

Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 177

2020



[Tom side]

# UNDERSØGELSE FOR MULIGE SAMMENHÆNGE MELLEM MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER OG OPLANDSKARAKTERISTIKA I VANDLØB

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 177

2020

Peter Borgen Sørensen Liselotte Sander Johansson

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



# Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 177		
Kategori:	Rådgivningsrapporter		
Titel:	Undersøgelse for mulige sammenhænge mellem miljøfarlige forurenende stoffer og oplandskarakteristika i vandløb		
Forfatter: Institution:	Peter Borgen Sørensen og Liselotte Sander Johansson Aarhus Universitet, Institut for Bioscience		
Udgiver: URL:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi © http://dce.au.dk		
Udgivelsesår: Redaktion afsluttet:	Juli 2020 Juli 2020		
Faglig kommentering: Kvalitetssikring, DCE: Sproglig kvalitetssikring:	Christian F. Damgaard Susanne Boutrup Anne Mette Poulsen		
Ekstern kommentering:	Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her: http://dce2.au.dk/pub/komm/TR177_komm.pdf		
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen		
Bedes citeret:	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 <u>http://dce2.au.dk/pub/TR177.pdf</u>		
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse		
Sammenfatning:	Sammenhængen mellem forekomst af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) og oplandskarakteristik og arealanvendelse i oplandet er analyseret ved hjælp af multivariat statistik. Der er anvendt data fra overvågning i NOVANA i perioden 2011- 2018 i vand og sediment i vandløb. Sammenhængen er undersøgt ved statistisk analyse baseret på <i>principal component analyse</i> (PCA) efterfulgt af en test af, om der er korrelation til antropogen aktivitet i vandløbsoplandene. For stofgruppen PAH'er i sedimentet blev der fundet stærk kovariation mellem de enkelte stoffer og positiv relation til arealandel af vej, bygninger og industri (AVBI) i oplandet. Metaller i vandprøverne stammer sandsynligvis fra forskellige kilder. Variationsmønsteret blandt metallerne viste korrelation til AVBI, samt bl.a. (mest relateret til forekomst af nikkel og manglende forekomst af cadmium) at de højeste værdier forekom om sommeren. For pesticiderne viste den statistiske analyse bl.a., at glyphosat tenderede til at have korrelation med andelen af landbrug i oplandet og sammen med AMPA, nedbrydningsprodukt af glyphosat, udviste stoffet en stor grad af kovariation med de højeste koncentrationer om sommeren. De perfluorerede forbindelser havde en del kovariation tilfælles, men også en betydelig variation individuelt. Specifikt for perfluoroctan-sulfonsyre (PFOS) var der en voksende forventet koncentration og fundhyppighed med stigende andel af antropogen aktivitet i oplandet.		
Emneord:	Miljøfarlige forurenende stoffer, miljøfremmede stoffer, vandløb, oplandskarakteristika, kilder, overvågning, PAH, PFOS, metaller		
Layout: Foto forside:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg Kirsten Bang		
ISBN: ISSN (elektronisk):	978-87-7156-504-1 2244-999X		
Sideantal:	48		
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/TR177.pdf		

# Indhold

For	ord og	y introduktion	5
Sai	mmen	fatning	6
Sur	mmary	/	8
1	Data	grundlag og metoder	10
	1.1	Datagrundlag	10
2	Meto	der	12
	2.1	Multivariat analyse	12
	2.2	Censored analyse	13
3	Resu	ltater, sedimentprøver	15
	3.1	Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i 100 % af alle records	15
	3.2	Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 90 % af alle records	19
	3.3	Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 60 % af records	20
4	Resu	ltater for vandprøver	23
	4.1	Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 50 % af alle records	23
	4.2	Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 30 % af alle records	27
	4.3	Glyphosat og AMPA	33
	4.4	Pesticider, der har koncentrationer over detektions- grænsen i mindst 5 % af records	36
	4.5	Perflourerede forbindelser, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 5 % af records	38
5	Konł	dusion	42
6	Refe	rencer	44
7	Арре	endiks	45
	7.1	Sedimentprøver	45
	7.2	Vandprøver	46

[Tom side]

# Forord og introduktion

Formålet med nærværende er beskrevet således i projektbeskrivelsen:

At afdække kvantitative sammenhænge mellem menneskelig påvirkninger/naturlige kilder (fx arealanvendelse, jordbundsforhold m.m.) og målte koncentrationsniveauer i henholdsvis sediment- og vandfase af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i vandløb. Dette skal understøtte en vurdering af koncentrationsniveauer uden for de målte oplande og kortlægge mulighederne for egentlig modellering af koncentrationsniveauer i disse oplande. Opgaven vil, gennem eksisterende data om oplande, søge at afsløre signifikante og kvantitative sammenhænge mellem eksisterende målte koncentrationsniveauer af MFS i vandløb og karakteristiske forhold, der afspejler både menneskelig påvirkning og naturlige kilder i de pågældende oplande.

Projektet er udført inden for rammeaftalen mellem Miljø- og Fødevareministeriet og Aarhus Universitet. Projektbeskrivelsen blev godkendt af begge parter i april 2020.

Stoffer, hvor datagrundlaget har været tilfredsstillende (se afsnit 1), er analyseret med principalkomponent analyse (PCA), hvor den indbyrdes kovariation mellem stofferne i en given stofgruppe er undersøgt. Derefter er de resulterende principalkomponenters relation med relevante kategorier af arealanvendelse analyseret.

Forfatterne er Peter Borgen Sørensen, som har haft ansvar for de statistiske analyser og fortolkning af disse, og Liselotte Sander Johansson, som har forestået dataudtræk og forberedelse af disse. Projektet har været fulgt af en gruppe med repræsentanter fra Miljøstyrelsen og DCE ud over forfatterne. Ved møder undervejs i projektet er formålet og indholdet blevet drøftet og konkretiseret. Det blev bl.a. besluttet, at sammenhængen mellem jordbundsforhold og koncentrationsniveauer ikke indgår i projektet. Derudover har Miljøstyrelsen haft et udkast af rapporten til kommentering.

## Sammenfatning

Formålet med projektet er at bruge eksisterende data til at afdække kvantitative sammenhænge mellem arealanvendelse og målte koncentrationsniveauer i henholdsvis sediment- og vandfase af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i vandløb. Der er medtaget data fra både den operationelle overvågning og kontrolovervågningen i NOVANA.

Der er sedimentdata fra i alt 129 stationer og vanddata fra 154 stationer. Hver station er undersøgt mellem én og fire gange i løbet af perioden 2011-2018. For vandprøver gælder det, at der typisk er taget månedlige prøver de enkelte år. Hvis en station er undersøgt flere år, er det ikke nødvendigvis de samme stoffer, der er undersøgt hvert år.

Forekomsten af MFS er blevet sammenholdt med karakteristik af de enkelte oplande til målestationerne i form af følgende attributter: Arealandel af Vej, Bycentrum og Industri (*AVBI*), Arealandel af Midlertidigt og Intensivt Landbrug (*AMIL*) samt oplandstype, hvor der skelnes mellem påvirkning fra oplandet i form af RegnBetingede Udledninger (RBU) eller Landbrug og Spredt Bebyggelse (LSB).

Der blev primært brugt en multivariat analysemetode efter samme princip, som blev anvendt i Sørensen og Johansson, (2020). Metoden består af to trin for hver kombination af stof og sampling fra hhv. sediment- og vandfase. Første trin undersøger, om der er nogle sammenhænge mellem de enkelte stoffer, udtrykt gennem principalkomponenter fra en principal component analyse (PCA). Anden fase anvender principalkomponenternes scoring i en lineær model til at undersøge, om der kan ses en korrelation til enten *AVBI*, *AMIL* eller oplandstype.

Overordnet set er der i datamaterialet kun få stoffer, der har tilstrækkeligt mange målinger til, at en PCA kan gennemføres. Derfor gennemføres analysen med et begrænset antal stoffer. Det er vigtigt at påpege, at signifikansniveauerne, der er opnået og udtrykt gennem Pr-værdien, ikke kan tolkes konventionelt som sandsynligheden for at opnå det specifikke resultat under forudsætningen af, at H<sub>0</sub> hypotesen en korrekt. Det skyldes, at de enkelte korrelationer er udvalgt netop pga. en lav Pr-værdi. Pr-værdien skal alene tages som udtryk for, hvilke korrelationer der mest sandsynligt afspejler en reel sammenhæng. Således afdækker denne undersøgelse alene de sammenhænge, som med mindst usikkerhed kan tolkes som reelle sammenhænge.

De perfluorerede forbindelser er undersøgt i en del af prøverne, men koncentrationen er i mange prøver målt til at være under detektionsgrænsen, og der er anvendt to forskellige detektionsgrænser for samme stof. For at kunne anvende principalkomponenterne til at undersøge en sammenhæng med en forklarende variabel er der for et udvalgt stof, perfluoroctansulfonsyre (PFOS), anvendt en *left censored zero-inflated*-model, som direkte forsøger at modellere de vilkår, som prøven er målt under.

For sedimentprøverne var det kun stoffer i gruppen af PAH'er, der opfyldte kriterierne for den statistiske analyse. Der var meget stærk kovariation mellem de enkelte PAH'er. Tre PAH'er blev fundet i alle sedimentprøver, som var analyseret for denne stofgruppe, og der var der en signifikant positiv relation til både *AVBI* og til den kategoriske variabel *oplandstype*. Relationen til oplandstype pegede desuden på, at især RBU kunne være kilde til PAH-tilførsel, dvs. overlap med *AVBI*.

Metallerne i vandprøverne forekom med en del individuel variationsmønstre, der peger på, at de har forskellige kilder og skæbne i miljøet. Et variationsmønster, der mest var relateret til forekomst af nikkel og manglende forekomst af cadmium, udviste en årstidsrelation, med højeste værdi om sommeren. En mulig forklaring kan være, at sommervandføringen, pga. større andel af spildevand og grundvand i *baseflow*'et, opkoncentrerer nikkel, men fortynder cadmium, mens det er omvendt for vintervandføringen, hvor tilførslen er mere domineret af overfladenær afstrømning. Den samme variationsmønster viste også en positiv korrelation til *AVBI*. I en analyse med flere metaller udviste både nikkel og zink samme tendens til sammenfaldende at korrelere positivt med *AVBI* og negativt med *AMIL*, omvendt udviste cadmium, chrom og i mindre omfang barium en tendens til negativ korrelation med *AVBI*. Kobber og bly udviste et noget uklart resultat uden nogen entydig korrelation til *AVBI*. Punktkilder i oplandet viste tendens til en positiv korrelation til zink, kobber, bly og negativt til cadmium og chrom.

Glyphosat og AMPA er de to hyppigst fundne pesticider i vandprøverne, og de udviste en stor grad af kovariation. Der var dog også en del variation, hvor de to stoffer ikke var sammenfaldende, svarende til forskellig historik for nedbrydning og transport. Sammenfaldende udviste glyphosat og AMPA en årstidsvariation med de højeste koncentrationer om sommeren, hvilket indikerer, at vandløbenes *baseflow* indeholder de højeste stofkoncentrationer. Desuden var der en tendens til at glyphosat havde en korrelation med *AMIL*. En undersøgelse af en lidt større gruppe pesticider viste en svag positiv korrelation mellem MCPA og *AMIL*, mens trichloreddikesyre og 2,6-dichlorbenzamid udvist svag negativ korrelation.

Mange perfluorerede forbindelser lå under detektionsgrænsen, og PCA blev derfor kun anvendt for tre stoffer. Analysen viste, at stofferne havde en del kovariation til fælles, men også en betydelig variation individuelt. Den ovenfor beskrevne *left censored zero-inflated*-model blev anvendt til at undersøge relationen mellem perfluoroctansulfonsyre (PFOS) og *AVBI*. Resultatet indikerede en voksende forventet koncentration med stigende *AVBI*, men ikke nogen stærk relation, da kun lidt af variationen blev beskrevet. Samtidig estimerede modellen, at ca. 20 % af de indsamlede prøver fra oplande stort set uden byer, industri og veje var prøver, der kan betragtes som værende uden indhold af stof (0-prøver); andelen af 0-prøver faldt til nul ved en arealandel på omkring 25 % for *AVBI*.

De relationer, der er afdækket i denne statistiske analyse, kan bruges til at guide prioriteringen af indsatsen i forbindelse med opstilling af en egentlig modellering af koncentrationsniveauer i disse oplande. Det skal dog påpeges, at det ikke har været muligt at finde tætte relationer mellem de oplandsspecifikke forklarende variable (*AVBI*, *AMIL* og Oplandstype) og fund af stoffer, hvilket peger på, at det kan være udfordrende at opstille en modellering til forudsigelse af koncentrationsniveauer på baggrund af arealanvendelse og oplandstype.

## Summary

The purpose of the project is to use existing data to uncover quantitative relationships between land use and measured concentration levels in running waters for the sediment and water phase, respectively, of environmentally hazardous substances (EHS) in streams. Data from both the NOVANA operational monitoring and surveillance monitoring have been included.

Sediment data from a total of 129 stations and water data from 154 stations are included. Each station was sampled between one and four times during the period 2011-2018. Water samples were typically gathered monthly each year. Where a station was sampled for several years, it is not necessarily the same substances that were analyzed every year.

The occurrence of EHS has been compared with the characteristics of the individual catchments of the monitoring stations as to the following attributes: Area fraction of Road, Urban Centre and Industry (AVBI), Area fraction of Temporary and Intensive Agriculture (AMIL) and catchment type where a distinction is made between the impact of the catchment in the form of Rain-Related Discharges (RBU) or Agriculture and Scattered Dwellings (LSB).

Primarily, a multivariate analysis was used following the same principle as that used in Sørensen and Johansson (2020). Methods include two steps for each combination of substance and sampling from, respectively, the sediment and the water phase. The first step investigates whether there are any correlations between the individual substances, expressed through principal components from a principal component analysis (PCA). The second phase uses the principal components scoring in a linear model to see whether a correlation occurs for either AVBI, AMIL or catchment type.

In general, there are only a few substances in the data material for which the measurements suffice for a PCA. Therefore, the analysis is carried out with a limited number of substances. It is important to point out that the significance levels obtained and expressed through the Pr value cannot be conventionally interpreted as the probability of obtaining the specific result assuming that the H0 hypothesis is correct. This is because the individual correlations are chosen among many possible and based on a low Pr value. The value should only be taken as an expression of which correlations are most likely to reflect a real relationship. Thus, this study alone uncovers those relationships that can be regarded as real relationships with the least uncertainty.

Perfluorinated compounds have been examined in some of the samples, but in many samples the concentration is measured to be below the detection limit and two different detection limits for the same substance have been used. Thus, for the substance, perfluorooctane sulfonate (PFOS), a left censored zero-inflated model was used, which directly attempts to model the conditions under which the sample was measured.

For the sediment samples, only substances in the group of PAHs met the criteria for statistical analysis. There was very strong covariation between the individual PAHs. Three PAHs were found in all sediment samples analysed for this substance group, and there was a significant positive relationship with both AVBI and catchment type. The relationship with catchment type also showed that RBU in particular could be source of PAH supply, i.e. overlap with AVBI.

The metals in the water samples exhibited substantial individual variation, indicating different sources and fates in the environment. A variation mostly related to the occurrence of nickel and absence of cadmium demonstrated a seasonal relationship, with the highest value in summer. One possible explanation may be that the summer water flow, due to a larger proportion of groundwater and waste water in the base flow, concentrates nickel, but dilutes cadmium, while it is the reverse for the winter water flow where the supply is more dominated by surface flow. The same variation also showed a positive correlation with AVBI. In a multiple metal analysis, both nickel and zinc showed the same tendency to correlate positively with AVBI and negatively with AMIL; in contrast, cadmium, chromium and, to a lesser extent, barium demonstrated a tendency to correlate negatively with AVBI. Copper and lead showed a somewhat unclear result without any clear correlation with AVBI. Point sources in the catchment showed a tendency towards a positive correlation with zinc, copper and lead and a negative correlation with cadmium and chromium.

Glyphosate and AMPA are the two most frequently found pesticides in the water samples and they exhibited a high degree of co-variation. However, there was also some variation where the two substances did not coincide due to different histories of degradation and transport. Coincidentally, glyphosate and AMPA exhibited seasonal variation with the highest concentrations in summer, which indicates that the base flow of the streams contains the highest concentrations of substances. Furthermore, there was a tendency for glyphosate, but not AMPA, to correlate with AMIL. A study of a slightly larger group of pesticides showed a weak positive correlation between MCPA and AMIL, while trichloroacetic acid and 2,6-dichlorobenzamide demonstrate a weak negative correlation.

Many perfluorinated compounds were below the detection limit and PCA was therefore only used for three substances. The analysis showed that the substances showed some co-variation among themselves, but also considerable individual variation. The zero-inflated left censored model described above was used to investigate the relationship between perfluorooctane sulfonate (PFOS) and AVBI. The result indicated a growing expected concentration with increasing AVBI, but no strong relationship, as only a small part of the variation was described. At the same time, the model estimated that approx. 20% of the samples collected from catchments largely without towns, industry and roads were samples that can be considered as having no substances (0 samples); the proportion of such 0 samples dropped to zero with an area share of about 25% for AVBI.

The relationships revealed in this statistical analysis can be used to guide the prioritisation of efforts in connection with establishing an actual modelling of concentration levels in these catchments. However, it should be pointed out that it was not possible to find close relationships between the catchment-specific independent variables (AVBI, AMIL and catchment type) and occurrence of substances, which indicates that it can be challenging to set up a model for predicting concentration levels based on land use and catchment type.

# 1 Datagrundlag og metoder

## 1.1 Datagrundlag

Som datagrundlag for de statistiske analyser anvendes kvalitetssikrede data fra måling af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i vand og sediment i vandløb ved stationer, der indgik i NOVANA i perioden 2011-2018.

Data fra overvågningen er lagret i Overfladevandsdatabasen på Danmarks Miljøportal (ODA - https://oda.dk), og kun data, der har gennemgået kvalitetssikring og er godkendt af både Miljøstyrelsen (MST) og Fagdatacenter for Ferskvand (FDC), er anvendt.

Der er medtaget data fra både den operationelle overvågning og kontrolovervågningen i NOVANA. Det overordnede formål med kontrolovervågningen er at beskrive den generelle tilstand og udvikling i vandløb, mens den operationelle overvågning er rettet mod områder, hvor miljømålene ikke forventes at være opfyldt, hvor man ikke kender tilstanden, eller hvor der er gennemført en indsats, som man ønsker at følge effekterne af. Stationerne i kontrolovervågningen er derfor udvalgt for at opnå et bredt billede af de danske vandløb mht. næringstilstand, opland m.m., og de bliver undersøgt med faste intervaller for at følge en udvikling. Stationerne i den operationelle overvågning er udvalgt med bestemte formål og følger ikke nødvendigvis en fast undersøgelsesturnus (Naturstyrelsen, 2011 og Miljøstyrelsen, 2017).

I årene 2011-2016 blev den operationelle overvågning af MFS i vandløb udført som en såkaldt "kampagneovervågning", hvor der var fokus på belastning fra forskellige potentielle kilder i oplandet, her kaldet oplandstyper, f.eks. RegnBetingede Udledninger (RBU) og Landbrug og spredt bebyggelse (LSB) (se Miljøstyrelsen, 2017). Overvågningen blev tilrettelagt, så der ved de enkelte stationer blev analyseret for stoffer, der blev vurderet til at være relevante i forhold til de potentielle kilder i oplandet. Miljøstyrelsen har oplyst, inden for hvilke oplandstyper de enkelte vandløbsstationer befinder sig.

Der er foretaget udtræk fra ODA af de kvalitetssikrede data, og for hvert stof er det vurderet, om datagrundlaget var tilfredsstillende (se afsnit 2 om metoder). Dataanalyserne af de enkelte stofgrupper er gennemført med forskellige kriterier, dvs. forskellige procentvise andele af prøver med en koncentration>detektionsgrænsen. For hver stofgruppe er kriterierne beskrevet.

Der er sedimentdata fra i alt 129 stationer, hvoraf 12 er undersøgt to år i perioden 2011-2018. Der er vanddata fra i alt 154 stationer, hvoraf 15 er undersøgt to år, og fire er undersøgt tre eller fire år. Hvis en station er undersøgt flere år, er det ikke nødvendigvis de samme stoffer, der er undersøgt hvert år. Dette gælder især for vandprøver. For vandprøverne gælder endvidere, at der i de enkelte år er taget prøver flere gange, typisk én gang pr. måned. Hver prøvetagning er med i datagrundlaget; hver af disse er betegnet som en record.

Data for arealanvendelse er fremkommet på følgende måde: Oplandene til hver station findes i DCE's oplandsdatabase, der indeholder den geografiske udbredelse af oplande til vandløb, søer, kystafsnit, målestationer m.m. Disse arealer er sammenflettet med oplysninger om arealanvendelse i henhold til Levin m.fl. (2017). Fortegnelse over stofferne, der indgik i de statistiske analyser, fremgår ved hvert enkelt delafsnit i afsnit 3 og 4 med resultater. En total liste over antallet af stoffer, der er analyseret i henholdsvis sediment- og vandprøver i perioden 2011-2018, og antallet af prøver over detektionsgrænsen for hvert stof er angivet i appendiks 7.1 og 7.2.

## 2 Metoder

Følgende forklarende variable er brugt som karakteristik af de enkelte oplande til målestationerne:

- 1. Arealandel af Vej, Bycentrum og Industri (AVBI)
- 2. Arealandel af Midlertidigt og Intensivt Landbrug (AMIL)
- 3. Oplandstype (se afsnit 1.1).

De tre variable vil have en tendens til at korrelere med hinanden. Således vil *AVBI* have en tendens til at være lille, hvis *AMIL* er stor, da arealandel af vej, by og industri typisk vil være begrænset i oplande med meget landbrug. Der vil også være et delvist sammenfald mellem oplandstypen og hhv. *AVBI* og *AMIL*, da forekomst af tekniske anlæg, såsom rensningsanlæg og regnbetingede udløb, vil være mere sandsynlig i oplande med meget urbanisering. Det er baggrunden for, at den statistiske analyse undersøger de tre forklarende variable hver for sig og ikke samlet.

Den statistiske analyse er indledt med en prinicalkomponent analyse (PCA). Der er for de enkelte stoffer stor forskel på antallet af prøver, hvor der er påvist koncentrationer over detektionsgrænsen. Det skyldes dels, at stofferne er målt med forskellig frekvens, og dels at stofferne forekommer i forskellige koncentrationsniveauer i forhold til detektionsgrænsen. Dette giver udfordringer i PCA'en, da der i datamaterialet på den ene side er få stoffer, der har mange målinger over detektionsgrænsen, og på den anden side mange stoffer, der har få målinger under detektionsgrænsen. Det er baggrunden for, at der analyseres både med et begrænset antal stoffer, der er hyppigt målte med mange datapunkter, og med et større antal stoffer, der ikke er så hyppigt målte. Der er således størst statistisk styrke for de få stoffer, der er påvist i et stort antal prøver, simpelthen fordi der er flere datapunkter i analysen. Det er vigtigt at påpege, at signifikansniveauerne, udtrykt gennem Pr-værdien, ikke kan tolkes konventionelt som sandsynligheden for at opnå det specifikke resultat under forudsætningen af, at H<sub>0</sub> hypotesen en korrekt. Det skyldes, at de enkelte korrelationer er udvalgt netop pga. en lav Pr værdi. Pr-værdien skal alene tages som udtryk for, hvilke korrelationer der mest sandsynligt afspejler en reel sammenhæng. Således afdækker denne undersøgelse de sammenhænge, som med mindst usikkerhed kan tolkes som reelle sammenhænge.

Estimaterne fra den statistiske model er kun vist i rapporten for de tilfælde, der faktisk udviste signifikans på 5 % niveau ( $Pr \leq 0.05$ ).

## 2.1 Multivariat analyse

Den multivariate analysemetode er bygget op efter det samme princip, som blev anvendt i Sørensen og Johansson (2020). Metoden består af to trin for hver kombination af stof og prøvetagning fra hhv. sediment- og vandfase. Første trin undersøger, om der er sammenhænge mellem koncentrationen af de enkelte stoffer, udtrykt gennem principalkomponenter. Anden fase undersøger, om der kan ses relation til følgende forklarende variable for målestationens opland: (1) Arealandel af Vej, Bycentrum og Industri (*AVBI*); (2) Arealandel af Midlertidigt og Intensivt Landbrug (*AMIL*); (3) Oplandstype. Stedet, hvor analysen er foretaget, er modelleret som *random effect* i en *mixed effect model*. For sedimentprøverne, hvor der er taget en prøve en gang om året, bliver gentagne målinger fra år til år inddraget med årstal som *fixed effect*. For vandprøverne, hvor der typisk er indsamlet data hver måned, er hver indsamlet prøve anvendt med både måned (januar til december) og år modelleret som *fixed effect*.

For stofgruppen perfluorerede forbindelser er der foretaget en mere detaljeret analyse. En stor del af de målte stofkoncentrationer ligger under detektionsgrænsen, og der er ved analysen kompenseret for dette med en *likelihood*-funktion, som beskrevet nedenfor.

## 2.2 Censored analyse

Det er en udfordring for de perflourerede forbindelser, at indholdet i mange prøver er under detektionsgrænsen. Derudover er der blevet analyseret med to forskellige detektionsgrænser. Dette gør det svært at anvende principalkomponenterne til at undersøge en sammenhæng med en forklarende variabel. For at imødekomme dette problem er der anvendt en statistisk model, som mere direkte forsøger at modellere de vilkår, som prøven er målt under. Denne model vil overflødiggøre behovet for at tillægge en koncentrationsværdi til de prøver, der ligger under detektionsgrænsen – en praksis, som er anvendt i andre sammenhænge. Modellen kan umiddelbart, som en del af denne rapport, kun anvendes på enkeltstof-niveau, og ikke på en hel stofgruppe, som det kan gøres med PCA. Modellen vil altså være univariat og ikke multivariat. Da perfluoroctansulfonsyre (PFOS) er det stof fra gruppen af perflourerede forbindelser, der er målt hyppigst i koncentrationer over detektionsgrænsen, er dette stof valgt til en nærmere analyse.

Modellen har følgende antagelser:

- Koncentrationer i prøver med koncentration over detektionsgrænsen er fordelt efter en log-normalfordeling med fast spredning og med en middelværdi, der er lineær afhængig af AVBI.
- En ukendt andel af prøverne har slet ikke noget stof tilstede (0-prøver), og denne andel er lineært afhængig af arealandelen i oplandet af *AVBI*.

Hvis en koncentrationen i en prøve ligger under detektionsgrænsen, tilskrives det derfor én ud af to muligheder: (1) Prøven indeholder godt nok stof, der kan beskrives med samme log-normal fordeling som i de prøver, hvor der måles koncentrationer over detektionsgrænsen, men i denne prøve er der ikke stof nok til, at koncentrationen kommer over detektionsgrænsen. (2) Der er slet ikke stof i denne prøve (0-prøve). Disse forudsætninger udmønter følgende *likelihood*-funktion:

$$L = \prod_{i=1}^{m} \left[ (1-p) + p \cdot \Theta(\log(LOD_i)) \right] \cdot \prod_{i=m+1}^{n} p \cdot \theta(\log(c_i))$$

hvor *L* er *likelihood*-værdien, *m* er antal prøver under detektionsgrænsen, *p* er sandsynligheden for, at en prøve indeholder stoffet, men evt. er testet under detektionsgrænsen,  $\Theta$  er den kumulative fordeling for normalfordelingen af log(*c*), N( $\mu$ , $\rho$ ), *LOD<sub>i</sub>* er detektionsgrænsen for prøve *i*, *n* er antal prøver, der er målt over detektionsgrænsen,  $\theta$  er tæthedsfunktionen for normalfordelingen af log(*c*), N( $\mu$ , $\rho$ ), *c<sub>i</sub>* er den målte koncentration for prøve *i*, der er målt over detektionsgrænsen. Middelværdien for log (*c<sub>i</sub>*) ( $\mu$ ) og *p* antages lineært relateret til *AVBI*:

 $\mu = \alpha + \beta \cdot AVBI$  $p = \delta + \tau \cdot AVBI$ 

hvor koefficienterne  $\alpha, \beta, \delta, \tau$ , specificerer den lineære model for hhv. *m* og *p*. Desuden forudsættes spredning af log(*c*<sub>i</sub>) ( $\rho$ ) konstant for alle værdier af *AVBI*. Det betyder, at *likelihood*-funktionen er afhængig af fem ubekendte parametre: L( $\alpha, \beta, \delta, \tau, \rho$ ), der skal bestemmes med brug af både de målte koncentrationsniveauer, inklusive de koncentrationsniveauer, der er bestemt til at være under detektionsgrænsen. Værdien for hver af disse fem parametre bestemmes med brug af *maximum likelihood* metoden, som er kort beskrevet, konceptuelt, med ord i det følgende.

For at forstå en *likelihood*-funktion kan ordet "*likelihood*" med fordel tolkes som "troværdighed". *L* kan beregnes for enhver mulig værdisætning af de fem parametre  $\alpha, \beta, \delta, \tau, og \rho$ , og jo større værdi *L* har for en given værdisætning, jo højere er sandsynligheden for, at data kan være genereret ved disse værdier af parametrene. Da *L* udtrykker troværdighed, kan *L* bruges til at vælge den mest troværdige værdisætning af de fem parametre ved simpelthen at vælge den værdisætning, der kan beregne den højeste *L* værdi. Et R script er derfor sat til at søge efter den værdisætning af de fem parametre, der giver størst *L* værdi, og denne værdisætning vælges som *maximum likelihood*-estimatet af parametrene.

# 3 Resultater, sedimentprøver

Der er primært blevet analyseret for PAH'er i de indsamlede sedimentprøver (144 records, appendiks 7.1) og i mindre grad for metaller (ca. 46 records, appendiks 7.1), så PAH'erne udvælges som eneste stofgruppe til statistisk analyse for sedimentprøverne. Analysen inddeles i tre trin med voksende hyppighed af stoffer under detektionsgrænsen. Første trin inddrager kun stoffer, der har optrådt over detektionsgrænsen i 100 % af alle records, dernæst inddrages stoffer, der har optrådt over detektionsgrænsen i hhv. 90 og 60 % af alle records i to efterfølgende analyser.

Sc-koden, som er koden i parameterkodelisten i Stancode, er anført ved de enkelte stoffer i tabellerne og brugt til at identificere stofferne i figurer, hvor stofnavnet af hensyn til overskueligheden ikke er skrevet fuldt ud.

# 3.1 Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i 100 % af alle records

Kun stoffer, der har målinger over detektionsgrænsen i 100 % af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Dette giver 141 records, svarende til det oprindelige datasæt for sedimentprøver.

### 3.1.1 Relation mellem stofferne

Stofferne, der overholder udvælgelseskriteriet, fremgår af tabel 1. Alle stoffer tilhører stofgruppen PAH'er.

**Tabel 1**. Stoffer, der i sediment er påvist i alle prøver (koncentration >detektionsgrænsen i 100 % af records).

Sc-kode	Parameternavn		
224	Benz(ghi)perylen		
429	Fluoranthen		
824	Benzfluranthen b+j+k		

PCA bliver brugt på de log-transformerede data til at undersøge for relationer mellem stoffer i overensstemmelse med Sørensen og Johansson (2020). Analysen fordeler variansandelen mellem principalkomponenterne som vist i figur 1. Det ses, at næsten al varians er beskrevet gennem første principalkomponent (*PC1*). Dominans af første komponent er så stor, at det ikke giver mening af afbilde loadplottet. Alle tre stoffer er simpelt hen beskrevet gennem første komponent.

*PC1* kan beskrive over 95 % af variationen (figur 1), hvilket betyder, at der er meget stor kovariation mellem stofferne, og at *PC1* kan tages som udtryk for al variation.

**Figur 1**. Fordeling mellem de tre første principalkomponenter af den samlede varians mellem stoffer, der i sediment er påvist i alle prøver (koncentration >detektionsgrænsen i 100 % af records).



### 3.1.2 Relation med forklarende variabel

#### Relation med AVB/

Den samlede arealandel af vej, by og industri (AVBI) er korreleret med PC1 scoren i en mixed lineær model, hvor stedid (observationsstednr) er indsat som random factor, se ANOVA-tabellen i tabel 2. Tabellen viser signifikant betydning af både år ( $Pr=4\times10^{-6}$ ) og AVBI ( $Pr=9\times10^{-4}$ ). Tabel 2 viser estimater for hvert år, hvor interceptet svarer til år 2011, og hvor estimaterne for hvert af de andre års intercepter svarer til forskellen mellem dette år og interceptet for 2011. Saledes er interceptet (AVBI=0) for 2011 lig med værdien for interceptet i tabellen (-1,33621), mens værdien for interceptet (AVBI=0) i år 2012 er -1.33621+0.41560= -0,92061. Koefficienttabellen viser, at estimatet af intercept for de enkelte ar ikke udviser en generel trend med enten stigende eller faldende værdi. Dette ses i koefficienttabellen ved, at estimatet for hhv. Aar [T.2012], Aar [T.2013],..., Aar [T.2018] ikke er konsekvent stigende eller faldende. Dette betyder, at selvom der er forskel mellem är, er der ikke nogen trend med en generel faldende eller stigende værdi gennem den otte år-lange måleperiode. Det ses, at især år 2013 har et højt intercept (1,63145 over 2011), mens år 2014 har et lavt intercept (0,88738 under 2011).

Sammenhængen mellem *AVBI* samt år og første principalkomponent ses i figur 2. Punkterne i figuren viser en stor spredning om den lineære model. Der ses altså ikke nogen tæt relation på trods af, at der er fundet en signifikant sammenhæng. Visuelt ses det ligeledes, at årene ikke ligger i helt samme niveau – jf. test i tabel 2, hvor betydning af år er signifikant ( $Pr=4\times10^{-6}$ ). Således er det ret tydeligt, at resultaterne for 2013 ligger over 2014, hvilket ses grafisk ved, at 2013 har en tendens til at ligge over 2014, svarende til analysen i forrige afsnit (se tabel 2).  
 Tabel 2. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC1-scoren, hvor stedid regnes som en random factor, mens oplandstype og år regnes som fixed factor. Inter

cept svarer til år 2011. Linear mixed model fit by REML ['lmerMod'] Formula: PC1 ~ (1 | StedId) + Aar + AVBI Data: Dataset REML criterion at convergence: 510.2 Scaled residuals: Min 10 Median 30 Max -1.79569 -0.42495 -0.02095 0.38514 2.60309 Random effects: Variance Std.Dev. Groups Name StedId (Intercept) 1.024 1.012 Residual 1.255 1.120 Number of obs: 141, groups: StedId, 129 Fixed effects: Estimate Std. Error t value (Intercept) -1.33621 0.65045 -2.054 Aar[T.2012] 0.41560 0.584 0.71141 Aar[T.2013] 1.63145 0.69934 2.333 Aar[T.2014] -0.88738 0.69207 -1.282 Aar[T.2015] 0.85869 0.96368 0.891 Aar[T.2016] 1.46107 0.71294 2.049 Aar[T.2017] 1.14898 0.63623 1.806 Aar[T.2018] 0.45868 0.65059 0.705 AVBI 0.09186 0.02771 3.316 > Anova(LMM.1, type="II") Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests) Response: PC1 Chisq Df Pr(>Chisq) Aar 37.276 7 0.000004159 \*\*\* AVBI 10.994 1 0.0009141 \*\*\* Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1





#### Relation med oplandstype

Oplandene er kategoriseret i følgende typer med forkortelsen i parentes: Kontrol (kontrol), landbrug og spredt bebyggelse (LSB), regnbetingede udløb (RBU), renseanlæg (renseanlæg), uspecificeret (Uspec).

*PC1* udviser en signifikant (Pr=0,019) relation med oplandstype, se tabel 3. Desuden ses det i tabellen, at estimatet for koefficienten for RBU i forhold til kontroloplande (1,15) er relativ høj sammenlignet med de andre oplandskategorier.

Det relativt høje estimat for *PC1* for oplandstypen RBU er illustreret for en af PAH'erne (flouranthen, Sc-kode 429) i boxplot over de enkelte målinger i figur 3. Her ses en tydelig tendens til, at koncentrationsniveauet for RBU er højere end for de øvrige definerede oplandstyper. Det kunne forklares ved, at de regnbetingede udledninger faktisk bidrager til PAH-forureningen af vandløbene.

**Tabel 3.** Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC1*-scoren, hvor *stedid* regnes som en *random factor*, mens år og oplandstype regnes som *fixed effect. Intercept* svarer til kontroloplande år 2011.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC1 ~ (1 | StedId) + Aar + Oplandstype
  Data: Dataset
REML criterion at convergence: 501.9
Scaled residuals:
    Min
             10
                   Median
                                 30
                                          Max
-1.71700 -0.39464 -0.03443 0.30946 2.21732
Random effects:
Groups Name Variance Std.Dev.
StedId (Intercept) 1.258 1.122
Residual
                     1.078
                               1.038
Number of obs: 141, groups: StedId, 129
Fixed effects:
                         Estimate Std. Error t value
(Intercept)
                         -0.86448 0.67932 -1.273
                                      0.70102 0.270
Aar[T.2012]
                           0.18917
                                    0.75487
                          1.08979
Aar[T.2013]
Aar[T.2014]
                        -0.80235 0.77258 -1.039
Aar[T.2015]
                           0.89817
                                      1.01020
                                                0.889
                          1.13126
                                      0.76875
Aar[T.2016]
                                                 1,472
                          0.90104
Aar[T.2017]
                                      0.63183 1.426
Aar[T.2018]
                           0.46362
                                      0.65957
                                                 0.703

        Oplandstype[T.LSB]
        0.03221

        Oplandstype[T.RBU]
        1.15027

                                      0.42726
                                                0.075
                                      0.48975 2.349
Oplandstype[T.Renseanlæg] 0.39507
                                      0.47763
                                                0.827
                                     0.97634 2.179
Oplandstype[T.Uspec]
                           2.12763
> Anova(LMM.22, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC1
            Chisq Df Pr(>Chisq)
Aar 16.300 7 0.02251 *
Oplandstype 11.776 4 0.01910 *
```

Figur 3. Boxplot over koncentrationsniveau for stoffet flouranthen (g/l). Fed streg svarer til median, mens boksen viser interval for hhv. 25 % og 75 % fraktil, og intervallet med stiplet linje svarer til interval for alle værdier. Bemærk: log-skala på y-aksen. Der indgår følgende antal records i hver kategori: Kontrol (32), LSB (55), RBU (26), Renseanlæg (25), Uspec (3).



## 3.2 Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 90 % af alle records

Stoffer, der er fundet i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 90 % af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Disse er vist i tabel 4, hvor det ses, at der nu er 10 stoffer med i analysen (alle er PAH'er).

Sc-kode	Parameternavn	
214	Acenaphthylen	
223	Dibenz(ah)anthracen	
224	Benz(ghi)perylen	
232	Benz(a)anthracen	
429	Fluoranthen	
442	Indeno(1,2,3-cd)pyren	
515	Benzo(e)pyren	
824	Benzfluranthen b+j+k	
1147	Antracen	
1183	Crysen/triphenylen	

**Tabel 4**. Stoffer, der i sediment er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 90 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 90 % af records).

Alle records, hvor mindst ét stof ikke er detekteret, er derefter taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 122 ud af de i alt 141 i det oprindelige datasæt.

#### 3.2.1 Relation mellem stofferne

Der er nu 10 stoffer med i PCA'en, og de tre mest betydende principalkomponenter er vist i nedenstående figur 4. På trods af at antallet af stoffer nu er oppe på 10, er det stadig *PC1*, som alene beskriver langt det meste af variansen. Der er altså en meget stærk kovariation mellem de enkelte stoffer. **Figur 4.** Fordeling mellem de tre første principalkomponenter af den samlede varians mellem stoffer, der i sediment er påvist i mindst 90 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 90% af records).



Da første principalkomponent er så dominerende, giver det ikke mening at vise load til de øvrige, da disse mest vil være domineret af en tilfældig lille variansrest (residualstøj).

## 3.2.2 Relation med forklarende variabel

Den meget stærke co-varians mellem stofferne, som ses i figur 4, er inklusive de tre, som ligger over detektionsgrænsen i alle records (afsnit 3.1). Derfor vil en korrelation mellem *PC1* og en forklarende variable bare være redundant til en korrelation i afsnit 3.1.2, så der udføres ingen korrelationsanalyse af denne stofgruppe.

## 3.3 Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 60 % af records

Stoffer, der er fundet i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 60 % af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Disse er vist i nedenstående tabel 5. Stadig tilhører alle stofferne gruppen af PAH'er.

Der er nu 19 stoffer med i analysen, og alle records, hvor mindst ét af disse stoffer ikke er detekteret, er derefter taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 42 ud af i alt 141 records i det oprindelige datasæt.

Sc-kode	Parameternavn			
151	Perylen			
152	Phenanthren			
214	Acenaphthylen			
223	Dibenz(ah)anthracen			
224	Benz(ghi)perylen			
232	Benz(a)anthracen			
429	Fluoranthen			
442	Indeno(1,2,3-cd)pyren			
504	Dibenzothiophen			
515	Benzo(e)pyren			
824	Benzfluranthen b+j+k			
1093	1-Methylpyren			
1102	2-Methylphenanthren			
1116	Benz(a)fluoren			
1146	Fluoren			
1147	Antracen			
1148	Pyren			
1150	Benz[a]pyren			
1183	Crysen/triphenylen			

**Tabel 5.** Stoffer, der i sediment er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen imindst 60 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 60 % af records).

## 3.3.1 Relation mellem stofferne

Variansandelen forklaret med de tre mest betydende principalkomponenter er vist i nedenstående figur 5. En del af variansen er stadig forklaret med *PC1*, men dog ikke helt så meget som ved de foregående analyser med færre PAH'er.





Loadplottet for *PC1*, *PC2* og *PC3* er vist i nedenstående figur 6. Det ses, at der er load til *PC1* fra alle stoffer, mens *PC2* primært er skabt ved, at dibenzothiophen (stof 504) har negativ load, fordi det ikke er til stede, hvor de andre stoffer er til stede. Det ses, at perylen (stof 151) skiller sig ud fra de øvrige stoffer ved at have høj load til *PC3*, hvilket kan hænge sammen med, at netop perylen dannes naturligt (biogent) (Lassen, 2018).





## 3.3.2 Relation med forklarende variabel

Den stærke kovarians mellem stofferne, som ses i figur 5, er inklusive de tre, som ligger over detektionsgrænsen i alle records (afsnit 3.1). Derfor vil en korrelation mellem *PC1* og forklarende variable bare være redundant til en korrelation i afsnit 3.1.2, så der udføres der ingen korrelationsanalyse i dette afsnit.

# 4 Resultater for vandprøver

Den første analyse er foretaget med stoffer, der er påvist i mindst 50 % af records, hvilket udmønter en gruppe af metaller. Dernæst er gruppen af metaller udvidet ved at inddrage alle stoffer, der er påvist i mindst 30 % af alle records. Herefter udvælges de to hyppigst påviste pesticider (glyphosat og AMPA) til en selvstændig analyse, hvorefter denne gruppe med tre andre aktivstoffer inddrages i en selvstændig analyse. Til sidst analyseres perflourerede forbindelser for sig. Af disse er der dog så få records med påvist koncentration over detektionsgrænsen, at der bruges en særlig statistisk analyse for et enkelt stof, perfluoroctansulfonsyre.

## 4.1 Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 50 % af alle records

Stoffer, der er fundet i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 50% af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Der er fire metaller, som opfylder dette kriterium, som vist i tabel 6.

lindst 50 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 50 % af records).				
Sc-kode	Parameternavn			
274	Bly			
279	Cadmium			
326	Nikkel			
318	Kobber			

**Tabel 6.** Stoffer, der i vandprøver er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 50 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 50 % af records).

Alle records, hvor mindst ét stof ikke er detekteret, er derefter taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 776 ud af i alt 2042 records i det oprindelige datasæt

## 4.1.1 Relation mellem stofferne

De fire udvalgte stoffer følger ikke samme principalkomponenter, som vist i figur 7, hvor det ses, at alle principalkomponenterne beskriver en betydelig del af variansen.

Af loadplottet nedenfor i figur 8 ses følgende:

- *PC1* samler alle fire stoffer i en fælles variation, hvor nogle prøver generelt har flere metaller end andre.
- *PC2* kobler kobber og bly, som er til stede i de samme prøver.
- *PC3* peger på, at bly et til stede i nogle prøver, hvor kobber ikke er til stede, mens nikkel og cadmium er ukorrelerede.
- *PC4* peger på, at nikkel er til stede i nogle prøver, hvor cadmium ikke er til stede, mens bly og kobber er ukorrelerede.





**Figur 8.** Loadplot for stoffer, der i vandprøver er påvist i mindst 50 % af prøverne, og de fire principalkomponenter (*PC1-4*).



## 4.1.2 Variation med forklarende variable

## Årstidsvariation

Principalkomponent nr. 4 (*PC4*) for metaller, der er målt over detektionsgrænsen for mindst 50 % af records, udviser en vis afhængighed af sæsonen i figur 9, hvor værdien har en tendens til at stige om sommeren. Loadplottet i figur 8 viser, at nikkel vil have en tendens til at følge samme variationsmønster som *PC4*, mens cadmium vil have en tendens til at følge et modsat variationsmønster. Figur 9. PC4-scoren i forhold til måned for stoffer, der i vandprøver er påvist i mindst 50 % af prøverne.



En test af en *lineær mixed model*, der har station som *random factor* og hhv. år og måned som *fixed factor*, giver output som vist i tabel 7.

**Tabel 7.** ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem måned og år og *PC4*-scoren for stoffer, der i vandprøver er påvist i mindst 50 % af prøverne.

Her ses det, at der både er en signifikant forskel mellem år ( $Pr=3\times10^{-5}$ ) og måned ( $Pr<10^{-16}$ ), men månedsvariationen er den dominerende af de to (højeste *Chisq*-værdi), hvilket bekræfter, at der er en årstidsvariation, som vist i figur 9.

#### Samlet arealandel vej, by og industri

*PC4*-scoren har som den eneste principalkomponent en relation til *AVBI*, som vist i nedenstående figur 10.

Relationen mellem *PC4-scoren* og *AVBI* er undersøgt og testet i nedenstående tabel 8 sammen med *måned (fixed factor)* og *stedid (random factor)*. Der ses en signifikant relation mellem *måned* ( $Pr<10^{-16}$ ) og *AVBI* ( $Pr=4x10^{-7}$ ) samt interaktion mellem *AVBI* og *måned* ( $Pr=4x10^{-5}$ ). Interaktionen indikerer, at der er forskellig påvirkning fra *AVBI* afhængig af måned, ligesom der i figur 9 er vist relation mellem *PC4-scoren* og *måned*.





**Tabel 8.** Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC4*-scoren, hvor *stedid* regnes som en *random factor*, mens oplandstype regnes som en *fixed factor* til at beskrive *PC4*-scoren. *Intercept* svarer til januar måned.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC4 ~ (l | StedId) + Maaned * AVBI
    Data: Dataset
REML criterion at convergence: 1105
Scaled residuals:
Min 1Q Median 3Q Max
-7.0236 -0.4604 -0.0197 0.4499 3.8642
Random effects:
 Groups Name Variance Std.Dev
StedId (Intercept) 0.2260 0.4754
Residual 0.1463 0.3824
                                Variance Std.Dev.
Number of obs: 776, groups: StedId, 139
Fixed effects:
                          Estimate Std. Error t value
-0.6674573 0.2355105 -2.834
0.2848355 0.2406987 1.183
(Intercept)
Maaned[T.2]
Maaned[T.3]
Maaned[T.4]
                            0.1255728
                                             0.2342890
                                                               0.536
                             0.1749041
                                             0.2403899
                                                               0.728
Maaned[T.5]
                            0.2403227
                                             0.2430296
                                                               0.989
Maaned[T.6]
Maaned[T.7]
                            0.3743064
0.4350861
                                             0.2376247
0.2455430
                                                               1.575
Maaned[T.8]
Maaned[T.9]
                            0.5048036
                                             0.2473740
                                                               2.041
                            0.2561564
                                             0.2369360
                                                               1.081
Maaned[T.10]
                                                               1.976
                            0.4710489
                                             0.2384418
Maaned[T.11]
Maaned[T.12]
                            0.0820162
                                             0.2433411
                                                               0.337
                            0.2530773
0.0508770
                                             0.2342923
                                                               1.080
AVBI
                                             0.0331508
                                                               1.535
Maaned[T.2]:AVBI
Maaned[T.3]:AVBI
                           -0.0257857
-0.0034417
                                             0.0332918
                                                               0.775
                                                             -0.104
                                             0.0329577
Maaned[T.4]:AVBI
Maaned[T.5]:AVBI
                            0.0090600
                                             0.0332083
                                                              0.273
                            0.0248189
                                             0.0334197
Maaned[T.6]:AVBI
Maaned[T.7]:AVBI
Maaned[T.8]:AVBI
                            0.0135824
                                             0.0334012
                                                               0.407
                            0.0048527
0.0009455
                                             0.0337243
                                                               0.144
                                             0.0336433
                                                               0.028
Maaned[T.9]:AVBI
Maaned[T.10]:AVBI
                            0.0172006
                                            0.0331500
                                                               0.519
                           -0.0343063
                                                               1.041
Maaned[T.11]:AVBI 0.0139833 0.0335589 0.417
Maaned[T.12]:AVBI -0.0159872 0.0330451 -0.484
> Anova(LMM.5, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC4
                 Chisq Df Pr(>Chisq)
128.178 11 < 2.2e-16 ***
25.564 1 0.000000428 ***
Maaned
AVBI
Maaned:AVBI 39.518 11 0.000043238 ***
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

**Tabel 9**. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC4*-scoren, hvor *stedid* regnes som en *random factor*, mens oplandstype regnes som en *fixed factor* til at be-

skrive PC4-scoren. > summary(LMM.13) Linear mixed model fit by REML ['lmerMod'] Formula: PC4 ~ (1 | StedId) + Oplandstype + Maaned Data: Dataset REML criterion at convergence: 1078 Scaled residuals: 10 Median 3Q Min Max -7.0174 -0.4602 -0.0075 0.4684 3.7471 Random effects: Groups Name Variance Std.Dev StedId (Intercept) 0.2549 0.5048 Residual 0.1530 0.3911 Variance Std.Dev. Number of obs: 776, groups: StedId, 139 > Anova(LMM.13, type="II") Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests) Response: PC4 Chisq Df Pr(>Chisq) Oplandstype 12.51 5 0.02843 \* Maaned 121.77 11 < 2e-16 \*\*\*

#### Oplandstype

Relationen mellem *PC4* og oplandstype er undersøgt og testet i tabel 9 sammen med *måned* (*fixed factor*) og *stedid* (*random factor*). Der ses en svag (*Pr*=0,028) relation mellem oplandstypen og *PC4*.

Mens PAH'erne havde en positiv relation til RBU, er relationen med *PC4* i dette tilfælde positiv til renseanlæg, og *PC4* er samtidig relateret til nikkel. Det er dog kun en meget svag relation, som er noget mindre betydende end relationen til *måned* jf. *Chisq*-værdi på 12,51, sammenlignet med 121,77 for *måned*.

## 4.2 Stoffer, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 30 % af alle records

Kun stoffer, der har målinger over detektionsgrænsen i mindst 30 % af records er taget med i analyserne i dette afsnit. Syv metaller overholdt dette kriterium, som det er vist i følgende tabel.

mindst 50 % at prøverne (koncentration >detektionsgrænsen mindst 50 % at records).			
Sc-kode	Parameternavn		
271	Barium		
274	Bly		
279	Cadmium		
300	Chrom		
318	Kobber		
326	Nikkel		
353	Zink		

**Tabel 10**. Stoffer, der i vandprøver er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 30 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 30 % af records).

Alle records, hvor mindst ét af disse stoffer ikke er detekteret, er derefter taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 539 ud af i alt 2042 records i det oprindelige datasæt.

## 4.2.1 Relation mellem stofferne

Med syv stoffer er det muligt at beregne syv principalkomponenter, der i dette tilfælde alle har et betydeligt bidrag til variansen, jf. figur 11. Sammenlignet med den mere restriktive analyse ovenfor, hvor fire metaller ikke kunne beskrives med mindre end fire principalkomponenter, så gentager denne analyse det samme mønster i mere udpræget grad, hvor syv principalkomponenter alle bidrager betydeligt til variansen. Det står i kontrast til PAH'er i vandløbssediment, hvor alle stoffer blev beskrevet med en enkelt principalkomponent.





Nedenfor i figur 12 ses loadplottet, og af plottet ses følgende:

- *PC1*: Generelt load til alle stoffer, dog ikke helt så meget til bly og barium. Udtrykker en generel forskel i kontaminering med metaller.
- *PC2*: Høj load til barium og lav load til bly og chrom.
- *PC3*: Høj load til kobber og zink, lav load til chrom og cadmium.
- PC4: Høj load til kobber og barium, lav load til zink og nikkel.
- *PC5*: Høj load til nikkel og chrom, lav load til cadmium.
- PC6: Høj load til bly og lav load til kobber.
- PC7: Høj load til nikkel, lav load til cadmium.

**Figur 12.** Loadplot for stoffer, der i vandprøver er påvist i mindst 30 % af prøverne, og de syv principalkomponenter (*PC1-7*).



## 4.2.2 Relation med forklarende variabel

### Relation med areal andel vej, bycentrum og industri (AVBI)

Den stærkeste korrelation ses til *PC4*-scoren, som er vist nedenfor i tabel 11, hvor *PC4* er relateret til *AVBI* (*Pr*=6x10<sup>-5</sup>). Det ses især i figur 12, at *PC4*-scoren får negativ load fra nikkel og zink, og samtidig er koefficienten for *AVBI* i tabel 11 negativ (-0,06057). Dette er for nikkel i overensstemmelse med, at *AVBI* har en positiv koefficient (0,050877) for *PC4*-scoren for metaller, der er målt over detektionsgrænsen for mindst 50 % af records (tabel 8), samtidig med at der er et positivt load af nikkel på *PC4*-scoren for denne gruppe. Nikkel og zink synes altså at have en positiv korrelation med *AVBI*, mens relationen til kobber, chrom, cadmium, bly og barium er svagt negativ, da de alle har positive loads til *PC4*-scoren. Disse loads har dog ikke stærk vægt.

Tabel 12 nedenfor viser, at der er en signifikant (Pr=0,015) positiv relation mellem AVBI og PC3, dog langt fra så stærk som for PC4 ( $Pr=6x10^{-5}$ , tabel 11). Dette peger på, at kobber, zink og bly kan have en vis positiv relation til AVBI, jf. loadplottet ovenfor i figur 12, der viser positiv load fra kobber, zink og bly for PC3, mens cadmium og chrom har negativ load til PC3 og således en negativ relation til AVBI. **Tabel 11.** Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC4-scoren, hvor ste-did regnes som random factor, mens oplandstype regnes som en fixed factor til at be-

```
skrive PC4-scoren. Intercept svarer til januar måned.
```

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC4 ~ (1 | StedId) + AVBI + Maaned
   Data: Dataset
REML criterion at convergence: 1020.4
Scaled residuals:
 Min 1Q Median 3Q Max
-4.0027 -0.5691 -0.0190 0.5052 3.7203
Random effects:
 Groups Name Variance Std.Dev
StedId (Intercept) 0.4349 0.6594
Residual 0.2383 0.4882
                         Variance Std.Dev.
Number of obs: 539, groups: StedId, 114
Fixed effects:
              Estimate Std. Error t value
(Intercept) 0.59409 0.23412 2.538
AVBI -0.06057 0.01511 -4.010
AVBT
Maaned[T.2] 0.06433
                            0.21328
                                        0.302
Maaned[T.3]
               0.04877
                            0.20781
                                        0.235
Maaned[T.4] -0.11461
                            0.21388 -0.536
Maaned[T.5] -0.16379
                            0.21747 -0.753
Maaned[T.6] -0.16914
                            0.21088 -0.802
Maaned[T.7] -0.32426
                            0.21855 -1.484
Maaned[T.8] -0.17538
Maaned[T.9] -0.19790
                           0.22137 -0.792
0.21035 -0.941
Maaned[T.10] 0.18571
Maaned[T.11] 0.18821
                            0.21665
                                       0.857
Maaned[T.11] 0.18821 0.21761 0.865
Maaned[T.12] -0.01154 0.20719 -0.056
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC4
         Chisq Df Pr(>Chisq)
AVBI 16.078 1 0.00006078 ***
Maaned 42.649 11 0.00001250 ***
```

**Tabel 12.** Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC3*-scoren, hvor *stedid* regnes som *random factor*, mens oplandstype regnes som *fixed factor* til at beskrive *PC3*-scoren. *Intercept* svarer til januar måned.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC3 ~ (1 | StedId) + AVBI + Maaned
   Data: Dataset
REML criterion at convergence: 1200.5
Scaled residuals:
Min 1Q Median 3Q Max
-3.0863 -0.4996 -0.0092 0.5380 3.2744
Random effects:
Kandom errect.

Groups Name Variance State

StedId (Intercept) 0.5635 0.7507

0.3418 0.5846

StedId, StedId, StedId, State
                          Variance Std.Dev.
Number of obs: 539, groups: StedId, 114
Fixed effects:
               Estimate Std. Error t value
(Intercept) -0.02132 0.27674 -0.077
AVBI
                 0.04211
                              0.01731
                                           2,433
Maaned[T.2] -0.39444
Maaned[T.3] -0.44630
                            0.25514 -1.546
0.24852 -1.796
0.2586 -2.031
Maaned[T.4] -0.51960
                             0.26016 -0.865
0.25223 -1.669
Maaned[T.5] -0.22491
Maaned[T.6] -0.42093
Maaned[T.7] -0.21424
                             0.26144 -0.819
Maaned[T.8] -0.12778
                              0.26486 -0.482
Maaned[T.9] -0.26635 0.25159 -1.059
Maaned[T.10] -0.24279
                              0.25917 -0.937
                              0.26034 -1.129
Maaned[T.11] -0.29384
Maaned[T.12] -0.30682
                              0.24785 -1.238
> Anova(LMM.29, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC3
          Chisq Df Pr(>Chisq)
AVBT
         5.9179 1
                          0.01499
AVBI 5.9179 1 0.01499
Maaned 16.9058 11 0.11069
```

Som det ses i tabel 13 nedenfor, udviser *PC4*-scoren en signifikant (*Pr*=0,0039) positiv relation til arealandelen af midlertidig intensivt landbrug (*AMIL*). Dette understøtter den negative relation, som *PC4*-scoren har til *AVBI*, hvilket dog også er relativt forklarligt, da *AMIL* typisk vil være omvendt korreleret til *AVBI*.

**Tabel 13**. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC4*-scoren, hvor *stedid* regnes som *random factor*, mens oplandstype regnes som *fixed factor* til at beskrive *PC4*-scoren. *Intercept* svarer til januar måned.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC4 ~ (1 | StedId) + Maaned + LandbrugIntMidAfgr
   Data: Dataset
REML criterion at convergence: 1030.3
Scaled residuals:
   Min 1Q Median 3Q
                                        Max
-3.9879 -0.5695 -0.0031 0.5004 3.6663
Random effects:
Groups Name Variance Std.De
StedId (Intercept) 0.4674 0.6837
                       Variance Std.Dev.
 Residual
                       0.2384 0.4883
Number of obs: 539, groups: StedId, 114
Fixed effects:
                  Estimate Std. Error t value
               -0.429540 0.296904 -1.447
(Intercept)
               0.065780 0.213504
0.054445 0.208039
Maaned[T.2]
                                       0.308
Maaned[T.3]
                                       0.262
Maaned[T.4]
                 -0.107241 0.214133 -0.501
                 -0.163325 0.217658 -0.750
Maaned[T.5]
                 -0.160258 0.211089 -0.759
Maaned[T.6]
                 -0.319018 0.218819 -1.458
Maaned[T.7]
Maaned[T.8]
                  -0.172115 0.221574 -0.777
                 -0.192348 0.210565 -0.913
Maaned[T.9]
               0.191105 0.216901 0.881
0.191160 0.217808 0.878
Maaned[T.10]
Maaned[T.11]
                 -0.004886 0.207389 -0.024
Maaned[T.12]
LandbrugIntMidAfgr 0.010533 0.003652 2.884
> Anova(LMM.29, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC4
                   Chisq Df Pr(>Chisq)
Maaned 42.3430 11 0.00001413 ***
LandbrugIntMidAfgr 8.3179 1 0.003926 **
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Nedenstående figur 13 viser scatterplot over relationen mellem *PC4*-score og *AMIL*.

**Figur 13.** *PC4*-scoren i forhold til arealandelen af midlertidig intensivt landbrug (*AMIL*) for stoffer, der i vandprøver er påvist i mindst 30 % af prøverne.



#### Relation med oplandstype

Nedenstående figur 14 viser et boxplot for *PC3*-scoren fordelt mellem records fra stationer, der indgår i kontrolovervågningen og i den operationelle overvågning fordelt på oplandstyper. Der ses indikation på, at records fra stationer i kontrolovervågning og operationel overvågning ved "landbrug og spredt bebyggelse" (LSB-oplande) generelt har lavere værdi for *PC3*-scoren end de øvrige kategorier.





Nedenstående tabel 14 viser en svag signifikant (Pr=0,016) relation mellem oplandstyperne og PC3.

**Tabel 14**: Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC3-scorens relation til oplandstype, hvor *stedid* regnes som *random factor*, mens oplandstype regnes som *fi*-

xed factor til at beskrive PC3-scoren. Intercept svarer til januar måned.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: PC3 ~ (1 | StedId) + Maaned + Oplandstype
  Data: Dataset
REML criterion at convergence: 1188.6
Scaled residuals:
                          3Q
  Min 10 Median
                                  Max
-3.1502 -0.5081 0.0037 0.5504 3.2337
Random effects:
Groups Name Variance Std.De
StedId (Intercept) 0.5342 0.7309
                    Variance Std.Dev.
 Residual
                    0.3429 0.5855
Number of obs: 539, groups: StedId, 114
Fixed effects:
                         Estimate Std. Error t value
                         -0.008827 0.367233 -0.024
(Intercept)
                                    0.255497 -1.580
                         -0.403591
Maaned[T.2]
Maaned[T.3]
                         -0.436953 0.248800 -1.756
                         -0.529745
                                     0.256199 -2.068
Maaned[T.4]
Maaned[T.5]
                         -0.237599 0.260487 -0.912
                         -0.418226
                                     0.252517 -1.656
Maaned[T.6]
                                     0.261841 -0.880
Maaned[T.7]
                         -0.230535
Maaned[T.8]
                         -0.135760
                                    0.265184 -0.512
                         -0.267095
Maaned[T.9]
                                     0.251839 -1.061
Maaned[T.10]
                        -0.254831
                                    0.259505 -0.982
                                     0.260723 -1.167
Maaned[T.11]
                         -0.304196
Maaned[T.12]
                         -0.303448
                                     0.248132 -1.223
Oplandstype[T.LSB]
                         0.081498 0.296319
                                               0.275
Oplandstype[T.Punktkilder] 0.990971
                                     0.486883
                                               2.035
                                    0.348242 1.484
Oplandstype[T.RBU]
                          0.516655
Oplandstype[T.Renseanlæg] 0.522366 0.316875
                                               1.648
Oplandstype[T.Uspec]
                          1,480509
                                     0.802215
                                               1.846
> Anova(LMM.17, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC3
           Chisq Df Pr(>Chisq)
           16.070 11
Maaned
                       0.13855
Oplandstype 13.882 5
                        0.01638 *
```

## 4.3 Glyphosat og AMPA

Pesticidet glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA er de to stoffer fra gruppen af pesticider, hvorfra der foreligger flest records (appendiks 1). De to stoffer er derfor behandlet selvstændigt. Alle records, hvor mindst et stof af de to stoffer ikke er detekteret, er taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 384 ud af i alt 2042 records i det oprindelige datasæt.

#### 4.3.1 Relation mellem stofferne

PC1 udtrykker den fælles variation mellem glyphosat og AMPA, og nedestående figur 15 viser, at ca. 85 % af variansen kan forklares ved denne fælles variation. Både glyphosat og AMPA loader positivt til *PC1*, så den store variansandel, der tillægges *PC1*, viser en tydelig kovariation mellem disse to stoffer. *PC2* udtrykker forskellen mellem glyphosat og AMPA og er således sandsynligvis udtryk for en forskellig nedbrydningshistorik. Da kun ca. 15 % af variationen kan tilskrives *PC2*, indikerer det, at forskelle i nedbrydningshistorikken ikke kan ændre på det generelle billede af, at de to stoffer typisk følges ad. Glyphosat loader negativt til *PC2*, mens AMPA som konsekvens loader tilsvarende positivt. **Figur 15.** Fordeling mellem de to første principalkomponenter af den samlede varians mellem glyphosat og AMPA i vandprøver



### 4.3.2 Relation med forklarende variabel

#### Relation mellem PC1 og måneder

For glyphosat og AMPA udtrykt gennem *PC1*-scoren blev der kun fundet signifikante ( $Pr < 10^{-16}$ ) sammenhænge med måneder.

**Tabel 15**. ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem koncentration af måned og *PC1*-scoren for glyphosat og AMPA i vandprøver.

I nedenstående figur 16 ses således en ret tydelig relation mellem PC1 og måneder med de højeste værdier i sommermånederne. Det kan tolkes som udtryk for, at vandet, der forsyner vandløbenes *baseflow*, indeholder højere koncentrationer af glyphosat og AMPA end vandet, der tilføres via den mere overfladenære afstrømning i vinterhalvåret. **Figur 16.** *PC1*-scoren for glyphosat og AMPA i vandprøver i forhold til måneder.



### 4.3.3 Relation mellem PC2 og måned, år, AMIL

Der ses en svagt signifikant relation mellem *PC2* og hhv. *AMIL* (*Pr*=0,025) og måned (*Pr*=0,035) og en lidt stærkere signifikans til år (*Pr*= $8 \times 10^{-4}$ ), se tabel 16.

**Tabel 16.** Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC2*-scorens relation til *måned* og *AMIL*, hvor *stedid* regnes som *random factor*, mens *måned* og *AMIL* regnes som *fixed factor* til at beskrive *PC2*-scoren. *Intercept* svarer til januar måned år 2011.

FINER ETTECC					
	Estimate	Std. Error	t value		
(Intercept)	0.339176	0.235972	1.437		
AMIL	-0.007041	0.003145	-2.239		
Maaned[T.2]	-0.039183	0.116707	-0.336		
Maaned[T.3]	-0.085315	0.113717	-0.750		
Maaned[T.4]	-0.101826	0.112800	-0.903		
Maaned[T.5]	-0.240752	0.114981	-2.094		
Maaned[T.6]	0.032034	0.113269	0.283		
Maaned[T.7]	-0.087293	0.115924	-0.753		
Maaned[T.8]	0.138862	0.114756	1.210		
Maaned[T.9]	0.038805	0.116558	0.333		
Maaned[T.10]	-0.005728	0.119265	-0.048		
Maaned[T.11]	-0.114309	0.115107	-0.993		
Maaned[T.12]	-0.102029	0.114024	-0.895		
Aar[T.2012]	0.070399	0.109672	0.642		
Aar[T.2013]	-0.095316	0.196857	-0.484		
Aar[T.2014]	-0.191431	0.200919	-0.953		
Aar[T.2015]	0.374020	0.192337	1.945		
Aar[T.2016]	0.330135	0.110685	2.983		
Aar[T.2017]	-0.299463	0.195230	-1.534		
Aar[T.2018]	-0.009556	0.234715	-0.041		
> Anova(LMM.	7, type="II	[")			
Analysis of	Deviance Ta	able (Type ]	II Wald chisqu	lare tests)	
Response: PC	2				
Chi	sq Df Pr(>0	Chisq)			
AMIL 5.01	23 1 0.02	251682 *			
Maaned 20.86	06 11 0.03	348440 *			
Aar 24.83	23 7 0.00	008125 ***			
Signif. code	s: 0 '***	0.001 '**	0.01 '*' 0.0	05 '.' 0.1 '	· 1
1					

Nedenfor ses scatterplottet mellem *PC2*-scoren og *AMIL* delt op efter år. Der ses kun en svag tendens til, at *PC2*-scoren falder ved øget værdi af *AMIL*, svarende til en negativ koefficient for AMIL i tabel 16. Da glyphosat loader negativt til *PC2*, og da *PC2*-scoren korrelerer negativt til *AMIL*, betyder det, at glyphosat har tendens til en positiv korrelation med *AMIL*, mens AMPA omvendt har en tendens til en negativ korrelation.





## 4.4 Pesticider, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 5 % af records

Pesticider, der har målinger over detektionsgrænsen i mindst 5 % af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Fem pesticider overholdt dette kriterium som vist i tabel 16.

Alle records, hvor mindst ét stof ikke er detekteret, er derefter taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 43 ud af i alt 2042 records i det oprindelige datasæt.

Tabel 17. Pesticider, der i vandprøver er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen
i mindst 5 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 5 % af records).

Sc-kode	Parameternavn
438	2,6-Dichlorbenzamid
675	Glyphosat
842	MCPA
848	Trichloreddikesyre
862	AMPA

## 4.4.1 Relation mellem stofferne

Variansandelen er fordelt over alle principalkomponenter, som det ses i nedenstående figur 18. **Figur 18.** Fordeling mellem de fem første principalkomponenter af den samlede varians mellem pesticider, der er påvist i mindst 5 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 5 % af records).



Med kun 43 records skal man dog være lidt forsigtig med at tolke for meget, især på de to mindst betydende principalkomponenter. Med det forbehold kan de første tre principalkomponenter ud fra loadplottet i figur 19 tillægges følgende betydning til stofferne:

- *PC1*: Generelt udtryk for, at nogle prøver er kontamineret med pesticider, dog med undtagelse af 2,6-dichlorbenzamid (BAM), der ikke loader helt så meget til *PC1* som de andre stoffer.
- *PC2*: Adskiller de to stoffer 2,6-dichlorbenzamid og trichloreddiksyre, der længe har være udfaset, fra de stoffer, der kommer af et forbrug gennem samplingperioden (glyphosat, AMPA (fra glyphosat) og MCPA).
- PC3: Adskiller trichloreddikesyre fra både 2,6-dichlorbenzamid og MCPA.



**Figur 19.** Loadplot for pesticider, der i vandprøver er påvist i mindst 5 % af prøverne, og de fem principalkomponenter (*PC1*-5).

#### 4.4.2 Relation med forklarende variabel

I tabel 18 ses en svag signifikant (Pr=0,022) positiv relation mellem PC2-scoren og AMIL. Da PC2 har positiv load til de stoffer, der bliver brugt under samplingperioden, indikerer det, at disse stoffer aktuelt bliver tilført vandløbet fra landsbrugsfladen.

**Tabel 18**. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive *PC2*-scorens relation til oplandstypen *AMIL*, hvor *stedid* regnes som *random factor*, mens oplandstype regnes som *fixed factor* til at beskrive *PC4*-scoren.

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod'
Formula: PC2 ~ (1 | StedId) + AMIB
    Data: Dataset
REML criterion at convergence: 124.1
Scaled residuals:
      Min
                    10 Median
                                              30
                                                         Max
-2.15370 -0.49992 0.04952 0.67745 1.58131
Random effects:

        Groups
        Name
        Variance
        Std.Dev

        StedId
        (Intercept)
        0.4175
        0.6462

        Residual
        0.6677
        0.8171

                               Variance Std.Dev.
Number of obs: 43, groups: StedId, 12
Fixed effects:
                  Estimate Std. Error t value
(Intercept) -0.883012 0.512907 -1.722
AMIB 0.021523 0.009392 2.292
AMIB
> Anova(LMM.10, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)
Response: PC2
        Chisq Df Pr(>Chisq)
AMIB 5.2515 1
                        0.02193 *
```

## 4.5 Perflourerede forbindelser, der har koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 5 % af records

Perfluorerede forbindelser, der har målinger over detektionsgrænsen i mindst 5 % af records, er taget med i analyserne i dette afsnit. Tre stoffer fra denne stofgruppe overholdt dette kriterium, som vist i tabel 19.

**Tabel 19**. Perfluorerede forbindelser, der i vandprøver er påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen i mindst 5 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 5 % af records).

Sc-kode	Parameternavn	
1257	Perfluoroctansulfonsyre	
1261	Perfluoroctansyre	
1262	Perfluornonansyre	

### 4.5.1 Relation mellem stofferne

Alle records, hvor mindst et stof ikke er detekteret, er taget ud. Samlet antal records efter denne reduktion er 86 ud af i alt 2042 records i det oprindelige datasæt. I nedenstående figur 18 ses det, at variansandelen fordeler sig over alle tre principalkomponenter, så der er ikke nogen entydig variation, der beskriver alle tre stoffer samlet. **Figur 20.** Fordeling mellem de tre første principalkomponenter af den samlede varians mellem perfluorerede forbindelser, der er påvist i mindst 5 % af prøverne (koncentration >detektionsgrænsen i mindst 5 % af records).



I loadplottet nedenfor i figur 21 ses følgende relation til principalkomponenterne:

- PC1: Beskriver stoffernes fælles variationsmønster.
- PC2: Adskiller især perflournonansyre fra perfluoroctansulfonsyre.
- *PC3*: Adskiller perfluoroctansyre fra både perfluornonansyre og perfluoroctansulfonsyre.

De tre perfluorerede forbindelser i analysen udviser altså ikke helt samme tætte korrelation som den første komponent, eksempelvis PAH'erne, i sedimentprøverne Dette indikerer, at disse tre perfluorerede forbindelser ikke har helt sammenfaldende miljøkemiske egenskaber og/eller helt samme emissionsmønster.



#### 4.5.2 Relation til forklarende variabel

Perfluorerede forbindelser er typisk målt i koncentrationsniveauer med mange værdier under detektionsgrænsen. Det er kritisk, når der skal undersøges for en relation til en forklarende variabel, da målinger under detektionsgrænsen kan indeholde vigtig information, som bør udnyttes. For at hånd-

Figur 21. Loadplot for perfluorerede forbindelser, der i vandprøver er påvist i mindst 5 % af prøverne, og de fem principalkomponenter (*PC1*-7) tere denne udfordring vælges en *left censored zero-inflated*-model, som beskrevet i kapitel 2. Begrænsningen ved denne metode er, at den ikke umiddelbart kan kombineres med en multivariant metode, som f.eks. en PCA, men alene bruges over for enkeltstoffer.

Perfluoroctansulfonsyre (PFOS) udvælges til en *left censored zero-inflated*-analyse af, om der udvises en relation til *AVBI* (arealandel af vej, by og industri) under hypotesen, at stoffet udledes fra menneskelig aktivitet. Der er målt for stoffet i 463 prøver, og ud af disse målinger er 178 prøver målt under detektionsgrænsen. Nogle af prøverne er målt med en detektionsgrænse på  $10^{-3} \mu g/l$ , mens andre er målt med en detektionsgrænse på  $6,5x10^{-5} \mu g/l$ . Resultatet af *maximum likelihood*-estimatet ses i nedenstående figur 22, hvor modellen er fittet til de målte koncentrationer. I figuren estimeres der en stigende forventet koncentration (log-middel), men der ses også en stor tilfældig variation om modelestimatet.



I nedenstående figur 23 vises både den forventede koncentration samt den estimerede andel af 0-prøver som funktion af *AVBI*. Det kan ses, at den forventede koncentration estimeres til at stige fra knap 0,002 µg/l til godt 0,012 µg/l, hvilket svarer til, at koncentrationen for områder uden veje, by og industri er forventet til kun af være lige over den høje detektionsgrænse på 0,001 µg/l. Dem estimerede andel af 0-prøver bliver også vist i figur 23. Her ses det, at modellen estimerer andelen af 0-prøver til at være omkring 0,2 for *AVBI*=0. Denne andel falder til omkring 0 for *AVBI* omkring 25 %. Modellen forudsiger altså, at ca. 20 % prøverne fra de stationer, der ikke har nogen by eller lignede i oplandet, (*AVBI*=0), er 0-prøver uden stof. Modellen forudsiger også, at ingen af prøverne fra de oplande, der har *AVBI* større end 25 %, er 0-prøver.





**Figur 23.** Forventet andelen af 0-prøver af det samlede antal prøver (stiplede linje) og estimat af den forventede koncentration (fuldt optrukne kurve).

# 5 Konklusion

Projektet afdækker de sammenhænge, som med størst troværdighed afspejler reelle sammenhænge mellem forekomsten af miljøfarlige forurenende stoffer i vand og sediment i vandløb. Det er vigtigt ved tolkning af de gennemførte analyser at påpege, at signifikansniveauerne udtrykt gennem Pr-værdien ikke kan tolkes konventionelt som sandsynligheden for at opnå det specifikke resultat, under forudsætning af at H<sub>0</sub> hypotesen er korrekt. Det skyldes, at de enkelte korrelationer er udvalgt netop pga. en lav Pr-værdi. Derimod skal Prværdien alene tages som et udtryk for, hvilke korrelationer der mest sandsynligt afspejler en reel sammenhæng.

Der er, under disse præmisser, fundet en del signifikante relationer, der dog kun var i stand til at beskrive en begrænset andel af den samlede variation mellem målestationer. Der kan altså være mange andre forhold, der har betydning end dem, der blev undersøgt for i denne analyse gennem de tre variable, som er indikatorer for bymæssig bebyggelse (*AVBI*) og landbrug (*AMIL*) samt de oplandstyper, der indgår i den operationelle overvågning (Oplandstype), som til dels overlapper med de to andre.

For sedimentprøverne var det kun stoffer i gruppen af PAH'er, der opfyldte kriterierne for den statistiske analyse. Der var meget stærk kovariation mellem de enkelte PAH'er. Tre PAH'er blev fundet i alle sedimentprøver, som blev analyseret for PAH'er, og for denne gruppe var der en signifikant positiv relation til både *AVBI* og til den kategoriske variabel oplandstype. Relationen til oplandstype pegede desuden på, at især de regnbetingede udledninger kunne være kilde til PAH-tilførsel, dvs. overlap med *AVBI*.

Metallerne i vandprøverne forekom med en del individuel variation, der peger på, at de havde forskellige kilder og skæbne i miljøet. En variation, der mest var relateret til forekomst af nikkel og manglende forekomst af cadmium, udviste en arstidsrelation med højeste værdi om sommeren. En mulig forklaring kan være, at sommervandføringen opkoncentrerer nikkel, men fortynder cadmium, mens det er omvendt for vintervandføringen. Sommervandføring vil have en tendens til at indeholde et baseflow med mere spildevand og dybereliggende grundvand end vintervandføringen, der er mere domineret af overfladenær afstrømning. Den samme variation viste også en positiv korrelation til AVBI. I en analyse med flere metaller udviste både nikkel og zink samme tendens til sammenfaldende at korrelere positivt med AVBI og negativt med AMIL; omvendt udviste cadmium, chrom og i mindre omfang barium en tendens til negativ korrelation med AVBI. Kobber og bly udviste et noget plumret resultat uden nogen entydig korrelation til AVBI. Oplandstypen udviste en relation til zink, kobber, bly, cadmium og chrom. Specifikt syntes især punktkilder i oplandet at være positivt relateret til zink, kobber og bly og negativt til cadmium og chrom.

Glyphosat og AMPA er de to hyppigst fundne pesticider i vandprøverne, og de udviste en stor grad af kovariation. Der var dog også en del variation, hvor de to stoffer ikke var sammenfaldende, hvilket skyldes forskellig historik for nedbrydning og transport. Sammenfaldende udviste glyphosat og AMPA en årstidsvariation med de højeste koncentrationer i vandfasen om sommeren, hvilket peger mod, at det mest er vandløbenes *baseflow*, der indeholder stofferne. Desuden var der en tendens til, at glyphosat havde en korrelation med *AMIL*, som AMPA ikke delte. En undersøgelse af en lidt større gruppe pesticider viste en svag positiv korrelation mellem MCPA og *AMIL*, mens trichloreddikesyre og 2,6-dichlorbenzamid udviste en svag negativ korrelation. Det skal i den forbindelse påpeges, at både tilstedeværelsen af trichloreddikesyre og 2,6-dichlorbenzamid kan tilskrives et historisk pesticidforbrug, idet stofferne blev forbudt for en del år siden.

De perfluorerede forbindelser er præget af mange værdier under detektionsgrænsen, hvilket besværliggjorde en korrelationsanalyse med brug af scores fra en PCA, som ellers er anvendt i den statistiske analyse for de andre stofgrupper. Det var dog kun muligt inden for rammerne af dette projekt at anvende en PCA med brug af værdier målt over detektionsgrænsen for tre stoffer til at kortlægge variationen mellem disse. Denne analyse viste, at stofferne havde en del kovariation, men også en betydelig variation individuelt. Relationen mellem stoffet perfluoroctansulfonsyre (PFOS) og AVBI blev undersøgt med en zero-inflated left censored-model, der kan inddrage den statistiske information fra de prøver, der er målt under detektionsgrænsen. Resultatet indikerede en voksende forventet koncentration med en stigende andel af veje, by og industri (AVBI), men ikke nogen stærk relation, da kun lidt af variationen blev beskrevet. Samtidig estimerede modellen, at ca. 20 % af de indsamlede prøver fra oplande stort set uden byer, industri og veje var reelle 0prøver, altså prøver helt uden indhold af stof; andelen faldt til nul ved en arealandel på omkring 25 % for AVBI.

De relationer, der er afdækket i denne statistiske analyse, kan bruges til at guide prioriteringen af indsatsen i forbindelse med opstilling af en egentlig modellering af koncentrationsniveauer i disse oplande. Det skal dog påpeges, at det ikke har været muligt at finde tætte relationer mellem de oplandsspecifikke forklarende variable (*AVBI*, *AMIL* og Oplandstype) og fund af stoffer, hvilket peger på, at det kan være udfordrende at opstille en modellering af koncentrationsniveauer.

# 6 Referencer

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 <u>http://dce2.au.dk/pub/TR130.pdf</u>

Sørensen, P.B. & Johansson, L.S. 2020. Vurdering af kampagnemåling af miljøfarlige forurenende stoffer i vandløb og søer. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 46 s. - Teknisk rapport nr. 167. http://dce2.au.dk/pub/TR167.pdf.

Levin, G., Iosub, C.-I. & Jepsen, M.R. 2017. Basemap02. Technical documentation of a model for elaboration of a land-use and land-cover map for Denmark. Aarhus University, DCE – Danish Centre for Environment and Energy, 64 pp. Technical Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy No. 95 <u>http://dce2.au.dk/pub/TR95.pdf</u>

Miljøstyrelsen, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet samt GEUS – De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (2017): NOVANA Det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur 2017-21. Programbeskrivelse. Udgivet af Miljø- og Fødevareministeriet.

Naturstyrelsen, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (2011): Det Nationale Overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-2015. Programbeskrivelse. Udgivet af Miljøministeriet

# 7 Appendiks

Oversigt over miljøfarlige forurenende stoffer, der blev målt i henholdsvis sediment- og vandfase i vandløb i NOVANA i årene 2011-2018.

## 7.1 Sedimentprøver

Samlet antal records (Sted,År) : 141

ParameterNavn	SC-kode MfsGrNavn		Gr	Antal	Antal <	Antal >	Andel fund af
			Kode	analyser	ND	ND	alle records
Bly	274	Metaller	1	46	0	46	0,326
Cadmium	279	Metaller	1	46	0	46	0,326
Kobber	318	Metaller	1	46	0	46	0,326
Nikkel	326	Metaller	1	46	0	46	0,326
Zink	353	Metaller	1	46	1	45	0,319
Kviksølv	319	Metaller	1	45	2	43	0,305
Chrom	300	Metaller	1	35	0	35	0,248
Arsen	270	Metaller	1	5	0	5	0,035
Monobutyltin	140	Organotin	2	35	12	23	0,163
Dibutyltin	103	Organotin	2	35	23	12	0,085
Tributyltin (TBT)	168	Organotin	2	35	29	6	0,043
Triphenyltin(TPhT)	172	Organotin	2	35	35	0	0,000
Benz(ghi)perylen	224	PAH	6	141	0	141	1,000
Benzfluranthen b+j+k	824	PAH	6	141	0	141	1,000
Fluoranthen	429	PAH	6	141	0	141	1,000
Antracen	1147	PAH	6	141	1	140	0,993
Benzo(e)pyren	515	PAH	6	141	1	140	0,993
Crysen/triphenylen	1183	PAH	6	141	1	140	0,993
Indeno(1,2,3-cd)pyren	442	PAH	6	141	3	138	0,979
Benz(a)anthracen	232	PAH	6	141	4	137	0,972
Dibenz(ah)anthracen	223	PAH	6	141	12	129	0,915
Acenaphthylen	214	PAH	6	141	14	127	0,901
Fluoren	1146	PAH	6	141	20	121	0,858
Benz(a)fluoren	1116	PAH	6	141	26	115	0,816
2-Methylphenanthren	1102	PAH	6	141	42	99	0,702
Dibenzothiophen	504	PAH	6	141	53	88	0,624
Dimethylphenanthren	1105	PAH	6	141	115	26	0,184
Benz[a]pyren	1150	PAH	6	120	1	119	0,844
Perylen	151	PAH	6	115	0	115	0,816
Phenanthren	152	PAH	6	115	0	115	0,816
Pyren	1148	PAH	6	115	0	115	0,816
1-Methylpyren	1093	PAH	6	115	29	86	0,610
Acenaphthen	464	PAH	6	115	31	84	0,596
2-Methylpyren	1104	PAH	6	115	90	25	0,177
Naphtalen	202	PAH	6	59	3	56	0,397
Trimethylnaphthalener	965	PAH	6	59	20	39	0,277

DimethyInaphthalener	109	PAH	6	38	0	38	0,270
1-Methyl-napthalen	1145	PAH	6	38	5	33	0,234
2-Methylnaphtalen	430	PAH	6	38	6	32	0,227
DEHP	102	Phthalater	9	73	9	64	0,454
Diisononylphthalat	107	Phthalater	9	35	14	21	0,149
Dibuthylphthalat	480	Phthalater	9	14	11	3	0,021
Benzylbuthylphthalat	469	Phthalater	9	14	14	0	0,000
Di-n-octylphthalat	110	Phthalater	9	9	9	0	0,000
4-tert-octylphenol	1504	Phenoler	10	80	65	15	0,106
Nonylphenoler	143	Phenoler	10	65	53	12	0,085
4-Nonylphenol	579	Phenoler	10	63	59	4	0,028
4-n-octylphenol	1425	Phenoler	10	54	54	0	0,000
Octylphenol	148	Phenoler	10	26	24	2	0,014
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	1065	Phenoler	10	20	13	7	0,050
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	1064	Phenoler	10	20	14	6	0,043
Cypermethrin	628	Pesticider	13	33	31	2	0,014
Isoproturon	1170	Pesticider	13	33	32	1	0,007
Chlorpyrifos	834	Pesticider	13	33	33	0	0,000
Tau-fluvalinat	1502	Pesticider	13	33	33	0	0,000
Bisphenol A	1119	Pesticider	13	11	9	2	0,014
Di(2-ethylhexyl)adipat	101	Blødgørere/detergenter	17	35	31	4	0,028

# 7.2 Vandprøver

Samlet antal records (Sted, År, Måned, Dag): 2042

ParameterNavn	Kode	MfsGrNavn	Gr	Antal an-	Antal	Antal	Andel >ND af
			Kode	alyser	<nd< th=""><th>&gt;ND</th><th>alle records</th></nd<>	>ND	alle records
Bly	274	Metaller	1	1879	523	1356	0,664
Nikkel	326	Metaller	1	1877	5	1872	0,917
Cadmium	279	Metaller	1	1877	179	1698	0,832
Kobber	318	Metaller	1	1175	2	1173	0,574
Zink	353	Metaller	1	993	7	986	0,483
Chrom	300	Metaller	1	856	3	853	0,418
Barium	271	Metaller	1	801	0	801	0,392
Kviksølv	319	Metaller	1	725	565	160	0,078
Vanadium	350	Metaller	1	504	22	482	0,236
Arsen	270	Metaller	1	403	0	403	0,197
Tributyltin (TBT)	168	Organotin	2	140	140	0	0,000
Naphtalen	202	PAH	6	356	354	2	0,001
Benz[a]pyren	1150	PAH	6	132	129	3	0,001
Benz(ghi)perylen	224	PAH	6	132	130	2	0,001
Benzo(e)pyren	515	PAH	6	132	130	2	0,001
Benzfluranthen b+j+k	824	PAH	6	132	130	2	0,001
Crysen/triphenylen	1183	PAH	6	132	130	2	0,001
Phenanthren	152	PAH	6	132	131	1	0,000
Fluoranthen	429	PAH	6	132	131	1	0,000

Indeno(1,2,3-cd)pyren	442	PAH	6	132	131	1	0,000
Antracen	1147	PAH	6	132	131	1	0,000
Pyren	1148	PAH	6	132	131	1	0,000
Acenaphthylen	214	PAH	6	132	132	0	0,000
Dibenz(ah)anthracen	223	PAH	6	132	132	0	0,000
Benz(a)anthracen	232	РАН	6	132	132	0	0,000
Acenaphthen	464	РАН	6	132	132	0	0,000
Dibenzothiophen	504	РАН	6	132	132	0	0,000
1-Methylpyren	1093	РАН	6	132	132	0	0,000
2-Methylphenanthren	1102	РАН	6	132	132	0	0,000
2-Methylpyren	1104	PAH	6	132	132	0	0,000
Dimethylphenanthren	1105	РАН	6	132	132	0	0,000
Benz(a)fluoren	1116	РАН	6	132	132	0	0,000
Fluoren	1146	РАН	6	132	132	0	0,000
Perylen	151	РАН	6	131	131	0	0,000
DEHP	102	Phthalater	9	719	668	51	0,025
Dibuthylphthalat	480	Phthalater	9	240	215	25	0,012
Benzylbuthylphthalat	469	Phthalater	9	240	235	5	0,002
Diisononylphthalat	107	Phthalater	9	112	85	27	0,013
Di-n-octylphthalat	110	Phthalater	9	111	111	0	0,000
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	1065	Phenoler	10	953	947	6	0,003
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	1064	Phenoler	10	952	942	10	0,005
4-Nonylphenol	579	Phenoler	10	952	952	0	0,000
Nonylphenoler	143	Phenoler	10	950	870	80	0,039
4-Nitrophenol	453	Phenoler	10	497	444	53	0,026
Nonylphenol +nonylphenolmono- og	1066	Phenoler	10	3	3	0	0,000
diethoxylater							
Bisphenol A	1119	Phenoler	13	654	515	139	0,068
Diuron	389	Pesticider	13	609	580	29	0,014
Simazin	847	Pesticider	13	609	603	6	0,003
Isoproturon	1170	Pesticider	13	609	605	4	0,002
Atrazin	846	Pesticider	13	609	607	2	0,001
AMPA	862	Pesticider	13	537	96	441	0,216
2,6-Dichlorbenzamid	438	Pesticider	13	537	307	230	0,113
Bentazon	1169	Pesticider	13	537	476	61	0,030
DNOC	844	Pesticider	13	537	478	59	0,029
Mechlorprop	843	Pesticider	13	537	499	38	0,019
Trichloreddikesyre	848	Pesticider	13	536	367	169	0,083
MCPA	842	Pesticider	13	536	375	161	0,079
Prosulfocarb	68	Pesticider	13	536	457	79	0,039
Glyphosat	675	Pesticider	13	535	139	396	0,194
Atrazin, hydroxy-	592	Pesticider	13	497	475	22	0,011
Terbutylazin	734	Pesticider	13	497	489	8	0,004
Pendimethalin	706	Pesticider	13	496	493	3	0,001
DEIA	97	Pesticider	13	437	418	19	0,009
Terbuthylazin-desethyl	98	Pesticider	13	437	428	9	0,004
Atrazin, desisopropy	591	Pesticider	13	437	433	4	0,002
Cypermethrin	628	Pesticider	13	172	172	0	0,000

Chlorpyrifos	834	Pesticider	13	172	172	0	0,000
Terbutryn	735	Pesticider	13	112	112	0	0,000
Toluen	218	AromatiskeKulbrinter	14	128	118	10	0,005
Chloroform	374	AlifatiskeKulbrinter	15	236	217	19	0,009
Vinylchlorid	1171	AlifatiskeKulbrinter	15	27	26	1	0,000
Tetrachlorethylen	379	AlifatiskeKulbrinter	15	16	15	1	0,000
Trichlorethylen	380	AlifatiskeKulbrinter	15	16	15	1	0,000
1,2-Dichlorethan	1076	AlifatiskeKulbrinter	15	16	16	0	0,000
Di(2-ethylhexyl)adipat	101	Blødgørere/detergenter	17	240	238	2	0,001
MTBE	166	Ethere	18	357	354	3	0,001
Perfluornonansyre	1262	PerfluoreredeForbindelser	19	464	366	98	0,048
Perfluordecansyre	1264	PerfluoreredeForbindelser	19	464	444	20	0,010
Perfluoroctansulfonsyre	1257	PerfluoreredeForbindelser	19	463	178	285	0,140
Perfluoroctansyre	1261	PerfluoreredeForbindelser	19	463	227	236	0,116
Perfluorhexansulforsyre	1256	PerfluoreredeForbindelser	19	463	349	114	0,056
Perfluoroctansulfonamid	1263	PerfluoreredeForbindelser	19	463	435	28	0,014
Perfluorundecansyre	1265	PerfluoreredeForbindelser	19	463	459	4	0,002
Trimethoprim	1478	Lægemidler	20	339	331	8	0,004
Florfenicol	1480	Lægemidler	20	60	49	11	0,005
Amoxillin	1474	Lægemidler	20	60	59	1	0,000
Kloramin-T	1472	Lægemidler	20	60	60	0	0,000
Benzokain	1475	Lægemidler	20	60	60	0	0,000
Oxytetracyklin	1476	Lægemidler	20	60	60	0	0,000
Oxolinsyre	1479	Lægemidler	20	60	60	0	0,000
17Beta-østradiol	878	Østrogener		281	259	22	0,011
Sulfadiazin	909	Lægemiddel		268	248	20	0,010
Irgarol 1051	129	Bekæmpelsesmiddel		112	112	0	0,000
Sulfamethoxazol	915	Lægemiddel		72	72	0	0,000
Sulfamethiazol	912	Lægemiddel		71	34	37	0,018
Chlorbutanol	1470	Lægemiddel		60	60	0	0,000
Formaldehyd	397	Lægemiddel		59	58	1	0,000
1,1-Dichlorethylen	85	Halogenerede kulbrinter		16	16	0	0,000
Trans-1,2-dichlorethen	86	Halogenerede kulbrinter		16	16	0	0,000
Dichlormethan	386	Halogenerede kulbrinter		16	16	0	0,000
1,1-Dichlorethan	868	Halogenerede kulbrinter		16	16	0	0,000
Cis-1,2-dichlorethylen	83	Halogenerede kulbrinter		15	15	0	0,000

[Tom side]



Sammenhængen mellem forekomst af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) og oplandskarakteristik og arealanvendelse i oplandet er analyseret ved hjælp af multivariat statistik. Der er anvendt data fra overvågning i NOVANA i perioden 2011-2018 i vand og sediment i vandløb. Sammenhængen er undersøgt ved statistisk analyse baseret på principal component analyse (PCA) efterfulgt af en test af, om der er korrelation til antropogen aktivitet i vandløbsoplandene. For stofgruppen PAH'er i sedimentet blev der fundet stærk kovariation mellem de enkelte stoffer og positiv relation til arealandel af vej, bygninger og industri (AVBI) i oplandet. Metaller i vandprøverne stammer sandsynligvis fra forskellige kilder. Variationsmønsteret blandt metallerne viste korrelation til AVBI, samt bl.a. (mest relateret til forekomst af nikkel og manglende forekomst af cadmium) at de højeste værdier forekom om sommeren. For pesticiderne viste den statistiske analyse bl.a., at glyphosat tenderede til at have korrelation med andelen af landbrug i oplandet og sammen med AMPA, nedbrydningsprodukt af glyphosat, udviste stoffet en stor grad af kovariation med de højeste koncentrationer om sommeren. De perfluorerede forbindelser havde en del kovariation tilfælles, men også en betydelig variation individuelt. Specifikt for perfluoroctan-sulfonsyre (PFOS) var der en voksende forventet koncentration og fundhyppighed med stigende andel af antropogen aktivitet i oplandet.