



MULIGHEDER FOR MODELLERING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I OVERFLADEVAND

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 414

2021



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

[Tom side]

MULIGHEDER FOR MODELLERING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I OVERFLADEVAND

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 414

2021

Peter Borgen Sørensen¹

Hans Estrup Andersen¹

Patrik Fauser²

Poul Løgstrup Bjerg³

Rasmus Bro⁴

Peter Engelund Holm⁵

Per Abrahamsen⁵

¹ Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

² Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

³ Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Vand og Miljøteknologi

⁴ Københavns Universitet, Institut for Fødevarevidenskab

⁵ Københavns Universitet, Institut for Plante- og Miljøvidenskab



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 414
Kategori:	Rådgivningsrapporter
Titel:	Muligheder for modellering af miljøfarlige forurenende stoffer i overfladevand
Forfattere:	Peter Borgen Sørensen ¹ , Hans Estrup Andersen ¹ , Patrik Fauser ² , Poul Løgstrup Bjerg ³ , Rasmus Bro ⁴ , Peter Engelund Holm ⁵ , Per Abrahamsen ⁵
Institutioner:	¹ Aarhus Universitet, Institut for Bioscience, ² Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab, ³ Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Vand og Miljøteknologi, ⁴ Københavns Universitet, Institut for Fødevarevidenskab, ⁵ Københavns Universitet, Institut for Plante- og Miljøvidenskab.
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	Januar 2021
Redaktion afsluttet:	Januar 2021
Faglig kommentering:	John Jensen
Kvalitetssikring, DCE:	Susanne Boutrup
Sproglig kvalitetssikring:	Charlotte Elisabeth Kler
Ekstern kommentering:	Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her: http://dce2.au.dk/pub/komm/SR414_komm.pdf
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen
Bedes citeret:	Sørensen, P.B., Andersen, H.E., Fauser, P., Bjerg, P.L., Bro, R., Holm, P.E. & Abrahamsen 2021 Muligheder for modellering af miljøfarlige forurenende stoffer i overfladevand. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 60 s. - Videnskabelig rapport nr. 414 http://dce2.au.dk/pub/SR414.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Miljøstyrelsen ønsker at afklare mulighederne for at anvende modeller til at forudsige miljøfremmede stoffers forekomst i overfladevand. Denne rapport søger at beskrive potentialet i at bruge modeller til at forudsige miljøfarlige stoffers forekomst i vandmiljøet. Generelle principper bag modellering bruges som systematik for en strategisk tilgang til fremtidige modelleringsopgaven. Der laves en opsummering over datakilder, stoffer og stofgrupper. Det står klart, at den samlede opgave er meget stor, hvorfor det forsåles at starte med afgrænsede aktiviteter, hvor det synes mest lovende at opnå resultater.
Emneord:	modelstrategi, miljøfremmede stoffer, vandmiljøet
Layout:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg
Foto forside:	Beate Strandberg
ISBN:	978-87-7156-548-5
ISSN (elektronisk):	2244-9981
Sideantal:	60
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/SR414.pdf

Indhold

Sammenfatning	5
Summary	7
1 Introduktion	10
2 Koncept for modeludvikling	12
2.1 Koncept for modellering	12
2.2 Model domæner	13
2.3 Kilde- og skæbnemodeller	15
2.4 Sammenhæng mellem modeltyper	17
3 Indsamling af viden om eksisterende data og modeller	19
Observerede koncentrationsniveauer (C_{obs}).	20
Beskrivende data (X)	21
Modeller	25
4 Generel beskrivelse af potentiale ved modellering	26
4.1 TCE og BTEXN	26
4.2 POPer	28
4.3 Pesticider	31
4.4 PAH	36
4.5 Farmaceutiske stoffer	38
4.6 Perfluorerede alkylsyre (PFAS)	39
4.7 Metaller	40
5 Potentielle delprojekter og tidsrammer for disse	44
5.1 Test af brug af deterministisk pesticidmodel for dræn-systemer	44
5.2 Brug af eksisterende oplandsmodel til pesticider	46
5.3 Perfluorooctansulfonsyre (PFOS)	48
5.4 Empirisk model for metaller i minde vandløb	49
5.5 MFS fra jordforureninger	51
6 Konklusion og perspektivering	54
7 Litteratur	56

[Tom side]

Sammenfatning

Tilstanden i vandløb, søer og kystvande skal, på lige fod med de biologiske kvalitetselementer, vurderes på baggrund af forekomsten af miljøfarlige forurenede stoffer (MFS) i vandmiljøet. De kemiske tilstandsvurderinger er hidtil gennemført ved at sammenholde målte koncentrationer i vandområderne opnået i regi af NOVANA-programmet med fastsatte miljøkvalitetskrav. Det er imidlertid en ressourcetung opgave at gennemføre overvågning i samtlige målsatte vandområder alene baseret på målte koncentrationer. En mulig løsning på denne udfordring kan være at udvikle modeller, der kan estimere eller vurdere stofkoncentrationer, der er tilstrækkeligt robuste til at supplere de målte værdier i bl.a. tilstandsvurderinger til brug for vandplanarbejdet. På denne baggrund har Miljøstyrelsen ønsket at få afklaret mulighederne for udvikling og anvendelse af modeller til brug for tilstandsvurderingerne for MFS. Denne rapport søger således at afsøge mulighederne for en sådan anvendelse af modeller, med det forbehold at MFS dækker meget stort antal stoffer med vidt forskellig egenskaber, hvorfor rapporten skal ses som første skridt ind i en større opgave.

Konceptet for modellering af MSF i vandmiljøet kan bygges op om fire forskellige domæner.

- *Kilde-domæne*: Kildedomænet er en stof-kilde, som kan give anledning til en emission af stoffet direkte ud i vand-, jord- eller luftmiljøet.
- *Jord-domæne*: I jorddomænet kan der være to hovedpuljer af stof, den ene pulje er stof i vandfasen i jorden (porevand), og den anden pulje er bundet til jordens partikler (jordmatricen). De to fænomener nedbrydning og tilbageholdelse er således de egenskaber, der er styrende for den frigivelse af stof, der finder sted til vandmiljøet.
- *Vand-domæne*: Typisk vil der være tre hovedfaser i vanddomænet. Den frie vandfase kan transportere opløst stof og stof adsorberet til suspenderet stof. Sediment i vanddomænet vil være i kontakt med vandfasen og kunne optage og afgive stof ved diffusion og sedimentation / suspension. Desuden kan optage af MFS i biota have stor betydning.
- *Atmosfære-domænet*: I atmosfæren kan stoffet nedbrydes kemisk / fotokemisk, inden det afsættes til enten jord- eller vand-domænet igen. Reelt for vand-domænet vil atmosfære-domæne typisk indgå som en randbetragtelse, der giver et input / output af stof til vand-domænet.

Disse fire domæner kan med fordel håndteres modelteknisk på mange forskellige måder, alt efter hvilket specifikt stof der er i fokus og mængden af tilgængelig viden. Det er derfor operationelt at forstå modellering ud fra to hovedtyper:

- *Kildemodeller*: Emission af stof til miljøet skal kvantificeres med brug af en model, der bestemmer kildens styrke samt den tidslige og rummelige variation.
- *Skæbnemodeller*: Når et stof er frigivet fra en kilde, vil det gennemgå et forløb med nedbrydning, tilbageholdelse og transport. Modeller, der søger at regne konsekvensen ud af denne skæbne og dermed forudsige koncentrationniveau, kaldes samlet set for skæbnemodeller.

Den bedste tilgang til modellering vil være stærkt afhængig af vidensgrundlaget og dermed variere. Tre arketyper af modeller med forskellig kompleksitet er defineret således:

- *Empiriske skæbmodeller:* Kunne også betegnes statistiske skæbmodeller og kan sammenfattes som hørende ind under machine learning eller artificial intelligence, som også kendes under mange andre termer såsom multivariat analyse, kemometri m.m. De varierer fra meget simple modeller såsom lineær og log-lineær regression til meget komplekse og ikke-lineære modeller.
- *Semi-empiriske skæbmodeller:* Her indpasses brugen af empiri i deterministiske sammenhænge ud fra f.eks. massebalancer og relativt simple teoretiske sammenhænge.
- *Deterministiske skæbmodeller:* er primært bygget op efter teoretiske lovmæssigheder, der kan formuleres matematisk. De teoretiske lovmæssigheder bygger på fysisk-kemiske lovmæssigheder, samt masse- og kraftbalancer.

Når man betragte noget så komplekst som MFS i vandmiljøet, er det vigtigt at se modellen som er værktøjskasse med mange forskellige typer af værktøj, hvor forskellige værktøjer bruges sammen i forskellig kombination alt efter den specifikke problemstilling. Kildemodeller kan således evt. bruges over større områder til at udpege områder, hvor der med fordel kan bruges mere komplekse modeller, eller indsamles målinger med størst nytte. Omvendt kan komplekse modeller understøtte brugen af mere simple modeller. Dette kan f.eks. udmøntes ved, at relativt komplekse deterministiske modeller bruges til systematisk at gennemregne et stort antal realistiske scenarier, der igen, og som supplement til målinger, kan bruges til at kalibrere empirisk eller semi-empirisk modeller. En således kalibreret empiriske eller semi-empiriske model kan efterfølgende bruges til at beregne koncentrationsniveauer for hele landet.

Relevante datakilder bliver beskrevet og opdelt separat efter hhv. målt koncentration i vandmiljøet, og beskrivende data, der er centrale for at kunne lave modeller. Desuden vises en oversigt over de relevante internationale modeller, som projektdeltagerne er bekendt med.

Det er en udfordring både at give en struktureret og fyldestgørende beskrivelse af potentiale og muligheder ved modellering af MFS's forekomst i overfladevand og samtidig komme med specifikke anvisninger til næste skridt i processen, da overblikket let kan drukne i detaljen. Denne udfordring er håndteret ved, at der først er givet en generel beskrivelse af potentialet for modellering med udgangspunkt i centrale stoffer og stofgrupper. Derefter er nogle udvalgte stofgrupper beskrevet som forslag til, hvorhenne de lavest hængende frugter vil være i bestræbelserne på en modellering af MFS koncentrationsniveauer i vandmiljøet.

Generelt er det tydeligt, at opstilling af modeller med et så generelt sigte som at beskrive MFS i vandmiljøet på nationalt plan er en meget stor opgave. Arbejdsgruppen bag denne rapport ser derfor rapporten som en start på en mulig strategisk satsning og ikke som en komplet beskrivelse af alle nødvendige elementer for modellering af MFS i Danmark. Det tidsmæssige forløb ved modeludvikling bør altid starte med at få godt styr på kilderne til stoffet og betragte denne opgave som en selvstændig modellering. Først når kildemodellen er på plads, bør den videre proces med udvikling af modellen starte. Det er også vigtigt, at modeludvikling foregår i tæt dialog med myndighederne, f.eks. Miljøstyrelsen, og meget gerne i et tværfagligt miljø, helst i en tværfaglig arbejdsgruppe, men som minimum med en tværfaglig følgegruppe.

Rapporten beskriver konkrete aktiviteter med en 3 årig horisont, der dækker pesticider, metaller og ikke polære organiske forbindelser.

Summary

As with the biological quality elements, the state of streams, lakes and coastal waters must be assessed in relation to the contamination conditions of environmentally hazardous pollutants (EHP) in the aquatic environment. To date, such condition assessments have been carried out by comparing measured concentrations in the water areas obtained under the auspices of the NOVANA programme with set environmental quality requirements. However, it is a resource-intensive task to carry out surveillance in all target water areas based solely on measured concentrations. A possible response to this challenge may be to develop models that can generate or assess substance concentrations that are sufficiently robust to supplement the measured values in, for example, condition assessments for use in the water plan work. Based on this, the Danish Environmental Protection Agency wants to clarify the possibilities of development and use of models for use in the condition assessments of EHP. This report intends to explore the possibilities for such use of models, with the proviso that the EHP span a very large area of a large number of substances with very different properties, and therefore the report should be seen as the first step of a major task.

The concept for modelling EHP in the aquatic environment can be established around four different domains:

- *Source domain*: The source of a substance may cause emission of the substance directly into the water, soil or air environment.
- *Soil domain*: In the soil domain, there are two main pools of material, one of which is material in the water phase, while the other is placed in the soil phase. The two phenomena, degradation and retention, are thus the properties that govern the release of material that is found in the aquatic environment.
- *Water domain*: Typically, there will be three main phases in the water domain. The free water phase transports dissolved material and substance adsorbed to suspended substance. The sediment phase is in contact with the water phase, thereby absorbing material by diffusion and sedimentation of suspended material. In addition, biota phase may be of great importance.
- *Atmosphere domain*: In the atmosphere, the material is degraded chemically / photochemically before being redispersed either to the soil or water domain. In reality, for the water domain the atmosphere domain will typically act as a boundary condition that provides input / output of the material to the water domain.

Model-wise, these four domains can advantageously be handled in different ways, depending on the specific material in focus and the amount of available knowledge. It is therefore operational to understand modelling based on two types:

- *Source Models*: Emission of material into the environment must be quantified using a model that determines the source's strength and the spatial variation.
- *Fate Models*. When a substance is released from a source, it will undergo a decay, detention and transport process. Models that attempt to calculate the consequences of this fate and, thus, predict concentration levels are collectively referred to as fate models.

The best approach to modelling is strongly dependent on knowledge and therefore varies. Therefore, in this section different model archetypes with varying complexity are defined:

- *Empirical fate models*: Also called statistical fate models, can be summarised as belonging to machine learning or artificial intelligence, which is also known under many other terms, such as multivariate analysis, chemometrics, etc. They vary from very simple models, such as linear and log-linear regression, to very complex and non-linear models.
- *Semi-empirical fate models*: Incorporate the use of empirical data in deterministic contexts based, for example, on mass balances and relatively simple theoretical contexts.
- *Deterministic fate models*: are primarily based on theoretical rules, which can be formulated mathematically. The theoretical rules are based on physico-chemical legalities as well as mass and power balances.

When considering something as complex as EHP in the aquatic environment, it is important to see the models as a tool box with many different types of tools, where different tools are used in different combinations, depending on the specific problem. Thus, source models can be used for large areas to identify areas where it would be advantageous to use more complex models or to collect measurements with the greatest benefit. Conversely, complex models may support the use of simpler models. For instance, this can be implemented by relatively complex deterministic models being used to systematically calculate a large number of realistic scenarios which, again, as a supplement to measurements can be used to calibrate empirical or semi-empirical models. Such a calibrated empirical or semi-empirical model can then be used to calculate concentration levels for the entire country.

Relevant data sources are each described and separated according to the measured concentration in the aquatic environment and the descriptive data that is central to producing models. In addition, an overview of the relevant international models, which the project participants are familiar with, is also shown.

It is a challenge to both provide a structured and comprehensive description of the potential and possibilities of modelling the incidence of EHP in surface water and, at the same time, make specific instructions for the next step in the process, as the big picture is easily lost in the details. This challenge has been dealt with by first providing a general description of the potential for modelling based on key substances and substance groups and then selecting some of the individual substances and substance groups as proposals for the most likely first step to be used in the efforts to develop EHP concentration levels in the aquatic environment.

In general, it is a challenge to set up models with the general aim to describe the EHP in the aquatic environment at a national level. The working group behind this report therefore sees it as a start of strategic initiative and not as a complete description of all the elements necessary for modelling EHP in Denmark. The sequence of events of model development should always begin by getting a good grasp of the sources of the substance and consider the task as independent modelling task. Only when the source model is in place should the further development process of the model commence. It is also important that model development take place in close dialogue with the authorities, e.g. The Danish Environmental Protection Agency, and preferably in a cross-disciplinary environment, ideally in an interdisciplinary working group, but at minimum with a multidisciplinary advisory group.

The report describes specific activities with a three-year horizon, covering pesticides, metals and non-polar organic compounds.

1 Introduktion

Tilstanden i vandløb, søer og kystvande skal på lige fod med de biologiske kvalitetselementer vurderes på baggrund af forekomsten af miljøfarlige forurenede stoffer (MFS) i vandmiljøet. De kemiske tilstandsvurderinger er hidtil gennemført ved at sammenholde målte koncentrationer i vandområderne opnået i regi af NOVANA-programmet med fastsatte miljøkvalitetskrav. Imidlertid er både indsamling og analyser af MFS-prøver dyre, hvilket gør det til en ressourcetung opgave at gennemføre overvågning af MFS i samtlige målsatte vandområder. En mulig løsning på denne udfordring kan være at udvikle modeller, der for de vandområder, hvor der ikke foreligger overvågningsdata, kan generere eller estimere stofkoncentrationer, der er tilstrækkeligt robuste til at blive anvendt i bl.a. tilstandsvurderinger til brug for vandplanarbejdet. På denne baggrund har Miljøstyrelsen ønsket at få gennemført et projekt, hvor mulighederne for udvikling og anvendelse af modeller til brug for tilstandsvurderingerne for MFS afsøges.

For at opnå et første overblik over eksisterende viden inden for MFS-modellering i overfladevand, afholdt Miljøstyrelsen en workshop i august 2020, hvor en række forskere på området var inviteret til at dele viden og drøfte mulighederne i et MFS-modelprojekt. Formålet med workshoppen var at afslutte i) en identificering af en klar målsætning for projektet og ii) en afgrænsning og en faseopdeling af projektet.

Det fremgår af opsamlingen på workshoppen, at et opmærksomhedspunkt ved modeludvikling er, at det forventeligt vil kræve et større datagrundlag end det, der p.t. er tilgængeligt via NOVANA-overvågningen, men at der findes store mængder relevant datamateriale fra forskellige projekter hos bl.a. styrelser og forskningsinstitutioner. På den baggrund ønsker Miljøstyrelsen tilgængeligheden og anvendeligheden af eksisterende MFS-data for overfladevand afdækket, ligesom den mest hensigtsmæssige videre proces samt muligheder og begrænsninger for udvikling af én eller flere modeller ønskes identificeret. Miljøstyrelsen ønsker ovenstående aspekter beskrevet i en projektbeskrivelse for et kommende MFS-modelprojekt, der påtænkes igangsat i 2021.

Den efterspurgte projektbeskrivelsen skulle indeholde en oversigt over relevante datakilder med relevant information, så som angivelse af typen af data samt faglig vurdering af anvendelighed og tilgængelighed, og desuden en beskrivelse af, hvordan de kan anvendes i modeludviklingen. Vurdering af tilgængelighed og anvendelighed kan til eksempel præsenteres med oversigt over relevante stoffer/stofgrupper, geografisk og tidslig fordeling af data, kvalitetsvurdering af data samt hvilket format, data findes i.

Med udgangspunkt i datamaterialet og udvalgte relevante stofgrupper er der udarbejdet en samlet projektbeskrivelse for udvikling af modeller, der kan anvendes i vurderingen af de danske vandområders tilstand for MFS. Dette indbefatter en afgrænsning af modelprojektet, herunder skala og identificering af den fagligt mest hensigtsmæssige opdeling af de forskellige relevante stofgrupper samt en beskrivelse af, hvordan et modelprojekt fagligt meningsfyldt kan opdeles i delprojekter. Dette vil munde ud i et forslag til en tidsplan for et efterfølgende arbejde med MFS-modeller, herunder en detaljeret plan for 2021 og en mere generel langsigtet plan for de efterfølgende år med det bedste bud på, hvornår hvilke delelementer af en model kan forventes at ligge

klar. Rapporten vil udpege, hvilke stoffer der vil kunne omfattes af et sådant første forsøg på at inkludere modeller i tilstandsvurderingerne samt beskrive, hvorledes et screeningsværktøj vil kunne bidrage fremadrettet udvikling af MFS-modeller. Dette indeholder en vurdering af, hvor mange forskellige modeller, der er behov for, samt en tidsplan og et økonomisk overslag for udviklingen af disse og en vurdering af, hvilke og i hvor høj grad eksisterende modeller til lignende formål med fordel kan anvendes og tilpasses.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe med repræsentation fra Miljøstyrelsen samt forfatterne til nærværende rapport.

2 Koncept for modeludvikling

2.1 Koncept for modellering

En kvantitativ model defineres i dette projekt som en matematisk analogi med en kvantitativ virkelighed. Modellen er altså en funktionel sammenhæng, der omsætter beskrivende variable til estimer for et koncentrationsniveau (C):

$$C = f(X) \quad (1)$$

hvor C er et stofs koncentrationsniveau, og X er et sæt af beskrivende data, der skal værdisættes i modellen (f), før C kan beregnes. Et koncentrationsniveau af et stof kan referere til forskellige medier, typisk enten vandfase, sediment eller biota. En kvantitativ model kan antage mange former, fra simple statistiske modeller og multikriteriemetoder til meget komplekse modeller, der bygger på detaljerede teoretiske lovmæssigheder. X indeholder forskellige data typer, hvilket med fordel kan specificeres i fire hovedtyper, der dækker de mest vigtige datatyper:

$$C = f(X_e, X_k, X_d, X_s) \quad (2)$$

hvor X_e er data, der udtrykker emissionen af stof ud i det miljø, som modellen beskriver; X_k er data for tidskonstante skæbneparametre, der f.eks. dækker over jordtype; X_d er dynamiske skæbneparametre, der typisk er styret af klima, men også af andre forhold som f.eks. vækst af biota; X_s er stofs specifikke data, som f.eks. adsorptionskoefficienter og dynamik samt halveringstid i sediment- og vandfase. De fire hovedtyper af data er meget forskellige. X_e vil typisk bygge på antropogen aktivitet i oplandet koblet med forudsatte emissionsfaktorer samt statiske oplysninger om brug af stoffer såsom pesticider. X_k vil bygge på f.eks. jordtype kort og andre arealspecifikke oplysninger. X_d vil typisk bygge på tidsserier fra klimadata, afstrømningsdata og målinger af biota. X_s vil typisk bygge på laboratorietest.

Hvis man betragter C som en variabel, der har et endeligt antal værdier, f.eks. svarende til en værdi for hver del opland i et vandløbssystem eller en værdi for hver hektar i landskabet, så findes der en række af C -værdier: $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_j, \dots, C_n$, og til denne række findes en række $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_n$. En rangordningsmodel er baseret på en funktion r , hvor

$$r(X_i) > r(X_j) \rightarrow C_i > C_j \quad (3)$$

Rangordningsmodeller kan udnytte datatyper i X , som udtrykker relative forskelle, f.eks. hvis data forudsiger, at et stofs emission er større ved lokalitet A end ved lokalitet B, så kan en rangordningsmodel forudse, at koncentrationsniveauet i A er større end i B. Ved komplekse problemstillinger kan rangordningsmodeller og kvantitative modeller supplere hinanden, hvor rangordningsmodeller typisk indgår som kildemodeller, der indsnævrer de områder, der skal modelleres, med mere komplekse kvantitative modeller.

En kvantitativ model skal udvikles ved at sammenholde beregnede værdier for C med uafhængige observationer af C , som kan udtrykke, hvad værdien er i

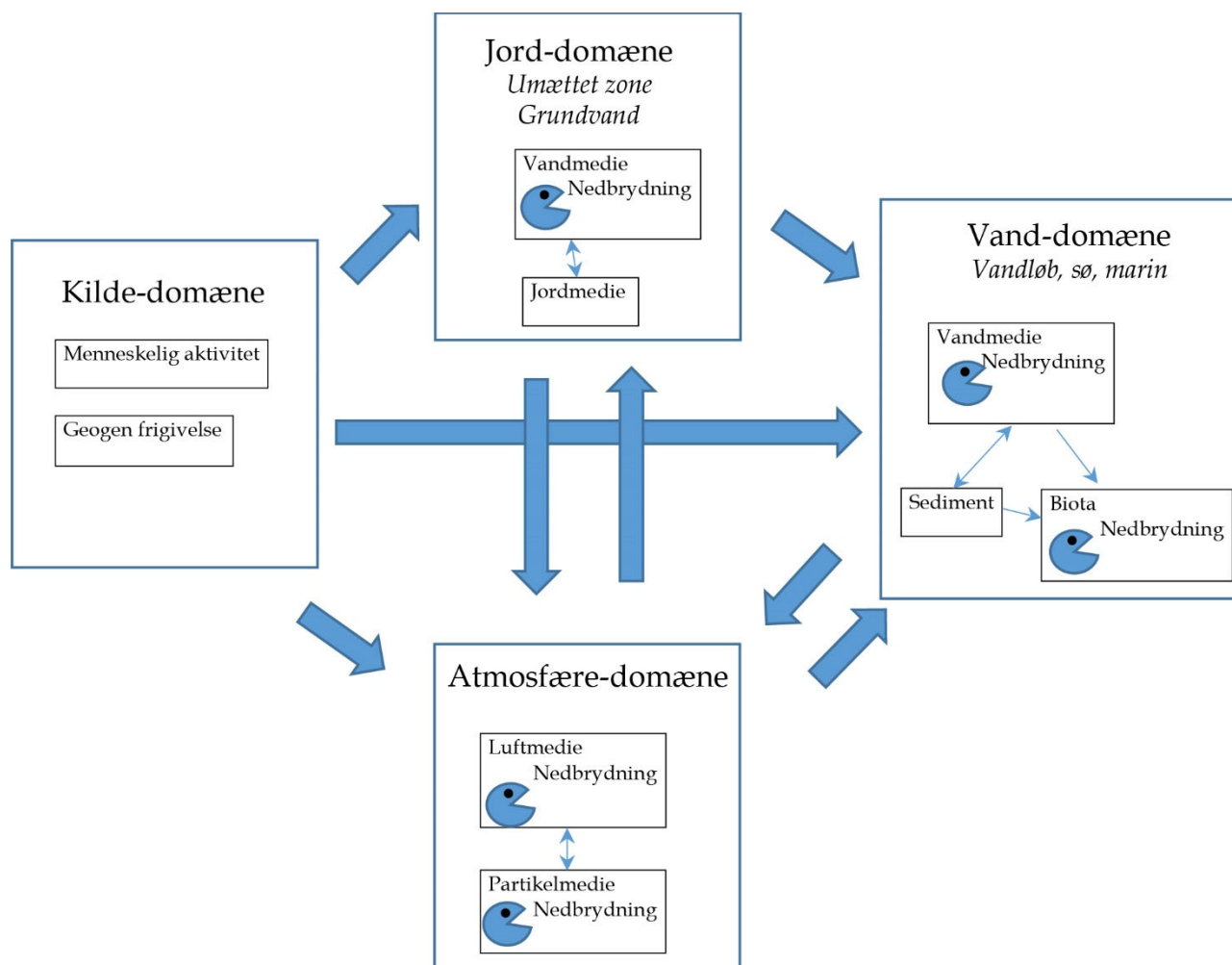
”virkeligheden”. På lignende vis udvikles en relativistisk model ved at sammenholde beregnede rangordninger af C med uafhængig observerede rangordninger af C , som kan udtrykke, hvad rangen er i ”virkeligheden”. Disse uafhængige observationer antages ofte som ”virkelighed”, men de er i bund og grund også behæftet med usikkerhed og derfor også udtryk for en modelopfattelse af ”virkeligheden”. Observationerne for C i dette projekt vil således typisk være analysekemiske resultater, der dels indeholder en vis usikkerhed i analysemetoden og dels er indsamlet med den forudsætning, at prøven er et repræsentativt udtryk for koncentrationen det pågældende tid og sted.

En central udfordring ved fremskaffelse af målte koncentrationsniveauer til udvikling af skæbmodeller er et grundlæggende skisma mellem på den ene side brug af analysedata direkte som beslutningsstøtte og regulering og brug af de samme data til at kalibrere modeller på den anden side. Dette er nemlig to forskellige formål, der stiller forskellige krav til den analyseusikkerhed, som regnes for acceptabel. Mens en direkte brug af analysedata til beslutningsstøtte og regulering naturligvis stiller store krav om lille og dokumenteret usikkerhed for hver enkelt analyseresultat, så er der ikke samme krav om lille usikkerhed ved brug af analyseresultater til kalibrering af modeller. Selvom målinger hver for sig ikke kan siges at være over en detektionsgrænse, kan de være særdeles nyttige at bruge i modelleringen. Da det typisk er kravet om beslutningsstøtte og regulering, der stiller dagsordenen for, hvornår et analyseresultat bliver gjort tilgængeligt, betyder det, at resultater under en detektionsgrænse ikke rapporteres som målte resultater, og derfor ikke bliver gjort tilgængelige for modellering på trods af, at sådanne resultater ofte vil være yderst nyttige for udvikling af modeller. For mange MFS gælder det, at de målte koncentrationsniveauer er tæt på detektionsgrænsen, så dette problem er ofte kritisk for udvikling af MFS modeller. Det vil derfor være centralt for at understøtte det videre modelleringsarbejde, at målte koncentrationer under detektionsgrænsen bliver gjort tilgængelige for modeludvikling.

Observationerne for X vil ligeledes være behæftet med usikkerhed, der kan tage mange former alt efter, hvilke data typer, det drejer sig om. For arealspecifikke data, så som f.eks. pesticidforbrug eller bebyggelsesgrad, vil der være usikkerhed i den GIS database, som anvendes. Der vil ligeledes være en usikkerhed omkring punktkilder, så som overløbsbygværkers udledning af spildevand samt spildevands indhold af miljøfremmede stoffer, der forventeligt vil variere over tid. Kendskab til disse usikkerheder kan forbedre modelleringen.

2.2 Model domæner

Modeller for MFS i vandmiljøet omfatter fire domæner, hvor et domæne forstås som et afgrænset område, i hvilket en model kan beskrive de vilkår, et stof påvirkes af. Hver af de fire domæner bliver typisk beskrevet som separate modeller, der hver udveksler information med de andre domæner. En model vil således typisk betragte forhold uden for domænet, som randbetingelser eller uafhængige variable. Sammenhængen mellem de fire domæner er illustreret i Figur 1 og er forklaret neden for figuren.



Figur 1. De fire domæner, der samlet set dækker alle relevante områder omkring vandmiljøet.

Kilde-domæne. En stof-kilde kan give anledning til en emission af stoffet direkte ud i vand-, jord- eller luftmiljøet. Kilden vil typisk have antropogen oprindelse enten fra brug af forbrugerprodukter, der frigiver det pågældende MFS, direkte udsprøjtning som ved brug af pesticider, eller fra aktiviteter såsom affaldshåndtering og trafik, der er kilder til bl.a. metaller og polyaromatiske hydrokarboner (PAHer). Kilden kan dog også, især for metaller, være af geogen oprindelse og således udtrykke en naturlig tilstand.

Jord-domæne. En model for jord-domænet vil omregne en emission til jorden via frigivelse af stof til en resulterende koncentration i overfladevand ved at betragte grundvandsstrømning, overfladeafstrømning og drænsystemer. Jord-domænet dækker således over jordmatricen og porevandet i jorden, hvad enten det er i umættet zone eller i mættet zone. Hvis der til jord-domænet for pesticider alene indregnes deposition på jordoverfladen som input og således ikke medregnes deposition på afgrøden og efterfølgende afvaskning til jordoverfladen, skal denne sidstnævnte mekanisme behandles i kilde-domænet. I jord-domænet er der to hovedpuljer af stof, den ene pulje er stof i vandfase, mens den anden pulje sidder i jordmatricen. I det omfang et stof er nedbrydeligt, regnes der typisk kun med nedbrydning for den del af stoffet, der opholder sig i vandfasen. De to fænomener, nedbrydning og tilbageholdelse, er således de stof egenskaber, der er styrende for den frigivelse og transport af stof, der findes sted til vandmiljøet.

Vand-domæne. Emission af stof ud i vandmiljøet giver input til en model for vand-domænet, der beregner resulterende koncentrationsniveauer i vandmiljøet. Typisk vil der være tre hovedfaser i vanddomænet: Fri vandfase, sediment og biota. Den frie vandfase kan transportere opløst stof og stof adsorberet til suspenderet stof. Sedimentet vil være i kontakt med vandfasen og derigennem optage stof ved diffusion og sedimentation af suspenderet stof samt ved adsorption til sedimentets komponenter og udfældning i sedimentet. Desuden kan biota have en stor betydning, da der kan være god kontakt mellem betydelige mængder biomasse og vandfasen, hvilket f.eks. er tydeligt i forhold til muslingers optag af stof eller det store overfladeareal, der kan være på vandplanternes blade i et vandløb.

Atmosfære-domænet. Frigivelse af stof fra både kilde-, jord- og vand-domænet kan bidrage til afdampning til atmosfæren. I atmosfæren kan stoffet nedbrydes kemisk / fotokemisk, inden det afsættes til enten jord- eller vand-domænet igen. Desuden er der i atmosfære-domænet en partikulær fase, der enten skyldes direkte udledninger af partikler fra kilden eller resuspension af deponeerede jord- og antropogene partikler samt dannelse af partikler af havsalt. Reelt for vandmodeller vil atmosfære-domænet typisk indgå som en randbetingelse, der giver et input / output af stof til vand-domænet.

2.3 Kilde- og skæbmodeller

Valg af model for de forskellige model-domæner afhænger af den viden, der er til rådighed, og af den kompleksitet, som problemstillingen indeholder. For at kunne udarbejde en strategi for udvikling af modeller er det en fordel at skelne mellem kilde- og skæbmodeller, der i øvrigt kan ses som værende delvist indlejret i hinanden.

2.3.1 Kildemodeller

Emission af stof til miljøet skal kvantificeres med brug af en model, der bestemmer kildens styrke samt den tidslige og rumlige variation mere eller mindre kontinuert eller ligefrem som pulsudledninger fra f.eks. overløbsbygværker. Emissionen vil for organiske kontaminanter typisk skyldes menneskelig aktivitet, mens den for metaller også kan skyldes geogen "naturlig" frigivelse fra f.eks. sedimenter. Hvis kilden f.eks. er en spildevandsudledning, vil man typisk forudsætte en tidlig kontinuitet, som kan beskrives gennem målinjerne. Det bliver let overset, at modeller for kilde-domænet kan udgøre en seriøs udfordring, der betinger vilkårene for den efterfølgende skæbmodel. Ved f.eks. pesticider skal man forudsætte, at tidspunktet for sprøjtning er kendt samt fordelt på de enkelte marker. Desuden skal man enten forudsætte, at sprøjtningen forgår jævnt eller stokastisk over markfladen, samt at alle regler om sprøjtefrie zoner overholdes.

Kildemodeller kan bruges som screeningsmodeller til at udpege mulige hotspots med højeste koncentrationsniveauer, som så efterfølgende kan undersøges empirisk gennem monitoring eller med mere komplekse modeller. En kildemodell kan udbygges med en vægtning i forhold til mobilitet og toksicitet af stoffet, hvorved der fremkommer en indikator eller screeningsmodel for forekomst og fare i forhold til den giftighed, som stoffet tillægges. Princippet med at bruge sådanne screeningsmodeller er velkendt inden for risikovurdering, hvor screeningsmodellen bruges til at finde maksimal eksponering, der

så efterfølgende kan understøtte brug af mere komplekse modeller i afgrænsede problemstillinger uden at gå på kompromis med evnen til at forudsige risiko og dermed beskytte mod uønskede effekter.

2.3.2 Skæbmodeller

Når et stof er frigivet fra en kilde, vil det gennemgå et forløb med nedbrydning, tilbageholdelse og transport. Modeller, der søger at regne konsekvensen ud af denne skæbne og dermed forudsige koncentrationsniveauet, kaldes samlet set for skæbmodeller. Den bedste tilgang til modellering vil være stærkt afhængig af vidensgrundlaget og dermed variere, hvorfor der i dette afsnit defineres forskellige arketyper af modeller med forskellig kompleksitet.

Empiriske skæbmodeller

Empiriske skæbmodeller eller statistiske skæbmodeller kan sammenfattes som hørende ind under machine learning eller artificial intelligence, som også kendes under mange andre termer, såsom multivariat analyse, kemometri m.m. De varierer fra meget simple modeller, såsom lineær og log-lineær regression, til meget komplekse og ikke-lineære modeller. Fælles for dem er, at de anvender sammenhørende værdier mellem C - og X -værdier til at finde en matematisk relation, der kan forudse C ud fra X . Det interessante ved disse modeller er, at de kan inddrage og kombinere *al* relevant information. Det vil sige, at man kan benytte information fra andre modeller, som f.eks. deterministiske modeller, GIS-data, historiske rapporter og ekspert-vurderinger for at nævne nogle eksempler. Disse informationer kan være kontinuerte målinger, diskrete observationer eller f.eks. grupperinger af arealanvendelse som eng, løvskov, landbrug, industriområder osv.

Hver eneste ekstra information, som er relevant, kan forbedre modellens evne til at bestemme koncentrationsniveauer. Dette kan give helt nye muligheder for at lave modeller, som man ikke traditionelt har haft adgang til, men de har også visse naturlige begrænsninger, som især er styret af antallet af observationer. Til at lave modeller skal der bruges et antal kendte sammenhørende værdier af C og X . Disse observationer skal ikke kun være tilstrækkeligt talrige, men også repræsentative i forhold til det område, der sættes model op for. De X -værdier, man anvender til at bygge modellerne, skal også være tilgængelige i fremtiden, når man ønsker at anvende modellerne i praksis.

Empiriske skæbmodeller udvikles efter statistiske metoder, der er i stand til at teste, om en given type X -data kan forbedre modellens forudsigelser eller ej. Det vil dog være en stor hjælp for modelleringsarbejdet, at der i samarbejde med dataanalytikere laves en kvalitetsvurdering af hver informationskilde / variabel. Dette bør inkludere en beskrivelse af, hvori informationen består, så dataanalytikeren kan vurdere, hvordan den pågældende variabel bedst repræsenteres numerisk. Der bør også være en beskrivelse af den statistiske usikkerhed på målinger såvel som af, hvilke andre faktorer, der påvirker denne variabel. Disse informationer vil oftest ikke være kendt i detaljer, men det er vigtigt for data-analyse-arbejdet at forstå, hvor velunderbygget relevans og kvalitet er.

Semi-empiriske skæbmodeller

Semi-empiriske skæbmodeller indpasser brugen af empiri i deterministiske sammenhænge ud fra f.eks. massebalancer og relativt simple teoretiske sammenhænge. Man kan se semi-empiriske skæbmodeller som et forsøg på at

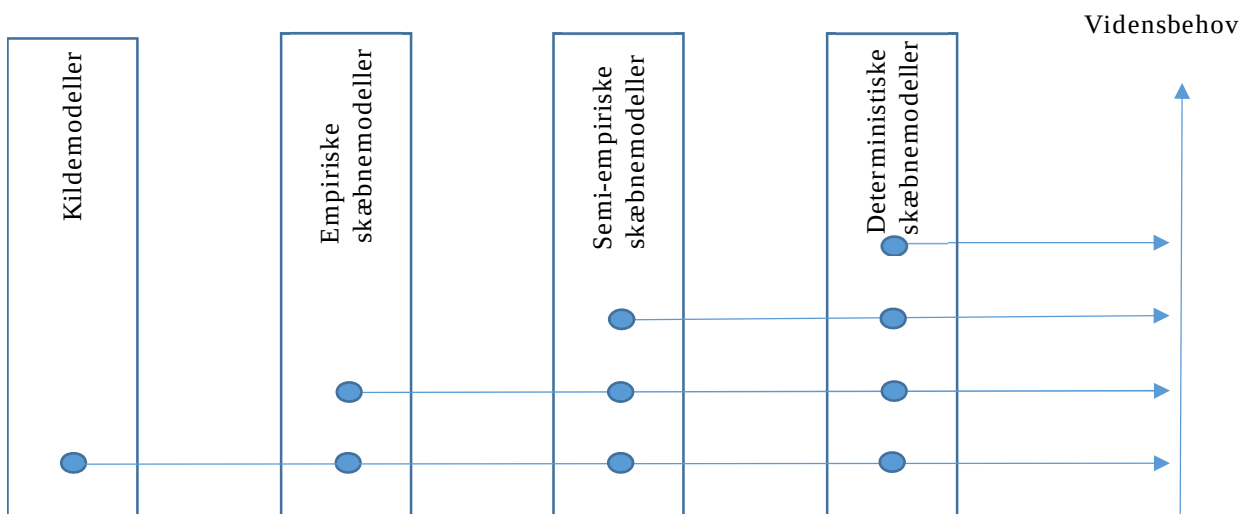
udbygge empiriske modeller med brug af teoretiske sammenhænge og massebalancer, men det er dog på et relativt simpelt plan. Der er således igen klar afgrænsning mellem semi-empiriske og empiriske skæbmodeller.

Deterministiske skæbmodeller

Deterministiske skæbmodeller er primært bygget op efter teoretiske lovmæssigheder, der kan formuleres matematisk. De teoretiske lovmæssigheder bygger på fysisk-kemiske lovmæssigheder samt masse- og kraftbalancer. Deterministiske skæbmodeller regnes typisk for mere komplekse end semi-empiriske modeller. Der er dog også et empirisk grundlag for disse skæbmodeller, som udtrykkes gennem konstanter og bestemmende empiriske funktioner. I en deterministisk skæbmodel for pesticider i jord vil der f.eks. ofte være en bestemmende funktion, der empirisk kobler porevandets hastighed gennem de delvist fyldte vandporer med trykgradienten. Der er således ikke nogen klar overgang mellem semi-empiriske skæbmodeller og deterministiske skæbmodeller, udover at deterministiske skæbmodeller går længere i bestræbelserne på at anvende lovmæssigheder, der er bestemmende for resultatet.

2.4 Sammenhæng mellem modeltyper

Med udgangspunkt i den krævede mængde viden kan de fire modeltyper betragtes som værende indlejret i hinanden, se Figur 2. Således kræver en kilde-model viden om, hvor kilderne er, og et mål for, hvor stærke de kan tænkes af være, beskrevet ved en aktivitet, der genererer stoffet samt en emissionsfaktor, der angiver emitteret mængde stof som funktion af aktiviteten. Det betyder, at den viden, som ligger til grund for en kilde-model, også kræves i en empirisk skæbmodel, og derudover kræver den empiriske skæbmodel en viden om faktiske koncentrationsniveauer målt i vandmiljøet. Den semi-empiriske skæbmodel kræver ligeledes en viden om faktiske koncentrationsniveauer til sammenligning. Her kræves desuden viden om emissionen fra kilde-modellen, og derudover skal der bruges viden om de vandtransportmæssige og miljøkemiske forhold, der bestemmer transporten og omsætningen af stoffet. Den deterministiske skæbmodel specificerer den viden, som bruges i den semi-empiriske skæbmodel om vandtransport og miljøkemi til en større detaljeringsgrad og anvender denne viden sammen med den viden om emissionerne, der også indgår i de andre modeltyper.



Figur 2. Illustration af hvordan det samme vidensbehov er indlejret i de fire modeltyper.

De forskellige modeltyper kan med fordel bruges i synergi. Kildemodeller kan således evt. bruges over større områder til at udpege områder, hvor der med fordel kan bruges mere komplekse modeller, der inddrager stoffets skæbne. Omvendt kan komplekse modeller understøtte brugen af mere simple modeller. Dette kan f.eks. udmøntes ved, at deterministiske modeller bruges til systematisk at gennemregne et stort antal realistiske scenarier, der igen, og som supplement til målinger, kan bruges til at kalibrere en empirisk eller semi-empirisk model. Den således kalibrerede empiriske eller semi-empiriske model kan efterfølgende bruges til at beregne koncentrationsniveauer for hele landet.

Der er et grundlæggende aksiom i modellering, der siger, at man får øget usikkerhed ved at svare på et spørgsmål med brug af modeller, der har højere kompleksitet end strengt nødvendigt. Ved modellering er dette princip også typisk benævnt som Ockhams Razor efter middelalderfilosoffen William of Ockham. Omsat til praktisk modellering betyder det, at man aldrig skal bruge en model med en kompleksitet, som er højere end nødvendigt for det faktiske spørgsmål, der stilles. Eller omvendt så gælder det om at formulere spørgsmålet så simpelt som overhovedet muligt og derefter svare på spørgsmålet med en model, der kun lige har den nødvendige kompleksitet. Ved brug af ekspertviden defineres, hvordan modellers formåen skal måles, og ved hjælp af sådanne definitioner kan den optimale modelkompleksitet bestemmes ved hjælp af matematisk-statistiske valideringsmetoder. Det er altså vigtigt at stille et spørgsmål, der er så simpelt som muligt, for at optimere brugen af modeller, og en klar specificering af vidensbehovet er en meget afgørende del af strategien bag udvikling af modellering.

3 Indsamling af viden om eksisterende data og modeller

I dette kapitel vil relevante datakilder blive beskrevet og opdelt efter målt koncentration i vandmiljøet, vist i Tabel 1 (C i ligning 1), og beskrivende data, der er vist i Tabel 2 (X i ligning 1). Desuden viser Tabel 3 en oversigt over de relevante internationale modeller, som projektdeltagerne er bekendt med.

Observerede koncentrationsniveauer (C_{obs}).

Tabel 1: Overordnet beskrivelse af datakilder, der kan indgå i tilstandsvurdering af overfladevand for MFS. Datakilderne beskriver konkrete målinger i vandmiljøet

Datakilde	Beskrivelse	MFS	Tilgængelighed og mængde af data	Kvalitet	Reference
NOVANA	ODA-databasen omfatter dels NOVANA-overvågningsdata, dels data fra forskningsprojekter fordelt på hav, sø, vandløb (vandfase, sediment og biota). Data er georefererede.	Alifatiske kulbrinter PAH'r phenoler brændehæmmere blødgørere lægemidler metaller pesticider biocider phtalater mfl.	Offentligt tilgængelige via www.odaforalle.au.dk	Automatisk og faglig (manuel) kvalitetskontrol	NOVANA: https://mst.dk/media/141463/novana-2017-21-programbeskrivelse.pdf ODA: https://dce.au.dk/overvaagning/data-baser/oda/
Udledning fra punktkilder	Udledning af MFS fra ferskvandsdambrug og saltvandsbaseret fiskeopdræt. Data er georefererede.	Antibiotika og hjælpestoffer ved fiskeopdræt	Tilgængelige via MST's Fagdatacenter for Punktkilder		https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2019/dec/punktkilder-2018/
VAP	Pesticider målt i drænvand fra VAP programmet. Kampagnemålinger.	Pesticider	Kræver aftale med GEUS		http://pesticidvarsling.dk/
Regions data	Regionerne overtog arbejdet fra 1. januar 2014 ansvaret for at beskytte overfladevand og natur mod skadelig påvirkning fra jordforurening I perioden 2014-2018) har regionerne, ved hjælp af et screeningsværktøj udviklet af Miljøstyrelsen, gennemført risikoscreeninger af ca. 36.000 forureningslokaliteter, med henblik på at udpege de forurenede arealer, der kan have skadelig virkning på overfladevand og natur. Der er desuden indsamlet mange specifikke MFS data i en lang række udviklingsprojekter.	Chlorerede opløsningsmidler. Benzinstoffer, Lossepladsparametre. PFAS/PFOA Phenoler cyanider MtBE	Omfanget er begrænset på nuværende tidspunkt. Der vil fra 2021 blive indsamlet et stort mængde data. Det kan blive en væsentlig datakilde!	God	Det hidtidige arbejde er opsummeret i H. Overgaard, J. Flyvbjerg (Region Hovedstaden, L.R. Tombak (Region Sjælland), K.D. Raun (Region Syddanmark), M. Bondgaard, H. Larson (Region Midtjylland), A.S. Nikolajsen, M. Fischer (Region Nordjylland) og K. Møller (RVMR) Teknik & Miljø nr. 5, 5/2019

Kommune-data	Kommunerne fører det løbende tilsyn med vandløb. De indsamler løbende data fra vandløb	Alle typer	God
Forsvarets bygningstjeneste, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse Miljøsektionen	Forsvarets bygningstjeneste har ansvaret for jordforureningers påvirkning af overfladevand	Brandhæmmere (PFAS/PFOA)	Indtastet i GeoEnviron

Beskrivende data (X)

Tabel 2: Overordnet beskrivelse af datakilder, der kan indgå i tilstandsvurdering af overfladevand for MFS. Datakilderne kan f.eks. bidrage til at beskrive forureningskilder, skæbne af MFS eller andre faktorer og forhold af betydning for MFS i f.eks. pesticid/biocid salgsstatistik, geologiske, hydrologiske og hydrogeologiske kort over DK eller vandføringsdata for vandløb.

Datakilde	Beskrivelse	Datatyper	Tilgængelighed og mængde af data	Kvalitet	Reference
Udledning fra punktkilder	Udledning fra renseanlæg, særskilte industrielle udledninger, regnbetingede udledninger, spredt bebyggelse, ferskvandsdambrug, saltvandsbaseret fiskeopdræt. Landsdækkende. Data er georefererede	Vand, næringsstoffer, organisk materiale	Tilgængelige via MST's Fagdatacenter for Punktkilder		https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2019/dec/punktkilder-2018/
Arealanvendelsesdata – Basemap	Landsdækkende kort (10 m raster), 2019-version.	Bebyggelse, infrastruktur, veje, natur, skov, eng, vandløb, søer, landbrug og med et stort antal undergrupperinger.	Offentligt tilgængeligt: https://envs.au.dk/faglige-omraader/samfund-miljoe-og-ressourcer/arealanvendelse-og-gis/basemap/		https://dce2.au.dk/pub/TR159.pdf
Arealanvendelsesdata – GeoDanmark	Topografiske grunddata, GeoDanmark	Objekttyperne er inddelt i syv klasser: bygninger, bebyggelse, trafik, teknik, natur, hydro og administrative inddelinger. Data fra Styrelsen for Dataforsyning og Effektivisering.	Offentligt tilgængeligt: https://download.kortforsyningen.dk/content/geodanmark		https://download.kortforsyningen.dk/content/geodanmark
Arealanvendelsesdata – IMK markkort	Landsdækkende polygontema omfattende alle marker (ca. 594.000 marker)	Afgrødetype. Kobling til bedriftsdata ved CVR-nummer.			

Arealanvendelseskort – kobling af det Generelle Landbrugsregister (GLR) og gødningsregister	Landsdækkende fordeling af handels- og husdyrgødning på enkeltmarker.		AU. Kan anvendes.	Metode beskrevet i DJF rapport Markbrug 142, 2009
Transportveje - jorderosion	Landsdækkende kort (10 m raster)	Erosionsbetinget sedimenttilførsel til overfladevand.	AU. Kan anvendes.	http://miljoegis.mim.dk/cbkort?&profile=fosfor_kortlaegning_dk
Transportveje – drænedes arealer	Landsdækkende kort (30,4 m raster)	Kort over drænedes arealer og udrænedes arealer	AU. Kan anvendes.	http://miljoegis.mim.dk/cbkort?&profile=fosfor_kortlaegning_dk
Transportveje - drænastrømning	Landsdækkende kortlægning (250 m raster)	Årlig afstrømning i dræn 1990 – 2017 (mm/år). Drænastrømningen kan yderligere opdeles bidrag fra makroporer og bidrag fra jordmatricen.	AU. Kan anvendes.	
Transportveje – aktive makroporer	Landsdækkende kort (250 m raster)	Risiko for strømning i makroporer	AU. Kan anvendes.	http://miljoegis.mim.dk/cbkort?&profile=fosfor_kortlaegning_dk
Transportveje – mobilisering af kolloider til transport i makroporer	Landsdækkende kort (250 m raster)	Risiko for kolloidbåren transport i makroporer.	AU. Kan anvendes.	http://miljoegis.mim.dk/cbkort?&profile=fosfor_kortlaegning_dk
DK-Model	Grundvandskort	Arealdata	GEUS. Kan bruges med betingelser	https://vandmodel.dk/
DK-Model Videreudvikling	Mere detaljeret grundvandskort, Nødvendigt for deterministiske markmodeller som MACRO og Daisy.	Arealdata	GEUS. Ser ikke ud til at være klar endnu.	https://sdfe.dk/data-skaber-vaerdi/faelles-data-om-terraen-klimate-og-vand/
Den Danske Jordklassificering	8 Jordklasser, 2 jordklasser for underjord	Arealdata	DCA, data åbne.	https://dca.au.dk/forskning/den-danske-jordklassificering/
Videreudvikling af Den Danske Jordklassificering	Tekstur i fire dybder. Kan bruges direkte til MACRO og Daisy.	Arealdata.		https://sp.landbrugsinfo.dk/Plantavl/Plantekongres/Filer/PI_20_85_1_Mogens_Humlekrog_Greve.pdf
DMI	Vejrdata: klimanormaler, griddata, standard stationsdata, SVK målestationer	Arealdata og punktdata	Nogle data er frit tilgængelige, andre kræver abonnement (som SVK), og nogle kræver forhandling med DMI.	https://www.dmi.dk/friedata/observationer/ https://www.dmi.dk/brug-dmis-data/ http://svk.dmi.dk/

Jupiter, National boringsdatabase GRUMO data	Grundvandsovervågningen er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur, NOVANA. Overvågningen finder sted i særlige overvågnings-boringer, der er designet til at kunne give dybde-specifikke grundvands-prøver fra de såkaldte GRUMO-indtag. Prøvetagningshyppigheden i de enkelte indtag varierer, men alle indtag prøvetages mindst én gang i løbet af en seksårig programperiode.	Punktdata x,y, z koordinater Der er mange metadata fx: DGU-nr. Terræn (z-koordinat), grundvands-forekomst, geologisk profil osv Mange formater	Meget omfattende data for MFS Alle data er tilgængelige i Jupiter-databasen. Mange udtræksmuligheder og mulighed for kobling til GIS	Grundvandsovervågningen kvalitetssikres af MST. Der kan være behov for datavask ved brug af kemiske data for MFS.	https://www.geus.dk/produkter-ydelser-og-faciliteter/data-og-kort/national-boringsdatabase-jupiter
Data fra vandforsyningsboringer Data for boringer udført af Danske regioner	Der er også, data fra vandforsyningsboringer og forureningsdata fra danske regioner. Disse data indberettes mere usystematisk. Desuden er der andre datatyper fx LOOP data, lukkede boringer, grundvandskortlægningen	Som ovenstående	Som ovenstående	Data fra vandforsyningsboringerne kvalitetssikres af kommunerne. Regionernes data kvalitetssikres af regionerne	Som ovenstående
Pesticid og biocid database	Pesticiddatabasen blev etableret i 2007 i samarbejde med Danmarks Jordbrugsforskning for Miljøstyrelsen, Region Syddanmark, Videncenter for Jordforurening og NIRAS. Det faglige grundlag for databasen er beskrevet i "Pesticidtruslen mod grundvandet fra pesticidpunktkilder på oplandsskala", Miljøprojekt nr. 1152 fra 2007. I 2012 har Orbicon A/S foretaget en udvidelse og opdatering af databasen for Videncenter for Jordforurening på baggrund af det samme faglige grundlag	Fysisk kemiske egenskaber Nedbrydelighed Anvendelse Salgstal	Der er mulighed for at trække data fra enkeltstoffer over i excel. Data bliver ikke løbende opdateret. Databasen er senest opdateret i 2012. Der har været særlig fokus på ældre pesticider	Datakvaliteten er generelt god. Alle data er sekundære data.	Pesticide database of the Danish regional authorities (<i>Pesticiddatabasen</i>). Regionernes Videnscenter for Miljø og Ressourcer. Andre udgivelser. URL = [https://www.miljoegressourcer.dk/udgivelser.php?serie_id=42].

DK-PRTR (Pollutant Release and Transfer Register)	DK-PRTR har miljødata for industrier, inkl. renseanlæg og regnvandsbetingede udledninger.	DK-PRTR har data for punktkilders udledninger i kg/år til luft, vand (recipient) og vand (spildvand) på sektor, aktivitet og industriniveau.	Offentligt tilgængelig. Databasen indeholder emissioner, der overskrider stofspecifikke grænseværdier,	Data i DK-PRTR og E-PRTR burde være identiske, men der er uoverensstemmelser i typen af data, f.eks mht overfladevandsoplandene.	https://miljoeoplysninger.mst.dk/PrtrPublicering
E-PRTR	Den europæiske PRTR har som den danske PRTR miljødata for industrielle punktkilder og herudover også inddelt i overfladevandsoplande.	Emissionsdata for punktkilder er i kg/år til luft, vand og jord på sektor, aktivitet og industri-niveau. Herudover er emissioner fra visse sektorer givet for overfladevandsoplande i kg/ha, og til luft i kg/grid celle.			
Middeldatabasen	Produkter og regler for anvendelse for pesticider i Danmark	Pesticider	Administreret af SEGES, åben med begrænsninger.	Bør checkes mod kilder.	https://middeldatabasen.dk/

Modeller

Tabel 3: Overordnet beskrivelse af modeller, der er udviklet med henblik på overfladevand for MFS.

Navn	Beskrivelse	Stoffer og stofgrupper	Tilgængelighed	Reference
SWAT	SWAT er semi-empirisk dynamisk og rumligt distribueret model, som kobler hydrologiske processer og vandkvalitet med plantevækst og landbrugsmæssig dyrkningspraksis. Hovedkomponenterne i SWAT inkluderer hydrologi, klima, erosion og næringsstof- og pesticiddynamik (adsorption, nedbrydning, transport).	Pesticider	Open source	Arnold et al., 1998
Daisy	Daisy er en mekanistisk dynamisk mark model, som kobler hydrologiske processer og vandkvalitet med plantevækst og landbrugsmæssig dyrkningspraksis. Hovedkomponenterne i Daisy inkluderer hydrologi, klima, plantevækst og næringsstof- og pesticiddynamik (adsorption, nedbrydning, transport).	Pesticider	Open source (daisy.ku.dk)	(Hansen et al., 2012)
FOCUS SWS	Software, data, og procedurer til godkendelse af pesticider i EU	Pesticider	Freely available (https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/surface-water)	FOCUS (2001)
Screeningværktøj, danske regioner	Beskrivelse fremsendt tidligere, mail fra 18/12 med referencer	MFS	Danske regioner/Miljøstyrelsen	
EUSES - European Union System for the Evaluation of Substances	EUSES er et databaseprogram, der anvendes til eksponeringsberegninger af MFS i luft, vand og jord i henhold til retningslinierne angivet i EU's Technical Guidance Document (TGD)	MFS	Open source	https://echa.europa.eu/da/support/dossier-submission-tools/euses
Exposure and Fate Assessment Screening Tool (E-FAST):	Beregner forbruger- og miljøeksponeringer af MFS.	MFS	Open source	https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/e-fast-exposure-and-fate-assessment-screening-tool-version-2014
Metode til beregning af Miljøfarlige Forurenende Stoffer (MFS) i sedimenter som følge af udledning.	Beregning af forventede koncentrationer af miljøfarlige forurenende stoffer i sediment i forbindelse med spildevandsudledninger.	MFS	Værktøj under Miljøstyrelsen	Udarbejdet af DHI for Miljøstyrelsen, 2021.

4 Generel beskrivelse af potentiale ved modellering

Modellering af MFS i overfladevand er en yderst kompleks og omfangsrig problemstilling med store forskelle i vidensgrundlag og metodemæssige udfordringer for de forskellige stoffer og stofgrupper. I dette kapitel bliver potentialet for modellering generelt beskrevet, så det afspejler forfattergruppens erfaringer med en række specifikke stoffer og stofgrupper, der er søgt udvalgt til at være dækkende for mange af de udfordringer, som en modellering står over for. Opdelingen i stoffer og stofgrupper i dette kapitel er således søgt gjort hensigtsmæssig til brug for afgrænsning af fremtidige modelprojekter, herunder skala og identificering af den fagligt set bedste opdeling af de forskellige relevante stofgrupper. Der er underafsnit, der både refererer til enkeltstoffer, hvor der er specifik erfaring, og til større stofgrupper, alt efter hvad der er fundet mest hensigtsmæssigt.

En skæbnemodel beregner koncentrationsniveauer som resultat af en emission, hvorfor en kildemodel typisk vil virke som input til en skæbnemodel. En kildemodel skal kunne beregne den rumlige og tidslige variation af emissionen. I det omfang det er muligt at understøtte en kildemodel med målinger, vil det være en stor fordel, men dog ikke en betingelse. Sådanne målinger kan f.eks. være målt koncentration af stoffet i udløbet fra rensningsanlæg eller koncentrationsniveau i røggas fra en skorsten. Der er dog nogle emissioner, som er svære at måle, som f.eks. udsivning fra en forurenede grund. Kildemodellen vil give nyttig information om, hvor et stof kan forventes at forekomme i de højeste koncentrationsniveauer. Den vil således have en egen nytteverdi som model, der kan prioritere dels en måleindsats, og hvor mere komplekse modeller er mest relevante at opstille. Hvis der endnu ikke er foretaget tilstrækkeligt med systematiske målinger i vandmiljøet for et stof, kan en kildemodel guide til steder, hvor stoffet med størst sandsynlighed vil forekomme. Det giver ikke meget mening at opstille en skæbnemodel, før der foreligger faktiske målinger, der indikerer et forventet koncentrationsniveau.

4.1 TCE og BTEXN

Trichlorethylen (TCE) og BTEXN (benzen, toluen, xylener og naphthalen) repræsenterer stoffer, som har været anvendt industrielt i stort omfang.

TCE tilhører gruppen af chlorerede opløsningsmidler. De optræder typisk i miljøet – jord og grundvand og overfladevand - i relation til forurenede grunde og er primært anvendt til affedtning af metaller og tekstiler i en lang række store og små industrier. De oftest anvendte er per- og trichlorethylen fra gruppen chlorerede ethylen samt 1,1,1-trichlorethan fra gruppen chlorerede ethaner, mens chloroform og tetrachlormethan fra gruppen chlorerede methaner har været anvendt mindre. De øvrige stoffer i grupperne er nedbrydningsprodukter af ovenstående, bortset fra 1,2-dichlorethan, som er et tilsætningsstof anvendt i benzin.

BTEX er destillationsprodukter af råolie og udgør hovedparten af indholdet i benzin og mindre andele i petroleum, flybrændstof, diesel mv. Især servicestationer udgør punktkilder, men også mange former for industri og transportvirksomheder. Der kan også være naphthalen i mindre omfang i nogle af

disse produkter. BTEX har også været anvendt som opløsningsmiddel. Naphthalen stammer oftest fra tjære ved gasværker, tjære-asfaltfabrikker mv. Ved gasværker træffes også ofte BTEX fra bl.a. tjære. Tjære er et affaldsprodukt fra gasfremstilling, og det anvendes ved produktion/udlægning af asfalt og tjærede tage samt til træbeskyttelse.

Udsivning til overfladevand sker typisk via grundvandets indsivning i vandløb, søer og hav. Der kan også ske direkte udløb fra dræn eller grøfter i forbindelse med nærliggende forureningskilder. Andre kilder til BTEX kan være udstødningsgasser og deraf følgende atmosfærisk deposition. I byområder, hvor der har været en mere omfattende forurening med BTEXN, kan der forventes en mere generel påvirkning af overfladenære grundvandsmagasiner med lave koncentrationer. Herfra kan der igen ske en påvirkning af vandmiljøet.

I NOVANA er TCE kun i begrænset omfang undersøgt i vandløb, og der er meget få fund over detektionsgrænsen (Sørensen og Johansson, 2020). Toluen og naphthalen er undersøgt hyppigt, mens der ingen analyser er for benzen og xylener i perioden 2011-2018. Naphthalen er - i egenskab af at tilhøre gruppen af PAH'er - som den af eneste af BTEXN også analyseret i sedimenter. Her er der relativt høje fundprocenter, men færre analyser og fund end for de tungere PAH'er (Sørensen og Johansson, 2020).

4.1.1 Mest relevant matrix for skæbnemodel

Transportvejen til grundvandet for TCE og BTEXN er typisk via grundvandet. Udsivning til vandløb er veldokumenteret i litteraturen internationalt (Otto- sen et al., 2020), og der er især for TCE fundet konkrete eksempler på påvirkning af overfladevand i Danmark (Miljøstyrelsen, 2016) ved bl.a. regionernes undersøgelser af påvirkning fra forurenede grunde (Miljøstyrelsen, 2016).

TCE tilbageholdes kun i ringe omfang i grundvandet. Ved udsivning til vandløb kan der være øget sorption i sedimenter med højt indhold af organisk stof, så der kan ske en ophobning i sedimentet i gytje eller tørveaflejringer. Ophobning i biota vurderes ikke relevant at medtage for TCE. Det vurderes derfor, at den primære påvirkning af vandløb vil være i vandfasen, så modelleringen bør fokuseres her.

Det skal nævnes, at TCE kan nedbrydes via sekventiel nedbrydning til bl.a. vinylchlorid. Det bør medtages i en vurdering af påvirkningen for TCE på overfladevand. Kvalitetskriteriet for VC er derfor også 0,05 µg/l sammenlignet med 10 µg/l for TCE.

BTEXN tilbageholdes også kun i ringe omfang i grundvand, men naphthalen kan dog sorberes i større omfang end de øvrige i stofgruppen, som også afspejlet i de tidligere omtalte fundprocenter i sedimenter. Benzen er kræftfremkaldende og har et miljøkvalitetskrav i fersk overfladevand på 10 µg/l. Toluen har i ferskoverfladevand et miljøkvalitetskrav på 74 µg/l, mens naphthalen har det skrappeste krav på 2 µg/l (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017).

Det vurderes sammenfattende, at naphthalen vil findes i sedimenter med højt indhold af organisk stof. Der er også en mulighed for ophobning i biota. Den primære påvirkning af BTEXN vil dog være i vandfasen, så modelleringen bør fokuseres her.

4.1.2 Kildemodel

TCE og BTEXN stammer overvejende fra forurenede grunde, så det ville være hensigtsmæssigt at koble forekomsten i vandløb, søer og hav til forekomsten af forurenede grunde. Det kan overvejes, om regionernes modelværktøj kan bruges for de forurenede grunde (Miljøstyrelsen, 2014a, Miljøstyrelsen, 2014b).

Udgangspunktet er en kildestyrke, som opblandes i vandløb, sø eller hav ved simple fortyndingsmodeller. Kildestyrken er vurderet ud fra den forurenede grunds areal, infiltration og formodede koncentration af det pågældende stof og giver en teoretisk vurdering af koncentrationen af MFS'er fra forurenede grunde i vandløb, søer og hav. Der indgår ikke nogle fjernelsesprocesser i modellen, men der er taget højde for reduktion af stofkoncentrationer ved at indføre et afstandskriterium. Det er 250 m for TCE, så forurenede grunde i en afstand fra overfladevand vurderes til ikke at forårsage en væsentlig påvirkning (Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, 2019).

I forhold til naphthalen skal det overvejes, om stoffet skal modelleres som en del af gruppen af PAH'er eller som en del BTEXN.

4.1.3 Empiriske skæbmodeller

Der er få målinger af TCE og BTEX i NOVANA, så det er vanskeligt at se mulighederne for en statistik model ud fra disse målinger både for ferskvand og for marine områder. Der kan evt. være en mulighed for naphthalen. Som beskrevet under PAH'er vil de empiriske modeller anvende de modeller for emissioner, som er omtalt under kildemodeller. Der kan, når regionernes data er indsamlet, være et potentiale i at brede disse data ud til andre områder, hvor der ikke foreligger målinger.

4.1.4 Semi-empiriske skæbmodeller

Der er udviklet flere semiempiriske modeller for TCE og BTEXN for vandløb (Aisopou et al., 2015). DTU Miljø har i forbindelse med regionernes screening udviklet en model for fortynding i vandløb. Konceptet er, at der estimeres en inputfunktion ud fra kildedata (f.eks. kg/år eller kg/år/m²) eller der anvendes deciderede målinger ved den forurenede grund, i grundvandet langs vandløbet eller i selve vandløbet. Modellen er løbende blevet videreudviklet, og der ligger en simplificeret version kaldet DIMICON frit tilgængelig på følgende link: <https://www.sara.env.dtu.dk/modelvaerktoej/risikovurdering-af-vand-loeb>.

4.1.5 Deterministiske skæbmodeller

Der er en del erfaring med deterministisk modellering af disse stoffer, der dog vurderes til ikke at kunne bidrage med meget ekstra viden set i forhold til semi-empiriske modeller.

4.2 POPer

Hexabromocyclododecan (HBCDD)) og Di(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP) er eksempler på persistente organiske stoffer (POPer), der forekommer i forbrugerprodukter, møbler og bygningsmaterialer m.m. Det vil sige, at de indgår i diffuse kilder til miljøet, hvor emissioner sker ved diffusion fra materialerne og

frigivelse til det medie, materialerne er i kontakt med. De frigives til vandmiljøet, luften og jorden og til indeklimaet, dvs. luft og støv og spildevand.

4.2.1 HBCDD

HBCDD er en bromholdig flammehæmmer, som bl.a. anvendes til brandbeskyttelse af polymerer (tilsat op til 1 vægt-% i ekspanderet (EPS) og op til 5 vægt-% i ekstruderet (XPS) polystyren) i isoleringsmaterialer i byggeindustrien samt i tekstiler (EU-RAR, 2008). Det kommercielle HBCDD produkt består af flere isomerer, hvoraf de vigtigste er α -, β - og γ -HBCDD.

HBCDD er stærkt reguleret og er listet i Stockholmkonventionen's Annex A med særlig undtagelse for produktion og anvendelse som flammehæmmere i EPS og XPS i isoleringsmaterialer i bygninger indtil august 2017. Herefter kan EPS and XPS stadig forekomme i miljøet, og betydelige mængder kan forekomme i genanvendt polystyren (Abdallah et al., 2018). HBCDD er også reguleret i EU under REACH (EC, 2006).

HBCDD er et fysisk bundet additiv i materialet i modsætning til kemisk bundet (reaktiv flammehæmmer), hvilket betyder, at en betydelig del af stoffet kan diffundere ud af materialet, hvori det er tilsat, og frigives til det omgivende miljø (Hansen et al., 2013). I et EU studie (ECHA, 2009) blev det vurderet, at 87 vægt-% af al HBCDD frigivelse til udendørs miljøet kom fra anvendelse i bygningsisolering. Med en logKow-værdi på 5,6 ligger HBCDD i det område, der ofte associeres med bioakkumulering (f.eks. Wiandt & Poremski, 2002). HBCDD blev ved en screeningsundersøgelse fundet i alle vandprøver og i 90 % af fiskeprøver i danske ferskvands- og havvandsprøver (Vorkamp et al., 2014) samt i marine og ferskvandsfisk i Europa (Janak et al., 2005; Miège et al., 2012). HBCDD bliver også optaget af mennesker og er f.eks. påvist i serumprøver fra Norge og i modermælksprøver fra Sverige (Vorkamp, 2012). Den humane eksponering kan stamme fra indeklimaet, idet HBCDD er fundet i støv (Abdallah et al., 2008). HBCDD indgik i NOVANA's hav- og fjordovervågning af fisk indtil 2017, (NOVANA, 2017).

4.2.2 DEHP

Langt den største del af DEHP (> 90%) anvendes som blødgører i plastprodukter og herunder primært i PVC. Blødgjort PVC anvendes til en lang række forbrugerprodukter, byggematerialer, isolering af kabler og ledninger, medicinsk udstyr, fødevareemballage, kontorartikler m.m. I mindre omfang anvendes DEHP i gummi, lime, fugemasser, maling, lak, trykfarver og ved fremstilling af keramiske materialer til elektronik m.m. DEHP anvendes typisk i mængder op til 30-60 vægt-%, og ofte sammen med andre phthalater (Hansen et al., 2013; Skak et al., 2008). Blandt blødgørere har DEHP haft den største anvendelse, men stoffet er blevet pålagt reguleringer, og forbruget er derefter faldet markant (Boutrup et al., 2015).

DEHP er som additiv ikke kemisk bundet og kan potentielt migrere ud i det omgivende miljø, herunder fra fødevareemballage over i fødevarer, fra medicinsk udstyr ud i kroppen, fra affald ud i miljøet m.m. (Skak et al., 2008). Migration i materialet er fundet til at være ca. 0.1 – 1 vægt-% per år eller mindre, og frigivelse ved slitage af materialet er af mindre betydning (Hansen et al., 2013). DEHP frigives dog overvejende til miljøet ved direkte udledning til atmosfæren fra industriel produktion, forarbejdning af (PVC) produkter, an-

vendelse af stoffet og via spildevandsslam, og der forventes at ske en væsentlig spredning af stoffet til miljøet ved brug og bortskaffelse af plastprodukter (Skak et al., 2008). DEHP-koncentrationer i atmosfæren er generelt meget lave, mens der er målt væsentligt højere koncentrationer i sedimenter i indre danske farvande (Boutrup et al., 2015; Skak et al., 2008). DEHP har indgået og indgår stadig delvist i NOVANA's overvågning af vandløb mht. sediment og vand, grundvand, renseanlæg og regnbetingede overløb mht. vand, samt sø-, hav- og fjordovervågning mht. sediment og biota for hav- og fjordovervågning (NOVANA, 2017).

4.2.3 Kildemodel

Kildebeskrivelsen for de valgte stoffer kan primært betegnes som diffus, da den er styret af emissioner fra forbrugerprodukter. Desuden vil visse industrier, udledning fra spildevand, og slamdisponering samt affaldsbortskaffelse give mere lokale emissioner.

Emissionerne er ikke sæsonbetonede som sådan. Imidlertid vil der være en vis afhængighed af udluftningshyppigheden i private hjem samt anvendelse af produkter udendørs i den varmere sæson, som vil påvirke frigivelsen af stofferne direkte til miljøet.

Emissionen fra en kilde kan bestemmes som produktet af en emissionsfaktor (emitteret mængde stof per brugt mængde stof eller produkt eller industriel aktivitet) og den pågældende aktivitet (mængde anvendt produkt med stof eller stof i aktivitet). Emissionen kan tentativt angives per person ækvivalent for anvendelse indendørs og udendørs af forbrugerprodukter. Emissionsfaktorer kan findes af nationale eller internationale (f.eks. EU, WHO eller US) emissionsopgørelser og risikovurderinger for de pågældende eller lignende stoffer.

Specifikt for DEHP haves følgende bl.a. fra Skak et al. (2008), der potentielt kan udvides til andre POP'er, heriblandt HBCDD: En beregnet atmosfærisk halveringstid for DEHP på ca. 1 døgn indikerer, at nedbrydning ved reaktion med hydroxylradikaler dannet via sollys er en vigtig nedbrydningsvej. Stoffernes egenskaber betyder, at de har en ringe vandopløselighed og kun er lidt mobile i jord, men har en høj adsorption til jordpartikler/sediment. På partikelform fjernes de fra atmosfæren ved aflejring. I overfladevand forekommer de sandsynligvis bundet til suspenderede partikler og sediment. Tilsvarende er stofferne bundet til partikler i jord og har dermed lav mobilitet i jord. Risikoen for udvaskning til grundvand er meget begrænset. Fordampning fra jord og overfladevand er formentlig ikke en væsentlig transportvej. For DEHP er bioakkumulering i vandlevende organismer mulig ud fra undersøgelser af stoffets bioakkumuleringspotentiale. DEHP vurderes at være biologisk letnedbrydelig under iltede forhold, herunder specielt i miljøer adapteret til forekomst af DEHP. Man vurderer, at biologisk nedbrydning er den vigtigste nedbrydningsvej i overfladevand og jord under iltede forhold. Under iltfrie forhold, som f.eks. i havsedimenter og spildevandsslam, er DEHP stort set ikke biologisk nedbrydeligt. I overfladevand foregår nedbrydning af DEHP ved reaktion med vand (hydrolyse) og oxidation via sollys kun meget langsomt.

Som tidligere nævnt vil en landsdækkende kortlægning af emissioner pege på områder, hvor stoffet potentielt vil kunne findes i overfladevand. Denne kortlægning vil kunne danne udgangspunkt for en strategisk monitoringsindsats.

4.2.4 Empiriske skæbnemodel

Der foreligger en betydelig mængde data for forekomst af HBCDD og DEHP i sediment og biota (fisk) i vandløb og søer samt hav- og fjordområder, der muliggør en statistisk analyse af måledata koblet til geografiske emissions-estimer.

4.2.5 Semi-empiriske skæbnemodel

Ofte er den præcise matematiske beskrivelse af koncentrationsfordelingen, der opstår som følge af anvendelse og transport af stofferne, ikke kendt. Ydermere er der ofte mange parametre, der ikke kan kvantificeres med rimelig sikkerhed. I stedet for at tilpasse en rimelig (deterministisk) matematisk fordeling til beskrivelse af data i tid og sted, kan man anvende en semi-empirisk fordeling af måledata til at beskrive mulige koncentrationer, som et stof kan antage. Målet kan være at lave en matematisk relativt simpel beskrivelse af måledata til at beregne statistisk forekomst og fordelingsfunktioner af DEHP og HBCDD koncentrationer i vandmiljøet (Loucks et al., 2017).

4.2.6 Deterministiske skæbnemodel

I modsætning til ovenstående udsagn kan det i visse tilfælde være muligt at lave en pålidelig og relativt eksakt matematisk beskrivelse af kilde, emissioner, transport, nedbrydning og forekomst i vandmiljøet. Det kræver en dybere forståelse både for den strukturelle beskrivelse af processer i miljøet samt adgang til høj kvalitets data for de indgående parametre. Sidstnævnte er både tids-og stedslige koncentrationer, men også fysisk/kemiske data for stofferne. For DEHP og HBCDD vurderes det, at en mere direkte anvendelse af måledata i en f.eks semi-empirisk model er at foretrække frem for en ren empirisk eller deterministisk model. Det understreges også af variabiliteten af måledata i vandmiljøet, hvor en afgrænsning til modelområder med relativt velbestemte emissioner, der repræsenterer f.eks. et tæt befolket område samt et mindre tæt befolket område (baggrund), med fordel kan modelleres.

4.3 Pesticider

De mest persistente og mobile pesticider er allerede udfaset, men dels kan rester fra tiden før udfasningen stadig volde problemer, og dels forekommer også moderne pesticider i overfladevand. Til at illustrere modellering af pesticiders forekomst i overfladevand udvælges dels stoffet propiconazol, som et rimeligt mobilt stof, der er blevet søgt modelleret i overfladevand på Fyn, samt stofgruppen Glyfosat/AMPA og Mesosulfuron-methyl, der er søgt modelleret i eksisterende undersøgelser i forhold til udvaskning fra jordsøjlen og bliver derfor især beskrevet i forhold til modellering af udvaskning til overfladevand. Glyphosat og mesosulfuron er ukrudtsmilder, som er tilladte i dag

Nedbrydning af pesticider er ofte biologisk og ofte knyttet til den generelle biologiske aktivitet (co-metabolisme). I landbrugsjord betyder det, at nedbrydning af pesticider sker hurtigst i pløjelaget (de øverste 20 til 30 cm), hvor de fleste næringsstoffer tilføres, og næsten stopper, når man har forladt den biologisk aktive zone med rødder og regnormegange (de øverste 1 til 2 meter). Nedbrydning beskrives typisk med en halveringstid, som så bliver justeret efter faktorer, som påvirker biologisk aktivitet (temperatur, fugtighed, mængden af mikrober (typisk indirekte via dybde i jorden)).

Pesticider kan ende i vandløb via luften, gennem overfladeafstrømning eller gennem jorden. Transport i jorden sker med vandet. Vand i jorden vil normalt findes i de mindste mellemrum (porer) mellem jordpartiklerne, først når de er fyldt op, vil vand trænge ind i de større hulrum såsom regnormegange og drænrør. Jordoverfladen kan i den sammenhæng betragtes som et særligt stort "mellemrum". De mobile stoffer kan bevæge sig i både små og store mellemrum, mens at de "immobile" i praksis kun transporteres i de store mellemrum. Mobiliteten beskrives typisk med en funktion, der beskriver ligevægtsforholdet mellem sorberet og opløst stof (K_d), og for mere avancerede modeller, parametre der beskriver hvor hurtigt ligevægten opnås.

Efter et kraftigt regnskyl, hvor de store "mellemrum" (regnormegange, drænrør, overfladeafstrømning) aktiveres, kan koncentrationen i vandløb stige kortvarigt. For nogle stoffer kan det være nok til at gøre skade, de kaldes "akut" giftige. For andre stoffer kræver det, at organismene er udsat i længere tid. Det er "kronisk" giftighed. I de forsøg, hvor grænseværdier angives, vil det også fremgå hvor længe de er blevet udsat for stoffet.

Når man modellerer en koncentration, vil der også indgå en periode, eksplicit eller implicit. En modelleret "maksimal koncentration" i vandløbet vil kunne variere meget, alt efter om periodelængden er en time eller en dag.

4.3.1 Propiconazol – et fungicid i gruppen triazoler

Til at illustrere modellering af pesticiders forekomst i overfladevand udvælges stoffet propiconazol som et rimeligt mobilt stof, der er aktuelt bliver søgt modelleret i overfladevand på Fyn. Der er i 2017 solgt 9.386 kg propiconazol som aktivstof (Miljøstyrelsen, 2020). Midlet er per marts 2020 forbudt at anvende i landbruget. I overfladevandsdatabasen ODA er for perioden Januar 2000 – november 2020 registreret (NOVANA) 1052 observationer fordelt på 76 vandløb (vandfase) og 75 observationer fordelt på 17 søer (vandfase). Der er ingen observationer fra sediment. For vandløb er 44 prøver koncentrationsværdier over detektionsgrænsen, som er opgivet til 0,01 eller 0,02 µg/l.

Stoffets egenskaber betyder, at stoffet har en ringe vandopløselighed, kun er lidt mobilt i jord, men har en høj adsorption til jordpartikler / sediment. Dette peger på, at relevante transportveje fra mark til vandmiljø (overfladevand) især vil være erosion og sedimentbundet transport gennem dræn. Endvidere peger det på, at stoffet især vil forekomme i høje koncentrationer i overfladevand i forbindelse med større nedbørshændelser.

Relevante korttemaer som input til modellering:

- Den landsdækkende kortlægning af erosionsbetinget sedimenttilførsel til overfladevand (10 m raster)
- Kortlægningen af hhv. dræned og ikke dræned arealer (250 m raster)
- Den estimerede, årlige afstrømning i dræn (mm / år, 250 m raster)
- Kortlægning af estimerede, aktive makroporer (250 m raster)
- Kortlægning af potentialet for mobilisering af sediment (til transport gennem makroporer) (250 m raster).

Transportpotentialet kan beskrives f.eks. ved et index per transportvej, dvs. for hhv. erosion og dræntransport. For erosion kan indexet udvikles simpelt som sedimenttilførslen per arealenhed, evt. udtrykt som (0 – 1). Dræntransporten kan beskrives som en sammenvægtning af temaerne for dræning

(drænafstrømning), aktive makroporer og mobilisering af sediment til makroporetransport. Det sammenvægtede index kan eventuelt udtrykkes som $(0 - 1)$.

Kildemodel

Kilde, mobilisering og transport kan beskrives individuelt med relevante, tilgængelige data og vægtes sammen (additivt eller multiplikativt) i et index, der angiver risikoen for, at stoffet udledes til vandmiljøet. For pesticider er der udviklet pesticidindikator i form af en kilde-baseret relativistisk screening for effekter i det åbne land (Kjær et al., 2008), der kan danne grundlag for en kildemodel. En første screening kan foretages alene på grundlag af en beskrivelse af kilden. Den geografisk bestemte, landbrugsmæssige anvendelse kan udpege lokaliteter, hvor stoffet potentielt vil kunne forekomme i vandmiljøet. Imidlertid bruges midlet på vidt udbredte afgrøder (vår- og vintersæd), hvorfor en screening kun på grundlag af anvendelsen af stoffet vil mangle specificitet.

Ved en kombination af oplysninger fra de landsdækkende sprøjtejournaler og landbruger-interviewdata fra Landovervågningsoplandene er der for perioden 2006 – 2015 beskrevet anvendelse af propiconazol i landbruget på afgrødetyper: dosering (g aktivstof) og tidspunkt (dato). Disse informationer kan udbredes landsdækkende på markniveau via Det Generelle Landbrugsregister og IMK markkort. Kilden kan karakteriseres vha. mængden af udbragt aktivstof pr. ha pr. år, eventuelt udtrykt som et index $(0 - 1)$.

Potentiel emission til vandmiljøet kan igen beregnes som et index: $\text{Emission} = \text{kilde} * \text{transport}$. Ved at multiplicere de to faktorer opnås, at der for et areal (en mark) både skal være en kilde af en vis størrelse, samt at arealet skal være forbundet til overfladevand af en transportvej, for at der beregnes en indexværdi > 0 . I dette tilfælde vil der forekomme et emissions-index per transportvej, som eventuelt igen kan vægtes sammen i et index. Landsdækkende kortlægning af emissions-indexet vil pege på områder, hvor stoffet potentielt vil kunne findes i overfladevand. Denne kortlægning vil kunne danne udgangspunkt for en strategisk monitoringsindsats. Metoden er mindre relevant for propiconazol, da anvendelsen nu er forbudt, men tjener her et eksemplarisk formål.

Empirisk skæbnemodel

Index-modellen kan udbygges til en empirisk model gennem en kalibrering af index-værdier for emission til overfladevand mod fund-data. Indexværdier vil hermed kunne oversættes til en stofkoncentration. Dette kræver imidlertid særdeles mange målinger, når også den tidslige dynamik i emission tages i betragtning. En mulig fremgangsmåde kan være at udpege områder til intensiv monitoring på grundlag af kildemodellen og på sigt opbygge et datasæt til kalibrering af indexværdier.

Semi-empirisk skæbnemodel

Som eksempel beskrives SWAT-modellen, som AU har erfaring med:

SWAT-modellen (Soil and Water Assessment Tool) er en dynamisk og rumligt distribueret model, som kobler hydrologiske processer og vandkvalitet med plantevækst og landbrugsmæssig dyrkningspraksis (Arnold et al., 1998). Hovedkomponenterne i SWAT inkluderer hydrologi, klima, erosion og næringsstof- og pesticiddynamik. SWAT indregner overfladeafstrømning, perkolation, strømning gennem makroporer, drænafstrømning, grundvand

og evapotranspiration (Lu et al., 2015). Den nuværende version simulerer pesticiddynamik og -transport ved algoritmer adapteret fra GLEAMS (Leonard et al., 1987). I overfladevand inkluderes interaktion mellem sediment og vandfase. SWAT har været anvendt til modellering af pesticidtransport på oplandsniveau i USA (f.eks. Luo et al., 2008, Luo and Zhang, 2009; Du et al., 2006; Vazquez-Amabile et al., 2006; Neitsch et al., 2002; Zhang & Zhang, 2011) og i Europa (f.eks. Boithias et al., 2011; Gevaert et al., 2008; Kannan et al., 2006; Fohrer et al., 2014, Lu et al., 2015). SWAT inddeler et opland i deloplande baseret på topografi, hvor hvert delopland indeholder ét vandløb. Den rumlige differentiering er fleksibel; størrelsen af deloplande er brugerdefineret og afhænger af den ønskede detaljering. Inden for deloplande danner modellen såkaldte hydrologiske enheder (*hydrologic response units*; HRU'er) på grundlag af unikke kombinationer af arealanvendelse, jordtyper og management (f.eks. dyrkningspraksis). Anvendelsen af HRU'er, bevirker en meget hurtig modelafvikling.

SWAT-modellen kan opsættes på grundlag af tilgængelige data, og hvor dyrkningspraksis kan beskrives bl.a. på grundlag af de kombinerede oplysninger fra Det Generelle Landbrugsregister og gødningsregnskaberne samt oven for nævnte kombination af sprøjtejournaler og landbruger-interview-data. Modellen kræver kalibreringsdata. Her er det et problem, at der er relativt få målinger, ikke mindst set i lyset af den forventede tidlige dynamik i emission til overfladevand. En fremgangsmåde kan være at opsætte modellen på et område (som det p.t. sker for Fyn som forsøgsområde) og afvikle modellen for en lang tidsserie (f.eks. 30 år), hvorved man får indregnet vejr-ekstremer. Modellen kan så udpege områder, hvor kombinationer af jordtype, topografi, arealanvendelse, sprøjtepraksis og vejr kan resultere i særlig høj risiko for tab til overfladevand. På baggrund heraf kan der designes et strategisk monitoringsprogram, som kan spille tilbage til modellen i form af kalibrerings- / valideringsdata.

Deterministiske skæbnemodel

Deterministiske modeller kobler emissioner med fysiske, kemiske og biologiske modeller til en samlet detaljeret og kausal beskrivelse af koncentrationsniveauer. Relevansen af at bruge deterministiske modeller afhænger derfor af, om der er tilstrækkelig omfangsrig viden. På landsplan vil der ikke være nok viden til at modellere lokale koncentrationsniveauer for noget stof med en stor samlet deterministisk modellering. Opsat på velundersøgte plots (f.eks. VAP-markering) vil en 2D deterministisk model kunne give forøget viden om stofdynamik og transport, som vil kunne informere en strategisk monitoring.

4.3.2 Glyfosat/AMPA og Mesosulfuron-methyl

Data

Mesosulfuron-methyl er anvendt 4 gange i VAP, og efter en enkelt anvendelse detekteret i 13 prøver fra drænvand. Max koncentration var 0,06 µg/l (Rosenbom, 2020). Der er analyseret for metabolitter, men de er ikke fundet. I FOCUS SW scenarierne optræder stoffet i koncentrationer op til 0,126 µg/l i vandløb. Stoffet er ikke analyseret, hverken i NOVANA eller GRUMO (frem til de seneste publicerede resultater (2018).

EFSA grænseværdi i vandløb er på 0,129 µg/l (baseret på andemad). Der kræves en høj koncentration i længere tid (en uge), før at stoffet gør skade, en kort puls er harmløs. Metabolitterne er toksikologisk uinteressante.

Mesosulfuron-methyl beskrives som høj til medium mobilitet (K_{Foc} 26 – 345 mL/g) og kan transporteres både i dræn (som kan give anledning til pulse) og grundvand, som kan give anledning til en længerevarende koncentration. Stoffet bruges til vintersæd op til vækststadiet 32. Det kan anvendes både efterår og forår. Der er aktuelt to produkter på markedet, Atlantis OD og Othello. Kilde: www.middeldatabasen.dk.

Glyfosat er anvendt 21 gange på de drænede VAP marker, og efter hver anvendelse er både glyfosat og dets metabolit AMPA fundet i drænvand (Rosenbom, 2020). Det er generelt ikke fundet i de dybereliggende målinger. En undtagelse er en af VAP-markerne Estrup, hvor en del af underjorden er tørv. Både glyfosat og AMPA er fundet de fleste af de steder, hvor der er undersøgt for det i NOVANA (Sørensen & Johansson, 2020). Glyfosat findes kun undtagelsesvis i GRUMO, alle fund kan spores til brønde, der er forurenede med overfladevand. Det er ikke fundet i 2018, hvor disse borer var lukkede.

Glyfosat udgjorde i 2018 38 % af det samlede salg af pesticider i Danmark (Miljøstyrelsen, 2020). Størstedelen anvendes i landbruget, men glyfosat er også flittigt brugt uden for landbruget. Glyfosat og AMPA har samme virkningsmåde, hvilket understøtter en forudsætning om additiv økotoxikologisk effekt. Glyfosat binder sig kraftigt til lerpartikler ($K_F = 226$), men ikke til organisk materiale. Glyfosat nedbrydes hurtigt i vand ($DT_{50} = 9,5$ dage), men langsommere i sediment ($DT_{50} = 74,5$ dage). Der er dog stor variation i både nedbrydning og adsorption.

Kildemodel

Det er næppe screening glyfosat alene baseret på anvendelse, da det er så udbredt. Mesosulfuron-methyl bør man lede efter steder, hvor der dyrkes vinterafgrøder.

Topografi og drænkort burde kunne bruges til at frasortere nogle områder i forhold til forekomst af glyfosat, der bør enten være dræn eller overfladetransport for at stoffet finder vej til vandløbet.

Empiriske skæbne-model

For glyfosat, hvor der er mange data for fund i overfladevand, er det værd at forsøge at bruge en ren empirisk model. Ud over topografi og dræn vil jordtype og arealanvendelse være relevant sammen med udvalgte klimadata. Det kunne eksempelvis være månedligt nettonedbør. En simple empirisk log-linær skæbne-model for glyfosat og AMPA er vist i Sørensen og Johansson, (2020). Vi forventer at kunne udbygge en sådan model ved at inddrage yderligere relevante typer af information.

Deterministiske model til at generere data for empiriske modeller

Hvis vi stoler på vores deterministiske modeller, kan vi bruge dem til at generere data for de statistiske modeller ved at simulere kombinationer af vejr, nedre rand, jordtyper og arealanvendelse.

For mobile stoffer som mesosulfuron-methyl er de fleste mekanistiske modeller nogenlunde enige om, hvordan de bevæger sig i jord, og giver sammenlignelige resultater. Og de er ofte allerede validerede mod andre mobile stoffer. Så der er god grund til at tro på de genererede data, men til gengæld er der kun ganske få målinger specifikt for mesosulfuron-methyl til at verificere resultaterne mod.

For immobile stoffer som glyfosat er der stor forskel på, hvordan mekanistiske modeller håndterer dem, og få succesfulde valideringer mod måledata. Til gengæld er der mange fund af glyfosat i vandmiljøet, og det burde derfor være muligt at validere i hvert fald den generelle trend.

Rene deterministiske modeller

Med lokale og opdaterede informationer om arealanvendelse, nedre rand og vejr kan man også forsøge at bruge mekanistiske modeller direkte til at forudsige koncentrationer i vandløb. Det vil være et stort arbejde, og i praksis vil man næppe kunne sammenholde data med specifikke målinger. Der vil typisk være lokale forhold, som gør sig gældende, og som ikke fremgår af de landsdækkende databaser.

4.4 PAH

PAH dannes primært ved enten ufuldstændig forbrænding eller frigives ved oliespild fra enten diffuse kilder, såsom spild på vejbaner, eller som punktkilder af forurenede jord (Lassen (2018)). I NOVANA programmet indgår PAH'er i overvågning af overfladevand som sedimentprøver fra vandløb, søer og i muslinger fra marine områder (Miljøstyrelsen, 2017). PAH således er meget central for overvågningen og er fundet i udstrakt grad i både ferskvandssedimenter og i marine muslinger (Hansen, 2007). Det vil derfor være oplagt at undersøge muligheden for modellering af miljøeksponering af denne stofgruppe, bl.a. fordi denne stofgruppe kan formodes at findes i tilknytning til overløbshændelser. (Bigi et al., 2018).

4.4.1 Mest relevant matrix for skæbne model

Rationalet er, at PAH'er er hydrofobe og derfor vil kunne opkoncentreres i sediment og biota, og disse matricer er derfor de primære ved vurdering af PAH kontaminering i miljøet. NOVANA programmet måler dog ikke på biota i ferskvand, hvilket kan undre. I modelleringsammenhænge synes det derfor også mest relevant at fokusere på indhold i sediment og biota som output. NOVANA bruger i overvågningen i marine områder muslinger som repræsentant for biota. Rationalet er, at muslinger som filtratorer opkoncentrerer PAH fra plankton og alger i vandfasen. Men ved at bruge muslinger negligeres mulig opkoncentrering til det højeste trofiske niveauer i fødekæden. Der kan argumenteres både for og imod at bruge muslinger som modelorganisme ved modellering, alt efter formålet med modellen. Hvis en model alene skal danne reference for indholdet i miljøet, er muslinger et godt valg, men hvis modellen skal kunne danne reference for en risikovurdering, vil det let være forkert ikke at inddrage mere kritiske trofiske niveauer.

4.4.2 Kildemodell

Screening af stoffer vil typisk tage udgangspunkt i deres emissionsmønster i tid og rum. En screening er typisk relevant i forhold til at afdække forskelle i koncentrationsniveauer i tid og rum ud fra den simple antagelse, at et stof forekommer i højeste koncentrationer i nærheden af emissionskilderne til stoffet.

Emissionen af PAH kan generelt set forgå på følgende fire måde for overfladevand: (1) naturlig dannelse (Perylen); (2) Til luft gennem ufuldstændig forbrænding og afdampning fra olieprodukter; (3) Udsivning fra frisk oliespild eller forurenede grunde til overfladevand; (4) Afvask fra overflader, typisk veje, hvor det er afsat PAH. Naturlig dannelse af PAH regnes ikke med som

en opgave for modellering. Emission til vandmiljøet via lufttransport regnes som en diffus baggrund, der ikke varierer voldsomt rumligt, og som derfor har en tendens til at generere en generel baggrund for eksisterende målinger. Derfor vil en screening i forhold til lufttransport ikke være så relevant, da effekten på koncentrationsniveauerne allerede er beskrevet med de eksisterende målinger fra NOVANA programmet. Udsivning fra olieforureninger kunne indgå i en kildemodel, hvor f.eks. placeringen af olieforureninger sammenholdes med korteste afstand til overfladevand. En rangordning af alle kendte olieforureninger i forhold til mindste afstand til overfladevand vil udpege de olieforureninger, der med størst sandsynlighed udgør en kilde til PAH eksponering i overfladevand. Man kunne evt. raffinere denne screening med en eksisterende hydrologisk kortlægning, der angiver grundvandstrømmen, hvor man f.eks. laver et simpelt transport indeks, der vægter en afstand med forholdet mellem grundvandsflow og vandløbsflow i en simpel jordsøjlemodel. Afvask fra overflader vil typisk give en emission gennem afløbssystemet i forhold til (a) Udløb fra spildevandbehandling; (2) Direkte udledning af afløbsvand fra belægninger; (3) Udløb fra overløbsbygværker. Oplysninger om person ækvivalenter og afvandet areal for overfladevand vil her være relevante i en kildemodel (Bigi, 2018 og Vezzaro, 2018).

Emission af PAH til marine områder forgår enten via tilstrømmet ferskvand eller som eksponering direkte til marine områder fra atmosfæren, olieindvinning og skibsfart. En screeningsmodel baseret på muslinger kan derfor evt. tage hensyn til afstanden til oliefelter og større havne, evt. ud fra fremherskende havstrømme og afstand til dominerende skibsruter.

4.4.3 Empirisk skæbne model

Da der er en del data fra målinger af PAH i NOVANA, vil det være oplagt at undersøge mulighederne for en statistisk model ud fra disse målinger både for ferskvand og for marine områder. De empiriske modeller vil anvende de modeller for emissioner, som er omtalt under kildemodeller, og evt. udbygge disse samtidig med, at der laves statistisk modeludvikling med udgangspunkt i målte koncentrationsniveauer. Dette er påbegyndt med vandløbssedimenter af Sørensen og Johansson, (2020), med brug af log-lineære modeller, der fandt et øget koncentrationsniveau i vandløbssediment for vandløbsoplande, der var karakteriseret som havende regnvandsbetingede udløb. Der blev dog i denne undersøgelse anvendt relativt aggregerede oplandsinformation, så det vil være relevant at forsætte denne analyse med mere detaljerede GIS data, der bl.a. tager udgangspunkt i tilledning af spildevand og overfladevand samt afstand til kendte olieforureninger. For marine områder vil det være relevant at afprøve empiriske modeller, der beskrive PAH i muslinger. Inden for grippen af PAH stoffer findes der forskellig miljøkemiske profiler, afhængig af kædelængden (Hansen, 2007), hvilket potentielt kan anvendes i statistiske modeller til at specificere forskellige koncentrationsniveauer inden for denne stofgruppe, afhængigt af forskelle i kædelængder.

4.4.4 Semi-empirisk skæbne model

Semi-empiriske modeller er oftest relevante, når der skal tages hensyn til simpel lineær transport over længere afstande, f.eks. ned gennem et vandløb. Men den slags modellering vurderes ikke til at have stor relevans for PAH'er. Det skyldes, at PAH'er typisk vil adsorbere til sedimentet og derfor primært være til stede omkring kilden, og at emissionen af PAH mest er lokaliseret til punkter i landskabet og ikke til flader med en geometrik, som f.eks. dyrkede marker.

4.4.5 Deterministisk skæbne-model

Deterministiske modeller kobler emissioner med fysiske, kemiske og biologiske modeller til en samlet detaljeret og kausal beskrivelse af koncentrationsniveauer. Relevansen af at bruge deterministiske modeller afhænger derfor af, om der er tilstrækkelig omfangsrig viden. På landsplan vil der ikke være nok viden til at modellere lokale koncentrationsniveauer for noget stof med en stor samlet deterministisk modellering, men spørgsmålet er, om det giver mening at undersøge udvalgte lokaliteter med brug af deterministiske modeller. For PAH'er kan der være et potentiale i at lave deterministiske modeller omkring udvalgte olieforureninger for at vurdere bidraget fra disse til overfladevand. PAH'ers miljökemiske egenskaber er relativt velkendte, men det vil kræve en supplerende data indsamling for de udvalgte områder omkring lokal hydrologi, jordbund og forholdende i vandløbet. Man kunne evt. i en sådan modellering regne med førsteordens nedbrydning og adsorption i vandløbet, hvilket vil give et additivt bidrag til koncentrationsniveauet i vandløbet fra forskellige kilder. Det betyder altså, at bidraget fra en specifik olieforurening vil kunne blive beregnet med en deterministisk model isoleret set, uden at andre kilder samt tilførslen opstrøms fra behøver være kendte.

4.5 Farmaceutiske stoffer

Farmaceutiske stoffer udgør en stor og vigtig stofgruppe med omkring 2000 forskellige stoffer på verdensplan (OECD, 2019). De farmaceutiske stoffer anvendes i Danmark til tre hovedformål: (1) Humane anvendelse, hvor kilderne, er en tilførsel med spildevand og fra forurenede grunde; (2) Landbrugsanvendelse, hvor der kan ske transport til vandmiljøet via markflader ved f.eks. gylleudspredning; (3) Anvendelse til fiskeopdræt med transport til både ferske og marine områder. I dette afsnit vil de farmaceutiske stoffer blive beskrevet som en samlet stofgruppe på trods store kemiske forskelle og således også forskelle i koncentrationsniveauer i vandmiljøet. I NOVANA måles der for farmaceutiske stoffer i overfladevand i vandfasen.

4.5.1 Mest relevant matrix for skæbne-model

Som udgangspunkt er farmaceutiske stoffer ikke stærkt hydrofobiske, da de er designet til at kunne virke i en levende organisme, hvor den primære transport vil blive reduceret, hvis stofferne bandt sig til fedtvæv. Derfor er vandfasen umiddelbart den mest omlagte matrix i miljøet for disse stoffer.

4.5.2 Kildemodell

Emissionen af farmaceutiske stoffer forgår både som punktkilder fra spildevand og fiskeopdræt samt som fladekilder fra landbrugsjord. Den humane brug kan underinddeles i privat brug i eget hjem og brug på hospitaler. De højeste koncentrationsværdier findes sandsynligvis ved: (1) Spildevandsudledninger for husspildevand; (2) Spildevandsudledninger med højt indhold fra hospitaler; (3) Nedstrøms ferskvandsdambrug; (4) Umiddelbart i nærhed af havbrug; (5) Udledning fra landbaseret fiskeopdræt, (6) Mindre vandløb, der afvander landbrugsområder med stor husdyrtæthed. En screeningmodel kunne lave zoner med høj rang for hver af disse kategorier. Denne model kunne udbygges med viden om specifikke stoffers koncentrationsniveau i f.eks. spildevand og deres brug i fiskeopdræt til at bestemme en fluks af stof ud i vandmiljøet. Det vil give en mere præcis udpegning af områder med de højeste koncentrationsniveauer.

4.5.3 Empirisk skæbнемodel

Der er meget få fund af organiske farmaceutiske stoffer, så opstilling af en empirisk model synes ikke umiddelbart realistisk.

4.5.4 Semi-empirisk skæbнемodel

For de mere vandopløselige organiske farmaceutiske stoffer vil det måske være muligt at lave semi-empirisk modellering efter samme princip, som anvendes ved let opløselige uorganiske stoffer så som nitrat.

4.5.5 Deterministisk skæbнемodel

Det er relativt sparsomt, hvad der findes af deterministiske modeller for organiske farmaceutiske stoffer. Dog kan det godt tænkes, at nogle af disse stoffer er så vandopløselige, at det er relativt simpelt at opstille modeller for dem. Deterministiske modeller kunne således have en vis berettigelse til at beskrive frigivelsen af farmaceutiske stoffer fra landbrugsjord, dette vil kunne kobles til opblanding og nedbrydning i vandløb og søer. Frigivelse af de mest vandopløselige organiske farmaceutiske stoffer fra hav dambrug og landbaseret dambrug til marine områder kunne behandles i marine spredningsmodeller.

4.6 Perfluorerede alkylsyre (PFAS)

Perfluorerede alkylsyre (PFAS) er på Stockholm-konventionens liste og kan altså regnes for at tilhører POP gruppen. Især PFAS forbindelsen perfluorocansulfonsyre (PFOS) er fundet i vandfasen i danske vandløb (Sørensen og Johansson, 2020).

4.6.1 Mest relevant matrix for skæbнемodel

Generelt er POP'r meget hydrofobe og udviser derfor en stor grad af adsorption til organisk materiale i biota og sediment, hvilket betyder, at POP'r generelt set ikke er at finde i høje koncentrationer i vandfasen. Men i den sammenhæng afviger PFAS, i det disse stoffer godt kan findes i målbare koncentrationer i vandløbsvand, da de kemisk set minder om overfladeaktive stoffer, der kombinerer en hydrofil og hydrofob egenskab. Det gør, at PFAS potentielt kan findes i både vandfase, sediment og biota.

4.6.2 Kildemodel

PFAS anvendes i en række forbrugerprodukter til smudsafvisning og imprægnering samt i industrielle forkromningsprocesser og maling og endelig som komponent i brandslukningsskum (Miljøstyrelsen, 2014c). Med disse oplysninger skulle det være muligt at opstille en landsdækkende kildemodel for stofgruppen. Følgende bidrag til vandmiljøet skal dækkes med en kildemodel: (1) Udledning af spildevand fra rensningsanlæg (2) Afstrømning fra nærliggende affaldsdeponeringer (3) Overfladeafstrømning, emissioner eller spildevand fra industrier, som anvender PFAS (4) Afstrømning fra tæt bebyggelse i byerne (5) Tilstrømning fra forurenede grundvand (6) Atmosfærisk nedfald (Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, 2018). Det atmosfæriske bidrag regnes dog for begrænset.

4.6.3 Empirisk skæbne model

Der er lavet en første version af en empirisk model for PFOS baseret på monitoringsdata for vandløb (Sørensen og Johansson, 2020). Denne model vil kunne danne udgangspunkt for en landsdækkende empirisk model.

4.6.4 Semi-empirisk skæbne model

Baseret på lokale risikovurderinger er der opstillet semi-empiriske modeller for specifikke steder i Danmark (Regionernes Videncenter for Miljø og Resourcer, 2018). Der kunne ligge en mulighed i at opstille semi-empiriske model for PFOS med brug af den eksisterende SWAT model efter samme systematik, som forslået for pesticider (kap 4.3.1).

4.6.5 Deterministisk skæbne model

Det synes ikke at være optimalt at opstille deterministiske skæbne modeller for PFAS før mere simple empiriske og semi-empiriske skæbne modeller er udviklet.

4.7 Metaller

Metaller omfatter en gruppe af grundstoffer af både essentielle metaller som jern (Fe), toksiske tungmetaller som kviksølv (Hg) og metalloider som arsen (As). Metallernes oprindelse er geogen med en naturlig baggrundskoncentration, og de er således ikke miljøfremmede, men deres potentielle negative effekter over for mennesker og miljø er koblet til forekomst (koncentration, tilgængelighed) og form (speciering) i miljøet. Metallerne adskiller sig fra de øvrige beskrevne stofgrupper ved at være grundstoffer, som derfor ikke kan nedbrydes som de organiske stoffer. Visse metaller kan mobiliseres fra sediment/jordmatrice til vandfasen.

Vurderingen af spredningen og forureningen med metaller vanskeliggøres af variationen i baggrundskoncentrationer af metallerne i jord, underjord, akvifer-materialer og sedimenterne. Metallerne, som der refereres til i det følgende, er gennemgået med henblik på processer og egenskaber, som kan modelleres, og der refereres til 'metaller', som kan udgøre en forureningsrisiko, uanset om de i kemisk forstand er tungmetaller, metalloider, sporelementer eller metal ioner.

Der findes omfattende international litteratur om metaller og tungmetaller i miljøet, men mere begrænset litteratur på dansk. En ældre, men systematisk gennemgang af udvalgte metaller udarbejdet i et dansk perspektiv findes eksempelvis i Holm og Christensen (1996).

Kilderne til metalforurening i det vandige miljø kan være atmosfærisk deposition fra eksempelvis industri, udledning/afstrømning af spildevand/drænvand eller via tilførsel af gødning, slam, sediment, affald og restprodukter. Der kan også forekomme kilder til vandfasen gennem mobilisering fra sediment/jordmatrice. Flere toksiske tungmetaller som bly (Pb), cadmium (Cd) og kviksølv (Hg) er udfaset alle former for brug i Danmark og stort set også globalt, men pga. deres persistens som grundstoffer og kraftige binding til overflader af jordpartikler og sediment har de opholdstider på typisk mere end 100 år i miljøet, hvor man så forsat vil skulle forholde sig til dem ift. konkrete arealanvendelser, eksponeringsveje, mulige afskæringer og evt. oprensning.

Undersøgelsen af Vezzaro et al. (2018) er relevant i forhold til at vurdere afstrømningen fra urbane befæstede arealer. På basis af målte koncentrationer af stoffer i udledninger fra overløbsbygværker med miljøkvalitetskrav har Vezzaro et al. (2018) foretaget en klassificering af flere metaller, hvoraf bly (Pb), kobber (Cu) og zink (Zn) kommer ud som høj mulig trussel for god kemisk tilstand, mens arsen (As), nikkel (Ni), cobolt (Co), hexavalent Cr (CrVI) og tributyltin (TBT) vurderes som en mulig trussel.

Når det kommer til vurdering af udvaskningen af metaller fra deponier af f.eks. restprodukter fra affaldsforbrænding, forurenede grunde og andre punktkilder, er det vanskeligt at opstille generelle retningslinjer for, hvilke metaller det vil være relevant at inkludere i modelarbejdet, da dette afhænger af punktkildens art, men det skønnes primært at være de samme metaller som omtalt oven for under mulige trusler for god kemisk tilstand.

På dyrkede jorde er Cu og Zn blandt de mest almindeligt forekommende metaller, hvor der er tilført organiske restprodukter som gylle. Cu og Zn anvendes hyppigt som vækstfremmende midler og til forebyggelse af diarré hos smågrise. Da størstedelen af Cu og Zn udskilles via fæces eller urin, kan svinegylle indeholde høje koncentrationer af disse metaller. Cu og Zn kan således akkumuleres i jorde, hvorpå der gentagne gange udbringes svinegylle (Hansen, 2018). Følgelig udgør Cu og Zn en risiko for jordlevende organismer og kan udvaskes via dræn til grundvand og overfladevand. Desuden er Cu og Zn forbundet med co-selektion for antibiotikaresistens i jordbunds bakterier (Hansen, 2018).

Det vurderes således oplagt at inkludere Cu og /eller Zn i første fase af et modelarbejde, da de to metaller repræsenterer flere mulige kilder til overfladevand. Mange af metallerne forekommer i vandig fase på ionform som divalente kationer, og både Cu og Zn vil således mekanistisk kunne repræsentere en bred gruppe af relevante metaller. Det bør overvejes også at inkludere As som i vandige matricer forekommer som oxyanioner og således mekanistisk set vil repræsentere en vigtig gruppe af anioniske metaller.

4.7.1 Mest relevant matrix for skæbnemodel

Generelt vil metallerne bindes stærkt til de faste faser i jord og sediment, især de kationiske metaller, som binder til jord- og sediment partiklernes negativt ladede overflader, men også de anioniske, som kan bindes til specifikke oxider og andre mineralske faser i jord og sedimenter af primær mineralsk oprindelse.

Det vil således være relevant at fokusere på målinger af både jord og sediment, men også porevand, drænvand og andre vandprøver, som bruges som input til at kalibrere modellens beregninger af fordelingen mellem fast og vandig fase og dermed transporten af metallerne.

I forhold til kvalitetskriterierne for metaller i jord, som anvendes i Danmark (Miljøstyrelsen, 2018), er disse antageligt baseret på en forudgående ekstraktion af jorden med salpetersyre, hvor det meste af metallet ekstraheres fra jorden. Dvs. disse værdier vil skulle bruges i modelleringen.

Processer, der har betydning for koncentrationer af de forskellige metaller og metalloider i jordvæske og vand, omfatter sorption, kompleksering, fældning/opløsning og redox-reaktioner. I en vurdering af potentialet for model-

lering er det relevant at kunne inkludere alle ovennævnte processer i en mekanistisk baseret deterministisk model. I det følgende afsnit vil der være fokus på modellering af sorption og komplekseringsprocesser.

4.7.2 Empirisk skæbnemodel

De såkaldte sorptionsisothermer beskriver ligevægtsfordelingen af metal i jord og sediment som funktion af koncentrationen af opløst metal i væske ved definerede betingelser med hensyn til pH, ionsammensætning i væsken og ofte uden tilstedeværelse af opløste metalkomplekser. Der findes en række data og artikler, som beskriver sorptionsisothermer med tilhørende distributionskoefficienter (K_d -værdier) for metaller i forskellige jord og sediment materialer under forskellige forhold. Jordens pH har en afgørende indflydelse på de fleste metaller og metalloids fordeling i jord, idet alle de reaktioner, der indvirker på disses fordeling, er pH-afhængige. Metalkationer adsorberes kun i meget ringe omfang ved lave pH-værdier. Der er således et stort potentiale for brug af disse i en empirisk skæbnemodel under antagelse af, at typisk pH er den styrende faktor, men det er at betragte som konditionelle konstanter.

I Sørensen og Johansson, (2020), blev der for sedimentindholdet af Ni fundet en sæson variation, som ikke kunne findes ved Cu, Cd og Pb. En PCA viste, at de fire metaller, Ni, Cu, Cd og Pb, udviste en variation i sedimentprøver fra vandløb, hvor den fælles første komponent kunne forklare lidt under 50 % af variationen for log-koncentrationer. Så metaller synes både at have et fælles forløb, men også med individuel variation.

4.7.3 Deterministisk skæbnemodel

Sorptionen af metaller til overflader kan beskrives ud fra mekanistiske fysisk-kemisk betragtninger og har over årene resulteret i forskellige typer af modeller, hvor den diffuse dobbeltlagsmodel og overfladekomplekseringsmodellen hører til de mest kendte. Fælles for modellerne er, at de begrænses til at kunne beskrive fordelingen af metaller i typisk simple systemer, som kan eftervises i laboratoriet, mens det stadig er vanskeligt at modellere metalleres fordeling i naturlige systemer med mange variable. Naturlige sorbenter som jord og sediment består af en række forskellige faste komponenter, hvis samlede funktion ikke kan modelleres ved at addere bidragene fra enkeltkomponenterne. I praksis benyttes derfor oftest modellering med empirisk bestemte fordelinger mellem koncentrationer af metal i faste faser og koncentrationer af metal i vandige faser.

Forskellige stoffer i jordvæsken danner komplekser med metalkationer og øger dermed disses totalkoncentration i jordvæsken. Typiske ligander, der er tilstede i jordvæske, består af små carboxylsyre, aminosyre, humus- og fulvosyre (opløselige makromolekylære humusstoffer) samt uorganiske anioner som hydroxid, chlorid, bicarbonat, sulfat og fosfat. Udover reaktiviteten er også mobiliteten og toksiciteten af disse metaller afhængig af, hvilke former (metal specier) de optræder på, og er således et produkt af de mange forskellige ionpar specier, som kan dannes i vandige opløsninger.

Direkte måling af koncentrationen af individuelle metalkomplekser i vandige opløsninger er analytisk set vanskelig og tidskrævende og udføres ikke rutinemæssigt. Typisk er det alene de totale koncentrationer af metallerne i de enkelte medier, som måles. Ud fra målinger af de totale koncentrationer af de

enkelte metaller sammen med pH og koncentrationerne af de anioner og øvrige ligander, der potentielt kan danne metalkomplekser, kan man estimere specieringen af metaller ud fra ligevægtsberegninger. I systemer, som er langt fra ligevægtige (f. eks. langsomme processer, hurtig udskiftning af vand), vil resultaterne ikke være retvisende, men kan indikere en procesretning.

Der findes en række geokemiske ligevægtsprogrammer (specieringsprogrammer), hvor PREEQC (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>) og V-MINTEQ (<https://vminteq.lwr.kth.se/>) kan fremhæves som populære freeware programmer. Programmerne inkluderer også muligheden for at kombinere beregninger i vandige systemer med sorption og ionbytning, og programmerne kan bruge etablerede termodynamiske databaser med stabilitetskonstanter (for metalkompleksring) og opløselighedsprodukter. Brugere kan editere i databaserne og tilføje yderligere processer.

5 Potentielle delprojekter og tidsrammer for disse

En skæbne-model er relevant for stoffer, hvor der foreligger en kildemodel samt målinger, der kan angive en størrelsesorden for forventede koncentrationsniveauer. Opgaven med at opstille skæbne-modeller for MFS i overfladevand og marine områder er samlet set yderst omfattende og kan kun forgå gennem et mangeårigt udviklingsarbejde. Det er derfor ikke muligt i denne rapport at give en dækkende projektbeskrivelse for alle fremtidige modelaktiviteter inden for relevante MFS modeller. Som første trin i dette arbejde vil det være en fordel at satse på de stoffer og stofgrupper, der med størst sandsynlighed kan give brugbare modeller med en relativt overskuelig indsats. Erfaringen fra disse modeller, sammenholdt med aktuel behov for viden, kan efterfølgende anvendes som beslutningsgrundlag til næste trin i udviklingsprocessen af modeller. Arbejdsgruppen bag denne rapport beskriver i det følgende nogle konkrete projektskitser, der kan ses som forslag til at starte en længerevarende proces med at udvikle MFS modeller for vandmiljøet under danske forhold.

5.1 Test af brug af deterministisk pesticidmodel for drænsystemer

5.1.1 Formål

En relativt kompleks deterministisk model (Daisy) vil blive brugt til evaluering og parametrisering af mere simple empiriske og semi-empiriske modeller.

5.1.2 Baggrund

Den generelle form for en model fra kapitel 2 er $C=f(X)$, hvor C er den information, vi gerne vil forudsige med modellen (tilstand i vandløb), og X er de data, vi vil bruge til forudsigelsen (f.eks. arealanvendelse). I de tilfælde, hvor vi har mange samhörørende observationer af C og X , kan f ofte findes med generelle statistiske metoder, der ikke nødvendigvis kræver indgående kendskab til, hvad der modelleres. Hvis der kun er få samhörørende observationer af C og X , eller hvis man ønsker forudsigelser, hvor X ligger langt fra, hvad der er observeret før, er det nødvendigt at inddrage viden om, hvilke processer, der ligger til grund for f , altså en mekanistisk forståelse af sammenhængen mellem X og C .

Et problem er, at mekanistiske modeller ofte har brug for mere information om " X ", end der realistisk er tilgængeligt på landsplan. En måde at omgå dette problem på, er at kombinere dem med statistiske modeller.

- 1) Genererer en række værdier for X inden for det spænd, vi er interesserede i. Hver værdi er detaljeret nok til at beregne en tilhörrende C med en mekanistisk model (f).
- 2) For hver X findes en mindre detaljeret værdi (X'), som svarer til den information, der almindeligvis er tilgængelig via databaser.
- 3) Træn en empirisk eller semi-empirisk model (f') med de beregnede værdier for C og de forsimplede værdier X' : $C = f'(X')$.

Vi har nu en empirisk eller semi-empirisk model f' , der kan bruges direkte på tilgængelige databaser, men som bygger på den viden, som ligger i en mekanistiske model i stedet for på målinger.

Jordsøjle modellen Daisy (f) kræver information om vejr, jord og forvaltning (X). Eksempler på vejr kan f.eks. findes på <https://daisy.ku.dk/climate>, jord på <https://dca.au.dk/forskning/den-danske-jordklassificering/>, og realistiske eksempler på forvaltning ved konsultation med agronomer. Disse eksempler kan kombineres tilfældigt, og ud fra hver kombination kan Daisy give et bud på koncentration af stof i dræn og afledt af det vandløb (C). Vi har nu et kunstigt, men forhåbentligt realistisk, datasæt (C, X), hvis størrelse alene afhænger af, hvor mange eksempler vi vælger at regne på.

Da Daisy kræver mere information, end der generelt er tilgængeligt, kan vi for hvert eksempel lave et reduceret dataset (X') og træne en simplere model $C = f'(X')$. Denne simplere model kan så bruges i situationer, hvor brug af den fulde Daisy model ikke er praktisk.

Københavns Universitet har i samarbejde med Bayer Crop Science specifik erfaring med denne metode fra et tidligere projekt, hvor viden og arealanvendelse, vejr og jord (X) blev brugt i forbindelse med den mekanistiske markmodel Daisy til at forudsige risiko for pesticidudvaskning via dræn til vandløb. Projektet er blandt andet præsenteret på plantekongressen (Holbak, 2020). I det projekt var formålet at vælge det optimale sprøjtetidspunkt for at minimere miljøpåvirkningen, men det viste sig, at jordtype var en betydeligt stærkere faktor. Vi forventer derfor, at metoden vil kunne give et geografisk kort over risiko for udvaskning, primært som funktion af jordtype.

5.1.3 Projektskitse

For at kunne stole på, at ovenstående metode (Holbak, 2020) kan bidrage med nyttig viden for stoffer, hvor vi ikke har observationer i vandløb, vil det være nødvendigt at teste den for stoffer, hvor vi har observationer. Vi foreslår derfor et pilotprojektet, hvor metoden (Holbak, 2020) testes mod et sådant stof. Det kunne f.eks. resultere i følgende tre arbejdsplaner (AP), vist i Tabel 4:

Tabel 4. Arbejdsplaner og overordnet tidsplan

Periode	Aktivitet	Tidsforbrug
År 1	<i>AP1: Data og konceptuel modellering (4 mandmåneder)</i> Valg af stof. Udvasning via dræn fra marker skal være den dominerende kilde til forekomst i vandløb. Overordnet koncept for modelleringen. Evt. Et lille feasibility-studie der sandsynliggør at data rummer den forventede information Fremskaffelse af data til brug for modelleringen. Evaluering af resultater og fremskaffelse af evt. yderligere data.	4 mand-måneder
År1-2	<i>AP2: Opsætning af model og afvikling af model (10 mandmåneder)</i> Specifik opsætning af Daisy på baggrund af de fremskaffede data. Afvikling af simuleringer, evt. på supercomputer. Efterbehandling af data til yderligere analyse.	10 mand-måneder
År 2	<i>AP3: Statistisk analyse af simuleringsresultater (4 mandmåneder)</i> Sammenhold resultater af mekanistisk model med målinger. Er resultaterne bedre end en simpel kildebaseret model?	4 mand-måneder

Daisy er testet og virker på de gennemkontrollerede marker i VAP programmet. Om det kan føres videre til de mere ukontrollerede forhold i NOVANA afhænger af, hvilke ”ukendte ukendte” der findes.

Perspektiv: Hvis metoden virker med et kendt og observeret pesticid, vil den kunne udvides til alle relevante pesticider. I første omgang vil det kunne bruges til at målrette analyser og på sigt udgøre et selvstændigt landsdækkende bud på bidrag til vandløb via dræn.

5.2 Brug af eksisterende oplandsmodel til pesticider

5.2.1 Formål

Udrulning af den eksisterende oplandsmodel SWAT til at modellere pesticid-koncentrationer i vandløb for hele Danmark.

5.2.2 Baggrund

Landbrugets anvendelse af pesticider er udbredt på en stor del af det danske landareal og genfindes i grundvand og overfladevand, hvor de kan have utilsigtede økotoksikologiske effekter i vandmiljøet. I forhold til brug af skæbne-modeller repræsenterer pesticider dog en gruppe af aktivstoffer, der er meget forskelligartede miljøkemisk set, og som derfor ikke kan ses som en samlet gruppe i en skæbne-model. Til gengæld har der gennem mange år været meget fokus netop på skæbne-modeller for pesticider, så det er også en stofgruppe, som er relativt velundersøgt sammenlignet med andre MFS'er.

Vandløb vælges som fokusområde for overfladevand, da det i overvejende grad er vandløb, der modtager emission fra landbruget. Især mindre vandløb i landbrugsområder er udsatte. Modellering af pesticider i vandløb er desuden yderst relevant som værktøj i synergi med en monitoring, hvor monitoring løbende giver input til forbedring af modellen, mens modellen guider monitoring til at indsamle prøverne mest optimalt.

Selvom pesticider er en kemisk set forskelligartet stofgruppe, kan der alligevel opstilles en generel kildemodel for pesticider, da både den samlede årlige anvendelse i Danmark til alle formål samt årlig anvendelse i landbruget på afgrødegupper af hvert aktivstof er kendt. En kildemodel, der landsdækkende beskriver den rumlige og tidslige udbringning i landbruget af pesticider, vil kunne udvikles ved kombination af eksisterende databaser, monitoring samt ekspertvurderinger. Denne kildemodel bør desuden inddrage andre kilder uden for landbruget i det omfang, det er relevant, f.eks. brug i malingsprodukter (biocider) og transport til overfladevand gennem afløbs-systemer.

De fysisk-kemiske egenskaber og dermed nedbrydning og mulige transportveje er relativt velkendte for de pesticider, der anvendes i Danmark. Vidensgrundlaget er dermed til stede for etablering af en skæbne-model for både jord- og vand-domænet. Nedenfor gives en overordnet beskrivelse af mulighederne for at etablere en landsdækkende modellering af forekomst af pesticider i vandløb. Beskrivelsen er opdelt i faser: fase 1 omhandler etablering af en kildemodel, som vil kunne gennemføres inden for et år, mens fase 2 beskriver udvikling af en model for jord- og vand-domænet, som udnytter en eksis-

sterende landsdækkende opsætning af den semi-empiriske, semi-distribuerede oplandsmodel SWAT. I fase 2 vil der være en løbende iteration og informationsudveksling mellem strategisk monitoring og modeltilpasning.

5.2.3 Projektskitse

Første trin i en modeludvikling vil være at udvikle en generel kildemodel for alle pesticider godkendt til brug i Danmark. Ved hjælp af supplerende ekspertvurderinger vil det ud fra dette grundlag være muligt at opbygge en landsdækkende kildemodel generelt for alle godkendte pesticider i Danmark. Det samlede salg af pesticider opgøres af Danmarks Statistik, mens anvendelsen på afgrødeniveau findes i de indberettede sprøjtejournaldata for de enkelte landbrugsejendomme. Afgrødefordelingen på markniveau findes i det Generelle Landbrugsregister (GLR), som kan kobles til den landsdækkende kortlægning af alle marker i IMK markkort. Fra årlige interviews i landovervågningsoplandene under NOVANA er der information om dosering og sprøjtetidspunkt til enkelt-afgrøder. Desuden vil kildemodellen estimere emission til vandløb fra pesticider brugt uden for landbruget, f.eks. gennem malingsprodukter. Output fra kildemodellen bliver således to GIS-kort, der kan adderes. Det første kort viser forventet emission af pesticider på landbrugsjord på markniveau og for hele landet. Det andet kort viser forventet emission fra pesticider anvendt uden for landbruget, primært centreret til spildevandsudløb og overløbsbygværker.

Når kildemodellen er udviklet, vil den give input til en tidligere, landsdækkende opsætning af SWAT-modellen, som beskrevet i kapitel 4.3.1. Hovedkomponenterne i SWAT inkluderer hydrologi, klima, erosion og næringsstof- og pesticiddynamik (adsorption, nedbrydning, transport). SWAT indregner overfladeafstrømning, perkolation, strømning gennem makroporer, drænafstrømning, grundvand og evapotranspiration. I overfladevand inkluderes interaktion mellem sediment og vandfase. Alle de nødvendige data til opsætning af modellen er formaterede og tilgængelige fra tidligere projekter, ligesom en stor del af parameterværdierne direkte kan overføres.

SWAT-modellen kræver kalibreringsdata. Her er det et problem, at der er relativt få målinger, ikke mindst set i lyset af den forventede tidslige dynamik i emission til overfladevand. Her foreslås derfor en iterativ fremgangsmåde: modellen opsættes landsdækkende og afvikles for en lang tidsserie (f.eks. 30 år), hvorved man får indregnet vejr-ekstremer. Modellen udpeger områder, hvor kombinationer af jordtype, topografi, arealanvendelse, sprøjtepraksis og vejr kan resultere i særlig høj risiko for tab til overfladevand. På baggrund heraf kan et strategisk monitoringsprogram designes (f.eks. intensiv monitoring for udvalgte stoffer i et afgrænset område), som kan spille tilbage til modellen i form af kalibrerings- / valideringsdata. Denne fremgangsmåde testes p.t. med Fyn som forsøgsområde i projektet MOMAPEST, som udføres for Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelforskning.

SWAT-modellen er semi-empirisk i sin opbygning, så der bør løbende arbejdes på at øge det deterministiske grundlag, evt. ved at oplære SWAT mod deterministiske modeller, så som f.eks. Daisy. En mulighed kunne være at beregne et stort antal lokale fiktive, men realistiske, scenarier på markniveau med brug af en deterministisk model, og så bruge disse til at kalibrere SWAT-modellen samtidig med, at SWAT-modellen bliver kalibreret mod monitoringsdata. På længere sigt og i det omfang, det viser sig fordelagtigt, kan

SWAT-modellens semi-empiriske funktioner modificeres til at være mere deterministiske.

Skitse af tidsplan og tidsforbrug er vist i Tabel 5.

Tabel 5. Arbejdspakker og overordnet tidsplan

Periode	Aktivitet	Tidsforbrug
År 1-2	Kildemodel (alle pesticider brugt i Danmark) Klargøring af data og udvikling af SQL, og Python koder, der kobler data. Input af ekspertvurderinger indhentet bl.a. gennem 1 – 2 workshops med deltagelse af forskere og eksperter fra landbrugets organisationer	11 mand-måneder
År 2 -3	Model-kodning af SWAT-modellen (udvalgte pesticider) Supplerende kalibrering af hydrologiske parametre (udover tidligere opsætninger) Kalibrering af pesticid-parametre mod måledata	12 – 24 mand-måneder
År 3	Brug af SWAT-model til at lave strategisk monitoring.	6 – 9 mand-måneder
Efterfølgende	Evaluering og forbedring af SWAT modellen med brug af monitoringsdata og deterministiske modeller	

5.3 Perfluorooctansulfonsyre (PFOS)

5.3.1 Formål

Udvikling af empirisk model for PFOS i overfladevand samt en generel modelmæssig evaluering for brug af måledata under detektionsgrænsen til modeludvikling.

5.3.2 Baggrund

Perfluorooctansulfonsyre (PFOS) er blevet undersøgt med en empirisk log-lineær model af Sørensen og Johanson, 2020. Resultater af denne undersøgelse viser, at PFOS er et lovende modelstof til at undersøge flere centrale udfordringer ved skæbmodeller for MFS. Desuden vil en modellering af PFOS i overfladevand understøtte monitoringsdata i en tæt evaluering af den aktuelle regulerings effektivitet over for at sikre, at dette stof ikke fortsat vil kontaminere vores vandmiljø.

En central udfordring ved skæbmodeller, som en PFOS model kunne understøtte retningslinjer for, er et grundlæggende skisma mellem brug af analysedata direkte som beslutningsstøtte og regulering og brug af de samme data til at kalibrere modeller på den anden side. For PFOS er der således indsamlet 463 prøver, hvoraf 178 prøver er rapporteret med indhold af PFOS under en detektionsgrænse (LoD). En statistisk analyse, der betegnes som left censored og zero-inflated, viste, at det faktisk kan forventes, at mange af LoD prøverne vil kunne bidrage med viden til udvikling af en model, hvis deres målte værdien var kendte som mere eller mindre usikre estimater. I oplande med primært landbrug viste den statistiske analyse, at forventelig 20 % af de 178 prøver under detektionsgrænsen var rene 0-værdier uden stofindhold, mens alle prøver fra oplande med mere bymæssig bebyggelse kunne forventes at indeholde stof, også selvom de var bestemt til at være under LoD.

En anden central udfordring ligger i at lave gode kildemodeller for stoffer i forbrugerprodukter. Her ligger udfordringen især i at bestemme frigivelse fra produktet samt transport gennem afløbssystemet og rensningsanlægget. Der findes eksisterende modeller for rensningsanlæg med henblik på at beregne

fordeling af stof mellem aktiv slam fase og vandfase samt biologisk nedbrydning (Struijs, 2015), og der kunne udvikles en kildemodell for danske forhold. PFOS er relativt vandopløseligt og persistent i forhold til nedbrydning og vil derfor have en tendens til at passere rensningsanlægget gennem vandfasen til udløbet relativt let. Så her er en god kobling mellem frigivelse fra forbrugerprodukter, der indeholder PFOS, og emission gennem spildevand til overfladevand. Dette afspejler sig i resultaterne fra Sørensen og Johansson, (2015), hvor der blev påvist større end forventet koncentrationsniveau for vandløbsoplande med størst andel af bymæssig areal. En mere specifik kildemodell, der kan være første skridt mod en generel kildemodell for MSF fra forbrugerprodukter, kunne blive udviklet og afprøvet i forhold til, om det kunne forbedre den eksisterende empiriske log-lineære model over koncentrationsniveauer i overfladevand.

5.3.3 Projektskitse

Det undersøges, om baggrundsdata bag de eksisterende data kan tilvejebringes for de 178 analyser, der er rapporteret til under detektionsgrænsen. Nye analyser laves, hvor analyseresultater tolkes mere direkte i forhold til brug til modeller.

Med brug af produktdata-baser og opstilling af realistiske scenarier over adfærd med brug af produkter indeholdende PFOS for at estimere frigivelse af PFOS til spildevandet. Denne viden kobles til attributter i GIS for på bedst mulig måde at estimere, hvor og hvor meget stof, der udledes til overfladevand. Denne kildemodell bruges som input til den eksisterende empiriske model for PFOS (Sørensen og Johansson, 2020) for at undersøge, om denne model derved bedre kan forklare de målte koncentrationsniveauer i overfladevand.

Skitse af tidsplan og tidsforbrug er vist i Tabel 6.

Tabel 6. Arbejdspakker og overordnet tidsplan

Periode	Aktivitet	Tidsforbrug
År 1	Udvikling af første version af en kildemodell for forbrugerprodukter	6 mand-måneder
År 1	Granskning af eksisterende måledata for at undersøge om der kan skaffes informationer og målte værdier under detektionsgrænsen.	1-4 mand-måneder
År 1	Opstilling af modelorienteret analyseprogram som pilotprojekt	2-4 mand-måned
År 2	Prøveindsamling og analyser	4-6 mand-måned
År 3	Brug af indsamlede analysedata til udvikling af model og evaluering af mulighederne for at bruge målte koncentrationer under detektionsgrænsen til modeludvikling.	6-8 mand-måneder

5.4 Empirisk model for metaller i mindre vandløb

5.4.1 Formål

Udvikling af empirisk skæbne-model for metaller i mindre vandløb.

5.4.2 Baggrund

Der findes en del data for metallers forekomst i både vandfase og sediment for i mindre vandløb, så spørgsmålet er, om det er muligt at udvikle en egentlig empirisk model, der generelt kan beskrive tilstanden på landsplan. Med et mindre vandløb menes et vandløb, hvor oplandet opstrøms er relativt homogent. En simpel empirisk analyse alene baseret på NOVANA data (Sørensen

og Johansson, 2020) indikerer nogle mønstre for metalleres forekomst i vandløb, der kan lægge op til en mere grundig empirisk model for metaller.

Ideen i projektet er at udnytte kendte sammenhænge mellem metaller og en lang række data om forureningskilder og oplandsparametre for at estimere metalleres forekomst og evt. koncentration i vandløb. Dette kombineres med data omkring jordtyper og forekomst grundvands-magasiner, så der kan tages højde for den naturlige baggrundskoncentration af metallerne.

Det vil være hensigtsmæssigt at arbejde med et udvalg af metaller, som er relevante (kritiske koncentrationer i vandløb), som har lovende empiriske sammenhænge, og hvor der er kendt sammenhænge mellem forureningskilder og metaller. Det vurderes således oplagt at inkludere Cu og/eller Zn i første fase af et modelarbejde, da de to metaller repræsenterer flere mulige kilder til overfladevand. Mange af metallerne forekommer i vandig fase på ionform som divalente kationer, og både Cu og Zn vil således mekanistisk kunne repræsentere en bred gruppe af relevante metaller. Det bør overvejes også at inkludere As, som i vandige fase forekommer som oxyanioner og således mekanistisk set vil repræsentere en vigtig gruppe af anioniske metaller.

5.4.3 Projektskitse

En empirisk model kan bygge på en detaljeret kildemodel, hvor kilder til metaller fra både urban aktivitet og landbrugsmæssig aktiviteter lægges ind som GIS temaer. Kilderne skal omhandle spildevand fra husholdning og industri, overfladevand fra befæstede arealer, forurenede grunde, overløbsbygværker, udbringning af svinegylle etc.. Kildemodellen kombineres i en GIS model med relevante temaer i GIS med fysiske oplandsparametre (hydrologiske, dræn, hældning af terræn) og parametre, der beskriver de naturligt forekommende metalniveauer (jordtyper, organisk kulstofindhold, ler, og Fe-ox indhold, regionale grundvandskoncentrationer fra databasen Jupiter). Derved fremkommer et samlet sæt af beskrivende data.

NOVANA data for metalleres koncentrationsniveauer i vand og sediment i vandløb søges udvidet med andre undersøgelser for at skaffe det bedst mulige empiriske datasæt til modellen. Alle data tilknyttes en vandløbsstation, som er defineret i GIS og derfor kan relateres til GIS modellen.

Oplandene opdeles i et træningssæt og et valideringssæt i den efterfølgende analyse. For træningssættet bliver de beskrivende data koblet til målinger i vandløb i en empirisk log-lineær model med udgangspunkt i de empiriske analyser i (Sørensen og Johansson, 2020). Der lægges særlig vægt på sammenhænge, som kan forklares ud fra en mekanistisk forståelse (pH, jordtyper) eller forureningskilder i området. Det forsøges at eliminere så mange faktorer som muligt, hvis de ikke vurderes relevante (især parametre som er interkorrelerede, så de ikke tilføjer noget nyt).

Der bruges evt. en left censored zero-inflated model, der kan udnytte data af rapporteret som værende under detektionsgrænsen, hvilket desuden muliggør anvendelse af målinger med forskellig detektionsgrænser for det samme metal. En left censored model vil blive kombineret med PCA regression.

I næste trin testes modellen på et valideringssæt af oplande med målinger i vandløb, der ikke har været brugt i modeludviklingen. Modellernes brugbarhed til beskrivelse af metalleres forekomst og evt. koncentrationer vurderes.

Modellen kan i senere faser forfines, hvis fase 1 falder gunstigt ud, så der arbejdes med tidsmæssige forhold, hvor der tages højde for udvikling i forureningskilder (f.eks. gylleudbringning (Zn / Cu) eller brug af forsimplede mekanistiske beskrivelser af metalleres forekomst.

Projektet kræver en tværdisciplinær tilgang med ekspertise omkring avanceret statistiske modeller, erfaringer med NOVANA data, oplande, forureningskilder og transportveje samt mekanistisk forståelse. Der kan evt. arbejdes med en lidt bredere arbejdsgruppe og en mindre udførende gruppe, som udfører den egentlige modeludvikling (GIS, statistisk)

Skitse af tidsplan og tidsforbrug er vist i Tabel 7.

Tabel 7. Arbejdspakker og overordnet tidsplan

Periode	Aktivitet	Tidsforbrug
År 1	Udvikling af kildemodel i GIS	6 mand-måneder
År 1	Opsætning af andre relevante GIS temaer og kobling til vandløbsstationer	2 mand-måned
År 1	Opsamling af alle empiriske data over forekomst i vandløb	2 mand-måneder
År 1	Opstilling af likelihood funktion for en leftcensored zero inflated PCA regressionsmodel	3 mand-måned
År 2	Model validering, og anvendelse	3 mand-måned
År 2	Afreportering	1 mand-måneder

5.5 MFS fra jordforureninger

5.5.1 Formål

Med udgangspunkt i stofferne chlorerede ethener og tilhørende nedbrydningsprodukter (PCE, TCE, cisDCE og VC) er formålet med projektet at forudsige forekomsten af MFS i vandløb for stoffer relateret til jordforureninger. Projektet kan udvides med andre stoffer og er tæt knyttet til projektet omkring metaller beskrevet i 5.4.

5.5.2 Baggrund

Regionerne har i perioden fra 2014 til 2018 kortlagt, hvilke forurenede grunde, der potentielt truer overfladevand. Der er anvendt et screeningsværktøj, som er beskrevet i Miljøstyrelsen, (2014a). Grundlæggende baserer modelværktøjet sig på en simpel kilde – transport – receptor model. Først vurderes kildetyrken og transport vej til nærmeste overfladevand, og der estimeres en masseflux (kg / år). Dernæst vurderes påvirkningen af overfladevandet ved en fortyndingsberegning, hvor massefluxen af forureningsstoffet opblandes i en relevant vandmængde for vandløb, sø eller hav. Den estimerede koncentration i overfladevandet sammenlignes med vandkvalitetskriteriet for det pågældende stof. Resultatet af screeningen er rapporteret i Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, (2019). En af de potentielt mest relevante stofgrupper er chlorerede opløsningsmidler, som giver anledning til 41 % af lokaliteterne med overskridelser.

I perioden (2021-2022) vil regionerne på baggrund af resultaterne fra screeningsværktøjet foretage målinger i overfladevand for MFS med særlig fokus

på vandløb. Formålet er at afklare, hvilke jordforureninger, der konkret truer de nærliggende vandløb. Der vil dermed blive etableret et meget relevant datasæt, som kunne indgå i Miljøstyrelsens data for overfladevand.

Datasættet giver samtidig mulighed for at udvikle en sammenhængende modelforståelse for MFS påvirkning af overfladevand relateret til jordforureninger. Modellen kunne evt. samtænkes med forslaget til en modeludvikling for metaller, da der er en del analoge ideer.

Mange MFS kan have andre forureningskilder end jordforureninger, så der udvælges i første omgang en stofgruppe, der helt overvejende kan tilknyttes jordforureninger. Der fokuseres også kun på vandløb, hvor der er fundet de største problemer for MFS fra jordforureninger (Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, 2019). For den pågældende stofgruppe arbejdes der med 3 elementer:

- Screeningsmodel – kilde, transport og receptormodel
- Skæbnemodel i overfladevand
- Sammenligning mellem modesimuleringer og konkrete data fra regionernes målinger i perioden 2021-2022.

5.5.3 Projektskitse

Chlorerede ethener og tilhørende nedbrydningsprodukter (PCE, TCE, cisDCE og VC) stammer primært fra forurenede grunde. Det er derfor oplagt at vælge disse som modelstoffer, da de potentielt udgør den største risiko og påvirkningen fortrinsvis kommer fra samme type forureningskilde.

Der arbejdes i projektet med de tre elementer, som skitseret ovenover. Screeningsmodellen tager udgangspunkt i regionernes screeningsværktøj, men der suppleres med en empirisk, statistisk model. Modellen baserer sig på de samme ideer, som er præsenteret under metaller i kapitel 5.4. Forskellen er her, at kildenmodellen kun beskriver punktkilder, så der er ikke et bidrag fra en diffus belastning eller geogene kilder som for metaller.

Modellen kan i senere faser udvikles yderligere, og en oplagt stofgruppe vil være metaller. Det er umiddelbart vurderingen, at en sammensmeltning med projektet beskrevet i projekt 5.4 kunne være en oplagt mulighed.

Skæbnemodellen for vandløb er en videreudvikling af den hydraulisk fortyndingsmodel, som er udviklet af DTU Miljø som en del af regionernes arbejde (Aisopou et al., 2014). Denne model ser udelukkende på fortyndingen i vandløbet og indeholder ingen fjernelsesprocesser i selve vandløbet. Det har væsentlig betydning for chlorerede opløsningsmidler, hvor især fordampning fra vandløb spiller en rolle. For andre MFS, f.eks. benzinstoffer, kan nedbrydning være væsentlige processer, og f.eks. for metaller kan sorption, kompleksering og udfældning også være væsentligt at medtage. Hvis modellen udvikles til at omfatte metaller, ville det være oplagt at koble til kendte geokemiske modeller (Phreeqc), som vil kunne håndtere de geokemiske processer (se afsnit 4.8.3).

DTU Miljø har i flere forskellige mindre projekter arbejdet med denne skæbnemodel (Aisopou et al., 2015, Lemaire og Bjerg, 2019.), men modellen har ind til nu været fokuseret omkring fortynding og fordampning. Modellen har heller ikke været systematisk testet på datasæt for forskellige vandløb. Der

har også været arbejdet med at operationalisere modellen (se afsnit 4.1), så den kan anvendes af ikke modelkyndige i Miljøstyrelsen, regioner og kommuner. Det ville være hensigtsmæssigt, at dette også skete for den ”nye” skæbne model.

I projektet vil der kunne drages nytte af de nye data fra regionerne, så både screeningsmodellen og skæbne modellen kan sammenlignes med måledata for chlorerede ethener i vandløb. I senere faser kan andre data for MFS indtages, og her ville det igen være oplagt at starte med metaller.

Skitse af tidsplan og tidsforbrug er vist i Tabel 8.

Tabel 8. Arbejdspakker og overordnet tidsplan

Periode	Aktivitet	Tidsforbrug
År 1	Udvikling af screeningsværktøj for chlorerede opløsningsmidler med statistiske/ empiriske model	6 mand-måneder
År 1	Sikring af data fra danske regioner, så de kan bruges i modelarbejdet	1 mand-måned
År 1	Videreudvikling af skæbne model	6 mand-måneder
År 1	Operationalisering af skæbne model – user interface	2 mand-måneder
År 2	Afprøvning af skæbne model på udvalgte case studies for danske vandløb	4 mand-måneder
År 2	Afprøvning af screeningsværktøj på datasæt for chlorerede opløsningsmidler for danske regioner.	4 mand-måneder
År 2/3	Udvikling af screeningsværktøj for andre MFS med statistiske/ empiriske model (evt. sammen- smeltning med metaller)	12 mand måneder

6 Konklusion og perspektivering

Dette projekt har dels søgt at afdække muligheder og udfordringer ved at bruge skæbnemodeller for MFS i vandmiljøet og dels, hvilke data, der står til rådighed og kræves for dette. Generelt er det tydeligt, at opstilling af modeller med et så generelt sigte som at beskrive MFS i vandmiljøet på nationalt plan er en meget stor opgave. Dels drejer det sig om et meget stort antal stoffer og stofgrupper, og dels skal det dække nationalt. Arbejdsgruppen bag denne rapport ser derfor rapporten som en start på en mulig strategisk satsning og ikke som en komplet beskrivelse af alle nødvendige elementer for modellering af MFS i Danmark.

Rapporten beskriver, hvordan modeller kan have forskellig kompleksitet, og hvor dette forhold skal udnyttes for at finde den mest optimale anvendelse af modeller. Således kan simple modeller, der alene beregner stoffers emission fordelt geografisk og tidsmæssigt, bruges til at guide indsamling af analyser til bestemmelse af koncentrationsniveauer. Disse nye data kan så efterfølgende bruges til at udvikle mere komplekse modeller. I tilfælde af at der er nok data for et stof til at opstille mere komplekse modeller, er det vigtigt, at dette gøres på den mest optimale måde med brug af mere eller mindre komplekse modeller. Denne rapport understøtter dette arbejde ved at foreslå brug af tre forskellige modeltyper med forskellig kompleksitet i en synergi, som rapporten giver retningslinjer for.

Det tidsmæssige forløb ved modeludvikling bør altid starte med at få godt styr på kilderne til stoffet og betragte denne opgave som en selvstændig modellering. Først når kildemodellen er på plads, bør den videre udviklingsproces af modellen starte.

Det er vigtigt at påpege, at modeludvikling bør foregå i tæt dialog med myndighederne, f.eks. Miljøstyrelsen, og meget gerne i et tværfagligt miljø, helst i en tværfaglig arbejdsgruppe, men som minimum med en tværfaglig følgegruppe.

Et refleksionspunkt fra denne rapport peger på datagrundlaget som kritisk, både i forhold til de data, der skal validere modellerne med målte koncentrationer, og i forhold til de data, som skal bruges som input til modellerne. Derfor vil modeludvikling i fremtiden stille nye krav til dataindsamling, hvor modeller bruges til at træffe beslutninger omkring bedste strategi for indsamling af nye målinger af koncentrationsniveauer, både i forhold til tidspunkt og sted. Det vil desuden være en stor fordel for fremtidigt modelarbejde, hvis analysekemiske traditioner og rutiner kan justeres med henblik på specifikt at give input til modelarbejdet, uden at den analysekemiske kvalitet beklikkes. Et andet refleksionspunkt går på, at det er vigtigt, at udvikle modeller i et tværfagligt miljø, hvor forskellige tilgange til modellering kan blive udfordret af hinanden. Det sikrer, at modeller bliver designet til på bedste vis for at tilgodese behovet for viden med den mindst mulige usikkerhed. Det leder frem til et tredje refleksionspunkt, nemlig at selve formuleringen af de spørgsmål, som modellen skal adressere, har en direkte betydning for valg af den bedste modeltilgang. Det vil derfor være bedst at bruge flere typer modeller i synergi og i tæt dialog med de relevante myndigheder. Projektgruppen anbefaler, at Miljøstyrelsen arrangerer workshops, der understøtter et tværfagligt miljø for modeludvikling, monitorering og platforme for datagrundlag. Dette gælder

både i forhold til data over målte koncentrationsniveauer til validering samt beskrivende data til model input.

En gennemgang af en række stoffer og stofgrupper, der er søgt valgt som dækkende for den samlede problemstilling, viser opgavens betydelige omfang i forhold til at sætte modeller op for MFS i vandmiljøet på nationalt plan. Men rapporten viser også, at der faktisk synes at være en realistisk strategi, og at nogle stoffer og stofgrupper fremkommer betydeligt mere lovende end andre i forhold til at opnå resultater med realisme ved modelopstilling.

Til sidst foreslås konkrete projekter, der vurderes til at være blandt de mest lovende til at starte processen med udvikling af modeller. Dvs. projekter, der vil give de mest brugbare faglige fremskridt med realistisk ressourceforbrug.

7 Litteratur

Abdallah, M.A.-E.; Harrad, S.; Ibarra, C.; Diamond, M.; Melymuk, L.; Robson, M.; Covaci, A., 2008. Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, the United Kingdom, and the United States. *Environmental Science & Technology* 42, 459-464.

Abdallah, M.A.-E., Sharkey, M., Berresheim, H., Harrad, S., 2018. Hexabromocyclododecane in polystyrene packaging: A downside of recycling? *Chemosphere* 199: 612-616.

Aisopou, A.; Bjerg, P.L.; Sonne, A.T.; Balbarini, N.; Rosenberg, L.; Binning, P.J. (2015). Dilution and volatilisation of groundwater contaminant discharges in streams. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172, 71-83.

Aisopou, A.; Sonne, A. T.; Bjerg, P. L.; Binning, P. J. (2014). Jordforurenings påvirkning af overfladevand, delprojekt 4: Vurdering af fortynding i vandløb ved påvirkning fra forurenede grunde. Miljøministeriet. Miljøstyrelsen, 69 p. Miljøprojekt nr. 1572.

Arnold JG, Srinivasan R, Muttiah RS, Williams JR. 1998. Large area hydrologic modeling and assessment - Part 1: Model development. *Journal of the American Water Resources Association*, 34(1): 73-89

Bigi, G., Bjerg, P.L., McKnight, U.S., Aabling, J. (2018). Investigating stream water quality under conditions of multiple stress. A decision support tool for assessing contaminated sites in relation to other potential sources impacting the stream. *Environmental Project No. 2040*. 91.

Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.-L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez. 2011. Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* 196:210–219.

Boutrup, S., Holm, A.G., Bjerring, R., Johansson, L.S., Strand, J., Thorling, L., Brüsch, W., Ernsten, V., Ellermann, T. & Bossi, R. 2015. Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 242 s. - Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142 <http://dce2.au.dk/pub/SR142.pdf>

Du, B., A. Saleh, D.B. Jaynes, and J.G. Arnold. 2006. Evaluation of SWAT in simulating nitrate nitrogen and atrazine fates in watershed with tiles and pot-holes. *Trans. ASABE* 49:949–959.

EC, 2006. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. *OJ L396*, 30.12.2006 p.1-849.

ECHA, 2009. Data on Manufacture, Import, Export, Uses and Releases of HBCDD as well as Information on Potential Alternatives to Its Use, European Chemicals Agency (ECHA), IOM Consulting, Helsinki, Finland.

EU-RAR, 2008. European Union Risk Assessment Report: Hexabromocyclododecane - CAS No: 25637-99-4 EINECS No: 247-148-4 Series: 2nd Priority List, Volume: 44. European Commission - Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Production, European Chemicals Bureau (ECB). European Communities, 2008. The final report is available at the internet site of the European Chemicals Bureau: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/>

FOCUS (2001). "FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under 91/414/EEC". Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev.2. 245 pp.

Fohrer, N., Dietrich, A., Kolychalov, O., Ulrich U, 2014, Assessment of the Environmental Fate of the Herbicides Flufenacet and Metazachlor with the SWAT Model. J. Environ. Qual. 43:75–85 doi:10.2134/jeq2011.0382

Gevaert, V., A. van Griensven, K. Holvoet, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2008. SWAT developments and recommendations for modelling agricultural pesticide mitigation measures in river basins. Hydrol. Sci. J. 53:1075–1089. doi:10.1623/hysj.53.5.1075

Hansen, A.B. 2007. PAH i muslinger fra indre danske farvande, 1998-2005. Niveauer, udvikling over tid og vurdering af mulige kilder. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 71 s. – faglig rapport fra DMU nr. 613. <http://www.dmu.dk/Pub/FR613.pdf>

Hansen, E., Nilsson, N.H., Lithner, D., Lassen, C., 2013. Hazardous substances in plastic materials. Prepared by COWI in cooperation with Danish Technological Institute. Klima- og Forurensningsdirektoratet. TA 3017.

Hansen, M.G. (2018). Cu and Zn bioavailability and speciation in manure amended soils. PhD Thesis. Department of Plant and Environmental Sciences, University of Copenhagen. Frederiksberg.

Hansen, S., Petersen, C. T., Møllerup, M., Abrahamsen, P., Gjettermann, B., Nielsen, M. H., Styczen, M. E., Poulsen, R., Lørup, J. K., Yamagata, K., & Butts, M. B. (2012). Flerdimensional modellering af vandstrømning og stoftransport i de øverste 1–2 m af jorden i systemer med markdræn. Miljøstyrelsen. <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2012/jul/flerdimensional-modellering-af-vandstroemning-og-stoftransport-i-de-oeverste-1-2m-af-jorden-i-systemer-med-markdraen/>

Holbak, M., 2020: https://sp.landbrugsinfo.dk/Planteavl/Plantekongres/Filer/Pl_20_80_1_Maja_Holbak.pdf

Holm, P.E.; Christensen, T.H. (1996) Tungmetaller. Kapitel 18 i Kjeldsen, P. & Christensen, T.H., (eds). Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Bind 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen nr. 20. Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen.

- Janák, K.; Covaci, A.; Voorspoels, S.; Becher, G., 2005. Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environmental Science & Technology* 39, 1987-1994.
- Kannan, N., S.M. White, F. Worrall, and M.J. Whelan. 2006. Pesticide modelling for a small catchment using SWAT-2000. *J. Environ. Sci. Health B* 41:1049–1070.
- Kjær, C, Sørensen, P.B., Kudsk, P., Nistrup-Nielsen, L., Ørum, J.E., Stjernhom, M., Gyldenkerne, S., (2008), Indikator for pesticiders belastning af naturen, Miljøstyrelsen, Miljøprojekt Nr. 1248, 2008.
- Lassen, P. 2018. Faglig afklaring af overvågning af PAH i sediment og biota. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 62 s. - Teknisk rapport nr. 130 <http://dce2.au.dk/pub/TR130.pdf>
- Lemaire, G.; Bjerg, P.L. (2019). Methodology for risk assessment of stream water contamination by landfills. Mixing of landfill leachate plumes in streams. Environmental Project No. 2118.
- Leonard RA, Knisel WG, Still DA. 1987. GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. *Trans. ASAE* 30:1403–1418.
- Loucks, D.P., van Beek, E., 2017. Water Resource Systems Planning and Management pp 417-467. Water Quality Modeling and Prediction. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-44234-1_10
- Lu, S., Trolle, D., Rasmussen, J., Andersen, H.E. 2015. Pesticide transport to tile-drained fields in the SWAT model – macropore flow and sediment. Presentation at the International SWAT Conference, Sardinia, Italy, June 2015
- Luo, Y., and M. Zhang. 2009. Management-oriented sensitivity analysis for pesticide transport in watershed-scale water quality modeling using SWAT. *Environ. Pollut.* 157:3370–3378. doi:10.1016/j.envpol.2009.06.024
- Luo, Y., X. Zhang, X. Liu, D. Ficklin, and M. Zhang. 2008. Dynamic modeling of organophosphate pesticide load in surface water in the northern San Joaquin Valley watershed of California. *Environ. Pollut.* 156:1171–1181. doi:10.1016/j.envpol.2008.04.005.
- Miège, C.; Roy, A.; Labadie, P.; Budzinski, H.; Le Bizec, B.; Vorkamp, K.; Tronczynski, J.; Persat, H.; Coquery, M.; Babut, M., 2012. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 404, 2721-2735.
- Miljø- og Fødevareministeriet, 2017. Bekendtgørelse nr. 1625 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand af 19. december 2017.
- Miljøstyrelsen, 2020. Bekæmpelsesmiddelstatistik 2018. Behandlingshyppighed og pesticidbelastning baseret på salg og forbrug. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 45, oktober 2020.

Miljøstyrelsen, 2018. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord. 2018. https://mst.dk/media/150779/liste-over-jordkvalitetskriterier-juni-2018_.pdf

Miljøstyrelsen, 2017, NOVANA. Det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur 2017-21. Programbeskrivelse. URL: <http://mst.dk/over-vaagning/>

Miljøstyrelsen, 2016, Jordforureningers påvirkning af overfladevand. Miljøprojekt nr. 1846, 2016.

Miljøstyrelsen, 2015, datablad for PFAS-forbindelser, <https://mst.dk/media/92446/pfoa-pfos-pfosa-datablad-final-27-april-2015.pdf>

Miljøstyrelsen, 2014a, Quick guide, Værktøj til screening af potentiel overfladevandstruende forureninger, <https://mst.dk/media/135040/quick-guide.pdf>.

Miljøstyrelsen, 2014b, Jordforureningers påvirkning af overfladevand, delprojekt 6, Miljøprojekt nr. 1573, 2014.

Miljøstyrelsen, 2014c, Screeningsundersøgelse af udvalgte PFASforbindelser som jord- og grundvandsforurening i forbindelse med punktkilder, Miljøprojekt nr. 1600, 2014.

Neitsch, S.L., J.G. Arnold, and R. Srinivasan. 2002. Pesticides fate and transport predicted by the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) atrazine, metolachlor and trifluralin in the Sugar Creek Watershed. BRC Report 2002–03, Blackland Research and Extension Center, Temple, TX.

NOVANA, 2017. NOVANA, Det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur, 2017-21, Programbeskrivelse. Oktober 2017. file:///C:/Users/Patrik/Downloads/novana-2017-21-programbeskrivelse.pdf

OECD (2019), Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses, OECD Studies on Water, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/c936f42d-en>.

Ottosen, C.B., Rønde, V., McKnight, U.S., Annable, M.D., Broholm, M.B., Devlin, J.F., Bjerg, P.L. (2020). Natural attenuation of a chlorinated ethene plume discharging to a stream: Integrated assessment of hydrogeological, chemical and microbial interactions. Water Research. 186, 116332.

Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, 2018, Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser, Teknik og Administration, Nr. 2, 2018.

Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, 2019, Jordforurening & overfladevand, Miljø og Ressourcer 1, 2019.

Rosenbom, A. E., Karan, S., Badawi, N., Gudmundsson, L., Hansen, C. H., Kazmierczak, J., Nielsen, C. B., Plauborg, F., & Olsen, P. (2020). The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme—Monitoring results May 1999–June 2018. Geological Survey of Denmark and Greenland. www.pesticidvarsling.dk

Sørensen, P.B. & Johansson, L.S. 2020. Undersøgelse for mulige sammenhænge mellem miljøfarlige forurenende stoffer og oplandskarakteristika i vandløb. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 48 s. - Teknisk rapport nr. 177 <http://dce2.au.dk/pub/TR177.pdf>.

Skak, C., Blom, L., 2008. Øget videnberedskab om kemiske stoffer i plastindustrien. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 5.

Struijs, J., 2015, Application of SimpleTreat 4.0 in European substance regulations, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands (<https://www.rivm.nl/en/soil-and-water/simpletreat>).

Vazquez-Amabile, G., B.A. Engel, and D.C. Flanagan. 2006. Modeling and risk analysis of nonpoint-source pollution caused by atrazine using SWAT. Trans. ASAE 49(3):667–678.

Vezzaro, L., Brudler, S., McKnight, U.S., Rasmussen, J.J., Mikkelsen, P.S., Arnbjerg-Nielsen, K. (2018), Operationelle udlederkrav for regnbetingede overløb fra fællessystemer til vandløb. DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby

Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., 2014, Screening for miljøfarlige forurenende stoffer i vandmiljøet. Miljøministeriet, Naturstyrelsen. ISBN: 978-87-7279-599-7.

Vorkamp, K.; Bester, K.; Rigét, F.F., 2012. Species-specific time trends and enantiomer fractions of hexabromocyclododecane (HBCD) in biota from East Greenland. eMiljøministeriet, Naturstyrelsen. ISBN: 978-87-7279-599-7.

Wiandt, S.; Poremski, H.-J., 2002. Selection and prioritisation procedure of hazardous substances for the marine environment within OSPAR/DYNAMEC. Ecotoxicology 11, 393-399.

Zhang X, Zhang M. 2011. Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. Science of the Total Environment, 409: 1949–1958.

[Tom side]

MULIGHEDER FOR MODELLERING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I OVERFLADEVAND

Miljøstyrelsen ønsker at afklare mulighederne for at anvende modeller til at forudsige miljøfremmed stoffers forekomst i overfladevand. Denne rapport søger at beskrive potentialet i at bruge modeller til at forudsige miljøfarlige stoffers forekomst i vandmiljøet. Generelle principper bag modellering bruges som systematik for en strategisk tilgang til fremtidige modelleringsopgaven. Der laves en opsummering over datakilder, stoffer og stofgrupper. Det står klart at den samlede opgave er meget stor, hvorfor det forsåles at starte med afgrænsede aktiviteter, hvor det synes mest lovende af opnå resultater