum konc.	Gennemsnitskonc.
København	86	36	15.6	145	52.6
Roskilde	378	32	19	180	44.0
Vestsjælland	445	2	22.5	82	52.2
Storstrøm	417	9	15.5	129	53.7
Bornholm	88	1	29	29	29
Sønderjylland	200	1	36	36	36
Ribe	320	32	14	111	32.9
Ringkjøbing	60	9	18.6	43.6	31.4
Århus	728	8	7.5	76.0	37.2
Viborg	362	5	25.0	59.0	37.0
I alt	4280	135	7.5	180	42.6

Bilag 12: Zink.

Amtsvis oversigt over filtergennemsnit for årene 1989 til 1994 for boringskontrollfiltre, hvor drikkevandskravenes højst tilladte værdi for zink på 100 mikrogram/l er overskredet i en eller flere analyser. Rubrikken "Analyserede filtre/i alt" viser det samlede antal filtre, hvori der er analyseret for zink.

Konc. i µg/l Amt	Analyserede filtre	Filtre med overskridelse	Minimum konc.	Maksimum konc.	Gennemsnitskonc.
Kbh./Frd. Kommune	7	6	111	781	446
Sønderjylland	5	1	133	133	133
Ribe	3	1	510	510	510
Ringkjøbing	46	4	86	319	186
I alt	135	12	86	781	324

Bilag 13: Aluminium.

Amtsvis oversigt over filtergennemsnit for årene 1989 til 1994 for boringskontrollfiltre, hvor drikkevandskravenes højst tilladte værdi for aluminium på 200 mikrogram/l er overskredet i en eller flere analyser. Rubrikken "Analyserede filtre/i alt" viser det samlede antal filtre, hvori der er analyseret for aluminium.

Konc. i µg/l	Analyserede filtre	Filtre med overskridelse	Minimum konc.	Maksimum konc.	Gennemsnitskonc.
Amt					
København	7	1	2000	2000	2000
Roskilde	27	1	1400	1400	1400
Ribe	55	12	128	924	397
Ringkjøbing	45	16	133	2265	604
Nordjylland	6	1	730	730	730
I alt	205	31	127	2265	599

Bilag 14: Barium.

Amtsvis oversigt over filtergennemsnit for årene 1989 til 1994 for boringskontrollfiltre, hvor det vejledende drikkevandskrav for barium på 100 mikrogram/l er overskredet i en eller flere analyser. Rubrikken "Analyserede filtre/i alt" viser det samlede antal filtre, hvori der er analyseret for barium.

Konc. i µg/l	Analyserede filtre	Filtre med overskridelse	Minimum konc.	Maksimum konc.	Gennemsnitskonc.
Amt					
Kbh. Kommune	7	3	128	216	158
Roskilde	23	3	90.5	126	104
Vestsjælland	1	1	169	169	169
Storstrøm	6	3	130	150	139
Fyn	8	6	108	162	133
Sønderjylland	5	4	114	168	140
Vejle	1	1	91	91	91
Ringkjøbing	45	16	98	510	225
Århus	9	3	140	490	310
I alt	123	40	91	510	184

Bilag 15: Oversigt over fund af triklormethan (TCM) i overvågningsområderne. Maximumkoncentration angivet for hver monitoringsfilter.

GRUMO	BORING	TYPE	DYBDE	DÆKKE	FILTER	TCM	ANDRE	SKOV	LAND	BY
15.11	200.3437	L	14.7		ML	0.059	TECM oa	20	37	27
20.12	186.0711	L	8.7		DS	0.1		100		
20.12	186.0712	L	15.4		DS	5.2				
20.12	186.0712	L	9.4		DS	7				
25.12	206.1183	P	6	ML	DS	0.834		20	60	15
30.01	198.0549	L	16	ML	DS	0.412	TECM oa	94		6
35.11	230.0235	P	11.4	ML	S	0.1		5	94	1
35.13	218.0993	L	16	ML	BK	0.2			89	11
40.01	247.0550	LP	16		KQ	0.07		30	70	
50.12	141.0883	L	16	DS	GL	0.06		30	70	
50.12	141.0929		34			0.05				
55.01	114.1442	LP	18		DS	0.05				
55.12	102.0724	P	21.5	ML	DS	0.12		30	65	5
55.12	102.0726	P	23.5	ML	DS	0.19				
55.12	103.1409	P	12.5		DS	0.16				
55.13	121.0957	P	17.75		DS	0.25		60	40	
55.13	121.0953	P	18		DS	0.23				
55.13	121.0959	P	11		DS	0.1				
55.13	121.0952	P	18.5		DS	0.89				
55.13	121.0958	P	16.5		DS	2				
55.13	121.0954	P	21.5		DS	0.14				
55.13	121.0960	LP	33.5		DS	1.9				
55.13	121.0960	LP	16.5		DS	0.15				
55.13	121.0955	LP	20		DS	0.11				
55.13	121.0691	V	64		DS	0.22				
55.13	121.1017	?	67		DS	0.06				
60.13	125.1761	LP	8.1		ML	0.15		10	87	3
60.14	96.1981	L	28.6		DS	0.12		6	88	6
65.13	94.2516	P	14	ML	GL	0.1		5	70	25
65.14	93.0611	P	43		DS	0.05		4	96	
65.14	93.0611	P	30.4		DS	0.09				
70.01	71.0522	?	54		KK?	0.08		13	82	5
70.01	71.0522		30		DS?	0.09				
70.13	87.1034	L	14.1		DS	0.31		25	75	
70.13	86.1631	L	36.6	ML	DS	0.08				
76.11	56.0896	L	21.5		DS	0.16		25	75	
76.11	66.1571	L	12		DS	0.43				
76.11	66.1571	L	8		DS	0.35				
76.14	30.0936	L	15.5	L	SK	0.21		25	75	
76.14	30.0768	V	22	S	SK	0.2				
80.02	34.1727	VP	17.1		SK	0.14		5	95	
80.02	34.1915	?	49		SK?	0.2				
80.02	34.1915	?	29			0.16				
80.14	40.0913	V	14		DS	0.39	TECM		100	
80.14	40.0916	V	15		DS	0.05				
80.14	40.0995	?	21		DS?	1.15	TECM oa			

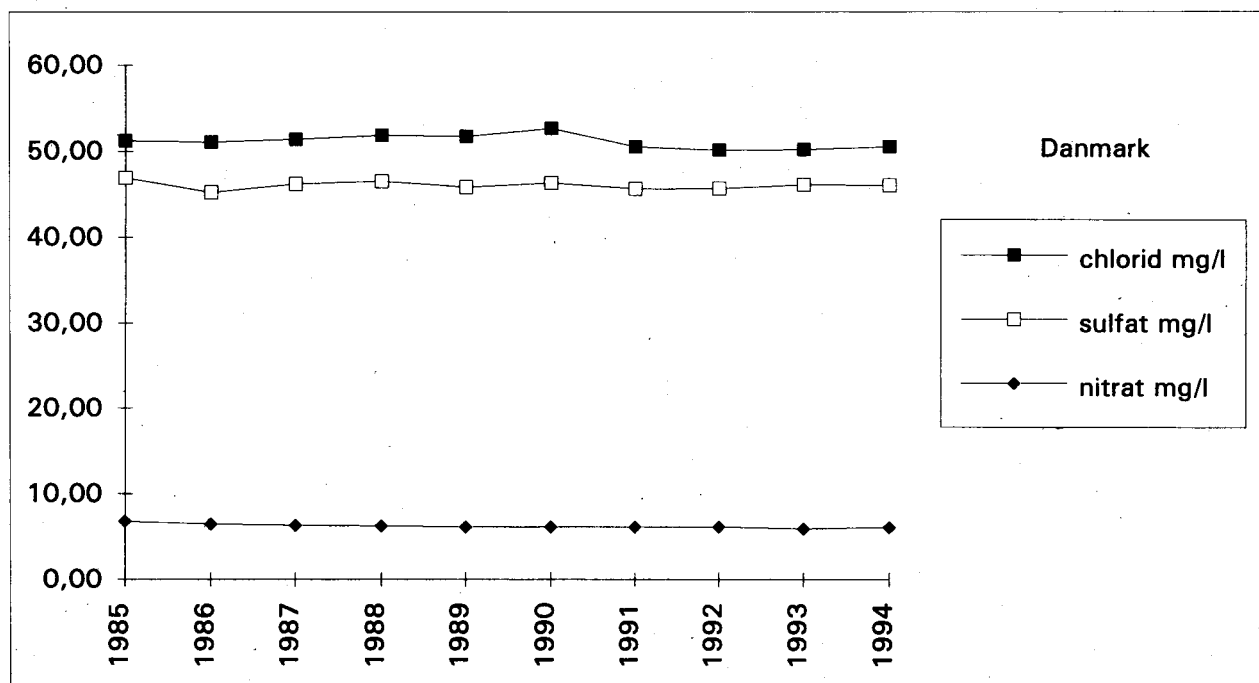
3 sidste kolonner angiver arealanvendelse i pct. TYPE (af boring) er L, P, V henholdsvis linie-, punkt- og volumenmoniterende, se Grundvandsovervågning 1991. Typer af bjergarter i eventuelt dæklag (dække) og filterinterval er angivet ved forkortelser, eksempelvis DS=smeltevandssand og ML=moræneler, se Grundvandsovervågning 1991. TECM=tetraklormethan.

Bilag 16: Beskrivelse af GRUMO områderne 20.12 og 55.13, hvor triklormethan er fundet i de højeste koncentrationer, og hvor andre klorerede kulbrinter ikke er påvist.

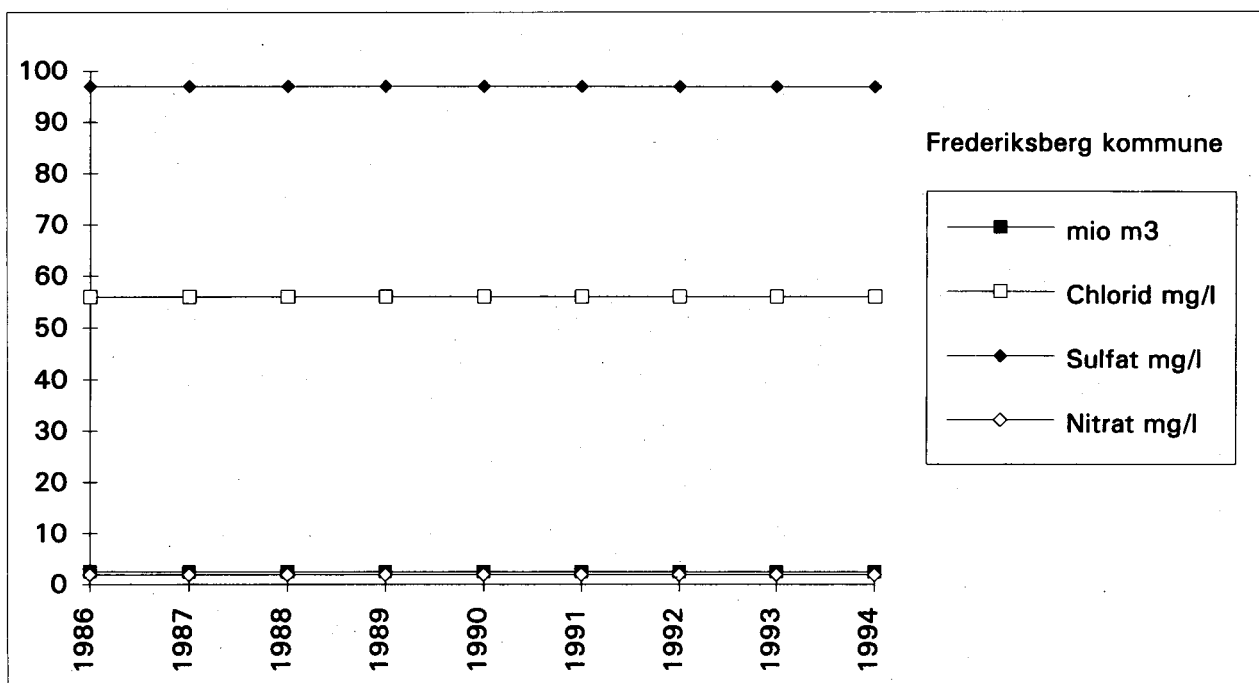
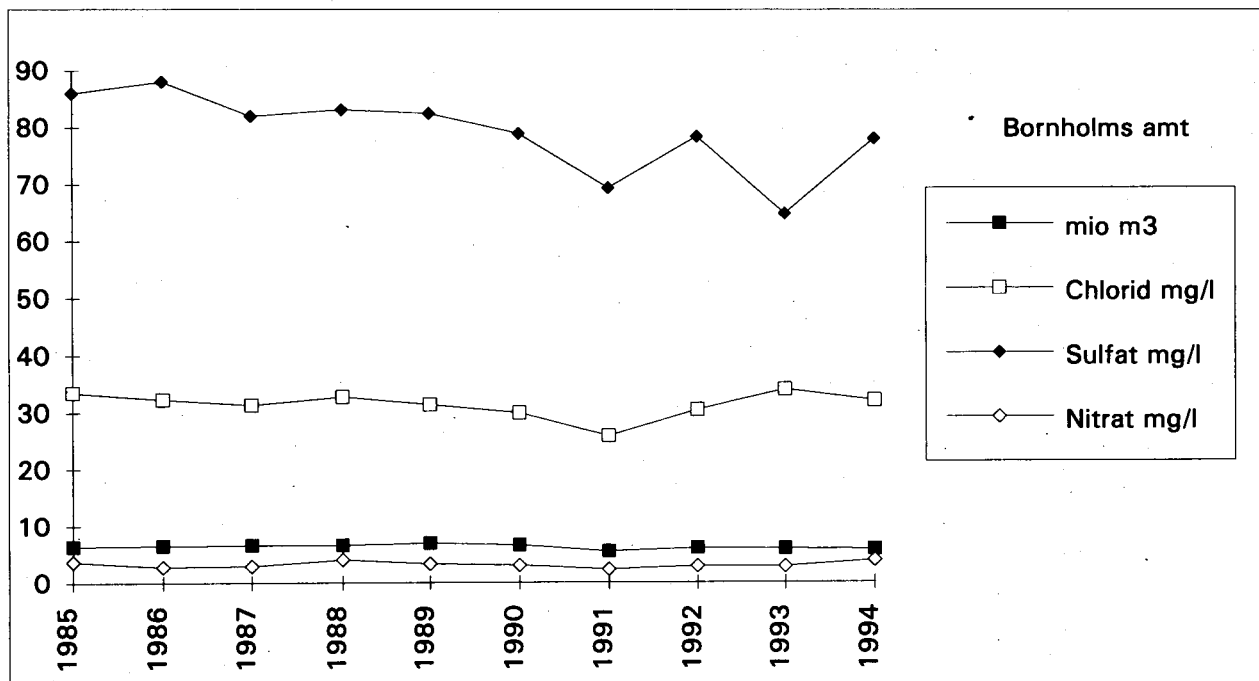
Område	20.12 Tisvilde Hegn, Asserbo	55.13 Forumlund, nord for Esbjerg
Areal	1,5 km ²	2 km ²
Areal anvendelse	nåleskov 80%, løvskov 10%	skov 60%, agerland 30%, råstofgrave 10%
Boringer	6, TCM fundet i 2	10, TCM fundet i 9
VOX µg/l Cl	op til 3,4. Passer med TCM når begge er målt i samme prøve. Ikke påvist i boringer u. TCM	op til 1,9. Passer med TCM, når begge er målt i samme prøve. Ikke påvist i bor. hvor TCM <0,3
O ₂ mg/l	2-8 i boringer m TCM; 0-0.16 i boringer uden TCM	5-10 i 9 boringer; 1,1 i 64 m dyb indvindingsboring
Geologi	smeltevandsand, lokalt dækket af postglaciale marine lag og flyvesand	Smeltevandssand
Bemærkninger	ilt kun fundet i boringer i smeltevandssand uden dæklag	bor. 121.956 eneste boring uden TCM

TMC = triklormethan (kloroform)

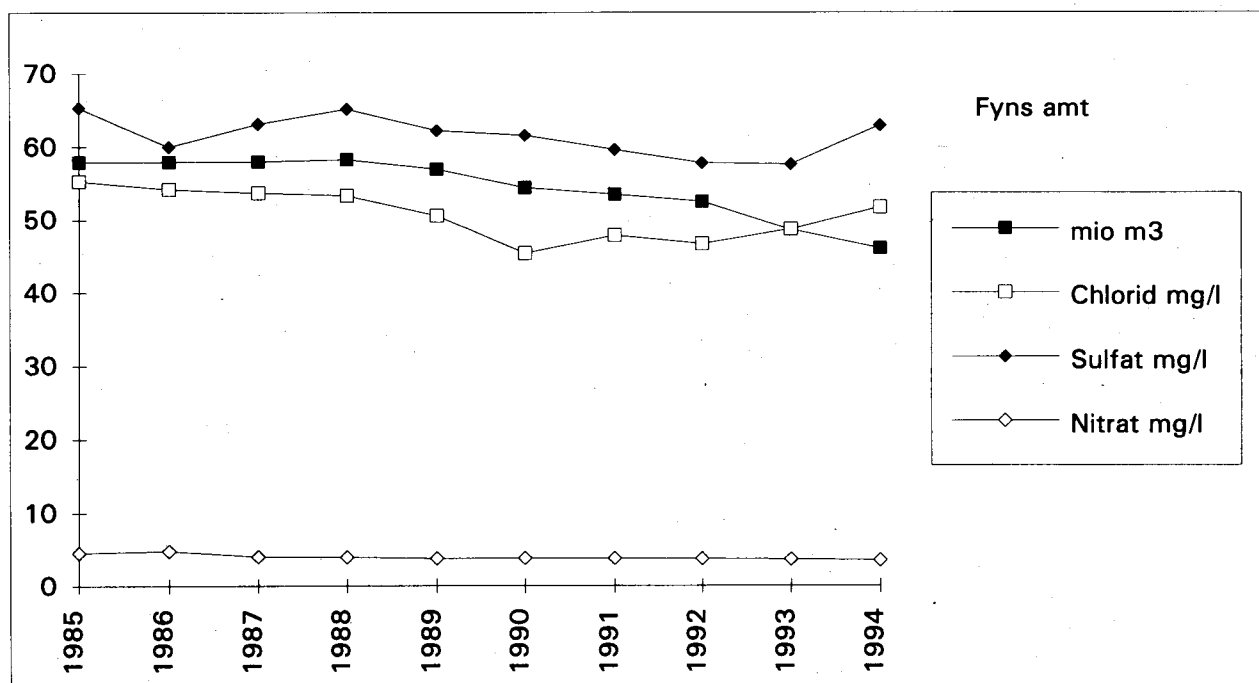
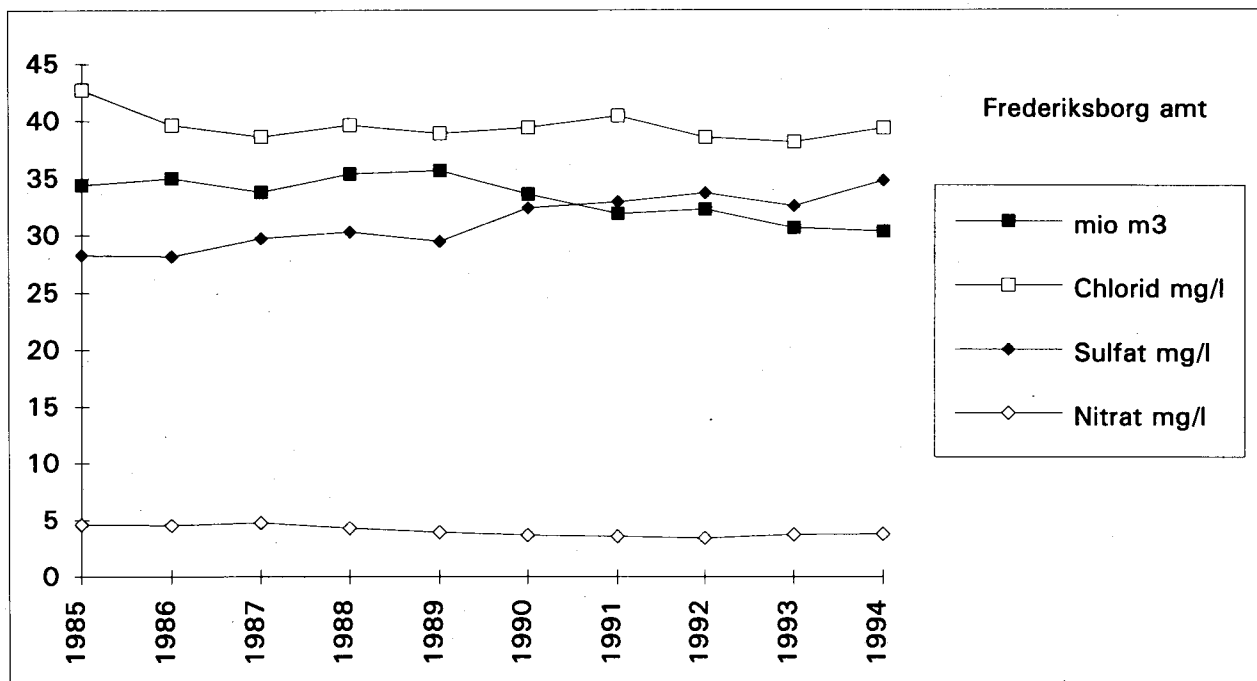
Bilag 17: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Danmark.



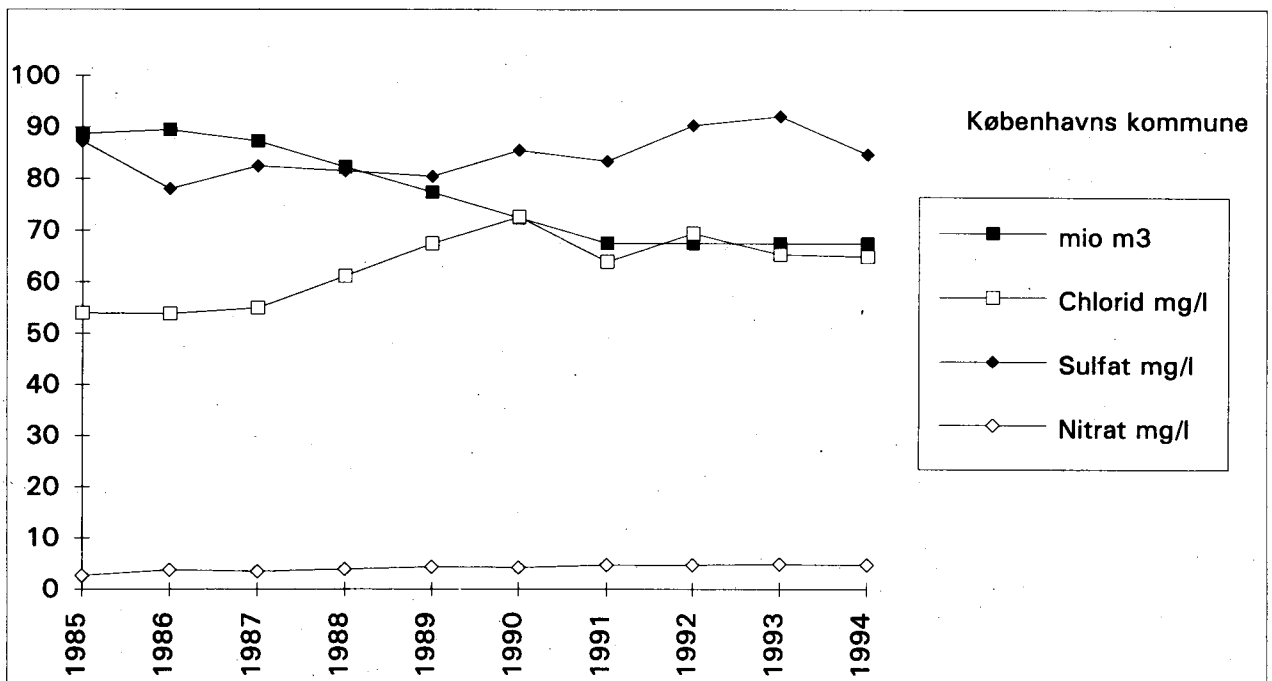
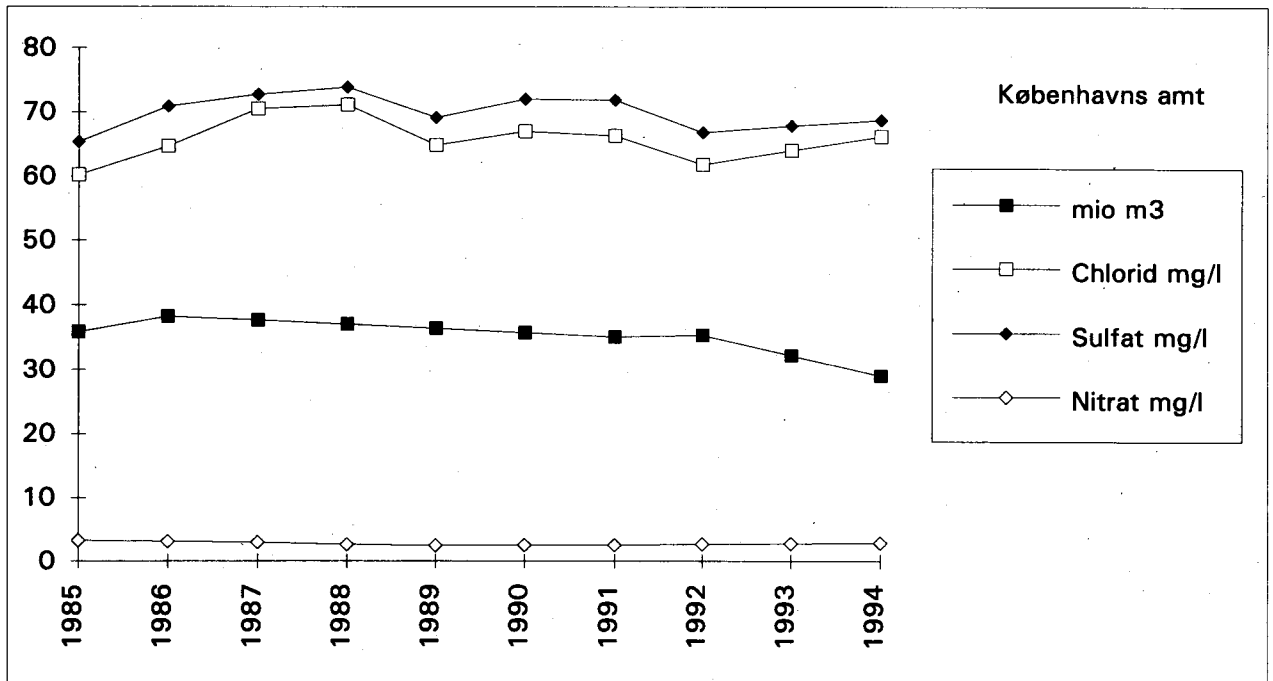
Bilag 18: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Bornholms Amt og Frederiksberg Kommune.



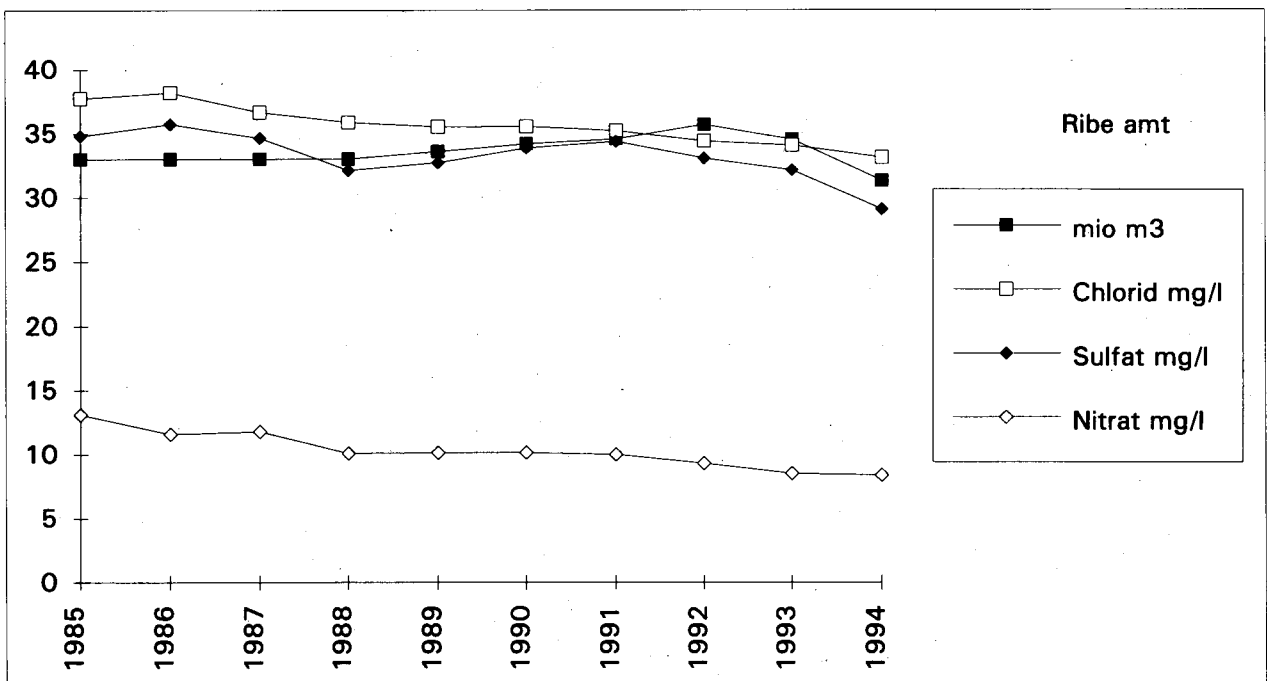
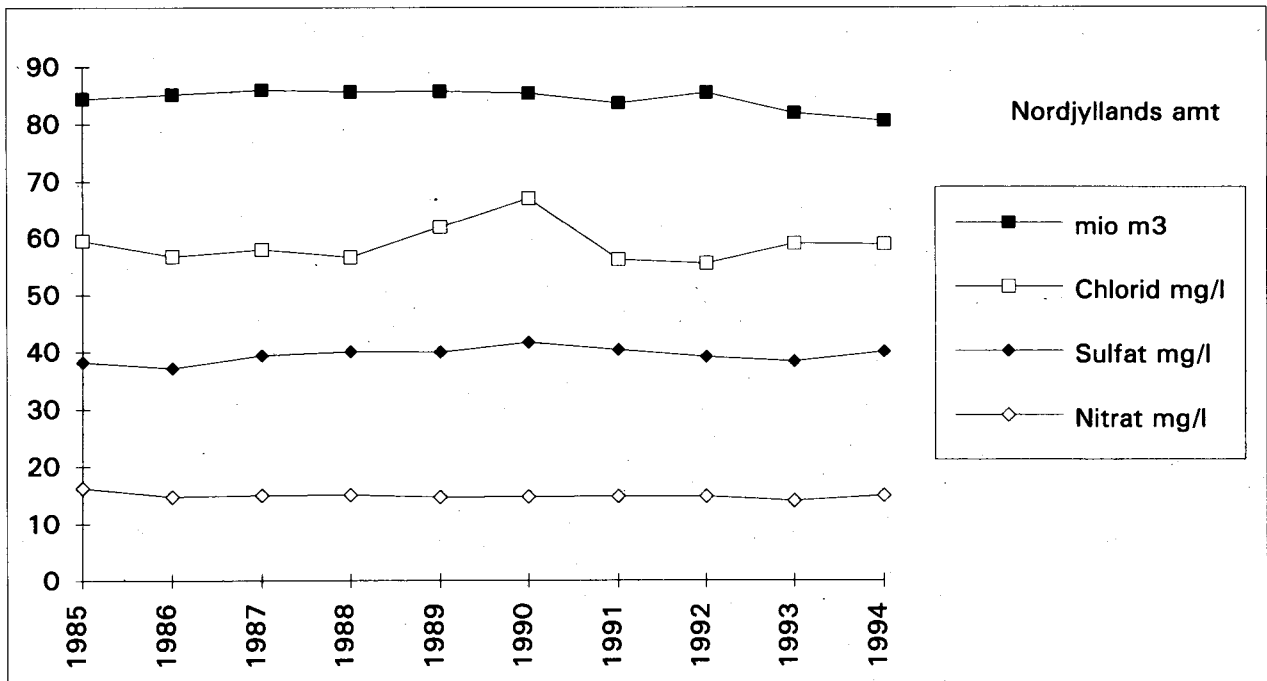
Bilag 19: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Frederiksborg Amt og Fyns Amt.



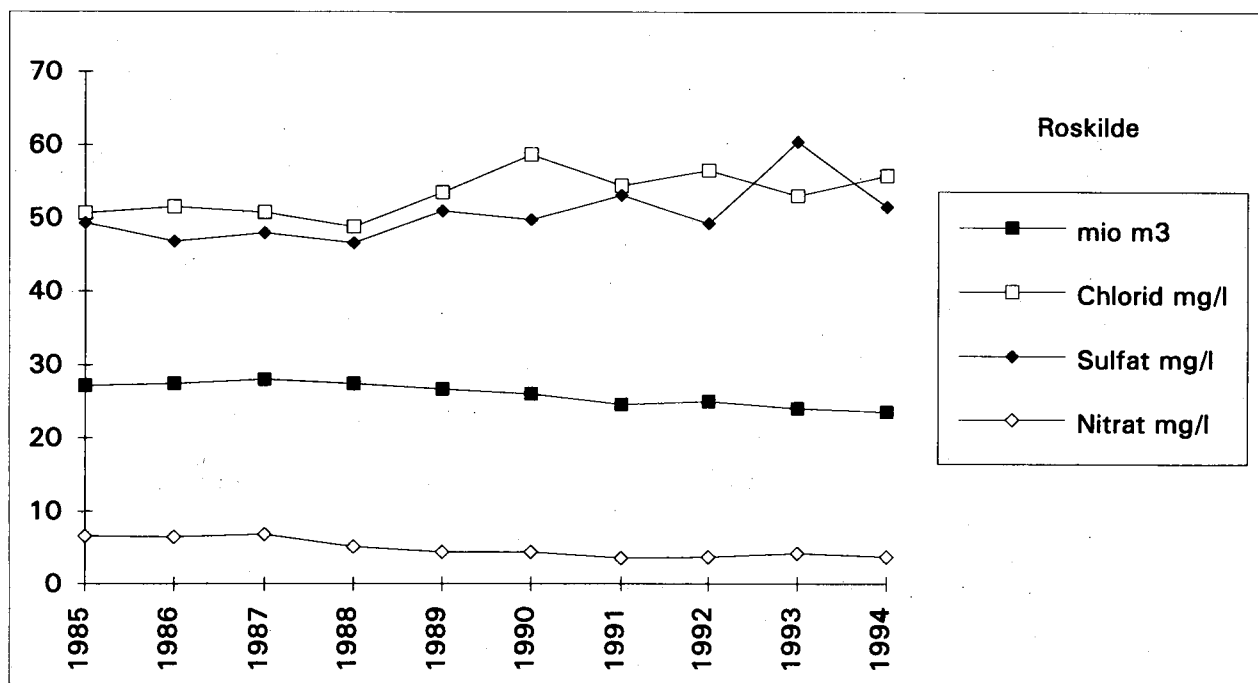
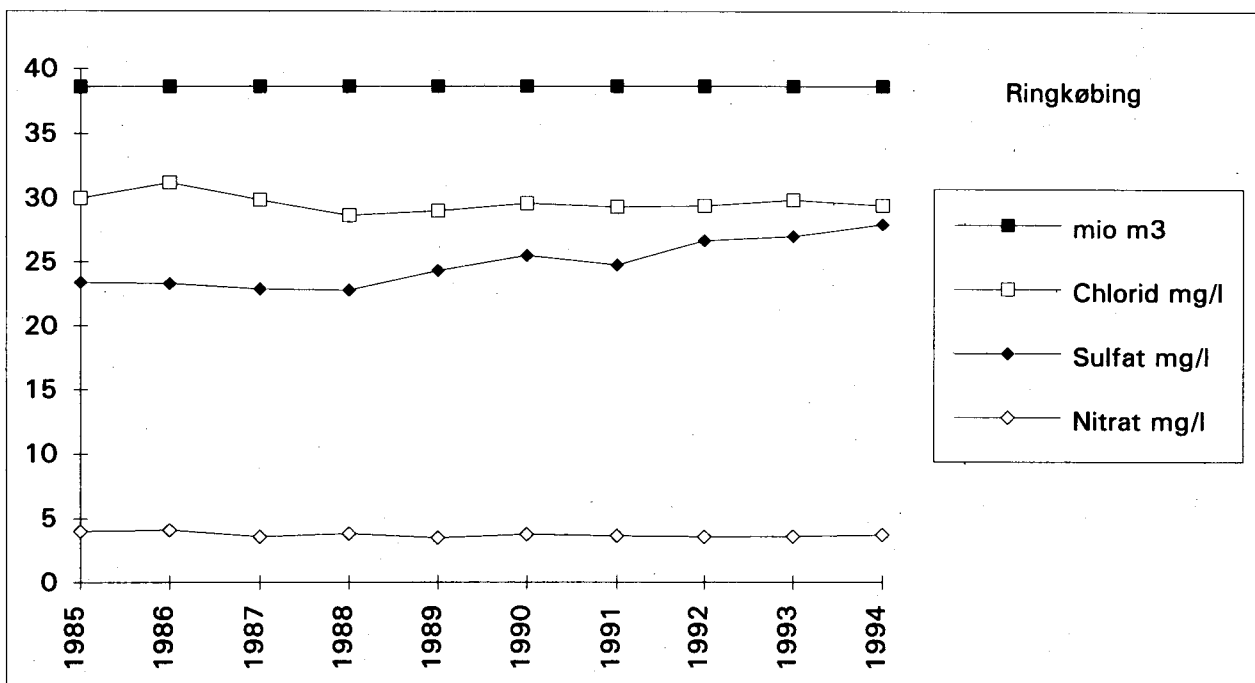
Bilag 20: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Københavns Amt og Københavns Kommune.



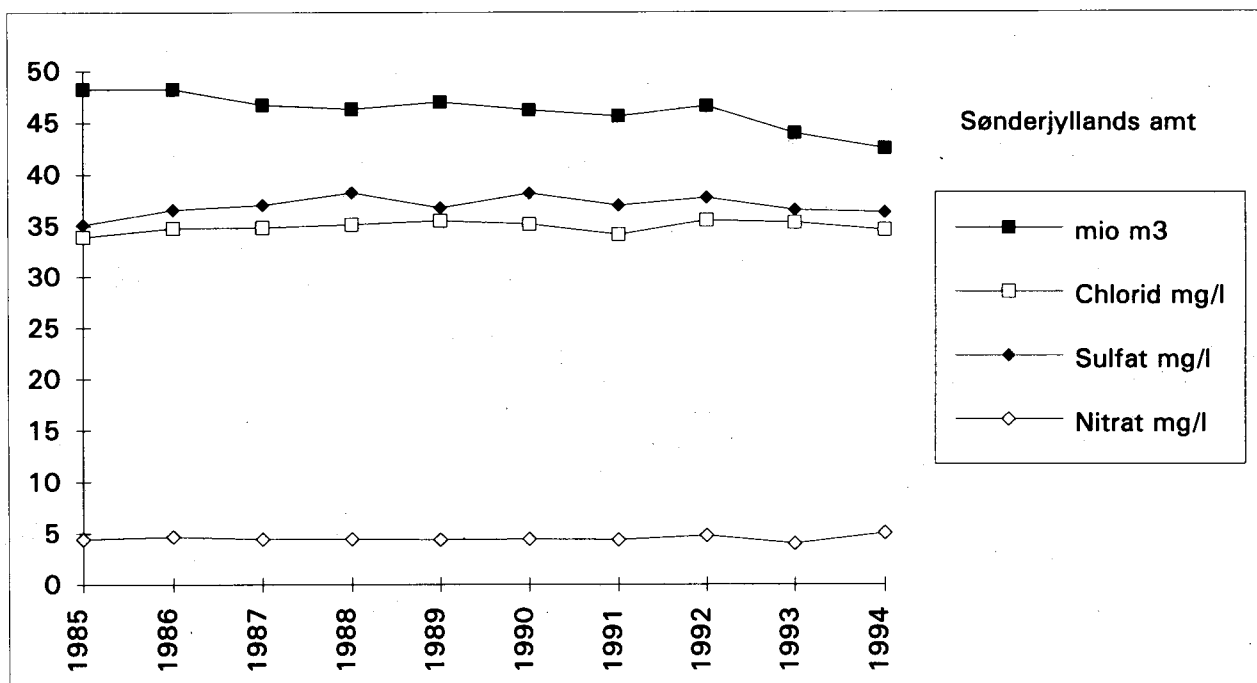
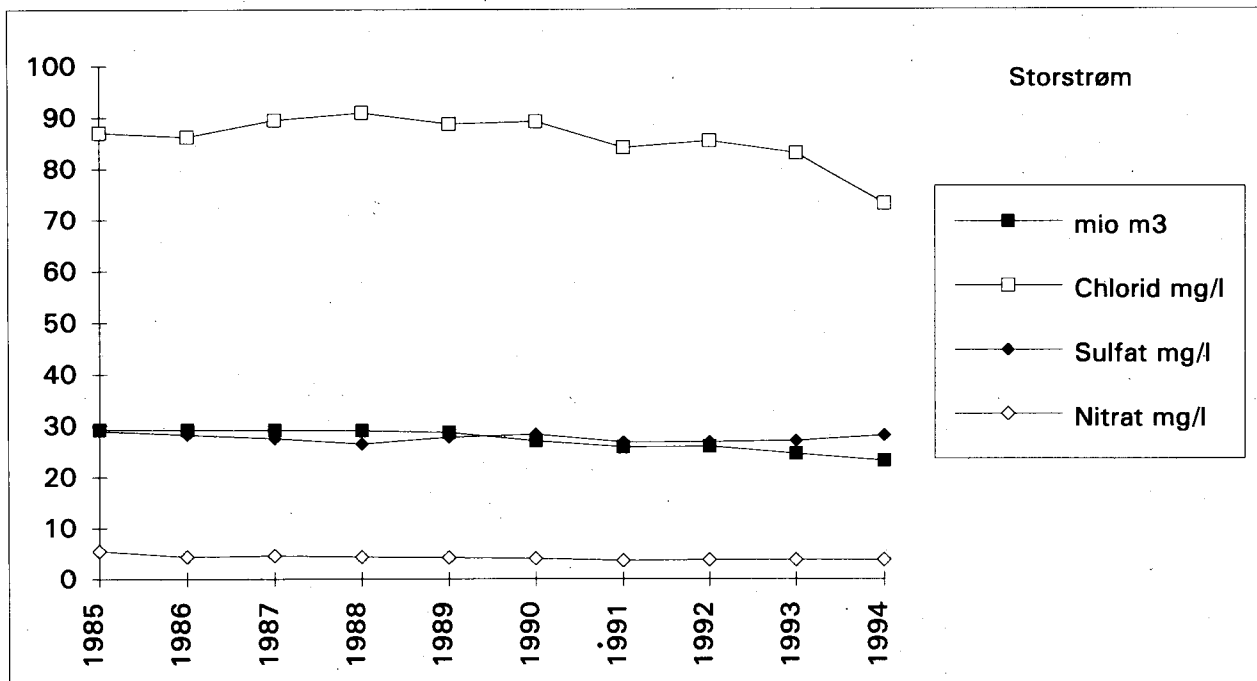
Bilag 21: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
 Nordjyllands Amt og Ribe Amt.



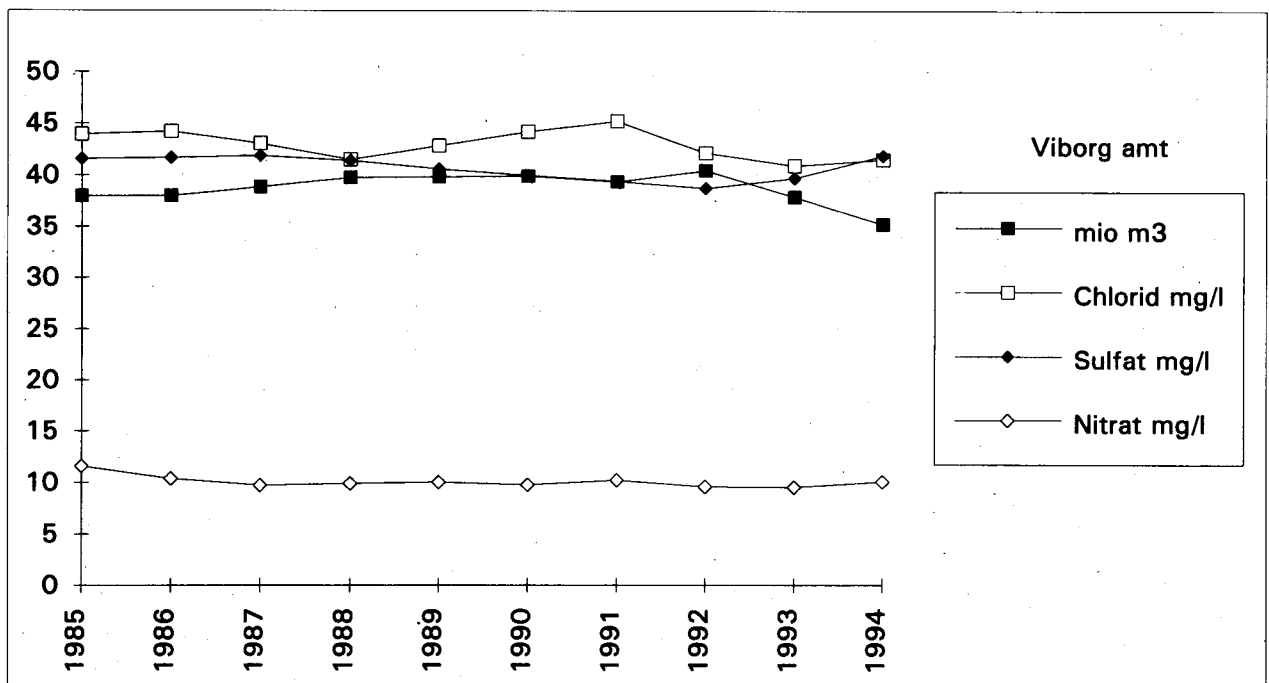
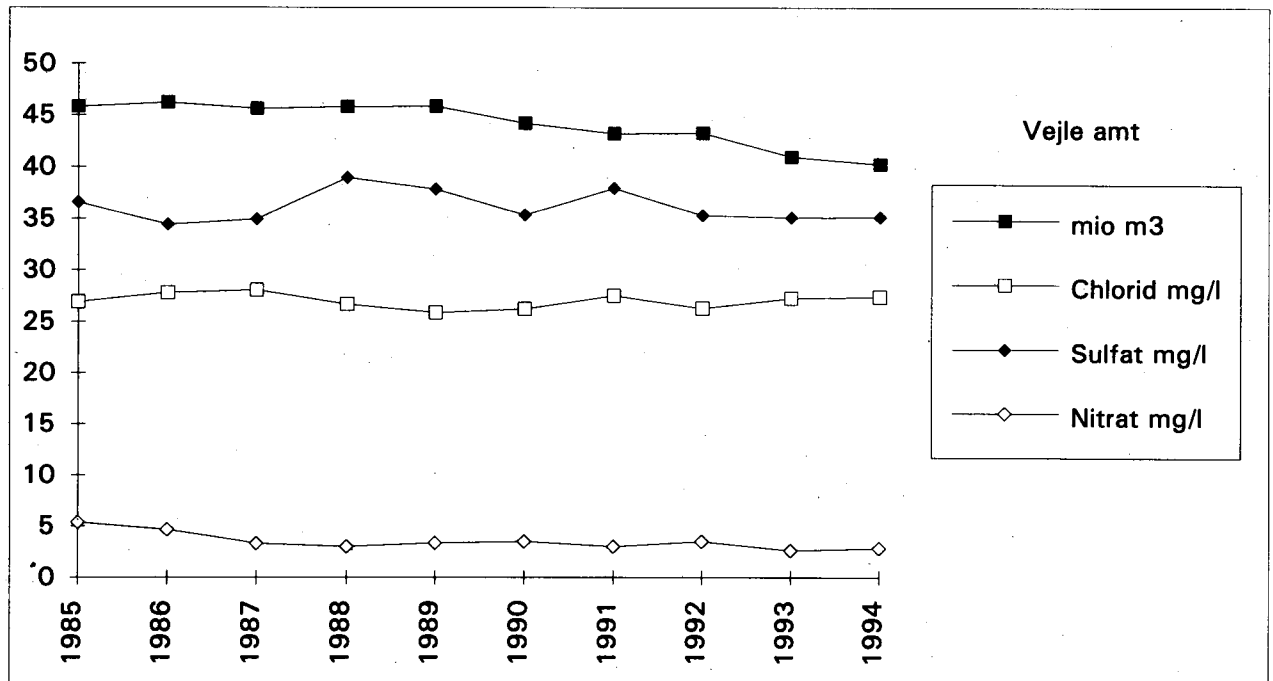
Bilag 22: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Ringkjøbing Amtskommune og Roskilde Amt.



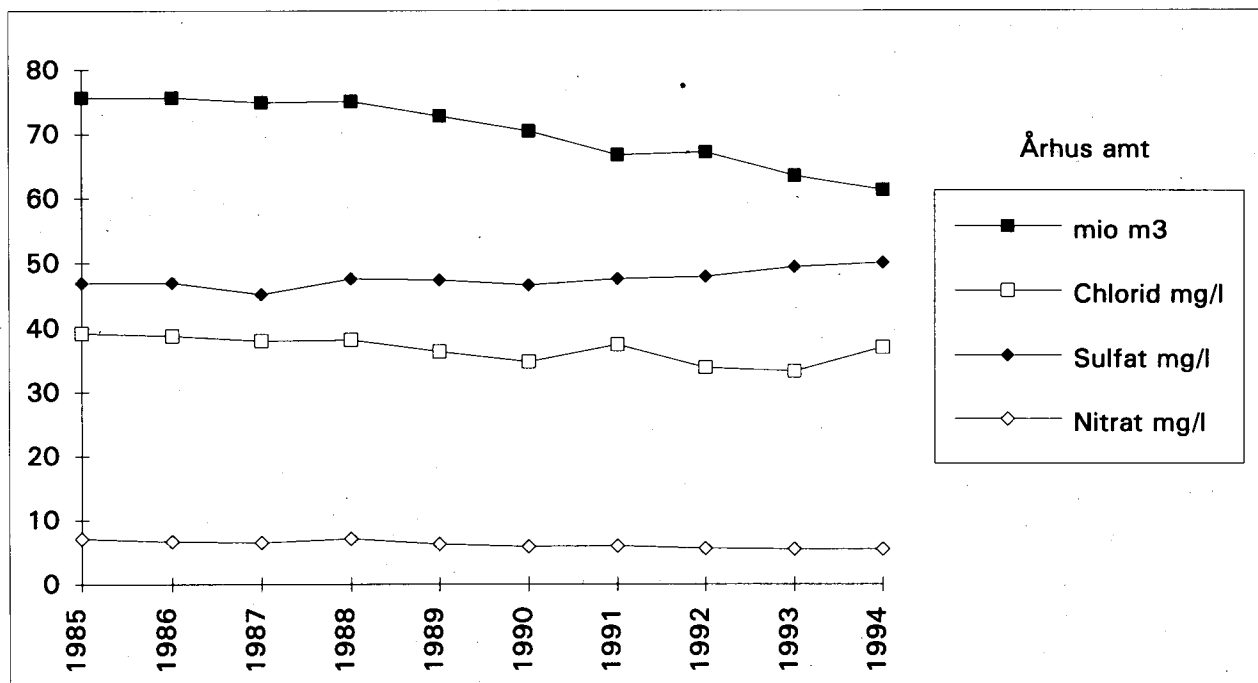
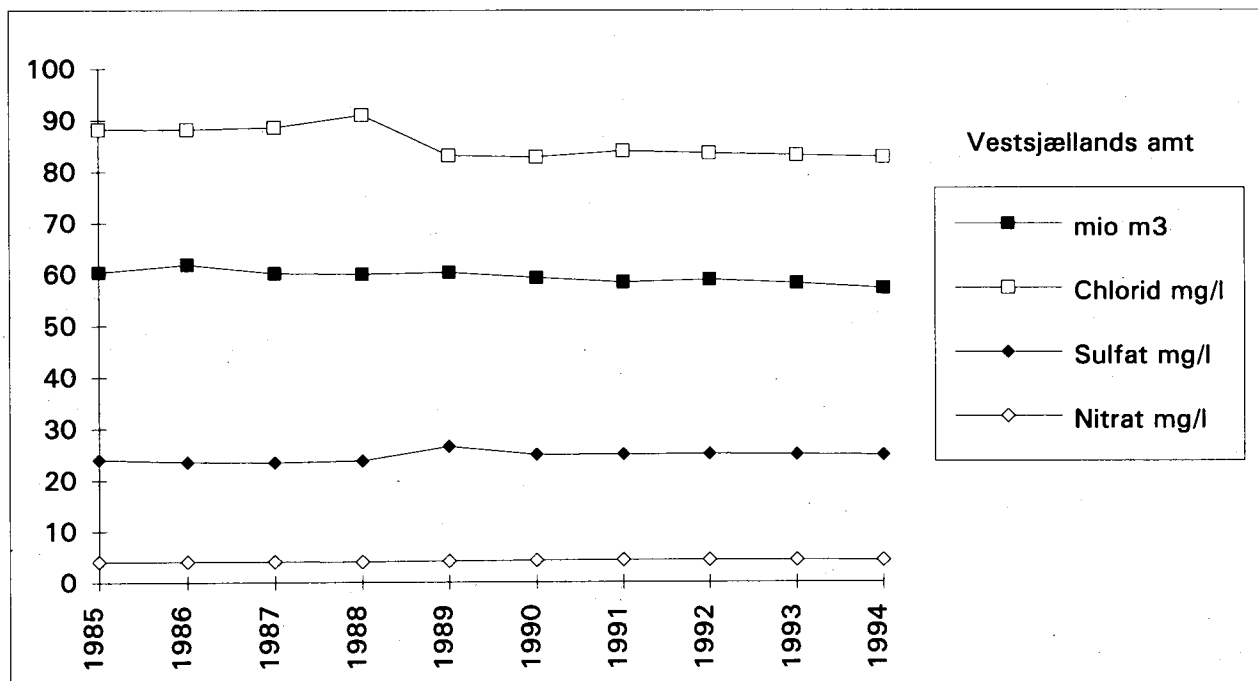
Bilag 23: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
 Storstrøms Amt og Sønderjyllands Amt.



Bilag 24: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Vejle Amt og Viborg Amt.



Bilag 25: Vægtet opgørelse af drikkevandets indhold af nitrat, sulfat og klorid.
Vestsjællands Amt og Århus Amt.



ISBN-87-89813-34-7

GEUS
Danmarks og Grønlands
Geologiske Undersøgelse

Thoravej 8
DK 2400 København NV

Tlf. 31 10 66 00
Fax 31 19 68 68