

# Kolloid-faciliteret transport af glyphosat og pendimethalin

## Kvantificering og modellering

Dorthe Lærke Baun, Merete Styczen, Michael Juul Lønborg,  
Jesper Holm, Thomas Clausen, og Christian Grøn  
DHI Vand • Miljø • Sundhed

Christian Bender Koch  
Institut for Jordbrugsvidenskab, Københavns Universitet

Birgitte Gjettermann og Carsten Petersen  
Institut for Grundvidenskab, Københavns Universitet

Niels Henrik Spliid  
Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, Aarhus Universitet,  
Institut for Plantebeskyttelse og Skadedyr

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

FORORD	7
ORDLISTE	9
SAMMENFATNING	11
SUMMARY	21
1 INDLEDNING	31
2 BAGGRUND OG FORMÅL	33
2.1 FORMÅL	33
2.2 BAGGRUND	33
2.2.1 Kolloidstørrelser	33
2.2.2 Kolloidtransport – et element i udvikling af jordprofiler	34
2.2.3 De valgte pesticiders egenskaber	36
2.2.4 Kolloidrelaterede processer	36
2.2.5 Resultater af feltforsøg	41
2.2.6 Hvor genereres pesticidholdige kolloider?	42
3 MATERIALER OG METODER	45
3.1 INDLEDNING	45
3.2 BESKRIVELSE AF LOKALITETER FOR UDTAGNING AF INTAKTKOLONNER	45
3.3 UDTAGNING OG GRUNDLÆGGENDE KARAKTERISERING AF INTAKTKOLONNER	47
3.3.1 Udtagning af intaktkolonner	47
3.3.2 Trimning af kolonnerne	47
3.3.3 Intaktkolonnernes fysiske dimensioner	48
3.4 FØRSØGSOPSTILLING SAMT INDLEDENDE KOLONNEFORSØG	49
3.4.1 Vandingsapparatet, prøveudtagning og bestemmelse af effluentmængde	49
3.4.2 Vandingsvandet samt indledende vanding	50
3.4.3 Udvælgelse af kolonner på basis af sporstofforsøg med bromid	51
3.5 GENNEMSTRØMNINGSFORSØG MED GLYPHOSAT OG PENDIMETHALIN	52
3.5.1 Oversigt over prøveudtagninger	55
3.6 BESTEMMELSE AF SORPTIONS- /DESORPTIONS-KINETIK AF PESTICID I EFFLUENTEN	56
3.7 DESORPTIONSFORSØG MED DRÅBEEROSIONSPARTIKLER	56
3.8 KOLLOIDKARAKTERISERING	57
3.9 PESTICIDSORPTION TIL JORD OG HALM	58
3.10 EFFEKT AF JORDOVERFLADENS BESKAFFENHED PÅ GLYPHOSATTRANSPORT	58
3.11 EFFEKT AF UDBRINGNINGSMETODE AF PENDIMETHALIN	59
3.11.1 Mineralisering af pendimethalin til CO <sub>2</sub>	59
3.12 FRAKTIONERING AF EFFLUENT FRA GENNEMSTRØMNINGSFORSØG MED PENDIMETHALIN VHA. NANO-FILTRERING	59

3.13	KARAKTERISERING AF STRØMNINGSMØNSTRE FOR VAND OG STOF SAMT BESTEMMELSE AF RESTKONCENTRATIONER AF PESTICID I KOLONNERNE	60
3.13.1	Farvesporstofforsøg med Brilliant Blue	61
3.13.2	Prøveudtagning for bestemmelse af pesticid i kolonnerne	61
3.14	ANALYSER OG RESULTATBEHANDLING	62
3.14.1	pH, ledningsevne og turbiditet	62
3.14.2	Opløst organisk stof	62
3.14.3	Aktivitetmålinger og validering	62
3.14.4	Kemiske analyser af pendimethalin og glyphosat/AMPA	64
3.14.5	Databehandling	65
4	RESULTATER AF EKSPERIMENTELLE STUDIER	66
4.1	INDLEDNING	66
4.2	KARAKTERISERING AF PRÆFERENTIELLE STRØMNINGSVEJE	66
4.2.1	Visuel bedømmelse af farvespor i den minimalt bearbejdede jord	66
4.2.2	Visuel bedømmelse af farvespor i den pløjede jord	68
4.2.3	Strømningsveje for Brilliant Blue og forekomst af pesticid	70
4.3	MASSEBALANCER I SPORSTOFFORSØGENE MED PESTICID	72
4.3.1	Udvasket pesticid	72
4.3.2	Vertikal fordeling af pesticid i jorden samt massebalancer for pesticiderne	73
4.4	EFFLUENTENS SAMMENSÆTNING I LØBET AF GENNEMSTRØMNINGSFORSØGENE	75
4.4.1	Udvaskning af jordpartikler	82
4.5	KOLLOIDERNES KEMISKE SAMMENSÆTNING	84
4.6	KOLLOIDERNES BETYDNING FOR TRANSPORT AF GLYPHOSAT OG PENDIMETHALIN	89
4.6.1	Fordelingskoefficienter ( $K_d$ og $K_{oc}$ ) samt overfladens betydning for transporten af glyphosat	95
4.6.2	Sorption / desorption af pesticid fra partikler i effluenten	97
4.6.3	Desorption af pesticid fra 'dråbeerosions partiklerne'	99
4.7	OPLØST ORGANISK STOF	103
4.8	VERIFIKATION AF DE RADIOAKTIVE MÅLINGER	105
4.8.1	Udbringningsmetode for pendimethalin	106
4.8.2	Nedbrydning af pendimethalin i kolonnen	107
4.8.3	Molekylære størrelsesfraktioner af pendimethalin	107
5	HOVEDTRÆK I MODELBESKRIVELSE	110
5.1	MODIFIKATION AF MAKROPOREMODULET I MIKE SHE	110
5.2	GENERERING AF KOLLOIDER	110
5.2.1	Kinetic Energy Model	110
5.2.2	Rainfall Momentum Model	112
5.2.3	MACRO-Model	114
5.3	GENERERING AF RANDBETINGELSER	114
5.4	TRANSPORT AF KOLLOIDER	115
5.5	FILTRERING AF KOLLOIDER	115
5.6	REAKTIONSFORMER ANVENDT I MODELLEN	115
5.7	REAKTIONER BESKREVET I LØSEREN	116
6	SIMULERINGSRESULTATER	118
6.1	SIMULERING AF HYDRAULIK I BROMIDFORSØG	118
6.1.1	Hydrauliske parametre for jordkolonner	118
6.1.2	Beskrivelse af setup	118
6.1.3	Autokalibrering	120

6.1.4	Manuel kalibrering af model mod effluentmængder	121
6.1.5	Manuel kalibrering af bromidgennembrud	124
6.2	REAKTIVE SIMULERINGER: GLYPHOSAT OG KOLLOIDER	129
6.2.1	Input fra forsøg til modelsetup	129
6.2.2	Kolonnehydraulik	130
6.2.3	Kolloidgennembrud	131
6.2.4	Glyphosat – Kolonne 2 (minimalt bearbejdet)	136
6.2.5	Glyphosat – Kolonne 5 (pløjet)	139
6.2.6	Glyphosat – Kolonne 4 (pløjet)	140
6.2.7	Glyphosat – Kolonne 6 (minimalt bearbejdet)	141
6.2.8	Rekalibrering af glyphosat på Kolonne 2 (minimalt bearbejdet)	142
6.3	OPSUMMERING	144
6.3.1	Bromidforsøg	144
6.3.2	Kolloider	144
6.3.3	Glyphosat	145
6.3.4	Pendimethalin	146
7	DISKUSSION OG KONKLUSION	148
7.1	BEGRÆNSNINGER I PROJEKTET	148
7.2	METODERNES EGNETHED	148
7.2.1	Vandingsvandets sammensætning og vandingen	148
7.2.2	Separation af vandfasen og den kolloidale fase	149
7.2.3	Luftudsug til fjernelse af pendimethalin-dampe	150
7.2.4	Forskel i lerindhold i B-horisonten på de udtagne søjler	150
7.3	DISKUSSION AF EKSPERIMENTELLE RESULTATER	150
7.3.1	Kolloidgenerering	150
7.3.2	Kolloidtyper	152
7.3.3	Fordeling af pesticider i kolonnerne	153
7.3.4	Strømningsdynamik og kolloidgenerering	153
7.3.5	Ændringer i ledningsevne under forsøgene	154
7.3.6	Sammenhæng mellem pesticid og TOC/DOC	154
7.3.7	Glyphosat	155
7.3.8	Pendimethalin	157
7.3.9	Hvor kommer kolloider med stof fra?	158
7.4	MODELLERING	159
7.5	KONKLUSION	161
8	PERSPEKTIVERING	164
8.1	I FORHOLD TIL LANDBRUGSPRAKSIS	164
8.2	FORSØGSMÆSSIGT	164
8.3	FOR EKSISTERENDE REGISTRERINGSMODELLER (FOCUS)	165
8.4	FØR NYE MODELBEKRIVELSER	165
9	REFERENCER	167

Bilag 1	Udtagning og karakterisering af intaktkolonner
Bilag 2	Sporstofforsøg med bromid
Bilag 3	Indledende testforsøg og test med <sup>3</sup> H-pendimethalin
Bilag 4	Bestemmelse af pesticidernes fordelingskoefficient
Bilag 5	Sammenhæng mellem partikelkoncentration og NTU
Bilag 6	Dispergering af aggregater med varierende længde af omrystning
Bilag 7	Sammenligning mellem kemiske og radioaktive analyser
Bilag 8	Tilførsel af pendimethalin til kolonneoverflade og størrelsesfraktionering af kolonne-effluent med pendimethalin
Bilag 9	Brugermanual for MIKE SHE
Bilag 10	Modeltests

# Forord

Projektet "Kvantificering af kolloid-faciliteret transport af glyphosat og pendimethalin" er finansieret af Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelforskningsprogram. Projektet er udført ved DHI Vand • Miljø • Sundhed, Københavns Universitet (Institut for Jordbrugsvidenskab og Institut for Grundvidenskab) og Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, Aarhus Universitet (Institut For Plantebeskyttelse og Skadedyr).

Projektet har været fulgt af en styregruppe med følgende sammensætning:

Jørn Kirkegaard, Miljøstyrelsen  
Alf Aagard, Miljøstyrelsen  
Dean Jacobsen, Ferskvandsbiologisk Laboratorium, Københavns Universitet  
Lars Kjellerup Larsen, Skov- og Naturstyrelsen  
Jørgen Jakobsen, Charlottenlund  
Ole Hørbye Jacobsen, Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, Aarhus Universitet  
Peter Wiberg-Larsen, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet  
Hans Roust Thysen, Dansk Landbrug – Landscentret  
Anders Baun, Miljø og Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet  
Niels-Martin Frost, DuPont Agro Danmark  
Jens Carl Streibig, Institut for Jordbrugsvidenskab, Københavns Universitet

Vi vil gerne takke styregruppens medlemmer for deres engagement og konstruktive bidrag input igennem projektperioden. Ligeledes vil vi også takke BASF A/S og Monsanto Crop Sciences Denmark A/S for at have stillet hhv.  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin og  $^{14}\text{C}$ -glyphosat til rådighed for forsøgene.

Dorthe Lærke Baun<sup>1</sup>, Merete Styczen, Michael Juul Lønborg, Thomas Clausen, Christian Grøn, Jesper Holm, Christian Bender Koch, Birgitte Gjettermann, Carsten Petersen og Niels Henrik Spliid.

---

<sup>1</sup> Nu Rambøll Danmark A/S





# Ordliste

- Dalton: Enhed for molvægt (g/mol)
- Kolloid I denne undersøgelse er kolloider defineret som større end 20 nm. Overgrænsen er ikke specifik, men er i praksis partikler, der ikke er bundfældet 1 minut efter rystning, i opstillingen hvor turbiditetsmålingen udføres. En mere detaljeret diskussion af kolloider findes i kapitel 2.2.1.
- Diskretisering: Opdeling i diskrete lag. Det er i teksten anvendt i modelleringen, hvor det henviser til opdelingen i beregningslag.
- Horisont: Betegnelse for et identificerbart homogent lag i jorden. Det tales specifikt om horisonterne  $A_p$ , E og B i rapporten.  $A_p$  er pløjelaget der er beriget med organisk materiale og påvirket af strukturændringer i forbindelse med forarbejdningen. En E-horisont har tabt materiale i form af ler, jern og aluminium. B-horisonten befinder sig under A (og eventuelt under en E-horisont) og er omdannet i forhold til udgangsmaterialet på grund af biologisk aktivitet, lernedslemning, og andre processer i jordprofilen.
- Micel: Miceller er aggregater af molekyler med en hydrofil og en hydrofob "ende". De orienterer sig i forhold til den opløsning, de befinder sig i. I vand vender den hydrofile del udad og hydrofobe stoffer kan optages i micellens midte, hvorved deres effektive opløselighed stiger dramatisk.
- SAR: Natrium adsorptionsratio, den relative aktivitet af natriumioner i ionbytningsreakationer i jorden. Defineret som  $Na/(Ca + Mg)^{0.5}$  og beregnet for den kunstige nedbør.
- Scintillationscocktail: En scintillationscocktail er typisk sammensat af et primært energiabsorberende opløsningsmiddel tilsat et primært og evt. et sekundært fluorescensmiddel der udsender lys som kan registreres af detektoren.
- Turbiditet: Mål for uklarhed af opløsninger. Prøvens turbiditet bestemmes ved sammenligning af intensiteten af spredt lys fra prøven med intensiteten af spredt lys fra standardprøver med veldefineret turbiditet. Turbiditeten måles i NTU-enheder (Nephelometric Turbidity Units).



# Sammenfatning

## Formål og konklusioner

Projektet "Kvantificering af kolloid-faciliteret transport af glyphosat og pendimethalin" er udført som et laboratoriebaseret opfølgning på et felt-baseret monitorings- og modellering projekt "Faciliteret transport af pesticider" (Holm et al., 2003). Her blev det konkluderet, at en undersøgelse af de grundlæggende fænomener bag transporten af de sorberende pesticider og den tilhørende proceskinetik var nødvendig under kontrollerede forhold i laboratoriet.

Formålet med dette projekt var at undersøge kolloidgenereringen og at kvantificere betydningen af kolloid-faciliteret makroporetransport af glyphosat og pendimethalin i den umættede zone i struktureret landbrugsjord. Den opnåede viden er blevet anvendt til udvikling af en modelkomponent, som skal kunne benyttes til simulering af kolloidfaciliteret pesticidtransport i den øvre del af rodzonen på umættede landbrugsjorde med makroporer (> ca. 1 mm). Yderligere er kolloidernes sammensætning blevet undersøgt, idet denne er af afgørende betydning for kolloidernes evne til at sorbere pesticider.

To delformål har endvidere været at undersøge, hvilken betydning jordstruktur, eksemplificeret ved hjælp af forskellige former for jordbearbejdning, kan have på mobilisering og transport af kolloider i den umættede zone ved forekomst af makroporer, og at forsøge nærmere at klarlægge hvilken del af jordsøjlen, de pesticidbærende kolloider kommer fra.

På baggrund af projektets resultater konkluderes det, at kolloidtransport kan være af stor vigtighed for både glyphosat og pendimethalin. For glyphosat transporteredes 63-74% af den samlede udvaskede masse bundet til kolloider, når udsprøjtningen skete på pløjet jord. For pendimethalin transporteredes 75-80% af den samlede udvaskede masse bundet til kolloider, men der er tvivl om hvilke fraktioner, pendimethalinen er bundet til.

Den mest betydningsfulde effekt af jordstruktur var på selve kolloidgenereringen. Der genereredes væsentligt flere kolloider på de pløjede end på de minimalt bearbejdede kolonner. Observerbar dråbeerosion fandtes kun på de pløjede søjler. Den samlede pesticidudvaskning var ikke dokumenterbart forskellig på pløjede og minimalt bearbejdede jorde. For glyphosat udgjorde mængden af kolloidbundet glyphosat imidlertid kun 11-22% på de minimalt bearbejdede marker. Denne effekt kan ikke alene tilskrives jordstrukturen. Det var formentlig også af betydning, at opløseligt glyphosat blev afvasket direkte fra plantemateriale på overfladen, og at den, på grund af sorptionskinetikken og transporthastigheden, ikke nåede i ligevægt med den omgivende jord og kolloider.

Ingen af de alment accepterede udvaskningsmodeller og procedurer kan beskrive den observerede kolloidfaciliterede transport af glyphosat og pendimethalin samt af den opløste glyphosat.

På baggrund af farveforsøg, turbiditetsmålinger, og pesticidindhold i de udvaskede kolloider må det konkluderes, at pesticidholdige kolloider primært

genereres i de øverste centimeter af jorden. Længere nede i jordsøjlerne fandtes de blåfarvede områder kun langs aktive makroporer. Kolloider med pesticid kan tænkes at bevæge sig nedad i profilet i trin, men på grund af strømningforholdene i kolonnerne under forsøgene (undertryk i matricen under A-horisonten), vil det være vanskeligt at re-mobilisere sådanne kolloider, der en gang er suget ud i matricen.

Modelleringen viste, at de forbedringer i procesbeskrivelser, der er gennemført i projektet, førte til en udmærket simulering af vandstrømning og bromidtransport. Når vandstrømningen og stofudvekslingsparametrene var fastlagt, var det muligt at simulere de to meget forskellige kolonner med samme jordbehandling med kolloidparametre med begrænset variation. For kolonner med forskellig jordbehandling, var parametrene væsentligt mere forskellige. Dette betyder, at en meget væsentlig del af forskellen mellem to ens behandlede kolonner var dikteret af strømningbilledet.

De observerede mønstre af kolloider og pesticidtransport kunne genereres af modellen med forskellige kombinationer af parametre for kolloidgenerering og kinetik, og der er dermed ikke opnået en entydig forståelse af, hvordan processerne komplementerer hinanden. Det var forventet, at der kunne være tidlige forskelle i, hvornår kolloid genereret med de forskellige processer viste sig i udstrømningen, og mens visse af resultaterne fra kolonnerne også tydede på dette, sås dette mønster ikke klart i modelleringen.

#### Gennemførte undersøgelser

Udvaskningen gennem makroporer i umættet zone blev undersøgt for to pesticider, og udvaskelighedens afhængighed af kolloid-faciliteret transport blev vurderet. De valgte pesticider var glyphosat og pendimethalin, der begge er stærkt sorberende, men kemisk meget forskellige. Hvert pesticid blev tilsat til 4 kolonner udtaget fra jordoverfladen til 50 cm's dybde. Heraf var 2 kolonner udtaget fra en pløjet mark og 2 fra en minimalt bearbejdet mark. Kolonnerne var strukturelt meget forskellige i kraft af den forskellige behandling, men antages i øvrigt ikke at være repræsentative for alle aspekter af de forskellige former for jordbearbejdning. På hver kolonne blev gennemstrømningen først undersøgt ved hjælp af bromidtransport. I disse indledende forsøg bestemtes også en relation mellem kolloid i effluenter og turbiditeten. Dernæst tilførtes radioaktivt mærket pesticid blandet med formuleret pesticid til de udvalgte kolonner, og kolonnerne blev udsat for tre vandingshændelser. Effluenter blev undersøgt for pesticidindhold, pH, ledningsevne og turbiditet, og filtreret på 0,02 $\mu$ m-filer, hvorefter også filtratet blev analyseret for radioaktivt pesticid. Enkelte effluenter analyseredes for totalt organisk kulstof (TOC) og opløst organisk kulstof (DOC). Dråbeeroderet materiale sprøjtede fra de pløjede kolonnens overflade til en påsat krave. Dette materiale opsamledes. Med de anvendte metoder er kolloider i dette studium større end 0,02  $\mu$ m og mindre end 30-50 $\mu$ m.

Mængden af dispergerbart materiale blev bestemt for jorden og for det dråbeeroderede materiale med henblik på at vurdere den potentielle mængde kolloider.  $K_d$ -værdier blev bestemt for de to pesticiders sorption til den anvendte jord og til halm. Der blev gennemført kemiske analyser på udvalgte stamopløsninger, effluenter og filtrat fra dispergeringsforsøg for at undersøge overensstemmelsen mellem disse og koncentrationer beregnet på basis af måling af radioaktivitet. Endvidere blev kolloidsammensætningen i effluenter undersøgt og adsorbenter karakteriseret ved hjælp af infrarød spektroskopi

(IR), kulstof-13-NMRspektroskopi, transmissionselektronmikroskopi kombineret med elementanalyse og røngtendiffraktion.

Afslutningsvist påførtes kolonnerne farvestoffet Brilliant Blue, så strømningmønstrene kunne visualiseres. Der blev taget prøver fra hvert jordlag i fire kolonner til pesticidbestemmelse med henblik på at studere sammenhængen mellem strømningsveje for pesticider og farvestof samt at etablere massebalancer for pesticiderne.

Det var forudsat, at glyphosat kunne mærkes med  $^{14}\text{C}$ , mens pendimethalin skulle mærkes med  $^3\text{H}$ . Dermed kunne der gennemføres samtidige forsøg med begge stoffer på jordkolonnerne. Det  $^3\text{H}$ -mærkede pendimethalin viste sig imidlertid at være ustabil. Måling af pendimethalin måtte derfor også baseres på  $^{14}\text{C}$ -mærkning, hvilket betød at forsøgene med de to forskellige stoffer måtte foretages på forskellige jordkolonner. Det betød, at nogle kolonner måtte tages i brug, selv om bromidforsøgene havde vist at gennemstrømningen på de pågældende kolonner var ringe. Dermed blev antallet af gentagelser mindre end planlagt, og variationen mellem kolonnerne blev større.

Desuden var det forventet, at kolloidbundet pendimethalin kunne opsamles på de anvendte filtre. Det viste sig ikke at være tilfældet (i det mindste ikke for den mærkede fraktion). Holm et al. (2003) rapporterede samme fænomen, men det blev her forklaret ved desorption i tiden fra prøveudtagelse til analyse. For at undersøge om pendimethalin var i opløsning udførtes to ekstra kolonneforsøg, hvorfra effluenter blev filtreret og nanofiltreret.

## Resultater

### - kolloidgenerering

Kolloidgenereringen var større på den pløjede end på den minimalt bearbejdede jord. Der udvaskedes i gennemsnit over 3 hændelser 50-97 mg kolloid/l fra de minimalt bearbejdede kolonner og 183-295 mg kolloid/l fra de pløjede kolonner i forsøgene med pesticider.

For de minimalt bearbejdede kolonner, hvor der var registreret beskadigelse af overfladen ved udtagning af kolonnen, var den maximale turbiditet i de indledende forsøg væsentligt større end af de øvrige kolonner (ca 20 gange større end for de ikke-beskadigede kolonner). Denne forskel formindskedes med tiden, hvilket dels kan skyldes en konsolidering af overfladen i sig selv, dels at mosset på overfladen efterhånden fik en større udbredelse.

Jordfugtigheden syntes at have en effekt på kolloidgenereringen. Fugtigheden i kolonnerne ved nedbørshændelse 2's begyndelse var større end ved hændelse 1's begyndelse, og bortset fra en kolonne var kolloidgenereringen for hændelse 2 større end for hændelse 1. Den totale mængde kolloidbåret pesticid var imidlertid konstant eller faldt med stigende hændelsesnummer.

Sammensætningen af kolloider, der transporterendes ud af kolonnerne, blev undersøgt med stor tidlig opløsning, og det blev fundet, at den mineralogiske sammensætning og indholdet af funktionelle organiske grupper (primært carboxylgrupper og alkener) var konstant over tiden. Det er derfor sandsynligt, at kolloidgenereringen omfattede identiske områder i kolonnen (samme horisont) og skyldtes ens mekanismer hen over forsøget. Dette er i kontrast til tidligere udførte markforsøg, hvor indholdet af organisk stof var størst i de første prøver i en drænperiode.

De mineralogiske undersøgelser af kolloiderne havde til formål at identificere specifikke reaktive strukturer og overflader af mineraler, der kan fungere som adsorbent for pesticiderne. Undersøgelser af naturlige, høj-polymere carbonforbindelser påviste en helt ny type af sorbent i danske jorde: grafit-lignende kulstof med et signifikant indhold af ilt. Disse forbindelser kan have stor betydning for sorptionen af organiske stoffer med aromatiske strukturer. De fandtes i jorden i alle horisonter og formentlig i en bred fordeling af størrelser.

Mineralogiske undersøgelser af hele kolloidprøver påviste tilstedeværelsen af mikrokrySTALLINSK goethit i fysisk tæt kontakt med organiske kulstofforbindelser. Goethit er den sorbent i jorden med forventet størst affinitet for glyphosat, men det er uvist hvad den tætte fysiske kontakt med organisk kulstof betyder for sorptionsegenskaberne. Sådanne fysiske associationer kan forklare, at egenskaberne ikke er proportionale med indholdet af specifikke mineraler. Aluminiumsilikater var den hyppigst forekommende mineraltype.

Efter udvaskningsforsøgene blev de absolut højeste koncentrationer af både glyphosat og pendimethalin fundet i de øverste 0,5 cm af jordkolonnen, nemlig henholdsvis 11 og 8 mg/kg ovntør jord for glyphosat og 14 og 25 mg/kg ovntør jord for pendimethalin, for henholdsvis de pløjede og de minimalt bearbejdede kolonner. Koncentrationen af pendimethalin i overfladelaget var lidt højere i den minimalt bearbejdede mark, hvilket stemmer overens med farvestofforsøget, hvor tykkelsen af det øverste, fuldt gennemfarvede lag var mindst i den minimalt bearbejdede jord, men denne relation gjaldt ikke for glyphosat.

Der blev ikke påvist pesticider i prøver udtaget uden for de farvede områder. Kun i én prøve udtaget i 25-30 cm fra den minimalt bearbejdede jord blev der med sikkerhed fundet glyphosat. Forekomst af mærket pesticid under de øverste jordlag var koncentreret i de blåfarvede områder omkring strømningsaktive bioporer og sprækker. Pesticidkoncentrationen i disse blåfarvede områder aftog med dybden. Den samme trend observeredes for gennemsnitskoncentrationen i tilfældigt udtagne jordprøver.

Der var signifikant forskel på genereringen af dråbeeroderet materiale mellem de pløjede og minimalt bearbejdede kolonner. Det kunne indikere, at en større del af kolloiderne på de minimalt bearbejdede kolonner genereres i jorden. Imidlertid var pesticidkoncentrationen på kolloider genereret i de minimalt bearbejdede kolonner større end pesticidkoncentrationen på kolloider genereret i pløjede kolonner, bortset fra kolonne 2 (minimalt behandlet), der havde en meget ringe udvaskning. For glyphosat var koncentrationen som nævnt henholdsvis ca. 9 og 11 mg/kg jord i de øverste 0,5 cm af kolonne 6 (minimalt bearbejdet) og kolonne 4 (pløjet), og koncentrationen på de udvaskede kolloider i 3. hændelse var hhv. ca. 10 og 14 mg/kg. Under 0,5 cm's dybde var koncentrationen i udskrab fra farvede makroporer altid under 1 mg/kg og stærkt faldende med dybden. For pendimethalin var koncentrationen på udvaskede kolloider noget mindre (ca. 4 og 2 mg/kg for kolonne 4 (minimalt bearbejdet) og kolonne 2 (pløjet), men den maksimale koncentration målt i farvede makroporer var 0,4 mg/kg, igen stærkt faldende med dybden. Resultaterne tyder altså på, at kolloiderne i begge tilfælde primært kom fra toplaget.

Det faktum, at ledningsevnen i disse forsøg svarede til jordvandets ledningsevne i forsøget tyder på, at der skete en opblanding mellem vandingsvand og jordvæske. Da farveforsøg mv. ikke tyder på ret stor kontakt med jordvæsken, må denne kontakt ske tæt på overfladen og sandsynligvis i det Gao et al. (2004, 2005) betegner som "udvekslingslaget". I forsøg med kolonner med beskyttet overflade ses som oftest at ledningsevnen i det gennemstrømmende vand nærmer sig ledningsevnen for regnvandet (se f.eks. Laegdsmand et al. (2005); Laegdsmand et al. (1999); de Jonge et al. (2000)).

Der fandtes en næsten invers relation mellem TOC/DOC og pesticid på de minimalt bearbejdede kolonner. På de pløjede jorde var der en væsentligt bedre overensstemmelse mellem udviklingen i TOC/DOC over tid med opløst ( $< 0,02 \mu\text{m}$ ) pendimethalin og kolloidbundet glyphosat. Det kunne tyde på, at genereringen af TOC/DOC foregik samme sted som den øvrige kolloid- og pesticidfrigivelse i de pløjede kolonner, mens det ikke syntes at være tilfældet i de minimalt bearbejdede kolonner.

- glyphosat

Den totale udvaskning af glyphosat varierede fra 0,8-38,3  $\mu\text{g}$  pr kolonne, svarende til 0,007-0,32% af den påførte mængde. De genererede gennemsnitskoncentrationer for hver hændelse varierede mellem 0,04 og 24,8  $\mu\text{g/l}$ .

De gennemførte udvaskningsforsøg med glyphosat viste, at i den pløjede mark transporteredes en stor del af glyphosaten (gennemsnitligt 63-74%) bundet til kolloider i effluenten. Derimod transporteredes kun en mindre del af glyphosaten (gennemsnitligt 11-22%) bundet til kolloider i den minimalt bearbejdede mark.

Der var ingen klar forskel på mængden af totalt udvasket glyphosat fra pløjede og minimalt bearbejdede kolonner – for begge behandlinger var der en kolonne med høj og en med lav udvaskning. Der var heller ikke en generel sammenhæng mellem kolloidkoncentrationen og glyphosatkoncentrationen. Mængden af kolloidbundet glyphosat var næsten konstant eller faldende med stigende hændelsesnummer, mens den totalt udvaskede glyphosatmængde steg med hændelsesnummer for to kolonner (en af hver behandling), faldt for en kolonne, og udviste maximum under hændelse 2 for den sidste kolonne.

Korrelationen mellem kolloidkoncentration og glyphosatkoncentration inden for de enkelte kolonner og hændelser var forskellig. Den højeste fundne  $R^2$ -værdi var 0,95, men der fandtes også værdier ned til 0. For nogle kolonner og hændelser var der tydeligt forskel på de første og de senere effluentprøver.  $R^2$ -værdierne steg markant for disse hændelser, når de første effluenter ikke blev inddraget i analysen. Man kunne på denne baggrund argumentere for, at de første udstrømningshændelser var domineret af kolloider, der ikke blev genereret i overfladelaget, mens kolloiderne lidt senere i hændelsen primært stammede fra overfladen, hvor pesticiderne var udlagt. Alternativt kunne det skyldes, at de første fraktioner indeholdt flere grove partikler (med mindre overfladeareal) end de senere fraktioner. Dette blev dog eksperimentelt søgt modvirket ved at lade prøverne bundfælde 1 minut inden turbiditetsmålingen, men en vis effekt kan ikke helt udelukkes.

Adsorptions-/desorptions-kinetikstudier viste, at hvis der umiddelbart efter udvaskningen var bundet meget glyphosat til kolloider i effluenten, så skete der en relativt hurtig desorption af glyphosat fra kolloiderne (inden for 30

minutter). Denne effekt blev fundet i effluenten fra kolonner udtaget fra pløjet jord. I effluenten fra minimalt bearbejdet jord var der relativt meget glyphosat i væskefasen og meget lidt glyphosat bundet til kolloider. Her foregik der oftest umiddelbart efter udløb fra kolonnerne (samme tidsskala) en sorption af glyphosat til kolloiderne. Målinger af desorption fra dråbeerosionspartiklerne viste tilsvarende en tidsafhængig desorption med en meget stærkt forøgelse af desorptionen i løbet af den første time. Der var ingen væsentlig forskel på sorption af glyphosat i forsøg udført hhv. med og uden tilsætning af pesticidformuleringen.

Resultaterne tyder på, at jordoverfladens beskaffenhed var meget afgørende for transportformen af glyphosat. Glyphosat bindes meget dårligt til halmstubbe og mos ( $K_d$  eksperimentelt bestemt til  $\approx 0$ ), og den blev derfor skyllet af det organiske materiale ved regnhændelserne. I tilfælde af kraftige nedbørshændelser relativt hurtigt efter udsprøjtning er det sandsynligt at glyphosaten, på grund af sorptionskinetikken, ikke når at sorbere til jorden, som det skete i de udførte forsøg. Ved udsprøjtning af glyphosat på bar, nypløjet jord bandt glyphosat til jordpartikler og blev hovedsagligt transporteret bundet til jordpartikler/kolloider. Dette resultat er også af interesse i forbindelse med nedpløjning af sprøjtet stub og halm. Glyphosat på overfladen af nedpløjet stub og halm vil formodentligt relativt let kunne mobiliseres i forbindelse med strømninger i jorden, især fordi observationer viser, at strømninger tit foregår langs plovfurer, hvor halmen også ligger. På grund af fysiske afstande i jorden vil diffusion af glyphosat fra halmen til sorptions-sites i jorden tage tid, og glyphosaten vil derfor sandsynligvis være mobiliserbar i en lang periode.

- pendimethalin

Den totale udvaskning af pendimethalin varierede fra 11,0-32,7  $\mu\text{g}$  pr kolonne, svarende til 0,12-0,43% af den påførte mængde. De genererede gennemsnitskoncentrationer for hver hændelse varierede mellem 1,21 og 9,3  $\mu\text{g/l}$ .

De gennemførte udvaskningsforsøg med pendimethalin viste, at den største del af det mærkede pendimethalin passerede igennem 0,02  $\mu\text{m}$ -filteret. Det klassificeredes umiddelbart som opløst. Alligevel var korrelationen mellem kolloidkoncentration (målt som kolloider  $> 0,02 \mu\text{m}$ ) og pendimethalin-koncentration høj ( $R^2 = 0,42-0,92$ ). Der blev derfor foretaget yderligere forsøg med fraktionering af effluent og filtrat ved nanofiltrering over en 500 Dalton membran. I størrelsesordenen 20-25% af stoffet kunne genfindes i fraktionen  $< 500$  Dalton, der primært vil være opløst, fri pendimethalin. Resten af pendimethalinen var bundet til partikler, kolloider eller større organiske molekyler, idet det fandtes i de øvrige fraktioner. Den overvejende del (75-80%) af pendimethalinen er derfor i praksis "kolloidbundet".

Som for glyphosat var der ingen sikker forskel på mængden af totalt udvasket pendimethalin fra pløjede og minimalt bearbejdede kolonner. For begge behandlinger var der en kolonne med høj og en med lav udvaskning. Der var heller ikke en generel sammenhæng mellem kolloidkoncentration og pendimethalin-koncentration. Fraktionen  $> 0,02 \mu\text{m}$  var imidlertid størst i første hændelse eller næsten konstant gennem de tre hændelser (som for glyphosat). For 3 ud af 4 kolonner steg den totale pendimethalinudvaskning med hændelsesnummer, mens den for den udvaskede mængde viste maksimum i hændelse 2 for den sidste kolonne.



Mere detaljerede sammenligninger mellem turbiditet og pendimethalin-koncentration viste et væsentligt anderledes mønster end for glyphosat. Den første prøve havde altid en høj turbiditet og en høj koncentration af pendimethalin. For alle de øvrige målinger gjaldt, at pendimethalin-koncentrationen var svagt faldende over tid eller næsten konstant. Ligeledes faldt turbiditeten over tid.

Gennemførte forsøg til vurdering af sorptions-/desorptionskinetikken for pendimethalin viste, at der efter udløb fra kolonnerne skete ingen eller kun en svag sorption/desorption af pendimethalin til/fra kolloiderne ( $> 0.02 \mu\text{m}$ ). Faserne syntes derfor at være nogenlunde i ligevægt. Prøver udtaget fra dråbeeroderet materiale desorberede pendimethalin. Fortolkningen forstyrres af, at de filtrerede prøver indeholdt både sorberet og frit pendimethalin, og at der kan være sket sorption til flaskelågene anvendt i desorptionsforsøget.

De kemiske analyser af pendimethalin i effluenter fra kolonnerne viste lavere koncentrationer end bestemmelserne på basis af radioaktivitet. Det blev testet om uoverensstemmelsen skyldtes dårlig opblanding ved påføring af pendimethalin til kolonnerne. Resultaterne viste, at opblandingen kunne have en betydning, men der kunne ikke drages en endelig konklusion. Der var imidlertid forskel på fordelingen mellem de større fraktioner afhængigt af om fordelingen var bestemt ud fra radioaktivt mærket pendimethalin eller ud fra kemisk analyse, og denne forskel kan ikke forklares ud fra de foretagne forsøg. Både de kemiske og de radioaktive analyser viste, at mindre end en tredjedel af pendimethalinen var til stede på opløst form.

#### - modellering

Modelleringen viste, at de forbedringer i procesbeskrivelser, der er gennemført i projektet, førte til en udmærket simulering af vandstrømning og bromidtransport. Der var imidlertid væsentlig forskel mellem de enkelte kolonner, og de skulle parameteriseres helt individuelt. Når man, via strømningssmodelleringen, tog højde for den observerede variation mellem søjlerne, var der væsentligt større variation mellem parametre for kolonner med forskellig jordbehandling end for kolonner med samme jordbehandling. På trods af den store variation mellem kolonnerne, kunne der altså observeres en systematisk variation.

De observerede mønstre af kolloider og pesticidtransport kunne genereres af modellen med forskellige kombinationer af parametre for kolloidgenerering og kinetik, og der er dermed ikke opnået en entydig forståelse af, hvordan processerne komplementerer hinanden. Det var forventet, at der kunne være tidlige forskelle i, hvornår kolloid, genereret med de forskellige processer, viste sig i udstrømningen, og mens visse af resultaterne fra kolonnerne også tydede på dette, kom dette ikke til udtryk i modelleringen.

For at kunne beskrive udvaskningen af glyphosat på de minimalt bearbejdede jorde var det nødvendigt at antage, at  $K_d$ -værdien for toppen af kolonnen var meget mindre end  $K_d$ -værdien for jord. Det stemte overens med  $K_d$ -målingerne for halm, og simuleringerne genererede også den observerede fordeling mellem kolloidbundet og opløst glyphosat ved udløb af kolonnen. Der er altså god overensstemmelse mellem den tidligere beskrevne fortolkning af glyphosatsforsøgene og modelsimuleringerne.

#### - perspektivering

Projektet gav anledning til yderligere undersøgelser og udredninger:

- En verifikation af, om glyphosat mobiliseres som beskrevet fra nedpløjet stub og halm, og om denne praksis derfor er hensigtsmæssig eller kan modificeres sådan, at udvaskningsrisikoen minimeres.
- En verifikation af, om transporten af pendimethalin med kolloider mindre end 20 nm er et artefact af anvendelsen af radioaktivt pendimethalin eller om det er et fænomen, der gælder for andre pesticider, der sorberer til organisk stof. Dette er af vigtighed også ved udførelse af fremtidige forsøg, idet størrelsesfraktioneringen afhænger af de transporterende kolloiders størrelse.
- Adsorbenterne langs transportveje i jorden er vist at spille en stor rolle, og der bør derfor udvikles metoder til at karakterisere adsorbenterne i umiddelbar nærhed af transportvejene.
- Alle anvendte registreringsmodeller håndterer vegetationsdække på overfladen i form af afgrøde. Ingen af dem håndterer vegetationsdække i form af ukrudt, halm og mos. Det faktum, at glyphosat opfanges, men ikke sorberer på, i alle tilfælde halm og mos, og derfor kan mobiliseres i opløst form i en periode efter udsprøjtning, tages altså ikke i betragtning. Det bør undersøges om dette fænomen gælder mere generelt, og det bør fastlægges, hvorledes det i så fald bør håndteres modelleringsmæssigt.
- Kolloider håndteres ikke i eksisterende registreringsmodeller. Muligheden for mobilisering af glyphosat i opløst form fra nedpløjet halm findes heller ikke i eksisterende (FOCUS-)registreringsmodeller. Resultaterne tyder på, at der ved vurdering af glyphosat bør tages hensyn til afvaskeligheden fra plantemateriale, den uens fordeling af glyphosatholdigt plantemateriale i jorden (hvorfor de almindelige antagelser om (ligevægts-) sorption ikke holder) og kinetikken i sorptionsprocessen for opløst glyphosat. Kolloidtransporten er væsentlig ved udsprøjtning på jord, og bør indgå i vurderingen af glyphosats udvaskelighed. Ligeledes bør kolloidtransport indgå i en vurdering af pendimethalins udvaskelighed.
- De udarbejdede procesbeskrivelser er en klar forbedring med hensyn til beskrivelse af makroporestrømning og bromidtransport i forhold til den nuværende PestSurfmodel. Muligheden for at generere kolloider ved hjælp af to forskellige processer er også en klar forbedring, ligesom indførelse af proceskinetik. De væsentligste problemer i forhold til de udviklede beskrivelser forventes at ligge i
  - i. Erfaring med parameterisering for forskellige jordtyper og forhold for plot/markskala. Den meget store variation observeret mellem kolonnerne vil i et vist omfang udjævnnes på større skala.
  - ii. Beskrivelse af udvikling i modelparametrene over tid.
  - iii. Filtreringer og processer dybere i profilet. De her undersøgte kolonner forholder sig primært til "overskærne" makroporer. I naturen kan makroporerne ende i dræn, men de kan også ende blindt eller i sprækker, med en mindre ledningsevne end makroporen. Disse processer undersøges i et igangværende projekt, "Flerdimensional modellering af vandstrømning og stoftransport", i de øverste 1-2 m af jorden i systemer med markdræn.
  - iv. Muligheden for at beskrive afvaskning af mobiliserbart glyphosat fra nedpløjet halm er ikke udviklet i projektet, og relevansen vil afhænge af, om processen kan eftervises i praksis.
- Inden det overvejes at udbygge kolloidmodellen med opløst organisk stof bør det eftervises, at dette generelt er en vigtig faktor i transporten. Viser

det sig, at DOC generelt er væsentlig for transport af stærkt sorberende pesticider, kan der tages udgangspunkt i en beskrivelse implementeret i Daisy-modellen, eller der kan eventuelt arbejdes med desorption fra en uendelig pulje.



# Summary

## Aim and conclusions

The project (Quantification of Colloid-facilitated Transport of Glyphosate and Pendimethalin) was carried out as a laboratory based follow up of a field based monitoring and modelling study (Facilitated Transport of Pesticides, Holm et al., 2003). They concluded that a study of the basic phenomena behind transport of sorbing pesticides and the related process kinetics was necessary under controlled conditions in the laboratory.

The aim of this project was to investigate colloid generation and to quantify the importance of colloid facilitated macropore transport of glyphosate and pendimethalin in the unsaturated zone in structured agricultural soil. The knowledge gained was used for development of a model component that should be used for simulation of colloid facilitated pesticide transport in the upper part of the root zone on unsaturated agricultural soils with macropores (> approx. 1 mm). Furthermore, the colloid composition has been investigated, because it is important for the ability of the colloids to sorb pesticide.

Two additional goals have been to investigate the importance of soil structure, exemplified through different types of soil tillage, on mobilisation and transport of colloids in the unsaturated zone in the presence of macropores, and to try to disclose in which parts of the soil column, the pesticide carrying colloids are generated.

On the basis of the project results it can be concluded that colloid transport can be very important for both glyphosate and pendimethalin. For glyphosate, 63-74% of the total leached mass was bound to colloids when the spraying took place on ploughed soil. For pendimethalin 75-80% of the total leached mass was transported bound to colloids, but doubt remains with respect to which fractions the pendimethalin is bound to.

The most important effect of soil structure was on the generation of colloids. Considerably more colloids were generated on the ploughed columns than on the minimally treated. Observable splash erosion was found on the ploughed columns only. The total pesticide leaching could not be shown to be different for the ploughed and minimally treated soil. For glyphosate, however, the amount of colloid-bound glyphosate made up only 11-22% on the minimally treated fields. This effect cannot be attributed to the soil structure alone. It was probably also of importance that dissolved glyphosate was washed off the plant material on the surface and that it, due to sorption kinetics and the transport velocity, did not reach equilibrium with the surrounding soil and colloids.

None of the generally accepted leaching models and procedures can describe the observed colloid facilitated transport of glyphosate and pendimethalin as well as of the dissolved glyphosate.

On the basis of colour trials, turbidity measurements and pesticide content of the leached colloids it is concluded that the pesticide carrying colloids

primarily are generated in the upper centimetres of the soil. Further down in the soil columns blue coloured areas were found only along active macropores. Colloids with pesticide may move down through the profile stepwise, but due to the flow conditions in the columns during the experiment (negative suction in the soil matrix under the A-horizon) it will be difficult to re-mobilise colloids that has been sucked into the matrix.

The modelling showed that the improvements in process descriptions that were carried out in the project led to good simulation of flow conditions and bromide transport. When the flow and solute exchange parameters were determined, it was possible to simulate the two very different columns with the same soil treatment with a limited variation of the colloid parameters. For columns with different soil treatment, the parameters were considerably more different. This shows that much of the difference between two similarly treated columns was dictated by the flow pattern.

The observed patterns of colloids and pesticide transport could be generated by the model with different combinations of parameters for colloid generation and kinetics. It is therefore not clear exactly how the processes complement each other. It was expected that there could be time differences in when colloid generated by the different processes would occur in the effluent, but while some of the results from the columns indicated this, this pattern was not found in the modelling work.

The investigation

The leaching of two pesticides through macropores in the unsaturated zone was investigated and the dependency of the leaching on colloid-facilitated transport was evaluated. The selected pesticides were glyphosate and pendimethalin, which are both strongly sorbing, but chemically very different. Each pesticide was added to 4 columns sampled from the soil surface to 50 cm's depth. Of these, 2 columns were sampled from a ploughed field and 2 from a minimally tilled field. The columns were structurally very different due to the different treatment, but are not expected to be representative of all aspects of the different types of soil tillage. For each column the flow pattern was first investigated using bromide transport. In these initial experiments, the relationship between turbidity and colloid content was also determined. Radioactively tagged pesticide mixed with formulated pesticide was added to selected columns and 3 irrigation events were performed. The effluent was investigated for pesticide content, pH, conductivity and turbidity, and filtered through a 0.02  $\mu\text{m}$ -filter, after which also the filtrate was analysed for tagged pesticide. A few effluent samples were analysed for total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). From the ploughed columns, splash eroded material from the surface of the column splashed onto a collar fixed on the column. The splashed material was collected. With the chosen methods, colloids in this study are greater than 0.02  $\mu\text{m}$  and smaller than 30-50  $\mu\text{m}$ .

The amount of dispersible material was determined for the soil and for the splash-eroded material with the aim of evaluating the potential amount of colloids. Furthermore,  $K_d$ -values were determined for the sorption of the two pesticides to the soil used in the experiment and to straw. Chemical analyses were made on selected stock solutions, effluents and filtrate from the dispersion experiments in order to test the agreement between these and concentrations calculated based on measurement of radioactivity. Furthermore, the colloids in the effluents were studied and sorbing

constituents characterised through infrared spectroscopy (IR), carbon-13-NMR spectroscopy, transmission electron microscopy combined with element analysis, and X-ray diffraction.

At the end, the colour Brilliant Blue was added to the columns in order to enhance visualisation of the flow pattern. Samples were taken from each layer of four columns for pesticide determination with the aim of studying the relationship between the transport pathways for pesticides and colour and to establish a mass balance.

It was assumed that glyphosate could be marked with  $^{14}\text{C}$ , while pendimethalin could be marked with  $^3\text{H}$ . Hence, trials could be carried out on the same columns with both pesticides. However, the  $^3\text{H}$ -marked pendimethalin turned out to be unstable. Measurement of pendimethalin thus also had to be based on  $^{14}\text{C}$ -marking and, as a consequence, the trials with the two different compounds had to be carried out on different columns. This meant that some columns had to be used, although the flow on these columns had been shown by the bromide trials to be limited. The number of replications became less than originally planned and the variation between columns became greater.

Furthermore, it was expected that the colloid-bound pendimethalin could be collected on the selected filters. This turned out not to be the case, (at least not for the tagged fraction). The same phenomenon was reported by Holm et al. (2003), but it was explained to be caused by desorption during the time elapsed between sampling and analysis. To investigate whether the pendimethalin was present in solution, two extra column experiments were carried out, from which the effluent was filtered and nano-filtered.

## Results

### - colloid generation

The generation of colloids was larger on the ploughed soil than on the minimally tilled soil. In average over three events 50-97 mg/l leached from the minimally tilled columns and 183-295 mg/l from the ploughed columns in the experiments with pesticides.

For the minimally treated columns where damage to the surface was registered during the sampling of the column, the maximal turbidity was considerably larger than for the undamaged columns (about 20 times larger than for the undamaged columns) during the initial trial. The difference became smaller with time, which is likely to be due to a consolidation of the surface and the fact that moss on the surface grew during the experiment.

Soil moisture content appears to have an effect on colloid generation. The moisture content in the columns was higher at the beginning of event 2 than at the beginning of event 1, and except for one column the colloid generation was larger for event 2 than for event 1. The total amount of colloid bound pesticide was, however, constant or fell with event number.

The content of the colloids leaving the columns was investigated with a high degree of temporal resolution, and it was found that the mineralogical content and content of functional organic groups (carboxylic groups and alkenes) was constant over time. It is therefore probable that the colloid generation took place in identical areas in the column (the same horizon) and was caused by similar mechanisms during the experiment. This is in contrast to earlier

performed field trials, where the content of organic matter was largest in the first samples of a drain period.

The mineralogical studies of the colloids aimed at identifying specific reactive structures and surfaces of minerals that can function as sorption sites for the pesticides. The study of natural, highly polymeric carbon compounds showed a completely new type of sorption site in Danish soils: Carbon having a graphite-like structure and with a significant oxygen content. These compounds may be very important for the sorption of organic compounds with aromatic structures. They were found in the soil in all horizons, and probably in a wide size range.

Mineralogical investigations of whole colloid samples showed the presence of microcrystalline goethite in physical close contact with organic carbon compounds. Goethite is the sorption site in the soil with the highest expected affinity for glyphosate, but it is unknown what the close association means for the sorption properties. Such physical associations may explain that the properties are not proportional to the content of specific minerals. Aluminium silicates were the most common type of mineral identified.

After the leaching trials the very highest concentrations of both glyphosate and pendimethalin was found in the upper 0.5 cm of the soil column, 11 and 8 mg/kg for glyphosate and 14 and 25 mg/kg for pendimethalin, for the ploughed and minimally tilled columns, respectively. The concentration in the surface layer was slightly higher in the minimally tilled field, which agrees with the findings of the colour trial, where the thickness of the upper, fully coloured layer was thinnest in the minimally tilled soils, but this relation was not found for glyphosate.

No tagged pesticide was found in randomly sampled soil samples outside the coloured areas. Only in one sample from 25-30 cm's depth from the minimally tilled soil was glyphosate identified above the detection limit. Tagged pesticide found under the upper soil layer was found in blue-coloured areas around flow-active biopores and cracks. The pesticide concentration in these blue-coloured areas decreased with depth. The same trend was observed for the average concentration in randomly sampled soil.

The generation of splash-eroded material was significantly different between the ploughed and minimally treated columns. This could indicate that a larger part of the colloids on the minimally treated columns is generated in the soil. However, the pesticide concentration of colloids generated on the minimally treated columns was larger than the pesticide concentration of colloids generated on ploughed columns, except for column 2 (minimally treated), which had a very low leaching. For glyphosate the concentration was, as mentioned approximately 9 and 11 mg/kg soil in the upper 0.5 cm of column 6 (minimally treated) and column 4 (ploughed) and the concentration of the leached colloids in 3<sup>rd</sup> event was 10 and 14 mg/kg, respectively. Below 0.5 cm's depth, the concentration in scrapings from coloured macropores was always below 1 mg/kg and decreased strongly with depth. For pendimethalin the concentration on leached colloids was lower (approximately 4 and 2 mg/kg for column 4, minimally treated) and column 2 (ploughed), but the largest concentration measured in coloured macropores was 0.4 mg/kg, again decreasing strongly with depth. The results thus indicate that the colloids in both cases primarily were generated in the top layer.



The fact that the electrical conductivity in these trials corresponded to the conductivity in the soil moisture indicates that the irrigation water was mixed with soil moisture. As the colour experiment does not indicate a lot of contact with soil moisture, this contact must take place close to the surface and probably in what Gao et al. (2004, 2005) call the exchange layer. In experiments with columns with protected surface, the conductivity of the leaching water often approach the conductivity of the rain water (see i.e. Laegdsmand et al. (2005); Laegdsmand et al. (1999; de Jonge et al. (2000)).

An almost inverse relation between TOC/DOC and pesticide was found on the minimally tilled columns. On the ploughed soil a much better correspondence was observed between the development over time of TOC/DOC and dissolved (<0.02  $\mu\text{m}$ ) pendimethalin and colloid-bound glyphosate, respectively. This could indicate that the generation of TOC/DOC took place at the same place as the generation of colloid- and pesticide in the ploughed columns, while this did not seem to be the case in the minimally tilled columns.

-glyphosate

The total leaching of glyphosate varied between 0.8-38.3  $\mu\text{g}$  per column, equal to 0.007-0.32% of the added amount. The average concentrations generated for each event varied between 0.04 and 24.8  $\mu\text{g/l}$ .

The leaching trials with glyphosate showed that in the ploughed soil a large part of the glyphosate (in average 63-74%) was transported on colloids in the effluent. Only a smaller fraction (in average 11-22%) of the glyphosate was transported on colloids in the minimally tilled field.

The difference between the amount of total leached glyphosate from ploughed and minimally tilled columns was not clear. For both treatments one column showed high and one showed low leaching. Also, no general relationship between colloid concentration and glyphosate concentration could be derived. The amount of colloid-associated glyphosate was almost constant or decreased with increasing event number, while the total leached amount of glyphosate increased with number of event on two columns (one of each treatment), decreased on one column and had its maximum during event 2 for the last column.

The correlation between colloid concentration and glyphosate concentration differed between columns and events. The highest  $R^2$ -value found was 0.95, but values down to 0 were also observed. For some columns and events, there was a clear difference between the first effluent samples and later ones. The  $R^2$ -values increased considerably for these events when the first effluents were excluded from the analysis. One could argue that the first effluents were dominated by colloids that were not generated in the surface layer, while the colloids later in the event primarily came from the surface, where the pesticide was added. Alternatively it could be caused by a higher fraction of coarse particles (with a smaller surface area) in the first effluent samples. Experimentally it was attempted to avoid this effect by allowing the samples to settle for 1 min before turbidity was measured, but some effect cannot be excluded.

Studies of sorption/desorption kinetics showed that if the effluent contained much colloid-bound glyphosate a relatively fast desorption of glyphosate took place from the colloids (within 30 minutes). This effect was found in effluent

from columns sampled from ploughed soil. The effluent from minimally treated soil contained more dissolved glyphosate and little colloid-bound glyphosate. Here sorption of glyphosate to the colloids took place in the effluent (within the same time scale). Measurements of desorption from splashed material showed a similar time dependent desorption, with strong desorption taking place within the first hour. There was no substantial difference between sorption of glyphosate in experiments carried out with or without addition pesticide formulation.

The results indicate that the conditions on the soil surface are very important for the mode of transport of glyphosate. Glyphosate sorbs poorly to stubble and moss ( $K_d$  experimentally determined to  $\approx 0$ ), and it was therefore washed off the organic material during the rain events. In case of strong precipitation relatively close to the time of spraying, it is probable that the glyphosate, due to the sorption kinetics, does not have time to sorb to the soil, as it happened in these trials. When glyphosate was sprayed on bare, newly ploughed soil, it sorbed to the soil particles and was primarily transported bound to soil particles/colloids. This result is also of interest in connection with ploughing of sprayed stubble and straw. Glyphosate on the surface of ploughed back stubble and straw will probably be mobilised rather easily in connection with water flow in the soil, particularly because observations show that the flow often takes place along the plough furrows, where the stubble is situated. Due to the physical distances in the soil, diffusion of glyphosate from the stubble to sorption sites in the soil will take considerable time and the glyphosate can therefore probably be mobilised for a long period of time.

- pendimethalin

The total leaching of pendimethalin varied from 11.0-32.7  $\mu\text{g}$  per column, equal to 0.12-0.43% of the added amount. The average concentrations generated for each event varied between 1.21 and 9.3  $\mu\text{g/l}$ .

The leaching experiments carried out for pendimethalin showed that the largest amount of the radioactively tagged pendimethalin passed through the 0.02  $\mu\text{m}$ -filter. It was therefore classified as "in solution". Still, the correlation between the colloid concentration (measured as colloids  $> 0.02 \mu\text{m}$ ) and the pendimethalin concentration was high ( $R^2 = 0.42-0.92$ ). Therefore, further experiments with fractionation of effluent and filtrate by nano-filtering over a 500 Dalton membrane was carried out. Approximately 20-25% of the compound could be found in the fraction  $< 500$  Dalton, which primarily will consist of free pendimethalin in solution. The rest of the pendimethalin was bound to particles, colloids or larger organic molecules and was found in other fractions. The majority of the pendimethalin (75-80%) is therefore, in practical terms, "colloid"-bound.

As for glyphosate, there was no substantial difference in the amount of total leached pendimethalin from ploughed and minimally tilled columns. For both treatments, one column resulted in high and one showed low leaching. No general relationship between colloid concentration and pendimethalin concentration was found. The fraction  $>0.02 \mu\text{m}$  was, however, largest in the first event or almost constant through the three events (as for glyphosate). For three out of four columns, the total pendimethalin leaching increased with number of event, while the leached amount reached maximum in the second event for the last column.

More detailed comparisons between turbidity and pendimethalin concentration showed a substantially different pattern than for glyphosate. The first sample always had a high turbidity and a high concentration of pendimethalin. For all of the following measurements, the pendimethalin concentration was decreasing slowly over time or it remained almost constant. Similarly, the turbidity decreased with time.

The experiments carried out to evaluate the sorption/desorption kinetics for pendimethalin showed that no or a very weak sorption/desorption of pendimethalin took place to/from the colloids ( $>0.02\mu\text{m}$ ) after the effluent had been sampled. The phases therefore appeared to be at equilibrium. Samples of the splash-eroded material desorbed pendimethalin. The interpretation of the results is difficult because the filtered samples contained both sorbed and free pendimethalin, and because sorption might have taken place to the bottle lids used in the experiment.

The chemical analyses of pendimethalin in effluents from columns showed lower concentrations than the determinations based on radioactivity. It was tested whether poor mixing at the application of pendimethalin on the columns caused the disagreement. The results showed that mixing could be of importance, but a final conclusion could not be drawn. The distribution of pendimethalin between the large fractions differed depending on whether the distribution was based on chemical or radioactive analysis, and this difference cannot be explained on the basis of the experiments carried out. Both the chemical and radioactive analyses showed that less than a third of the pendimethalin was present in soluble form.

- modeling

The modeling showed that the improvements in process descriptions made during the project resulted in good simulations of the water flow and bromide transport. There were, however, considerable differences between the different columns, and they had to be parameterized individually. When the observed variation between the columns was taken into account via the flow model, the variation between parameters for columns with different soil treatment was considerably larger than the variation between columns with the same treatment. In spite of the large variation between columns, systematical variation could thus be observed.

The observed patterns of colloids and pesticide transport could be generated by the model using different combinations of parameters for colloid generation and kinetics, and a unique understanding of how the processes complement each other could not be reached. It was expected that there could be temporal differences as to when colloid generated by different processes appeared in the leachate, and while some of the results from the columns also indicated so, this did not appear in the simulations.

To be able to describe the leaching of glyphosate on the minimally tilled soils, it was necessary to assume that the  $K_d$ -value for the topmost part of the column was much lower than the  $K_d$ -value for soil. This is in correspondence with the  $K_d$ -measurements for straw, and the simulations also generated the observed distribution between colloid bound and soluble glyphosate at the bottom of the column. There is thus good correspondence between the earlier described interpretation of the glyphosate trials and the model simulations.

- perspectives

The project gave rise to further investigations and studies:

- A verification of whether glyphosate is mobilised as described from incorporated stubble and straw, and whether this practice therefore is appropriate or can be modified to minimise leaching risk.
- a verification of whether the transport of pendimethalin with colloids of less than 20 nm is an artefact of the use of radioactively tagged pendimethalin or whether it is a phenomenon that is valid for other pesticides sorbing to organic material. This is of importance also for future trials because the size fractionation depends on the sizes of the transporting colloids.
- Adsorbing agents along the transport pathways are shown to play an important role and methods should be developed to characterise these agents in immediate vicinity of the transport pathways.
- All presently used models for pesticide registration treat vegetation cover on the surface as crop. None of them treat vegetation cover in the form of weeds, straw and moss. The fact that glyphosate is caught on but does not sorb to, at least straw and moss, and therefore can be mobilised in soluble form for a period after spraying, is thus not taken into account. It should be investigated whether this phenomenon is of more general validity and it should be determined how it then should be treated modelingwise.
- Colloids are not treated in existing registration models. The possibility of mobilisation of glyphosate in soluble form from incorporated straw does not exist either in the existing (FOCUS-) registration models. The results imply that an evaluation of glyphosate must take into account wash-off from plant material, the uneven distribution of plant material containing glyphosate in the soil (why ordinary assumptions about (equilibrium-) sorption does not hold true) and the kinetics of the sorption process for glyphosate in solution. Colloid transport is important when glyphosate is sprayed on soil and should be taken into account when evaluating the leaching potential of glyphosate. Colloid transport should also be included in an assessment of the leaching potential of pendimethalin.
- The developed process descriptions are clear improvements with respect to the the description of macropore flow and bromide transport compared to the PestSurf model. The ability to generate colloids by two different processes is also a clear improvement, as is the introduction of process kinetics. The main problems in connection with the developed descriptions are expected to lie in
  - i. Experience with parameterisation for different soil types and conditions at plot/field scale. The very large variation observed between the columns will, to a certain extent, level out on a larger scale.
  - ii. Description of the development of the model parameters over time.
  - iii. Filtering and processes deeper in the profile. The columns investigated here are mainly concerned with “cut through” macropores. In nature, the macropores can end in a drain but they can also stop in the soil or in cracks with a smaller conductivity than the macropore. These processes are being investigated in an ongoing project, “Multi dimensional modelling of water flow and solute transport”, in the upper 1-2 m of the soil in systems with field drains.

- iv. The possibility of describing mobilisation of glyphosate from incorporated straw is not developed in the project and its relevance will depend on whether the process can be proven to exist in practise.
- Before it is considered to expand the colloid model with dissolved organic carbon it should be proven that this is a generally important factor for transport. If it can be proven that DOC is important for transport of strongly sorbing pesticides, the starting point may be the description implemented in the Daisy model or it may possible to treat it as desorption from an infinite pool.



# 1 Indledning

Projektet "kvantificering af kolloidfaciliteret transport af glyphosat og pendimethalin" er gennemført som en opfølgning på et tidligere projekt "Faciliteret transport af pesticider" (Holm et al., 2003). Her blev det konkluderet, at en undersøgelse af de grundlæggende fænomener bag transporten af specielt sorberende pesticider er nødvendig under kontrollerede forhold i laboratoriet. Specielt udgør kinetikken i den mulige frigørelse af bundet pesticid en komplikation, hvis betydning ikke kan belyses ved feltundersøgelser.

I dette projekt er udvaskningen af pesticider gennem makroporer i umættet zone undersøgt, og udvaskelighedens afhængighed af kolloid-faciliteret transport er vurderet. Den kolloid-faciliterede transport af glyphosat er desuden forsøgt modelleret. I de tidligere feltundersøgelser undersøgte Holm et al. (2003) udvaskningen til drænrør af to pesticider, et stærkt sorberende (pendimethalin) og et svagt sorberende (ioxynil). I dette projekt anvendtes pesticiderne pendimethalin og glyphosat, der begge er stærkt sorberende.

Det forudgående projekts resultater indikerede, at massetransporten af pendimethalin til den mættede zone var totalt domineret (97%) af den kolloid-bårne transport via makroporer. Denne dominans gjaldt også for pesticider med betydeligt mindre  $K_{oc}$ -værdier end pendimethalin. Det var dog ikke muligt endeligt at eftervise den store betydning af kolloid-faciliteret transport af pendimethalin, som modellen og de høje koncentrationsniveauer i drænrørene indikerede.

I Holm et al. (2003) var det forudsat at kolloiderne blev genereret på jordoverfladen. Kjaergaard et al. (2004a, b, c) og Laegdsmand et al. (1999) har beskrevet kolloiddannelse i selve jordkolonnen. Det er forsøgt i projektet at fokusere på begge muligheder ved f.eks. at inkorporere begge muligheder i modelleringen og ved at undersøge, hvordan forskellige overfladeforhold og behandlinger påvirker transporten.

Det var forudsat, at glyphosat kunne mærkes med  $^{14}\text{C}$ , mens pendimethalin skulle mærkes med  $^3\text{H}$ . Dermed kunne der gennemføres samtidige forsøg med begge stoffer på de samme jordkolonner. Det  $^3\text{H}$ -mærkede pendimethalin viste sig imidlertid at være ustabil (Bilag 3). Måling af pendimethalin måtte derfor også baseres på  $^{14}\text{C}$ -mærkning, hvilket betød, at forsøgene med de to forskellige pesticider måtte foretages på forskellige jordkolonner. Det betød samtidig, at nogle kolonner måtte tages i brug, selv om bromidforsøgene havde vist, at omfanget af makroporestrømning på de pågældende kolonner var ringe, og antallet af gentagelser blev mindre end planlagt.

Desuden var det forventet, at kolloidbundet pendimethalin kunne fanges på filtre med en porestørrelse på  $0,02\ \mu\text{m}$ . Det viste sig ikke at være tilfældet (i det mindste ikke for den mærkede fraktion), og førte til de yderligere undersøgelser, der er beskrevet i Bilag 8, kapitel 3.11 og kapitel 4.7.3. Samme fænomen sås hos Holm et al. (2003), men blev her forklaret ved, at der var gået for lang tid fra prøveudtagelse til analyse.





## 2 Baggrund og formål

### 2.1 Formål

Formålet med dette projekt var at undersøge kolloidgenereringen og at kvantificere betydningen af kolloid-faciliteret makroporetransport af glyphosat og pendimethalin i den umættede zone i struktureret landbrugsjord. Den opnåede viden er blevet anvendt til udvikling af en modelkomponent, som skal kunne benyttes til simulering af kolloidfaciliteret pesticidtransport i den øvre del af rodzonen på umættede landbrugsjorde med makroporer (> ca. 1 mm).

Yderligere er kolloidernes sammensætning blevet undersøgt, idet kolloid-sammensætningen bl.a. er af afgørende betydning for kolloidernes evne til at sorbere pesticider. I karakteriseringen af kolloider er der særligt lagt vægt på at tilvejebringe viden om den højpolymere del af kulstoffet. Det er begrundet i en forventning om at dette kulstof ville kunne være særdeles vigtigt netop for adsorption og transport af apolære forbindelser.

To delformål har endvidere været at undersøge, hvilken betydning jordstruktur, eksemplificeret ved hjælp af forskellige former for jordbearbejdning, kan have på mobilisering og transport af kolloider i den umættede zone ved forekomst af makroporer, og at forsøge nærmere at klarlægge hvilken del af jordsøjlen, de pesticidbærende kolloider kommer fra.

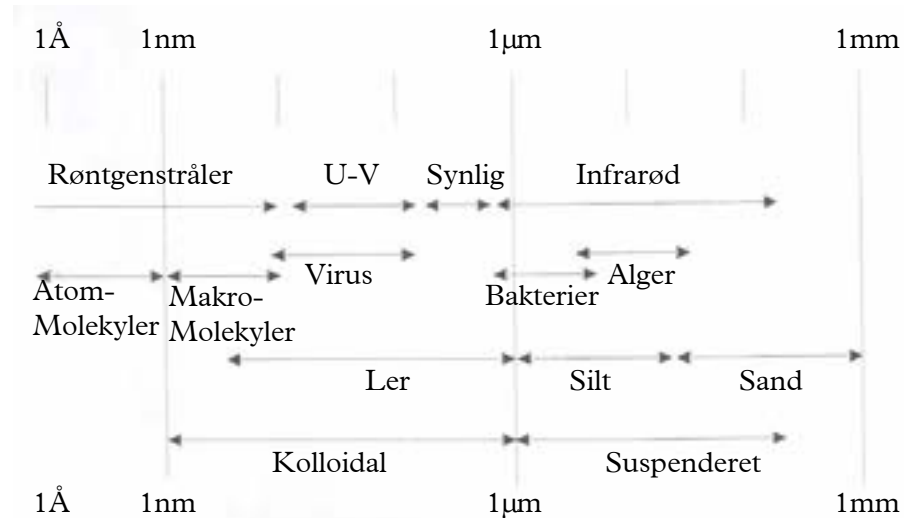
### 2.2 Baggrund

#### 2.2.1 Kolloidstørrelser

Kolloider er små bestanddele i jorden, der defineres på baggrund af deres størrelse. På trods af dette er der ikke i litteraturen fuld enighed om hvilke størrelser, der definerer kolloider. I Stumm (1977) og Puls & Powell (1992) defineres kolloider som partikler, der er mindre end 10  $\mu\text{m}$ , mens Brady & Weil (1999) angiver kolloider til at være under 2  $\mu\text{m}$ . Fælles for disse kilder er, at der ikke defineres en minimumsstørrelse for kolloiderne. I andre kilder angives der både minimums- og maksimumsstørrelser for kolloiderne som i f.eks. Buffle & Leppard, (1995), hvor kolloidstørrelsen afgrænses til at være mellem 1 nm og 1  $\mu\text{m}$ , eller med en lille ændring i ordlyden som i Kretzschmar & Sticher (1998) (efter Stumm, 1993), hvor kolloiderne skal være mellem 1 nm og 1  $\mu\text{m}$  i mindst en retning. I Oswald & Ibaraki, (2001) (efter Russell et al., 1989) angives størrelsesintervallet for kolloider til at være mellem 1 nm og 10  $\mu\text{m}$ , mens kolloidstørrelsen i Ryan & Elimelech (1996) angives til at være fra 1 nm til få mikrometer. McGechan og Lewis (2002) estimerer, at kontaminant-bærende kolloider har en størrelse på 0,1-10  $\mu\text{m}$ .

Da kolloider defineres på baggrund af deres størrelse, medfører det, at der findes mange forskellige typer af kolloider som f.eks. ler, jern(hydro)oxider, makromolekyler som f.eks. opløst organisk karbon (DOC), silikater, bakterier, vira m.m. (Ouyang et al., 1996; McGechan & Lewis, 2002). Hver gruppe er

blandt andet kendetegnet ved at have en afgrænset størrelse (Figur 2.1). Da kolloiderne består af denne heterogene gruppe af elementer, kan det forventes, at forskellige stoffer vil sorbere stærkere til nogle typer af kolloider end til andre. I Villholt et al., (2000) blev det fundet, at makromolekylerne DOCs maksimumskoncentration var mere dæmpet og forlænget i forhold til partikelkoncentration over  $0,24 \mu\text{m}$ , hvilket Villholt et al., (2000) mener skyldes forskelle i frigivelse og transportmekanismer for de to typer stoffer.



Figur 2.1. Størrelsesordener på forskellige kolloider sammenlagt med bølglængder for lys (Ullum (2001)).

Figure 2.1. Sizes of different colloids compared to wavelengths of light (Ullum (2001)).

I forsøg, hvor størrelsen af kolloidmigrationen har været i fokus, har man i laboratoriet målt på kolloider i effluenter, mens man i feltforsøg har set på turbiditeten i drænvand. For at finde koncentrationen af kolloider i vandprøverne er det i flere kilder angivet, at prøverne er blevet centrifugeret således, at en bestemt størrelse er blevet centrifugeret ned. Eksempler på dette er centrifugering til  $0,24 \mu\text{m}$  i Villholt et al. (2000), de Jonge et al. (1998) og de Jonge et al. (2000). I Lægdsmand et al. (2005) var grænseværdien sat til 50 nm.

At man ikke altid måler på samme størrelse af kolloidfraktionen - se f.eks. i Holm et al. (2003), der definerer kolloidfraktionen som  $>0,7 \mu\text{m}$ , mens den i Kjaergaard et al. (2004a) defineres som partikler  $\leq 2 \mu\text{m}$ , kan medføre, at en direkte sammenligning af kolloidkoncentrationerne kan være u hensigtsmæssig.

### 2.2.2 Kolloidtransport – et element i udvikling af jordprofiler

Det er en central egenskab ved de mere udviklede danske morænelersjorde (Alfisol), at der er sket en vertikal transport af overvejende de fineste partikler fra A og E horisonterne til den underliggende lerberigede B horisont (se Tabel 3.1). Ved horisonter forstås her jordlag der er ens mht egenskaber, Ap refererer til pløjelaget og E til et lag herunder, der begge taber materiale. I lighed med transport af andre typiske komponenter (som f.eks. komplekser af organisk stof og metalioner), der fører til dannelsen af B-horisonter, er denne typiske transport ikke principielt begrænset til B horisonterne, men vil også, i et begrænset omfang, føre til transport af jordkomponenterne videre ned i alle former for C horisonter. Transporterede stoffer vil dermed også i et vist omfang nå hen til eventuelle dræn, der er lagt i disse. Det kan endvidere ofte

observeres i felten at den nedadgående transport af partikler heller ikke er strengt begrænset til partikler af lerstørrelse (partikler  $< 2 \mu\text{m}$ ). Med faldende frekvens findes også silt, finsand og grovsand indlejret i det translokerede materiale i makroporerne vægge (se f.eks. Kjaergaard et al. (2004d)).

De overordnede principper for mobilisering, transport og aflejring af lerpartikler kan beskrives ud fra kemiske og fysiske beskrivelser af tilstande i porevandet kemi, når det er nær ligevægt. Men detaljerne og dynamikken vil formentligt først blive afklaret, når det bl.a. bliver muligt at følge kinetikken i de meget hurtige ændringer i porevæskens egenskaber som følge af ionbytnings- og hydrolysereaktioner, som f.eks. afspejlet i pH-ændringer i porevæsken ned gennem kolonnen.

Transporten, der har ført til dannelsen af lerberigede B horisonter, er i Danmark foregået over årtusinder. Det er lang tid i forhold til den karakteristiske levetid for poresystemerne i A og E horisonterne (specielt bioporerne) så transporten ud af disse horisonter har ført til et relativt homogent fald i lerkoncentrationen i hele horisonten. Dette er ulig forholdene i B horisonten, hvor poresystemet har en meget langsommere dynamik. Transporten igennem makroporesystemet her, og specielt ændringen i de geokemiske egenskaber, fører til en forøgelse af lerindholdet ved aflejring specielt langs aggregatoverflader og porevægge. Det relativt yngste af det transporterede og aflejrte materiale er ofte relativt beriget med organisk stof stammende fra A- og E-horisonterne (Kjaergaard et al. (2004d)). Det er karakteristisk for partikler i teksturklasserne ler og silt, at de er sammensatte. Det skal forstås således, at hver enkelt partikel består af mindre partikler af forskellige eller ens mineraler, men også at der i hver enkelt partikel er både organiske og uorganiske komponenter. Der findes ingen enkelt metode til at undersøge de forskellige komponenter, så undersøgelser af sådanne partikler bør altid være baseret på resultater fra mange forskellige metoder.

Fra røntgenkrystallografiske analyser af lerfraktionerne i danske jorde ved man, at forskellige typer af lermineraler dominerer sammensætningen. Fra ekstraktioner (se Tabel 3.1) og spektroskopiske undersøgelser af de samme fraktioner ved man desuden, at jernoxider i form af ultrafine krystaller af goethit og hematit er til stede i alle horisonter (Bender Koch, upubliceret).

Tilstedeværelsen af organisk stof bliver ofte kvantificeret som et total indhold af organisk kulstof i jorden. Denne parameter udviser normalt et stærkt faldende indhold med stigende dybde, men for især B horisonterne er der store rumlige variationer i indhold (højt i væggene af de aktive porer). Der er utvivlsomt en lang række forskellige egenskaber i jordene, der er bestemt af tilstedeværelsen af organisk kulstof.

Da netop kolloidfraktionen består af mange forskellige komponenter giver bestemmelser af mængden af kolloider ikke nødvendigvis et særligt præcist indblik i mængden af adsorptionsegenskaber, der transporteres. F.eks. har tidligere feltundersøgelser påvist en signifikant relativ ændring i indholdet af funktionelle grupper fra organisk stof i kolloider i løbet af afstrømningshændelser i drænvand fra marker (Holm et al. (2003)). Det er derfor af vigtighed at monitorere den mineralogiske sammensætning af kolloider så tidligt tæt som muligt.

### 2.2.3 De valgte pesticiders egenskaber

De to udvalgte pesticider sorberer kraftigt, men til forskellige komponenter i jorden. Glyphosat har med sin fosfatgruppe en for pesticider usædvanlig evne til at binde til jern- og aluminiumoxider, der ofte findes på kanterne af lerminerale. Glyphosat har også organiske grupper, der kunne sorbere til organisk stof, men associationen til jern- og aluminium synes at dominere (Gimsing et al. (2004)). Pendimethalin formodes at bindes stærkt til organisk stof. Udvalgte egenskaber for de to pesticider er vist i Tabel 2.1. I formuleringen Roudup Bio er glyphosat associeret med et isopropylammonium salt, der bl.a. har stor betydning for vandopløseligheden, som det fremgår af Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Oversigt over glyphosats og pendimethalin fysiske, kemiske og biologiske egenskaber. Hvis ikke andet er angivet er data taget fra The e-Pesticide manual (2002).

Table 2.1. Overview of the physical, chemical and biological properties of glyphosate and pendimethalin. Where nothing is stated, the data are taken from The e-Pesticide manual (2002).

Stof	Pendimethalin	glyphosat	Glyphosat - isopropylammonium
CAS nr.	40487-42-1	1071-83-6	38641-94-0
Kemisk navn	N-(1-Ethylpropyl)- 2,6-dinitro-3,4- dimethylaniline	N- (phosphonomethyl) glycine	N- (phosphonomethyl)glycine isopropylammonium salt
Molvægt	281.3	169.1	228.2
pKa	Uladet	5,77±0,03 2,18±0,02	5,77±0,03 2,18±0,02
Log K <sub>ow</sub>	5.18	<-3,2 (pH 2-5, 20 °C)	-5,4
Vandopløselighed	0,3 mg/l ved 20 °C	11,6 g/l ved 25 °C	1050 g/l ved 25 °C, pH 4.3
Damptryk (Pa)	4,0 mPa ved 25 °C	1,31 10 <sup>-2</sup> mPa ved 25 °C	2,1 10 <sup>-3</sup> mPa ved 25 °C
Henry's law constant, (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1,2 <sup>s</sup>	< 2,1 10 <sup>-7</sup> ved 25 °C	4,6 10 <sup>-10</sup> ved 25 °C
DT <sub>50 jord</sub>	3-4 måneder	3-174 dage	
DT <sub>50 vand</sub>	<21 dage	2-91 dage	

<sup>s</sup> Andersson and Wenell (1993) citeret fra Kreuger and Tornqvist (1998).

### 2.2.4 Kolloidrelaterede processer

En række processer og faktorer er beskrevet i litteraturen som vigtige i forhold til kolloidtransport og kolloidmedieret pesticidtransport. I det følgende er disse processer forsøgt opsummeret, og sidst i afsnittet er beskrevet resultater af andre danske markforsøg. De relevante processer er kolloidfrigivelse gennem jorderosion eller desorption/dispergering, processer som påvirker transporten undervejs i profilet (sorption/desorption af kolloider og/eller pesticid, diffusion, intern oplagring i jordvæske) samt fjernelse af kolloider fra vandfasen gennem filtrering og flokkulering. Undersøgelser viser, at jordbehandling, plantevækst, konsolidering af jordkolonnen og vandforholdene har væsentlig indflydelse på kolloidgenerering.

#### 2.2.4.1 *Frigivelse af kolloider*

Frigivelse af kolloider beskrives på to måder i litteraturen, nemlig som frigivelse ved desorption i jordsøjlen og ved frigivelse i forbindelse med jorderosion på jordoverfladen. Begge processer er beskrevet i det følgende.

##### *Ved desorption og dispergering*

En række forskere har beskrevet frigivelse af kolloider ved desorption (Kjaergaard (2004a, b, c), Laegdsmand et al. (1999)) og udført forsøg med udtagne eller pakkede søjler med beskyttet overflade. Ved sådanne forsøgsdesign ses der bort fra jorderosion som kilde til kolloidgenerering. Den konceptuelle beskrivelse af processerne er her, at der foregår en desorption eller dispergering af kolloider på overfladen af aggregater i jordsøjlen og derefter en diffusion af frigivne kolloider gennem et grænselag af immobil vand til "midten" af poren, hvor vandet er mobilt og transporteres. Når der ikke foregår en strømning, udlignes koncentrationen i porevandet ved diffusion, sådan at koncentrationen i det mobile vand er højest ved gennemstrømningens start. Koncentrationen bliver derefter diffusionsbegrænset. Frigivelsen af kolloider (dispergeringen) er meget afhængig af ionstyrken i jordvæsken (stiger med faldende ionstyrke) og af pH. Da kolloider er en samlebetegnelse for en heterogen gruppe elementer er det rimeligt at antage, at nogle stoffer (DOC) domineres af sorption/desorption og andre, f.eks. lerpartikler, ved dispergering.

Disse forsøg er overvejende udført ved et lille undertryk på søjlen, således at der ikke forventes udpræget makroporestrømning. Der er god overensstemmelse mellem kolloidforekomst i de udførte søjleforsøg og den konceptuelle beskrivelse. Ingen af de nævnte artikler inddrager generering af kolloider med pesticid.

Der er generel enighed i nyere litteratur (studier opsummeret af Kjaergaard et al. (2004c)) om, at kolloider ikke løsrives i nævneværdig grad af vand, der strømmer gennem jorden (i matrice og makroporer). Dette støttes af, at de højeste kolloidkoncentrationer normalt findes i begyndelsen af en drænhændelse, og når maksimum før den maksimale strømning måles.

##### *Ved erosion*

Det må forventes, at de erosionsprocesser, der er tale om, primært er "interrill-erosion", dvs dråbeerosion og eventuelt strømning i tynde vandlag på jordoverfladen. Materialet i "interrill erosion" er i flg. Rose (1993) domineret af dråbeerosion materiale. Jarvis et al. (1999) anser dråbeerosion materiale (erosion) for at være den vigtigste kilde til kolloidfrigivelse. Det skal i den sammenhæng nævnes, at ionstyrkeændringer og dispergering, som forventes at generere kolloider i profilet, også vil foregå på jordoverfladen i en regnhændelse. Ledningsevneændringen og dispergeringen kan forventes at være kraftigere her end i jorden, da regnvandet har en mindre ionstyrke end jordvandet. Dispergering og ionstyrkeændringer spiller derfor også en rolle i vurderingen af jordens erodibilitet. McGechan og Lewis (2002) nævner derudover partikulært og kolloidalt materiale til stede i gylle, anden husdyrgødning og slam som kilde til mobile kolloider.

Gao et al. (2004, 2005) har udviklet en model til beskrivelse af interaktionen mellem vand og sorberet stof i overfladelaget af jorden under en erosionshændelse. Modellen er baseret på dråbeerosionsmodeller af Hairsine og Rose (1991) og Sander et al. (1996). Modellen består af et vandlag på overfladen, et udvekslingslag og den underliggende jord. I begyndelsen

mobiliseres meget sorberet stof fra udvekslingslaget på grund af kraftig opblanding, mens overførslen senere bliver bestemt af diffusionen fra jorden gennem udvekslingslaget. Modellen har derfor nogle af de samme egenskaber som Laegdmand's et al. (1999) model, men diffusionsprocessen er "vertikal" i stedet for "horizontal". Den største principielle forskel er, at der sker en kraftigere interaktion mellem jord og vandfase i udvekslingslaget på grund af den kraftigere opblanding i dråbeerosionsmodellen.

#### 2.2.4.2 Koncentrationsniveau fundet i forskellige undersøgelser

Sammenlignes koncentrationsniveauet af kolloider opnået i søjleforsøg uden erosion og dråbeerosionsforsøg er de markant forskellige, men sammenligningerne kompliceres af forskellige definitioner på kolloider. Koncentrationer fundet i laboratoriet målt ved udløb af 8 cm lange søjler (Kjaergaard et al. (2004a)) var maksimalt ca 150 mg/l for en jord med 12% ler, 100 mg/l for en jord med 18% ler og 75 mg/l for en jord med 28% ler (aflæst på figur), defineret som partikler i intervallet 50 nm – 2 µm. Koncentrationer målt ved drænuvløb i forbindelse med feltforsøg med en sammenlignelig jord med 11% ler (Petersen et al., 2004) var op til maksimalt 1000 mg/l. I det sidstnævnte tilfælde blev kolloidfraktionen defineret som >0,7 µm.

Til sammenligning resulterer dråbeerosionsforsøg normalt i koncentrationer målt i g/l. Palis et al. (1990a) finder koncentrationer fra 2,7 til 15,8 g/l (sandy clay loam, 24% ler) og Poesen (1981), der i sit forsøg kun opfanger en del af det dråbeeroderede materiale (under halvdelen), genererer 4-28 g sediment pr. mm nedbør pr m<sup>2</sup> (svarende til 4-28 g/l). Kun en brøkdel af det dråbeeroderede materiale er i kolloidstørrelse, se Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Sammenhæng mellem tid efter dråbeerosionens start, koncentration af dråbeeroderet materiale og forekomsten af små partikler i det eroderede materiale. Efter Palis *et al.* (1990a).

Table 2.2. Relationship between time from initiation of splash erosion, concentration of splash eroded material and the presence of small particles in the eroded material. Adapted from Palis *et al.* (1990a).

Tid, min	koncentration, kg m <sup>-3</sup>	Fraktion af partikler < 38 µm*	Koncentration (g/l) af partikler < 38µm
0,6	15,8	0,41	6,5
5	12,1	0,2	2,4
15	3,4	0,14	0,5
35	2,7	0,18	0,5
Originaljord		0,15	

\* aflæst fra figur. Tallene kan sammenlignes med Kjaergaard et al.'s (2004a) fund på 75-100 mg/l genereret ved dispergering.

Selve beskrivelsen af løsrivelsen af materiale varierer. Hairsine og Rose (1991) anvendte en funktion af nedbørsintensiteten. Morgan et al. (1998) anvendte dråbernes kinetiske energi, men dette er baseret sig på forsøg med sand. Styczen og Høeg-Schmidt (1988) viste, at dråbeerosionsprocessen i sand kan sammenlignes med et elastisk stød, hvilket fører til en energirelation. I kohesive materialer bør processen snarere sammenlignes med et uelastisk stød, hvilket fører til, at dråbeerosionen bliver en funktion af dråbernes kvadrerede moment (mv)<sup>2</sup>. Free (1960) fandt, at dråbeerosionen er proportional med den kinetiske energi opløftet til 0,9 for sand og den kinetiske energi opløftet til 1,46 for jord. Salles et al. (2000) efterviste den kendte energirelation for sand, men fandt en stærkere afhængighed af dråbediameteren for lerholdige jorde. I alle ovennævnte procesbeskrivelser indgår et udtryk for jordens erodibilitet.

Jordens erodibilitet afhænger af dens tekstur, vandindhold og kohesion (der er afhængig af de to førstnævnte faktorer) (Poesen, 1981), men også af jordbehandling, organisk gødning, plantevækst og lignende. Poesen (1981) demonstrerede, hvordan et materiales median-kornstørrelse hænger sammen med dets erodibilitet i forhold til dråbeerosion. Den laveste partikkeløsrivelse findes for lerjorde og meget grove sandjorde (median-partikelstørrelse hhv. mindre end 32  $\mu\text{m}$  eller over 500  $\mu\text{m}$ ), mens løsrivelsesmaksimum findes for mediandiametre omkring 96-125  $\mu\text{m}$ . Sammenlignes resultaterne fra Poesen (1981) med resultaterne af Kjaergaard et al. (2004c), findes der en tilsvarende sammenhæng for kolloidgenerering i forhold til jordens lerindhold.

For de fleste teksturer er der en positiv sammenhæng mellem vandindhold og løsrivelse, men sammenhængen kan blive negativ over et vist kritisk vandindhold. Poesen (1981)'s resultater viser, at løsrivelsen er størst ved markkapacitet for jorde med mediandiameter  $>$  ca. 125  $\mu\text{m}$ , mens den for jorde med mindre mediandiameter kan være størst for lufttør jord. For stigende kohesion falder jorderosionen.

Poesens (1981) data indeholder ikke forsøg nær vandmætning, men Kjaergaard et al. (2004c) fandt den største udvaskning af kolloider ved en jordfugtighed svarende til pF 2 (markkapacitet) for jord med lavt lerindhold (12%) – men den største kolloiddannelse ved vandmætning. For jorde med højt lerindhold var kolloidgenereringen ved forskellige fugtighedsforhold ikke signifikant forskellig, men genereringen ved pF2 var dog mindre end eller lig med genereringen i våd og tør jord.

De af Poesen (1981) og Kjaergaard et al. (2004c) fundne relationer med hensyn kolloidgenereringens afhængighed af tekstur og fugtighed er altså overensstemmende, selv om processerne lokaliseres henholdsvis på overfladen og i jorden. For tørre jorde er det imidlertid kritisk hvordan opfugtningen finder sted, idet dispergeringen normalt er større efter en pludselig opfugtning end efter en langsom, se f.eks. Kjaergaard (2004a).

#### *2.2.4.3 Det eroderede materiales størrelsessammensætning som funktion af tid*

Palis et al. (1990a) målte sammensætningen af dråbeeroderet materiale som en funktion af tiden, og fandt et meget højere indhold af fine partikler i den første prøve, udtaget efter 0,6 min. end i senere analyser. Der sås altså en næsten øjeblikkelig høj forekomst af små partikler. Både den samlede dråbeeroderede mængde og fraktionen af små partikler faldt hurtigt efter nedbørens start (se Tabel 2.2). Der arbejdedes i disse forsøg med en jord med 24% ler.

Proffitt et al. (1991) fandt tilsvarende resultater i en let dispersiv "sandy clay loam" (32% ler). Her fandtes den fineste fordeling ved første prøvetagning efter 1,5 min, hvor ca. 30% af materialet klassificeredes til at have en faldhastighed  $< 4 * 10^{-6}$  m/s. Til sammenligning har lerpartikler en faldhastighed  $< 3,41 * 10^{-6}$  m/s.

I ovennævnte artikler forklares den høje forekomst af fine partikler altid ved den fysiske påvirkning af dråberne. Der er imidlertid intet til hinder for, at der også er tale om en dispergering ved opfugtningen, der medvirker til forekomsten af fine partikler. I de tilfælde, hvor fordelingen af faldhastigheder /partikler vedbliver at være anderledes end for originaljorden efter længere tids påvirkning, forklares det med nedbrydning af aggregaterne (underforstået ved anden proces end dråbeerosion) (Palis et al., 1990a). Forfatternes

forklaring på det kraftige fald i produktionen af små partikler over tid er, at der meget hurtigt sker en "forgrovning", sådan at de større partikler ligger tilbage på overfladen og dækker for de mindre. Der er derfor efterhånden færre små partikler til rådighed til transport.

Studier af løs og kompakt jord (Misra og Rose, 1995) viste, at erodibiliteten i forbindelse med dråbeerosion var i størrelsesordenen en faktor 3 højere i løs jord sammenlignet med en kompakteret jord (Volumenvægte hhv.  $0,84 \text{ g/cm}^3$  og  $0,97 \text{ g/cm}^3$ ). Jordprøverne er pakkede, men væsentligt løsere end under normale markforhold, hvor volumenvægte omkring  $1,5 \text{ g/cm}^3$  er almindelige for A-horisonter.

#### *2.2.4.4 Uens fordeling af stof i aggregater (peeling-effekt)*

Ghadiri og Rose (1991 a og b) udførte forsøg med jorde med ret stabile aggregater. De fandt, at dråberne løsriver materialet yderst på aggregaterne først, og, at dette materiale havde signifikant højere indhold af C, N og pesticider end materialet i aggregaternes indre. En berigelsesratio (forholdet mellem koncentrationen på det eroderede materiale i forhold til gennemsnitskoncentrationen i jorden) på 2,5-3,0 i begyndelsen af forsøg for N og organisk C er dokumenteret i deres forsøg. For pesticider er berigelsesratioen i samme undersøgelse fundet til at være op til 1,58, oftest større på store aggregater end på små. Jorden var ikke sprøjtet i forsøget, og forskellene skyldtes altså tidligere pesticidbehandlinger. Disse forsøg er udført på jord med en høj aggregatstabilitet, og det må forventes, at denne mekanisme "blandes med" dispergering i jord med lav aggregatstabilitet. Aggregater i jorden kan tænkes at have en lignende uens fordeling af stof. Laegdsmand et al. (2005) fandt, at indholdet af organisk stof i udvaskede kolloider er 3-4 gange så stort som i kolloider frigivet i batchforsøg. For fosfor har van Riemsdijk et al. (1984) udviklet en "shrinking core"-model, der beskriver adsorption af fosfat til overfladen og diffusion ind i aggregater.

#### *2.2.4.5 Transport og desorption/sorption af kolloider i jord*

På vejen gennem jorden kan kolloider sorbere igen. McGechan og Lewis (2002) nævner sorption som mulighed for ladede kolloider. Processen, hvor kolloiderne bevæger sig fra aggregatoverfladen gennem et immobil vandlag og til det mobile porevand eller modsat, beskrives ved forskellen i koncentration mellem aggregatoverflader og det mobile vand, og omvendt proportionalt med diffusionsafstanden (Kjaersgaard et al. (2004a, b) og Laegdsmand et al. (1999)). Processen er, ifølge Laegdsmand et al. (1999), en funktion af ionstyrke (jo mindre ionstyrke, jo større frigivelse). Ligningerne indikerer en høj følsomhed overfor diffusionslængden fra aggregat til mobilt vand. Der opbygges altså en koncentration i porevandet, når det står stille, og denne mængde vil bevæge sig, når vandindholdet i jorden stiger. Opbygningen er vigtig ved beskrivelse af begyndelseskoncentrationen i udstrømmende vand, og anses af en række forfattere som årsagen til den høje initiale flux af kolloider, der ses i en hændelse.

#### *2.2.4.6 Fjernelsesprocesser i jordsøjlen*

Flokkulering kan tænkes at ske over en vis ionstyrke. Det kan beskrives som en førsteordens fjernelsesrate og ligner derfor andre filtreringsprocesser. Flokkuleringen er kun vigtig, når ionstyrken er høj.

McGechan og Lewis (2002) henviser til en række fjernelsesprocesser, der ofte er beskrevet i forbindelse med industrielle anvendelser. De opremser diffusion, interception, filtrering og sedimentation. Ren filtrering er, når



partikler ikke kan bevæge sig gennem porer med en diameter mindre end deres egen, men andre fjernelsesprocesser kommer under samme overskrift. Det gælder retention til porøse overflader (nærmest sorption til jord) og sorption inde i en porøs matrice eller deposition inde i et porøst materiale. Filtreringen beskrives som en 1. ordens reaktion, hvor koefficienten er afhængig af pakkegeometrien, partikelstørrelsen, strømningshastigheden, elektrolytsammensætningen og overfladepotentialet på både partikler og poreoverflader. Jarvis (1994) beskriver filtreringen i matricen ved en simpel 1.ordens reaktion, hvor filtreringskoefficienten også kan udtrykkes som kolloiddepositionsrate-koefficienten ( $s^{-1}$ ) divideret med hastigheden af kolloid partiklerne i det porøse medium ( $m s^{-1}$ ).

$$F = f_c v c \theta$$

hvor

- $F$  er filtreringen ( $g m^{-3} h^{-1}$ )
- $f_c$  er en referencefiltreringskoefficient ( $m^{-1}$ )
- $c$  er koncentrationen ( $g/m^3$ )
- $\theta$  er vandindholdet ( $m^3/m^3$ )
- $v$  er porevandshastigheden ( $m/h$ )

I makroporerne beskriver Jarvis (1994) filtreringen som en funktion af en referencefiltreringskoefficient ( $m^{-1}$ ) gange en vægtet porevandshastighed ( $(V_{ref}/v)^{nf} v$ , hvor  $nf$  er en eksponent og ganget med kolloidindholdet ( $c \theta$ ). I dette tilfælde falder filtreringen med større gennemstrømningshastighed.

$$F = f_{ref} v_{ref}^{nf} v^{(1-nf)} c \theta$$

hvor

- $F$  er filtreringen ( $g m^{-3} h^{-1}$ )
- $f_{ref}$  er en referencefilterkoefficient,  $m^{-1}$
- $nf$  er en empirisk konstant
- $v_{ref}$  er porevandshastigheden ved hvilken  $f_{ref}$  er målt

Denne beskrivelse er anvendt i MACRO og parameteriseret af Villholth et al. (2000) og McGechan et al. (2002). McGechan et al. (2002) anvendte ovennævnte modelbeskrivelse til at håndtere udvaskning fra jordoverfladen af partikulært og kolloidbundet fosfor fra gylle.

### 2.2.5 Resultater af feltforsøg

Petersen et al. (2002) beskriver udvaskning af kolloider og pendimethalin fra en mark med lerholdige horisonter [11% ler i  $A_p$ -horisonten] til dræn. I de beskrevne forsøg er det tydeligt, at den største mængde pendimethalin udvaskedes i begyndelsen af en drænhændelse, inden den maksimale drænafstrømning forekom. Det første år var udvaskningen ved den første hændelse markant større end de senere hændelser, mens hændelse nr. 2 gav de højeste koncentrationer det næste år. Pendimethalinkoncentrationen var lineært relateret til turbiditeten inden for en drænhændelse, men med langt den bedste korrelation i den første hændelse, hvorefter korrelationen blev ringere i de efterfølgende hændelser. Turbiditeten (som indikator for kolloidindholdet) toppede i begyndelse af en drænhændelse og udviste en hel del "haldannelse", det vil sige, den faldt ikke så markant over tid, som pesticidkoncentrationen. Den største turbiditet observeredes i frost/tø-

situationer. De øvrige hændelser fandt sted under, eller lige efter, ret kraftige nedbørstilfælde, og pesticidkoncentrationen toppede, før den maximale drænafstrømningsrate opnåedes. Forfatterne konkluderede, at den stærke positive korrelation mellem turbiditeten og pendimethalin-koncentrationen, der er fundet begge år, indikerede, at transporten af pendimethalin er faciliteret af kolloider, og at kolloiderne i drænet stammede fra overfladen.

Villholth et al. (2000) fandt på lignende måde, at mængden af pesticid og kolloider toppede før den maksimale drænafstrømning (15,5% ler). Den højeste målte kolloidkoncentration var ca. 130 mg/l.

De Jonge et al. (2000) beskrev et søjleforsøg med glyphosat. For en lerjord (15% ler) fandt de en udvaskning af kolloidbundet glyphosat, der tidsmæssigt svarer til de ovenfor beskrevne markforsøg. Glyphosaten blev udsprøjtet med vandingsvand og gik stort set igennem søjlerne i opløst form. For en sandjord var udvaskningen af kolloidbundet glyphosat lille, og toppede samtidigt med forekomsten af den højeste koncentration af både kolloid og bromid. Observationen kan være påvirket af, at der blev vandet med en basisk opløsning efter bromidtilsætningen, da base påvirker sorptionen af glyphosat.

Petersen et al. (2004) viste en markant effekt af jordbehandling på udvaskningen af kolloider. Hvor udvaskningen var tæt på 0 ved direkte såning, nåede turbiditeten for andre behandlinger op til 600-800 NTU/l, svarende til ca 5-700 mg sediment/l.

Schelde et al. (2006) fandt også at partikelkoncentrationen toppede før drænafstrømningen toppede, og senere faldt gradvist med drænafstrømningsraten. Studiet havde fokus på P, og mængden af P-udvaskning steg ca. med en faktor 4 efter pløjning. I vinterhalvåret dominerede partikulær P-transport over opløst P-transport, og udgjorde op til 80% af den totale udvaskede mængde.

Resultaterne kan forstås sådan, at der genereres kolloider i en længere periode, men at de pesticidholdige kolloider kun genereres i en ret begrænset periode. Med hensyn til den tidlige udvikling i kolloidgenerering er der forskellige erfaringer. Worrall et al. (1993, 1995) observerede et fald over tid (fra hændelse til hændelse) i koncentrationerne af suspenderet stof i afdrænende vand fra lysimeterforsøg, mens der ikke er en tydelig trend i observationerne fra Petersen et al. (2004) i et gammelt drænsystem. På grund af at det er udbredt praksis at placere materiale fra A-horisonten omkring drænrørene (og dermed skabe en "omvendt" horisontfølge), vil der ofte være to mulige kilder for organisk stof i feltforsøg: den egentlige A-horisont og foringen af drænet med A-holdigt materiale. Grant et al. (1996) og Laubel et al. (1999) viste, at materialet i drænene har samme Cs-indhold som overjorden, hvilket ikke tyder på et stort bidrag fra muldjord rundt om drænene, idet drænene var lagt før atomprøvesprængningerne.

### 2.2.6 Hvor genereres pesticidholdige kolloider?

Argumenter, der taler for, at kolloider med pesticid genereres meget tæt på overfladen og i alle tilfælde i A-horisonten, og at dråbeerosion kan være en medvirkende faktor er:

- Kontaktstedet for kolloider og pesticid er lige i jordoverfladen, hvor pesticidet sprøjtes ud. Alle andre steder i jorden må pesticidkoncentrationen i jorden og væskefasen være lavere.

- Hardy et al. (1999) fandt, at 81% af partikulært materiale i drænastrømning kom fra de øverste 5 cm og 100% fra de øverste 20 cm i en "gleyed calcareous soil", mens mere end 80% af partiklerne i dræn på en "argillic brown earth" kom fra de øverste 20 cm af jorden. Grant et al. (1996) og Laubel et al. (1999) har desuden vist ved hjælp af <sup>137</sup>Cs at drænsediment stammede fra topjorden.
- McGechan og Lewis (2002) citerede fund af bakterier i drænastrømning når gylle spredes på tidspunkter med høj nedbør, og McGechan et al. (2002) fandt transport af partikulært/kolloidbundet P fra udbragt gylle. Der er altså evidens for at kolloider kan genereres og transporteres fra overfladen.
- Kolloidtransport påvirkes af jordbehandling, sædskifte og plantedække, der alle har kraftig effekt på jordoverfladens beskaffenhed.
- Dråbeerosion kan generere koncentrationer af små partikler i begyndelsen af nedbørshændelser, der er større, end hvad dispergering kan generere alene.
- Dispergeringen forklares bl.a. med ændringer i ionstyrker. De allerstørste ændringer i ionstyrke finder sted på jordoverfladen. Den øjeblikkelige frigivelse af fint materiale, der er observeret i dråbeerosionsforsøg, kan være en kombination af dispergering og findeling på grund af den fysiske påvirkning. Jarvis et al. (1999) nævner både mekanisk nedbrydning, jordslæmning og dispergering af ler på grund af hurtig opfugtning af tør jord og kraftige ændringer i ionstyrke.
- Faldet i genereringen af små partikler/kolloider på overfladen over tid og koncentrationsfordelingen af stof i aggregaterne kan være medvirkende til, at de højeste koncentrationer af pesticidassocieret kolloid findes i begyndelsen af nedbørshændelsen.



# 3 Materialer og Metoder

## 3.1 Indledning

Der blev udført laboratorieforsøg med glyphosat- og pendimethalintransport igennem uforstyrrede jordkolonner udtaget på KVL's tidligere undersøgte forsøgslokalitet Rørrendegaard ved Høje Tåstrup. Denne forsøgslokalitet blev udvalgt, da det er et meget velundersøgt område, og da der på denne lokalitet tidligere er gennemført feltundersøgelser af kolloid-faciliteret transport af pendimethalin, som også blev undersøgt i dette projekt. Der blev fokuseret på forskelle i transport som følge af forskellig jordstruktur, og kolonnerne blev udtaget, så de repræsenterede træk af jordstrukturen ved to meget forskellige former for jordbearbejdning, hhv. minimalt bearbejdet jord og traditionel dyrkning med én årlig pløjning. Inden forsøgene med pesticider blev der gennemført sporstofforsøg med bromid på alle kolonner. Sporstofforsøgene blev gennemført for at fastlægge strømningsmæssige forhold i kolonnerne af hensyn til senere modellering, men også for at klarlægge om der var gennemgående makroporer i de udtagne kolonner, så de egnede sig til forsøg med kolloid-faciliteret pesticidtransport.

Dette kapitel beskriver udførelsen af de enkelte aktiviteter i projektet, indbefattende udtagning og trimning af intaktkolonner, udvælgelsen af kolonner til forsøg med pesticider (glyphosat og pendimethalin), måling af sorptions- /desorptions-kinetik for pesticiderne mellem opløst fase og kolloid/partikel-fase i effluenter fra sporstofforsøgene og fra såkaldte dråbeerosionspartikler genereret og opsamlet ved jordoverfladen, samt kolloidkarakterisering. Forsøgsdesign for måling af pesticidadsorption til jord og halm, dvs. for bestemmelse af ligevægts-fordelingskoefficienter ( $K_d$  og  $K_{oc}$ -værdier), er skitseret. Endvidere beskrives supplerende forsøg med pendimethalin, hvor effluenter blev fraktioneret vha. nanofiltrering for at identificere kolloidalt materiale mindre end  $0,02 \mu\text{m}$  og for at belyse eventuelle effekter af udbringningsmetoden af pesticidet. Endelig beskrives metoder anvendt til karakterisering af strømningmønstre for vand og stof samt bestemmelse af restkoncentrationer af pesticid i kolonnerne. Til slut beskrives analyser og resultatbehandling.

## 3.2 Beskrivelse af lokaliteter for udtagning af intaktkolonner

Jorden, der blev undersøgt i nærværende projekt, er fra KVL's forsøgsgård Rørrendegård i Taastrup 20 km vest for København. Jordprøver i form af store intaktkolonner blev udtaget så skånsomt som muligt. Intaktkolonnerne blev udtaget på et forsøgsareal udlagt med henblik på at belyse effekter af jordbearbejdning på hydrauliske egenskaber samt vand og stoftransport i umættet jord. Jorden er tidligere beskrevet af Petersen et al. (2001), Poulsen (2002) samt Petersen et al. (2003, 2004). Den er udviklet på moræne-aflejringer fra sidste istid. I henhold til det danske klassifikationssystem er der tale om en JB6 jord med et lerindhold i pløjelaget på 11-13%. I henhold til Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1998) karakteriseres jorden som en Agrudalf, idet der forekommer en lerberiget horisont under pløjelaget. I Tabel 3.1 er vist

jordens partikelstørrelsesfordeling samt udvalgte kemiske parametre. Målingerne blev foretaget på jord udtaget på de lokaliteter, hvor jordkolonnerne blev udtaget.

Tabel 3.1. Partikelstørrelsesfordeling og kemiske karakteristika for jorden udtaget hhv. i den minimalt bearbejdede og den pløjede mark.

Table 3.1. Particle size distribution and chemical characteristics for the soil sampled in the minimally tilled and the ploughed field.

Dybde (cm)	Ler < 2 $\mu\text{m}$ %wt	Silt 2-20 $\mu\text{m}$ %wt	Finsand 20-200 $\mu\text{m}$ %wt	Grovsand 200-2000 $\mu\text{m}$ %wt	Org. C %wt	Fe <sub>oxalat</sub> mg/l	Al <sub>oxalat</sub> mg/kg
Den minimalt bearbejdede mark							
0-38	11,2	18,8	39,6	30,4	1,18	112,5	31,9
38-55	10,0	17,4	43,0	29,6	0,42	94,2	35,8
55-60	12,0	21,2	43,2	23,6	0,21	111,2	32,8
60-80	14,6	16,6	41,0	27,8	0,20	100,6	33,5
Den pløjede mark							
0-20	13,4	18,4	39,8	28,4	1,27	112,8	30,2
20-30	14,4	17,6	40,6	27,4	0,72	116,6	34,6
40-60	24,2	18,4	31,2	26,2	0,36	91,1	50,0
80	24,8	20,0	29,0	26,2	0,24	69,4	47,1

Selvom afstanden mellem de to undersøgte lokaliteter (hhv. i den minimalt bearbejdede og den pløjede mark) kun var ca. 20 m er der en klar forskel på den teksturelle sammensætning af de lidt dybere jordlag, specielt under ca. 40 cm dybde (Tabel 3.1). Lerindholdet er højest for pløjemarks-lokaliteten.

Tidligere undersøgelser har vist, at jordstrukturen i de øverste ca. 25 cm af profilen er stærkt præget af jordbearbejdningen (Petersen et al., 2001). Hvor der ikke er pløjet (siden 1996), har jorden gradvist sat sig, hvorved volumenvægten er blevet forholdsvis høj (ca. 1,60 g cm<sup>-3</sup> i 10-15 cm dybde). Der er forholdsvis mange store, sammenhængende makroporer (især bioporer), som er forbundet med jordoverfladen. Antallet af sammenhængende bioporer er langt lavere, hvor jorden er pløjet, mens volumenvægten er lavere og porøsiteten er højere. Specielt er volumenandelen af drænbare porer (> 30  $\mu\text{m}$ ) højere, hvor jorden er pløjet. Strukturstabiliteten er langt lavere i de øverste 25-30 cm af den pløjede jord end i tilsvarende dybder i den minimalt bearbejdede jord.

Der er klare indikationer af bedre makroporeforbindelse mellem overflade og underjord (under ca. 25 cm dybde), hvor jorden ikke bearbejdes. Tidligere standardiserede undersøgelser med farvetracer (Brilliant Blue) på forsøgsarealet har således vist, at antallet af strømningsaktive, overfladeforbundne makroporer under 30 cm dybde var 2-5 gange større uden jordbearbejdning end med forskellige former for jordbearbejdning baseret på pløjning (Petersen et al., 2001).

Under ca. 35-40 cm dybde har jorden fra begge lokaliteter en veludviklet aggregeret struktur med sprækkesystemer mellem aggregaterne. Sprækkerne har ofte belægninger af orienterede lerpartikler ("clay skins"). Der er endvidere på begge lokaliteter mange vertikalt orienterede bioporer (regnormegange og gamle rodkanaler). Bioporerne (tydeligst i regnormegangene) har også ofte belægninger af orienterede lerpartikler samt af organisk materiale. Optællinger i tidligere markstudier foretaget i 50 cm dybde har vist, at antallet af store regnormegange ofte ligger i intervallet 1-5 per 100 cm<sup>2</sup> horisontal flade. Disse bioporer og deres forbindelse med

overfladelaget formodes at være af stor vigtighed i relation til nærværende projekt. Tidligere undersøgelser på forsøgsarealet, hvor Brilliant Blue blev tilført jordoverfladen med vandingsvand ved høj vandingsintensitet, har således vist en langt mere omfattende transport af traceren i underjordens bioporer (specielt regnormegange) end i sprækkesystemer mellem underjordens aggregater (Petersen et al., 1997; Petersen et al., 2001). Antallet af bioporer aftager normalt med jorddybden under 35-40 cm dybde. Antallet af vertikalt orienterede regnormegange aftager hastigt med dybden under ca. 90 cm jorddybde, men der forekommer regnormegange i mindst 130 cm dybde (Petersen et al., 2001).

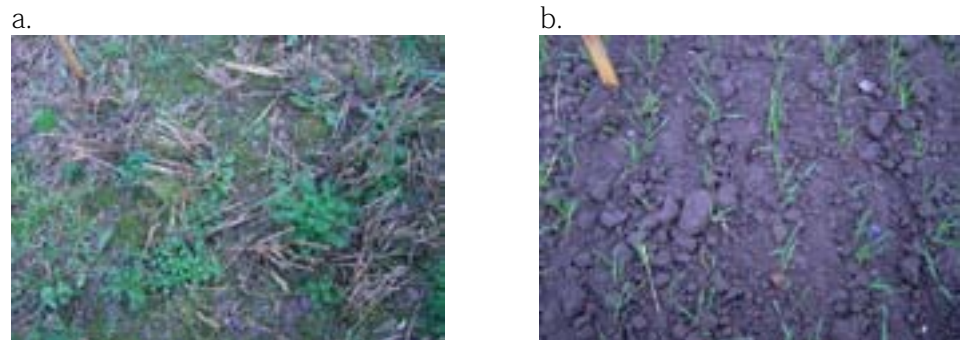
Jordmatricen er forholdsvis tæt under 35 cm dybde med typiske volumenvægte i intervallet 1,65-1,69 g cm<sup>-3</sup> (Petersen et al., 2001).

### 3.3 Udtagning og grundlæggende karakterisering af intaktkolonner

#### 3.3.1 Udtagning af intaktkolonner

Der blev udtaget uforstyrrede jordkolonner (intaktkolonner) fra både minimalt forstyrret jord, som ikke havde været bearbejdet i ca. 1 år, og som ikke var pløjet siden 1996, og fra traditionelt bearbejdet jord, som var pløjet, harvet og tilsæet (med hvede) ca. 1 måned før udtagningen. Overfladerne for de 2 jordbehandlinger var, som illustreret på Figur 3.1, meget forskellige.

Der blev udtaget 2x6 kolonner, dvs. 6 kolonner fra det traditionelt bearbejdede (pløjede) areal og 6 fra det minimalt bearbejdede areal. Efter udtagning blev jordkolonnerne opbevaret på køl ved ca. 2 °C. For nærmere beskrivelse af udtagningen af jordkolonnerne henvises til Bilag 1.



Figur 3.1. Karakteristiske billeder af overfladens udseende ved udtagning af intaktkolonner i november 2004 for (a) den minimalt bearbejdede jord, hvor ukrudt har etableret sig mellem stubbene fra den tidligere hvedeafgrøde og (b) traditionel jordbearbejdning (pløjning, harvning, såning).

Figure 3.1. Representative pictures of the condition of the surface at the time of sampling of soil columns (November, 2004), for (a) the minimally tilled soil, where weeds were established in the stubble from the earlier wheat crop and (b) traditional tillage (ploughing, harrowing and sowing).

#### 3.3.2 Trimning af kolonnerne

I laboratoriet blev de udtagne kolonner klargjort til gennemstrømningsforsøg. Dette skete ved først at frigøre jordoverfladen (toppen) ved at skære celleplastmaterialet op med en sav hele vejen rundt langs kolonneomkredsen i samme niveau som overfladen. Plastdækket blev forsigtigt taget af, og enkelte løsnede jordklumper blev fjernet fra overfladen. Der blev draget stor omsorg for, at overfladen i videst muligt omfang blev bevaret intakt.

Bunden af kolonnerne blev tilpasset ved at skære den overskydende længde af, så kolonnerne fik en total længde på 50 cm. Med en vinkelmåler blev det sikret, at bunden var vinkelret i forhold til den vertikale akse. Der blev draget stor omsorg for, at strukturen i grænsefladen blev bevaret intakt, specielt at bioporerne ikke blev lukkede i forbindelse med trimningen. Selve celleplastmaterialet blev skåret over med en sav, mens jord-kolonnerne blev brækket af med en spatel. Figur 3.2 viser trimning af kolonnerne fra den pløjede mark samt de mange bioporer. Der var generelt 5-10 cirkulære bioporer (primært regnormegange), med diameter i intervallet 1-8 mm, pr. 100 cm<sup>2</sup> horisontal flade i 50 cm dybde.

De trimmede kolonner blev placeret på rulleborde (3 stk. pr. bord) med en bordplade bestående af en galvaniseret metalrist, hvorpå der lå et galvaniseret trådnæt (hulstørrelse 3x3 mm). Kolonnerne blev efterfølgende opbevaret på køl (2-3,5 °C) indtil brug i gennemstrømningsforsøg. En nøjere visuel karakterisering af kolonnerne er givet i Bilag 1.



Figur 3.2. Trimning af bunden på kolonnerne (kolonnediameter = 30 cm). Bemærk de mange åbne bioporer (regnormegange) og den tætsluttende celleplast ved kanterne.

Figure 3.2. Preparation of the bottom of the columns (column diameter = 30 cm). Note the many open biopores (worm holes) and the plastic material that adheres closely to the soil along the edges.

### 3.3.3 Intaktkolonnernes fysiske dimensioner

Tabel 3.2 viser de estimerede fysiske dimensioner af en kolonne umiddelbart efter udtagning samt efter trimning. Estimerede vandindhold ved hhv. markkapacitet (30% af totalvolumenet) og under mættede forhold ses i Tabel 3.3 for en trimmet kolonne. Jordens markkapacitet er bestemt i tidligere undersøgelser til at ligge i intervallet 27-32% (Petersen et al. (2001)).



Tabel 3.2. Estimeret volumen, volumenvægt, tværsnitsareal samt tør og vandmættet vægt af hhv. færdigtrimmet og netop udtaget intaktkolonne.  
 Table 3.2. Estimated volume, bulk density, cross section and dry and water saturated mass of the prepared column and the just sampled column, respectively.

	Areal (m <sup>2</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Anslået volumen vægt (kg m <sup>-3</sup> )	Anslået porøsitet	Anslået tør vægt (kg)	Anslået vægt ved markkapacitet ( $\theta = 30\%$ ) (kg)
Trimmet:	0,071	0,035	1600	0,396	57	67
Udtaget:	0,071	0,042	1600	0,396	68	80

Tabel 3.3. Estimeret vandindhold i trimmet kolonne ved markkapacitet hhv. under vandmættede forhold. Vandindholdet er bestemt ud fra parametre i Tabel 3.2.

Table 3.3. Estimated water content in prepared column at field capacity and saturated conditions, respectively. The water content is determined from the parameters in Table 3.2.

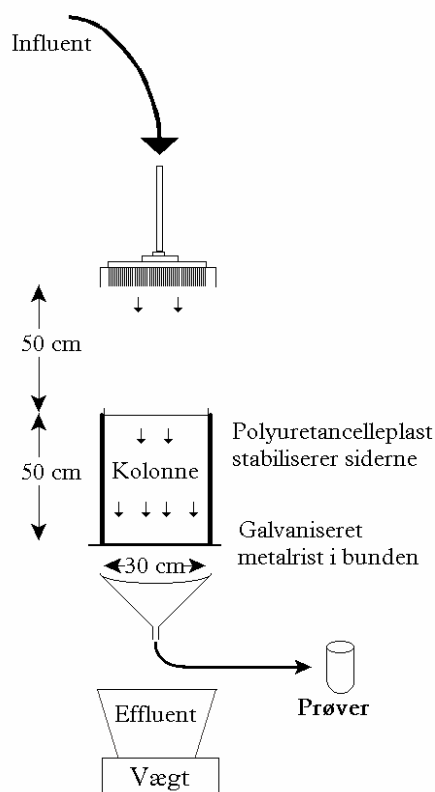
	Anslået vandindhold (l)
Markkapacitet:	10,6
Mættede forhold:	14,0

En trimmet kolonnes porevolumen er ca. 14 l. En nedbørsintensitet på 15 mm/time svarer til 1060 ml/time. Efter 2 timers nedbør er der derfor tilført vand svarende til ca. 15% af den samlede porevolumen.

### 3.4 Forsøgsopstilling samt indledende kolonneforsøg

#### 3.4.1 Vandingsapparatet, prøveudtagning og bestemmelse af effluentmængde

En skematisk illustration af hovedelementer af den anvendte opstilling til alle kolonneforsøg er givet i **Figur 3.3**. Vandingsvand blev tilført kolonnerne via en pumpe (FMI Pump QG 150) og en vandfordeler. Fordeleren var forsynet med 78 injektionsnåle af mærket Trumo, 25G (0,8 mm indv. diameter og 25 mm i længden), hvilket svarede til en tæthed på ca. 1100 nåle per kvadratmeter. Fordeleren roterede langsomt under vandtilførslen for at udjævne tilførslen af vand på jordoverfladen mest muligt. Der var fri afdræning fra kolonnernes bund. Prøver af effluenter blev udtaget manuelt. Når der blev udtaget effluentprøver fra udløbet af kolonnerne, blev tidspunktet registreret. Effluenter blev vejet kontinuerligt, og vægten blev logget. Vægten af udtagne effluentprøver blev inkorporeret i loggede data vha. tidsregistreringen.



Figur 3.3. Skematisk illustration af opstilling til kolonneforsøg. Forsøgene blev udført med fri afdræning ved bunden af kolonnerne.

Figure 3.3. Schematical illustration of the experimental design of the column experiments. The experiments were carried out with free drainage at the bottom of the columns.

Vandtilførslen blev i alle forsøg holdt konstant med en intensitet på 15 mm per time (svarende til 17,7 ml pr. minut). Dråbernes faldhøjde var 50 cm.

Dråbestørrelsen ved den benyttede nedbørsintensitet blev målt ved at opfange 20 dråber og veje dem. Der blev lavet ti gentagelser. En dråbe vejede 6,4 +/- 0,5 mg, hvilket svarer til en dråbediameter på 2,3 +/- 0,9 mm for kugleformede dråber.

### 3.4.2 Vandingsvandet samt indledende vanding

Vandingsvandets kemiske sammensætning, herunder specielt dets elektriske ledningsevne og indhold af natrium-ioner set i forhold til andre kationer, formodes at være vigtig i relation til kolloidgenereringen. Derfor tilstræbes en kemisk sammensætning og ledningsevne for vandingsvandet, der er sammenlignelig med forholdene i naturlig nedbør.

Kemisk sammensætning af regnvand er specificeret med årsmiddelværdier for Jylland, Fyn og Sjælland i Miljøstyrelsen (1996). Tabel 3.4 gengiver disse data for Sjælland, og viser til sammenligning sammensætningen af det vandingsvand, som blev anvendt i nærværende projekt. Ledningsevne og pH for det benyttede vandingsvand er vist i Tabel 3.5.

Tabel 3.4. Indhold af stoffer i nedbør (årsmiddelværdier) på Sjælland (modificeret fra Miljøstyrelsen, 1996) og i det anvendte vandingsvand.  
 Table 3.4. Content of solutes in precipitation (yearly averages) on Seal and (modified from Miljøstyrelse, 1996) and in the irrigation water used for the trials.

Ioner	Koncentration (mmol l <sup>-1</sup> )	
	Nedbør på Sjælland <sup>s</sup>	Vandingsvand
Cl	0,104	0,220
Na	0,126	0,126
NH <sub>4</sub>	0,094	0,094
SO <sub>4</sub>	0,018	0,021
NO <sub>3</sub>	0,018	0,018
Ca	0,017	0,017
Mg	0,021	0,021
K	0,013	0,018
Fe	0,003	
Al	0,004	
Zn	0,000	
Mn	0,000	
Ni	0,000	
Cd	0,000	

<sup>s</sup>Årsmiddelværdier.

Tabel 3.5. pH og ledningsevne i vandingsvandet.  
 Table 3.5. pH and conductivity of the irrigation water.

	Gennemsnit	Standardafvigelse
pH	6,32 <sup>s</sup>	0,05
Ledningsevne (mS/cm)	0,047 <sup>s</sup>	0,001

<sup>s</sup> Gennemsnit af tre gentagelser.

Inden udførelse af sporstofforsøg med bromid (og pesticid) blev søjlerne vandet op ved tilførsel af vandingsvand. Vandet blev tilsat for at sikre, at der var fri afdræning ved bunden af kolonnerne og for at sikre en tilstand (primært vandindhold i kolonnerne), der kunne reproducere over alle de efterfølgende sporstofforsøg.

### 3.4.3 Udvalgelse af kolonner på basis af sporstofforsøg med bromid

Kolonner, der skulle bruges til gennemstrømningsforsøg med pesticider, skulle være ubeskadigede og have makroporer, der påvirkede strømningmønsteret. Ligeledes var det væsentligt, at der var kolloider i effluenter fra kolonnerne i relation til både vurdering af betydningen af den kolloid-bårne transport af pesticider og til studiet af sorption/desorptions-kinetikken mellem kolloidfraktionen og pesticiderne. Kolonner til gennemstrømningsforsøgene blev primært udvalgt på baggrund af sporstofforsøg med bromid. Disse sporstofforsøg blev udført dels for at medvirke til at sikre ens start- og randbetingelser i kolonnerne i de efterfølgende gennemstrømningsforsøg med pesticider, dels for at få et estimat for, hvornår den første puls af partikler og opløst stof ville nå udløbet, og dels helt grundlæggende for at sikre tilstedeværelsen af gennemgående makroporer i de kolonner, som der siden skulle arbejdes med. Bromid (37,8 mmol bromid i KBr) blev tilført som en puls i vandingsvandet ved forsøgets start ved at indsprøjte 37 ml 1M KBr i trykudligningskammeret over nålene. Efterfølgende blev der tilført 30 mm vand i løbet af 2 timer. Effluenter blev opsamlet i plastbeholdere á volumener på 30-60 ml. Der blev målt turbiditet, pH samt ledningsevne i prøverne som beskrevet i afsnit 3.14.1. Derudover målte bromidkoncentrationen vha. en

bromidelektrode (Radiometer ISE25Br) og en referenceelektrode (Radiometer, ref251). Sporstofforsøgene med bromid er nøjere beskrevet i Bilag 2.

I **Tabel 3.6** er angivet procentandelen af tilført bromid indeholdt i den første afdræning, dvs. i en effluentmængde svarende til ca. 5% af kolonnernes porevolumen (700 ml). For kolonnerne udtaget i den minimalt bearbejdede mark blev der genfundet  $4,3 \pm 3,9\%$  af det tilsatte bromid mod  $7,0 \pm 2,8\%$  i kolonner fra den pløjede mark i dette første effluent efter tilførsel af bromid. Der blev altså indledningsvis udvasket lidt mere bromid fra kolonnerne udtaget i den pløjede mark i forhold til kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark. At makroporestrømning var dominerende, afspejles bl.a. i, at en relativt stor procentdel af det netop tilførte bromid blev opsamlet i effluenten, og at bromid-koncentrationen var høj i starten for derefter at aftage med tiden, Bilag 2.

Tabel 3.6. Procent af tilsat bromid opsamlet efter afdræning af en vandmængde svarende til ca. 5% af porevolumen (=700 ml).  
Table 3.6. Percent of added bromide collected after drainage of an amount of water equal to about 5% of the pore volume (700 ml).

Kolonne	Minimalt bearbejdet jord	Pløjet jord
1	-	8,6§
2	0,6§	10,4§
3	2,2§	1,6
4	8,4§	8,7§
5	0,6	6,4§
6	9,6§	6,2
Middel $\pm$ std.afv.	$4,3\% \pm 3,9$	$7,0\% \pm 2,8$

§: udvalgte kolonner

Der blev udvalgt fire kolonner (kolonne 1, 2, 4 og 5) fra den pløjede mark og fire kolonner (kolonne 2, 3, 4 og 6) fra den minimalt bearbejdede mark til videre forsøg. De udvalgte kolonner er markeret i **Tabel 3.6**. Kolonnerne med den største procentdel af opsamlet bromid blev udvalgt. Disse kolonner havde desuden nogenlunde intakte jordoverflader samt intakte og velafrettede bunde uden huller fra sten, Bilag 1.

For nærmere beskrivelse af de udvalgte kolonner og sporstofforsøgene med bromid henvises til Bilag 1 og 2.

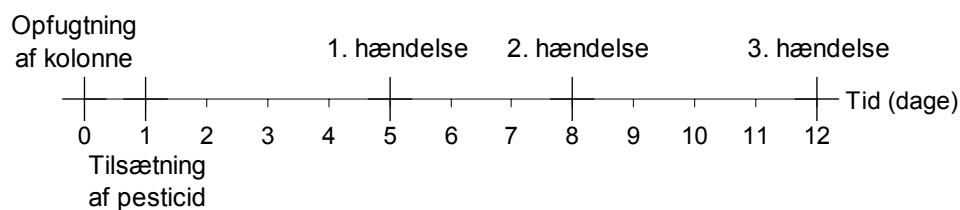
### 3.5 Gennemstrømningsforsøg med glyphosat og pendimethalin

Der blev anvendt 4 intaktkolonner til forsøgene for hver jordbehandling, to til glyphosat og to til pendimethalin (**Tabel 3.6**). Der blev anvendt radioaktivt mærkede pesticider til forsøgene. Det var planlagt, at pendimethalin skulle være mærket med tritium ( $^3\text{H}$ ), mens glyphosat skulle være mærket med  $^{14}\text{C}$ , således at de to stoffer kunne tilføres og måles uafhængigt i samme kolonneforsøg. De indledende forsøg viste imidlertid, at det ikke var muligt at bruge det leverede  $^3\text{H}$ -pendimethalin, se Bilag 3. Det blev derfor i løbet af projektperioden besluttet i stedet at anvende  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin. Både pendimethalin og glyphosat var således mærket med  $^{14}\text{C}$ -isotopen.

Opstillingen til forsøg med radioaktivt mærkede pesticider var som vist i **Figur 3.4** med enkelte tilføjelser. Ved forsøg med pendimethalin blev der etableret et

punktudsug over opstillingen. Dette var vigtigt rent arbejdsmiljømæssigt, da pendimethalin er flygtigt. I alle forsøgene var der udsendt en plastkrave rundt om kolonnens top for at opsamle jordpartikler, som blev slået løs i overfladen og kastet ud over siderne med opspringende vanddråber (herefter benævnt som dråbeerosionspartikler). Dråbeerosionspartikler er således jordpartikler, der er blevet mobiliseret i jordoverfladen i forbindelse med vandtilførsel (dråbeerosion), og som potentielt vil kunne transporteres ned gennem jordens makroporesystem.

Det tidlige forløb for et gennemstrømningsforsøg er skitseret på **Figur 3.4**. Forløbet af hvert gennemstrømningsforsøg er kort beskrevet i det følgende.



Figur 3.4 Tidsplan for pesticidtilførsel og vandingshændelser i et kolonne-gennemstrømningsforsøg. Alle 3 vandingshændelser indbefatter tilførsel af 15 mm  $\text{time}^{-1}$  i to timer.

Figure 3.4. Time schedule for pesticide application and irrigation events in a flow experiment on a soil column. All 3 irrigation events comprise the addition of 15 mm of water per hour for two hours.

- 1) Kolonnen blev opfugtet med vandingsvand, hvorefter den henstod udækket til dagen efter, hvor pesticiderne blev tilført. Opfugtningen skete ved at tilføre vandingsvand (15 mm per time) med vandingsapparatet, til der blev observeret afdræning ved bunden. Vandtilførslen blev herefter fortsat i yderligere 35 minutter.
- 2) Før opfugtningen og efter sporstofforsøgene blev kolonnerne opbevaret på køl ved 2-3,5 °C. Kolonneoverfladen og bunden af kolonnen var dækket med plast for at modvirke fordampning.
- 3) Der blev tilført pesticid til jordoverfladen med en forstøver. I forsøgene med glyphosat blev der tilsat 12,51 mg glyphosat til kolonnerne, hvilket kan omregnes til ca. 1770 g/hektar (ca. 40% mere end normaldoseringen<sup>2</sup>). 4,5% af glyphosaten blev tilsat som <sup>14</sup>C-glyphosat, mens resten (95,5%) blev tilsat som umærket stof i form af den gængs anvendte pesticidformulering Roundup Bio (Monsanto). Til hver kolonne blev følgende stamopløsninger tilført:
  - 3,90 ml <sup>14</sup>C-glyphosat stamopløsning, der indeholdt 0,14 g <sup>14</sup>C-glyphosat, 1,5 g umærket glyphosat og 0,01 g AMPA pr l opløsning. Der var tilsat blank formulering til stamopløsningen. Blankformuleringen var leveret af Monsanto og svarede til den formulering, der er tilsat Roundup Bio. Den specifikke aktivitetskoncentration af stamopløsningen var ca. 0,80 MBq per mg glyphosat.

<sup>2</sup> Der blev tilført mere end normaldoseringen da den kemiske analyse af <sup>14</sup>C-glyphosat-stamopløsningen indeholdt betydeligt mere umærket glyphosat end forventet.

- 2,25 ml Roundup Bio stamopløsning, der indeholdt 2,6 g glyphosat og 0,1 g AMPA pr l opløsning.
- 5 ml vandingsvand. Der blev eftersprøjtet med 2x1 ml vandingsvand for at få pesticidrester ud af forstøveren.

I forsøgene med pendimethalin blev der tilført 14,24 mg pendimethalin til kolonnerne, hvilket kan omregnes til 2014 g hektar<sup>-1</sup> (ca. 101% af normaldoseringen). 4,2% af pendimethalinen blev tilsat som <sup>14</sup>C-pendimethalin, mens resten af pendimethalinen (95,8%) blev tilsat som umærket stof. Stamopløsningerne blev tilført på jordoverfladen med en forstøver. Følgende mængder stamopløsning blev tilført per kolonne:

- 4,0 ml <sup>14</sup>C-pendimethalin stamopløsning leveret af BASF, der indeholdt 0,16 g <sup>14</sup>C-pendimethalin og 0,86 g umærket pendimethalin = 1,023 g pendimethalin pr l. Den specifikke aktivitetskoncentration af stamopløsningen var ca. 4,55 MBq pr. mg pendimethalin.
- 5 ml acetone.

Forstøveren blev renset ved efterfølgende udsprøjtning af 2 \* 1 ml acetone. Derefter blev der tilført:

- 3,9 ml Stomp stamopløsning (produceret af BASF), der indeholdt 2,60 g pendimethalin pr. l,
  - 5 ml vandingsvand,
- hvorefter forstøveren blev renset ved udsprøjtning af 2 \* 1 ml vandingsvand.

Stamopløsningernes indhold af pendimethalin, glyphosat og AMPA blev kvantificeret ud fra kemiske analyser.

Det indledende kolonneforsøg (se Bilag 3) viste, at tilsætning af et aktivitets-niveau på 9 MBq af <sup>14</sup>C-glyphosat var passende. I det indledende kolonneforsøg blev kolonne 6 fra den pløjede mark benyttet som testkolonne. I testkolonne blev der genfundet 6,4% af tilsat bromid jf. Tabel 3.6. Til gennemstrømningsforsøgene er der tilsat hhv. ca. 10 MBq <sup>14</sup>C-glyphosat og ca. 20 MBq <sup>14</sup>C-pendimethalin til kolonnerne for at tage højde for evt. mindre gennemstrømning end i testkolonnen.

- 4) Der blev i alt udført 3 vandinger (hver med 15 mm/time i 2 timer, dvs. i alt 30 mm) som foregik 5, 8 og 12 dage efter opfugtning af kolonnerne. Dette er skitseret på Figur 3.4.
- 5) Til hvert gennemstrømningsforsøg (også opfugtningen) blev der spændt en ny plastkrave uden om kolonnen til opsamling af dråbeerosions-partikler.
- 6) I hvert gennemstrømningsforsøg blev al effluenten opsamlet i prøver á ca. 40 ml. Tabel 3.7 viser en oversigt over analyser på de enkelte effluentprøver i hver af de tre vandingshændelser. Hvis prøven skulle filtreres (fjernelse af partikler > 0,02 µm), blev dette gjort hurtigst muligt efter prøveudtagningen (dvs. inden for 1-2 minutter) for at minimere den mulige omfordeling af pesticider mellem kolloid-bunden og opløst form.

- 7) Fraktioneringen af de udtagne vandprøver blev opnået ved filtrering gennem uorganiske anopore-filtre (0,02  $\mu\text{m}$  filtre fra Frisenette). Ti ml effluent blev filtreret igennem et 0,02  $\mu\text{m}$  filter (engangsfilter) ned i et tælleglas. Der blev udtaget 9 ml filtrat, som blev overført til et nyt tælleglas med 10 ml scintillationscocktail, og aktiviteten i prøven blev talt på scintillationstæller. Tilsvarende blev der udtaget 9 ml af den ufiltrerede prøve til et tælleglas med 10 ml scintillationscocktail<sup>3</sup>.
- 8) Totalindholdet af pesticid blev bestemt i både de udtagne (ufiltrerede) og i de filtrerede effluentprøver ved hjælp af væske-scintillations-analyse (LSC). Endvidere blev turbiditet, pH og ledningsevne målt i de ufiltrerede prøver. Yderligere blev enkelte prøver (både filtrerede og ufiltrerede) analyseret for total opløst carbon (TOC).
- 9) I scintillationstælleren blev der ligeledes målt på tre baggrundsprøver, der bestod af 9 ml effluent fra opfugtning af kolonnen. Endvidere blev aktiviteten af <sup>14</sup>C-glyphosat stamopløsningen målt, og herfra blev den specifikke aktivitetskoncentration korrigeret. Stamopløsningen blev fortyndet med en faktor 100, inden der blev udtaget 0,5 ml prøve til et tælleglas med 10 ml scintillationscocktail og 8,5 ml effluent fra opfugtningen. Der blev lavet trippel-bestemmelse.
- 10) Dagen efter at gennemstrømningsforsøget var afsluttet, blev dråbeerosions-partiklerne skrabet af plastkraven, sigtet igennem et 100  $\mu\text{m}$  filter, hvorefter vægten af lufttørt filtrat (<100  $\mu\text{m}$ ) blev bestemt og gemt til efterfølgende desorptionsforsøg (se afsnit 3.7). Grænsen på 100  $\mu\text{m}$  blev valgt ud fra erfaringer fra tidligere udførte feltforsøg, hvor der ikke blev observeret store partikler (> 100  $\mu\text{m}$ ) i drænvand.

Der blev således gennemført 3 gennemstrømningsforsøg per kolonne baseret på hver sin vandings-hændelse, og der blev udført gennemstrømningsforsøg på 8 kolonner. De ovenfor beskrevne punkter 6-10 blev gentaget ved hver vandingshændelse, og hele proceduren blev gentaget for hver kolonne.

### 3.5.1 Oversigt over prøveudtagninger

I gennemstrømningsforsøgene blev effluenten opsamlet i prøver á ca. 40 ml. Tabel 3.7 viser en oversigt over analyser på de enkelte effluentprøver fra hver af de 3 vandingshændelser.

---

<sup>3</sup> Scintillationscocktail er typisk sammensat af et primært energiabsorberende opløsningsmiddel tilsat et primært og evt. et sekundært fluorescensmiddel der kan registreres af detektoren.

Tabel 3.7. Oversigt over analyser i effluentprøver fra hver af de 3 vandingshændelser udført på hver enkelt kolonne.  
 Table 3.7. Overview of analyses of effluent samples from each of the 3 irrigation events carried out on each column.

Prøve nr.	1. vandingshændelse	2. og 3. vandingshændelse
1	Kolloidalt og opløst pesticidmængde, pH, ledningsevne og turbiditet	
2	Sorptions- /desorptions-kinetik	Total aktivitet, kolloidalt og opløst organisk kulstof, pH, ledningsevne og turbiditet
3-7	Kolloidalt og opløst pesticidmængde, pH, ledningsevne og turbiditet	
8	Sorptions- /desorptions-kinetik	Total aktivitet, kolloidalt og opløst organisk kulstof, pH, ledningsevne og turbiditet
9-13	Kolloidalt og opløst pesticidmængde, pH, ledningsevne og turbiditet	
14	Sorptions- /desorptions-kinetik	Total aktivitet, kolloidalt og opløst organisk kulstof, pH, ledningsevne og turbiditet
15-20	Kolloidalt og opløst pesticidmængde, pH, ledningsevne og turbiditet	
21	-	Sorptions- /desorptions-kinetik
Rest effluent	For 1. og 3. vandingshændelse laves der også kemisk analyse af pesticidindhold i resteffluenten, der defineres som totalfraktionen efter udtagning af de ovenfor angivne prøver (afdrypning fra kolonner natten over).	

I alle vandingshændelser var prøveudtagningen fokuseret på undersøgelse af mængden og andelen af kolloidbåret pesticid. I den 1. vandingshændelse blev der ligeledes fokuseret på sorptions- / desorptions-kinetikken af pesticid i forhold til partikler i effluenten. I 2. og 3. vandingshændelse blev koncentrationen af opløst organisk kulstof (TOC) samt dens fordeling mellem kolloider og opløst fase i effluenten målt. Der blev udtaget en ekstra prøve (nr. 21) i 2. og 3. vandingshændelse til yderligere undersøgelse af sorptions- / desorptions-kinetikken af pesticid til partiklerne i effluenten. Kolonnen afdryppede natten over, og resteffluenten blev (uden filtrering) straks nedfrosset og holdt frosset indtil efterfølgende kemisk analyse af pesticidindholdet.

### 3.6 Bestemmelse af sorptions- /desorptions-kinetik af pesticid i effluenten

Undersøgelse af sorptions- /desorptions-kinetikken blev udført ved, at der blev opsamlet ca. 40 ml effluent i et 100 ml Pyrex glas, hvorefter et stopur blev tændt. Der blev med det samme udtaget 10 ml prøve, som blev filtreret ned i et rent tælleglas. Tiden blev noteret. 9 ml af filtratet blev udtaget til aktivitetsmåling. Herefter blev der udtaget 9 ml effluent, hvor totalaktiviteten (opløst + partikulært) blev bestemt. Efter ca. 5 minutter blev der yderligere udtaget 10 ml effluent, som blev filtreret til efterfølgende aktivitetsbestemmelse. Dette blev gentaget efter ca. 10 minutter, og hvis der var prøve nok igen efter ca. 30 minutter. Tiden efter endt filtrering blev noteret.

Målingerne skulle vise, om, og i givet fald hvordan og hvor hurtigt, andelen af kolloidbåret pesticid ændrede sig på forskellige tidspunkter efter udvaskningen.

### 3.7 Desorptionsforsøg med dråbeerosionspartikler

Formålet med disse forsøg var at få et indblik i, hvor hurtigt en evt. desorption af pesticid fra dråbeerosions-partiklerne foregik, og at se om dynamikken



kunne relateres til sorptions-/desorptions-kinetikstudierne af pesticid i effluenten under gennemstrømningsforsøgene.

Desorption af  $^{14}\text{C}$ -pesticid fra opsamlede dråbeerosionspartikler ( $< 100 \mu\text{m}$ ) blev fulgt over tid ved at opslemme de opsamlede partikler i vand, udtage og filtrere ( $0,02 \mu\text{m}$ ) 10 ml suspension til forskellige tider, og efterfølgende måle  $^{14}\text{C}$ -aktiviteten i filtratet. Filtratet blev overført til en glasflaske med teflonbelagt skruelåg. Der blev tilsat så meget vandingsvand, at der blev opnået en partikelkoncentration på 100 mg/l. Der blev løbende udtaget prøver over tid (2 minutter, 10 minutter, 1 time, 2 timer, 1 døgn, 2 døgn). Der blev udtaget 10 ml suspension, som straks blev filtreret igennem  $0,02 \mu\text{m}$  filtre. 9 ml af filtratet blev overført til et rent tælleglas, der blev tilsat 10 ml scintillationscocktail og aktiviteten blev målt.

### 3.8 Kolloidkarakterisering

I dette projekt er der anvendt flere metoder til at karakterisere kolloiderne afhængig af den problemstilling, der ønskes belyst. To problemstillinger har været af interesse:

- Kolloidsammensætningen i kolonneforsøgene er undersøgt for at belyse eventuelle ændringer i sammensætningen af kolloiderne.
- Detaljeret karakterisering af adsorbenter i jord og drænprøver i feltundersøgelser og kolonneforsøg.

Til førstnævnte undersøgelser er der anvendt infrarød spektroskopi, fordi denne teknik generelt har en stor følsomhed for at detektere lerminerale og visse funktionelle grupper i organisk stof. De små prøvemængder, der udvaskes i kolonneforsøg er derved ikke en generel begrænsning.

Til karakterisering af adsorbenterne er anvendt en række forskellige teknikker, der er specielt følsomme overfor forskellige egenskaber ved adsorbenterne, evt. kombineret med kemisk behandling af prøverne med henblik på at selektivt berige nogle af prøvens komponenter.

Til kolloidkarakterisering er der anvendt en række karakteriseringsteknikker, som infrarød spektroskopi (IR), kulstof-13 NMR spektroskopi ( $^{13}\text{C}$ -NMR), transmissions-elektronmikroskopi (TEM) kombineret med elementanalyse, og røtgendiffraktion (XRD).

Infrarød spektroskopi og kulstof-13 NMR er typiske "short range order"-teknikker (beskriver bindingen af atomerne i strukturen), som især er følsomme overfor hhv. kemiske bindinger og elektronstrukturen omkring specifikke elementers atomkerner. XRD er en typisk "long range order"-teknik (beskriver en regelmæssighed i atomernes placering i hele krystallet), som især er velegnet til at skelne imellem forskellige typer af lerminerale i prøverne. TEM er en mellemting i den forstand, at den kæmpestore forstørrelse, der kan anvendes, muliggør short-range-order undersøgelser, selvom diffraktionen typisk er basis for long range order-karakterisering. Det meste af den viden, man i dag har om sammensætningen af jordens finfraktion, er baseret på teknikker, der er velegnede til studier af long-range-order. At short-range-order imidlertid kan være knyttet til en stærkt forøget reaktivitet, er understøttet af studier af syntetisk fremstillede modelsystemer.

Fokusering på komponenter med short-range-order er specielt vigtig i forbindelse med kolloid-faciliteret transport, fordi en høj-reaktiv komponent vil kunne transportere adsorberet stof helt ude af proportion med den mængde, der er til stede af komponenten. For yderligere beskrivelse af de anvendte teknikker henvises til bl.a. Wilson (1994) og Amonette og Zelazny (1994).

De udvaskede mængder af kolloider i kolonneforsøgene er meget små, og i praksis er der kun få mg til rådighed for karakteriseringen. Vi har derfor valgt at gennemføre en relativ tidlig tæt monitoring af kolloider i effluentprøverne med IR, hvortil der typisk anvendes 0,25 – 0,50 mg prøve. Der er målt lidt over 100 prøver som transmissionsmålinger i KBr-piller før og efter opvarmning til 100°C. Formålet med opvarmningen er at mindske indholdet af absorberet vand i prøven. Den samme fremgangsmåde blev anvendt i et tidligere studie (Holm et al. (2003)).

Den kemiske opkoncentrering af organisk stof er foretaget som sekventiel behandling med saltsyre og flussyre som beskrevet i Bender Koch og Christiansen (1994).

### 3.9 Pesticidadsorption til jord og halm

Formålet med dette forsøg var at bestemme ligevægtsfordelingskoefficienter ( $K_d$  og  $K_{oc}$ -værdier) for pendimethalin-, glyphosat- og AMPA-adsorption til jord og halm. Der blev lavet isotermer for de rene aktivstoffer af glyphosat og pendimethalin, for nedbrydningsproduktet AMPA og for aktivstofferne glyphosat og pendimethalin tilsat formulering. Til pendimethalin og glyphosat blev der tilsat hhv. Stomp og RoundupBio som formulering. For pendimethalin og glyphosat med formulering blev der lavet adsorptionsisotermer til jord, halm og til en blanding af jord og halm. Forsøget er detaljeret beskrevet i Bilag 4.

### 3.10 Effekt af jordoverfladens beskaffenhed på glyphosattransport

For yderligere at undersøge effekter af organisk materiale på jordoverfladen (jorddækning) på transporten af glyphosat, blev der lavet supplerende forsøg med en tidligere anvendt testkolonne (kolonne 6) fra den pløjede mark, idet kolonnens overflade blev beskyttet mod dråbeerosion af halm. Det indledende test-gennemstrømningsforsøg med glyphosat er beskrevet mere detaljeret i Bilag 3.

Kolonnen havde i perioden siden testforsøget været sat på køl. Fem måneder efter testforsøget blev kolonnen opfugtet på ny. I den anledning blev der udtaget 5 prøver af effluenten. I de 5 prøver var gennemsnitligt 87% af glyphosaten associeret til kolloider (Tabel 4.15). For at se om der i løbet af de 5 måneder var sket en omdannelse af  $^{14}\text{C}$ -glyphosat til  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  blev der tilsat syre til en delprøve for at estimere  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  indholdet. Der blev tilsat 1 M HCl til 9 ml prøve, som herefter henstod en time uden lag inden tilsætning af scintillationscocktail.

Efter opfugtningen blev der fordelt usprøjtet byghalm på kolonneoverfladen (ca. 190 g m<sup>-2</sup>). Byghalmen blev fordelt manuelt i stykker á ca. 5 cm så hele overfladen var dækket. Derefter blev der tilført vandingsvand som i et traditionelt gennemstrømningsforsøg (se afsnit 3.5), idet der blev udtaget og

undersøgt 20 effluentprøver på traditionel vis med undtagelse af, at alle prøver blev korrigeret for  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ -indholdet. Dagen efter dette gennemstrømningsforsøg blev der igen tilsat  $^{14}\text{C}$ -glyphosat til kolonnen (udsprøjtet oven på halmen), og fire dage efter blev der lavet et traditionelt gennemstrømningsforsøg, hvor  $^{14}\text{C}$ -aktiviteten i alle prøverne blev korrigeret for  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ .

### 3.11 Effekt af udbringningsmetode af pendimethalin

På grund af pendimethalins lave opløselighed i vand blev aktivstoffet  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin først udsprøjtet i en acetoneopløsning på jordoverfladen. Derefter blev der udsprøjtet en Stompformulering i vandig opløsning. Det er muligt, enten at  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin kan udfældes i krystaller på jordoverfladen, når acetonen er fordampet, og at disse krystaller er mere mobile end pendimethalin i Stomp-formuleringen, eller at pendimethalin i Stompformulering af en anden grund opfører sig anderledes end frit pendimethalin (f.eks. på grund af binding i miceller<sup>4</sup>).  $K_d$ -værdier af formuleret og ikke formuleret pendimethalin afviger dog ikke væsentligt fra hinanden, se Bilag 4.

Effekten af udbringning blev undersøgt nærmere ved i to kolonneforsøg (med 2 af de ubrugte kolonner, hhv. nr. 5 fra den minimalt bearbejdede mark og nr. 3 fra den pløjede mark) at anvende hhv. en opdelt og en samlet udbringningsmetode af pendimethalin til kolonneoverfladen og sammenligne forholdet mellem de radioaktive tællinger og de kemiske analyser af pendimethalin i effluenterne. Forsøget er detaljeret beskrevet i Bilag 8.

#### 3.11.1 Mineralisering af pendimethalin til $\text{CO}_2$

Der gik 5 dage fra tilførslen af pendimethalin til den første vandingshændelse. I den periode blev kolonnen opbevaret ved stuetemperatur (ca.  $23\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nedbrydningsprodukter af pendimethalin vil ikke blive detekteret i de kemiske analyser, hvorimod de nedbrydningsprodukter, der stadig indeholder  $^{14}\text{C}$  (herunder slutproduktet  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ ), vil blive detekteret ved de radioaktive tællinger. Det er derfor nødvendigt at kunne vurdere, hvorvidt der i perioden sker omfattende nedbrydning af  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin til  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ .

Dette forhold undersøges nærmere ved at tilsætte syre til en effluentprøve hvorved  $\text{CO}_2$  uddrives af opløsningen. Hvis der sker et betydeligt fald i de radioaktive tællinger, skyldes det forekomst af  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ . Dette vil altså være en indikation af, at der er sket fuldstændig nedbrydning af pendimethalin til  $\text{CO}_2$ , mens eventuelle mellemprodukter ikke måles/registreres.

### 3.12 Fraktionering af effluent fra gennemstrømningsforsøg med pendimethalin vha. nano-filtrering

Hypotesen er, at aktivstoffet pendimethalin i en opløsning med Stomp-formulering kan bestå af udfældende pendimethalin-krystaller, pendimethalin bundet i miceller og/eller pendimethalin bundet til opløste (empirisk defineret

---

<sup>4</sup> Miceller er samlinger af molekyler med en hydrofil og en hydrofob "ende". De orienterer sig i forhold til den opløsning, de befinder sig i. I vand vender den hydrofile del udad og hydrofobe stoffer kan optages i micellens midte, hvorved deres effektive opløselighed stiger.

ved pore størrelsen af det anvendte filter) organiske forbindelser (DOC). Formen af pendimethalinkrystaller og pendimethalin associeret til miceller vil bl.a. afhænge af koncentrationsniveauet af pendimethalin. Pendimethalin i lave koncentrationer (under opløselighedsproduktet) vil befinde sig i den opløste fase, mens der formodentlig udfældes krystaller ved høje koncentrationer. Ligeledes er miceldannelsen koncentrationsafhængig, idet miceller ikke kan dannes under en kritisk koncentration.

Pendimethalinkoncentrationen i stamopløsningerne, der blev tilført kolonnerne, var meget høj, hvorimod koncentrationen i effluenterne var meget lav (2-30 µg/L). Derfor er det muligt, at pendimethalin på kolonneoverfladen var associeret til miceller og/eller var udfældet i krystaller. Under en vandingshændelse er det muligt at disse miceller og krystaller blev transporteret med vand til områder med lav koncentration af pendimethalin, hvor pendimethalin atter blev opløst. Pendimethalin adsorberes stærkt i jord, hovedsagligt til den organiske fraktion. Men da der var meget DOC i effluenterne (og måske også på jordoverfladen), er det også muligt, at pendimethalin blev bundet til DOC og på den måde forblev i opløsning under transporten igennem kolonnen.

Det er ikke muligt i projektet at identificere og skelne mellem ovennævnte hypotetiske pendimethalinformer. Men det er muligt at belyse, om pendimethalinet transporteres "i aggregater" snarere end i ren opløst form, og derfor i praksis opfører sig som kolloider. Denne hypotese blev undersøgt ved at lave størrelsesfraktioner af kolonneeffluenterne fra gennemstrømningsforsøget med de to udbringningsmetoder af pendimethalin.

Effluenterne fra de to kolonneforsøg blev opdelt i tre størrelsesfraktioner:

1. Partikler større end 500.000 Dalton (svarende til 0,02 m anotopfilteret). Fraktionen vil kunne indeholde pendimethalin bundet til jordpartikler, store krystaller og pendimethalin bundet til meget store organiske molekyler, eventuelt associeret til lerpartikler.
2. Molekyler/partikler større end 500 Dalton og mindre end 500.000 Dalton. Fraktionen vil kunne indeholde små pendimethalinkrystaller, pendimethalin i miceller og pendimethalin bundet til organiske makromolekyler.
3. Molekyler mindre end 500 Dalton. Fraktionen vil kunne indeholde aktivstoffet i ren opløsning.

Fraktioneringen af effluenterne i de tre størrelsesfraktioner blev udført ved hjælp af nanofiltrering (500 Dalton) under anvendelse af en "stirred cell" og filtrering igennem 0,02 m sprøjtefilter. Forsøget er detaljeret beskrevet i Bilag 8.

### 3.13 Karakterisering af strømningsmønstre for vand og stof samt bestemmelse af restkoncentrationer af pesticid i kolonnerne

Afslutningsvis blev der gennemført et farvesporstofforsøg med efterfølgende sektionering af jordkolonner for dels at karakterisere strømningsmønstret for vand og stof (mobilt farvestof, pesticid), dels at bestemme restkoncentrationer samt mængden af pesticid i forskellige dele af kolonnerne.

### 3.13.1 Farvesporstofforsøg med Brilliant Blue

Efter forudgående opfugtning af kolonnerne som i gennemstrømningsforsøgene med pesticid blev Brilliant Blue tilført i vandig opløsning ( $4,0 \text{ g l}^{-1}$ ) ved at tilføre kolonnen en standard-vandingshændelse med farveopløsning ( $15 \text{ mm time}^{-1}$  i 2 timer). Brilliant Blue er letopløseligt i vand og relativt mobilt i jord (Flury og Fluhler, 1995). Kolonnerne henstod urørt i mindst 1 døgn efter tilførsel af farveopløsningen. Derpå blev de sektioneret i 5-10 cm tykke lag og snitfladerne blev fotograferet. Sektioneringen blev påbegyndt ved bunden for at gøre det muligt at følge gennemgående, strømningsaktive makroporer hele vejen gennem kolonnerne (Figur 3.5). Øverst i kolonnerne blev det tilstræbt at sektionere i 5 cm-intervaller, men hvor dette ikke var muligt, fordi jorden var løs og usammenhængende, blev der i stedet sektioneret i dybderne 7 og 15 cm.



Figur 3.5 Markering af sektionerne på kolonnen (kolonne 2, pløjet mark) startende ved bunden i 50 cm dybde (kolonnediameter = 30 cm). Metoden sikrer bl.a., at billeder af snitfladerne efter opskæringen kan positioneres præcist i forhold hinanden.

Figure 3.5. Sectioning of the columns (column 2, ploughed field), starting at the bottom at 50 cm's depth (column diameter = 30 cm). The method ensures, among other, that the picture of the cuts can be positioned in relation to each other after the cutting is carried out.

### 3.13.2 Prøveudtagning for bestemmelse af pesticid i kolonnerne

I forbindelse med farvesporstofforsøget blev der udtaget jordprøver i fire kolonner (repræsenterende 2 jordbehandlinger og 2 pesticider) til bestemmelse af koncentration og mængde af tilbageværende  $^{14}\text{C}$ -aktivitet (pesticidkoncentration samt  $^{14}\text{C}$  i eventuelle nedbrydningsprodukter) forskellige steder i jorden. Prøvetagningen blev foretaget i hvert jordlag som følger: 1) Der blev udtaget 5-10 prøver fra forskellige blåfarvede områder i nærheden af blåfarvede bioporer og sprækker. 2) Der blev udtaget ca. 10 prøver fordelt tilfældigt på områder, hvor der ikke var synlig farve på snitfladen (cylindriske jordkerner repræsenterende hele laget). Det var ikke muligt at prøveudtage uden for farvede områder i det øverste lag. 3) Der blev udtaget 10 prøver helt tilfældigt baseret på koordinater givet vha. en tilfældighedsgenerator (cylindriske jordkerner repræsenterende hele laget). Prøverne blev sammenblandet til én fællesprøve pr. lag inden for hver hovedgruppe.

Endvidere blev der taget prøver af overfladelaget (afskrabning af ca. 5 mm jord, 5-10 delprøver), og der blev udtaget enkelte prøver af farvet jord ved kolonnens sider i tilfælde med blåfarvning ved kanten.

### 3.14 Analyser og resultatbehandling

#### 3.14.1 pH, ledningsevne og turbiditet

Ledningsevnen blev målt med en ledningsevnecelle (Radiometer, CDC 641T) og pH blev målt med en kombineret pH elektrode (Radiometer, pHCE 2005-8) direkte i prøverne. Turbiditeten blev målt med et turbidimeter (Tintometer GmbH, Tyskland, Turbidity LAB-VIS). Inden turbiditetsbestemmelse blev prøverne omrystet, hvorefter de blev overført til prøveglasset. Prøven henstod i 60 sekunder i turbidimeteret, inden turbiditeten blev aflæst.

#### 3.14.2 Opløst organisk stof

Enkelte effluentprøver blev analyseret for opløst organisk stof i både filtrerede og ufiltrerede prøver. Indholdet af opløst organisk stof blev målt på en TOC Analyser" ved måling hhv. før og efter syretilsætning. Indholdet blev estimeret som differencen mellem totalt kulstof og mineralsk kulstof. Mineralsk kulstof er indholdet af carbonater og hydrogencarbonater, der omdannes til CO<sub>2</sub> ved tilsætning af syre. Totalkulstof-bestemmelsen giver et samlet estimat for mængden af organisk stof samt mineralsk kulstof, der omdannes til CO<sub>2</sub> ved opvarmning til 680 °C.

#### 3.14.3 Aktivitetsmålinger og validering

I de udtagne effluentprøver blev totalindholdet af <sup>14</sup>C-glyphosat og <sup>14</sup>C-pendimethalin bestemt i både de ufiltrerede og de filtrerede vandprøver ved hjælp af væske-scintillations-analyse (LSC). Som scintillationscocktail blev der anvendt 10 ml InstaGel (PerkinElmer) til 9 ml prøve.

Jordprøver blev lufttørret og formalet vha. en kuglemølle (350 rpm i 1 minut). Radioaktiviteten i jordprøverne (250 mg) blev målt vha. scintillationstælling efter afbrænding ved 800 °C under iltgennemstrømning i en oxidizer (Packard Sample Oxidizer Model 307) efterfulgt af <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> optagelse i Carbosorb E (Packard) og Permafluor E+ (Packard).

##### 3.14.3.1 Detektionsgrænse for aktivitetsmålingerne

Detektionsgrænsen for <sup>14</sup>C-glyphosat- og <sup>14</sup>C-pendimethalin-aktivitetsbestemmelserne vha. LSC analyse blev bestemt ved at tælle aktiviteten på blankprøver og prøver med en meget lav <sup>14</sup>C-aktivitet af hhv. glyphosat og pendimethalin.

Detektionsgrænsen (DL) blev beregnet ud fra ligning (1) (DHI-Water and Environment, 2004):

$$DL = 2 \cdot t_{0,95} \cdot (df) \cdot s_b \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \quad (1)$$

S<sub>b</sub>: Standardafvigelse for m gentagelser af blankbestemmelser eller prøver med mindre aktivitet end 5 gange DL.

df: Frihedsgrader (m-1).  
 n: Antal af blankbestemmelser der bruges til rutinebestemmelser, n = 3.  
 $t_{0,95}$ : t-faktor for 95% konfidensinterval (= 2,02 for m=6).

Effluent fra opfugtningen blev anvendt som blankprøver og som matrix i prøver med meget lav  $^{14}\text{C}$ -aktivitet. Resultater af seks gentagelser af blankprøver og seks gentagelser af prøver med meget lav  $^{14}\text{C}$ -aktivitet er vist i Tabel 3.8. Detektionsgrænsen for  $^{14}\text{C}$ -glyphosate var 16,4 DPM og for  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin 50,5 DPM.

Tabel 3.8 Middel aktivitet, standardafvigelse ( $S_b$ ) og detektionsgrænsen (DL) for hhv.  $^{14}\text{C}$ -glyphosat og  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin.

Table 3.8. The average activity, standard deviation ( $S_b$ ) and detections limit (DL) for  $^{14}\text{C}$ -glyphosat and  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin, respectively.

	Gentagelser	Middelaktivitet (DPM)	$S_b$ (DPM)	DL (DPM)
$^{14}\text{C}$ -glyphosat	6	2,2 <sup>a</sup>	3,6 <sup>b</sup>	16,4
$^{14}\text{C}$ -pendimethalin	6	76,1 <sup>a</sup>	10,8 <sup>b</sup>	50,5

<sup>a</sup>: Prøvernes middellaktivitet er korrigeret for baggrunden (blankprøver).

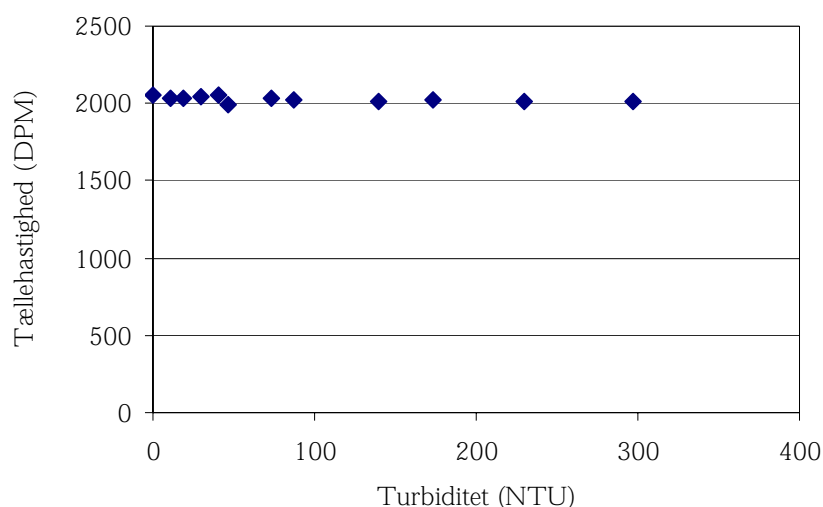
<sup>b</sup>: Standardafvigelse,  $S_b$ , for de korrigeret prøver er summen af hhv.  $S_b$  for blankprøver og for ukorrigeret prøver.

### 3.14.3.2 Verifikation af aktivitetsmålingerne vha. LSC analyse

Præcisionen af  $^{14}\text{C}$ -aktivitetsbestemmelserne blev testet vha. standardknapper med en dokumenteret aktivitet på 103.900 dpm (Perking Elmer, Finland). Knapperne blev opløst i 9 ml vandig kolloid suspension (udtaget under opfugtningen) i hver sit tælleglas, efter 2-3 minutter blev tilsat 10 ml LSC cocktail. Der blev lavet 3 gentagelser. Kvantificering af  $^{14}\text{C}$ -aktivitet vha. LSC analyse havde en præcision på  $100,2 \pm 0,8\%$ .

### 3.14.3.3 Test af turbiditetens indflydelse på tælleffektiviteten

For at teste om den målte  $^{14}\text{C}$ -aktivitet blev formindsket som følge af et stigende indhold af partikler i opløsningen blev der tilført 2000 DPM  $^{14}\text{C}$ -carbonat i 20 ml opløsning med forskellig turbiditet (0-300 NTU). En turbiditet på 300 NTU svarer til en partikelkoncentration på 385 mg/L. Figur 3.6 viser  $^{14}\text{C}$ -tællehastighed som funktion af turbiditet. For de i alt 13 prøver sker der ikke nogen dæmpning i tælleffektiviteten pga. af partikelindholdet.



Figur 3.6.  $^{14}\text{C}$ -tællehastighed som funktion af turbiditet.

Figure 3.6. Measured  $^{14}\text{C}$ -activity as function of turbidity.

#### 3.14.4 Kemiske analyser af pendimethalin og glyphosat/AMPA

Formål med analyserne var at verificere de radioaktive tællinger for at være sikker på at det er hhv. pendimethalin og glyphosat, der måles på, og ikke  $^{14}\text{C}$ -nedbrydningsprodukter inklusive  $^{14}\text{C}$ -kuldioxid eller radioaktive urenheder.

##### 3.14.4.1 *Pendimethalin*

Prøverne blev analyseret direkte eller efter opkoncentrering på fastfasekolonne. Der blev anvendt C-18 Seppak-kolonner fra Waters. Efter konditionering af kolonnen blev prøven påsat, kolonnen blev tørret ved gennemsugning med luft, hvorefter pendimethalinen blev taget af kolonnen med en blanding af methanol og acetonitril. Der blev tilsat propylenglycol som keeper, og prøven blev inddampet på vacuumcentrifuge og genopløst i 0,5 ml 50% methanol. Sideløbende med de øvrige prøver blev der medtaget vandprøver med kendt indhold af pendimethalin, så der kunne korrigeres for tab under prøveforberedelsen.

##### Kromatografi

Der blev benyttet et Hewlett Packard MSD 1100 system med en Hypersil BDS kolonne. Stoffet blev kromatograferet ved hjælp af en gradient bestående af 10 mM ammoniumacetat og methanol. Retentionstiden for pendimethalin var ca. 11 minutter.

##### Massespektrometrisk detektion

Massespektrometret var forsynet med APCI-inlet, og der blev målt på masserne 212, 222 og 224, hvorved det var muligt at skelne mellem umærket pendimethalin ( $m/z$  212) og pendimethalin mærket med henholdsvis 5 og 6  $^{14}\text{C}$  kulstofatomer. Ved direkte injektion af vandprøven var detektionsgrænsen omkring  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ , mens brug af fastfaseekstraktion reducerede detektionsgrænsen med en faktor 20 under forudsætning af, at der var 100 ml til rådighed for analyse. Resultaterne var behæftet med en usikkerhed på 20% RSD.

##### 3.14.4.2 *Glyphosat og AMPA*

For at derivatisere glyphosat og AMPA i vandprøven blev der tilsat 9-fluoromethylchloroformiat (FMOC) under basiske betingelser. Prøven blev ekstraheret med en blanding af dichlormethan og 2-propanol under basiske, og derefter sure, betingelser. Prøven blev inddampet og vasket med dichlormethan og derefter genopløst i 1 ml 50% methanol.

##### Kromatografi

Der blev benyttet et Hewlett Packard MSD 1100 system med en Hypersil BDS kolonne. Gradienten bestod af 10 mM ammoniumacetat og acetonitril. Retentionstiden var ca. 13 og 14 minutter for henholdsvis glyphosat og AMPA.

##### Massespektrometrisk detektion

Der blev benyttet et Applied Biosystems Sciex API 2000 dobbelt massespektrometer til detektionen med et Electrospray inlet i negativ MRM mode. Der blev målt på moder/datter-ionerne  $m/z$  390/168 (glyphosat) og  $m/z$  332/110 (AMPA). Som intern standard blev benyttet  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -mærket glyphosat, der blev målt på  $m/z$  392/170. Uheldigvis var der i visse prøver interferens fra den  $^{14}\text{C}$ -mærkede radioaktive standard, der indgik i forsøgene. Det var derfor ikke muligt i alle forsøg at bruge intern standard til korrektion.



Detektionsgrænserne for glyphosat og AMPA var  $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ , hvor der var 100 ml vandprøve til rådighed, mens detektionsgrænserne var tilsvarende højere ved mindre prøvevolumen. Resultaterne var behæftet med en usikkerhed 10% RSD.

### 3.14.5 Databehandling

#### 3.14.5.1 Pesticidkoncentration

Ud fra den specifikke aktivitetskoncentration af  $^{14}\text{C}$ -pesticidstamopløsningen og forholdet mellem mærket og umærket pesticid, der var tilsat kolonnen, blev den målte  $^{14}\text{C}$ -aktivitet omregnet til koncentration af pesticid (summen af mærket og umærket) i hhv. jordprøverne fra de forskellige lag i kolonnerne, samt de totale og filtrerede effluentprøver fra gennemstrømningsforsøgene. Opløst pesticid blev antaget at være det pesticid, der var i de filtrerede prøver dvs. som kunne passere igennem et filter på  $0,02 \mu\text{m}$ . Kolloid-associeret pesticid blev beregnet som differencen mellem koncentrationen i totale og filtrerede prøver.

#### 3.14.5.2 Partikelkoncentration

Partikelkoncentrationen blev beregnet ud fra en eksperimentelt bestemt sammenhæng mellem målt turbiditet ( $x$ ) og partikelkoncentration ( $y$ ). For 70 effluentprøver var partikelkoncentrationen givet ved  $y = 109,82 \ln(x) - 241$ , med en korrelationsfaktor ( $R^2$ ) på 0,74. Der er redegjort nøjere for bestemmelsen af korrelationen mellem partikelkoncentrationen og turbiditet i Bilag 5.

#### 3.14.5.3 Massebalancer

Til udregning af massebalancer for pesticider blev der taget hensyn til mængder af tilført pesticid, mængder af udvasket pesticid (summen af pesticidindholdet i de enkelte prøver) samt tilbageværende mængder af pesticid i kolonnerne (mængde pesticid integreret over hvert dybdeinterval kolonnen).

#### 3.14.5.4 Korrelationsanalyser

Korrelationen mellem pesticidindhold og turbiditet i effluentprøverne blev analyseret vha. lineær regressionsanalyse i Excell udført på alle tilgængelige data (jvf. Tabel 3.7), men separat for hver vandingshændelse.

# 4 Resultater af eksperimentelle studier

## 4.1 Indledning

Gennemstrømningsforsøg blev gennemført for at undersøge kolloidgenereringen og for at kvantificere betydningen af kolloid-faciliteret makropore-transport af pendimethalin og glyphosat i kolonnerne. Den kolloid-faciliterede transport af pesticiderne blev kvantificeret for jordkolonner med forskellig strukturtilstand opnået ved forskellig jordbearbejdning, hhv. en minimalt bearbejdet jord og en pløjet jord. Efterfølgende blev strømningsvejene i intaktkolonnerne karakteriseret på grundlag af forsøg med det svagtadsorberende farvesporstof Brilliant Blue og bestemmelse af pesticidfordelingen i jorden.

## 4.2 Karakterisering af præferentielle strømningsveje

Efter udførsel af gennemstrømningsforsøgene med pesticid blev præferentielle strømningsveje i kolonnerne visualiseret ved hjælp af farvestoffet Brilliant Blue FCF tilført under lignende vilkår som pesticiderne (se metodebeskrivelse i afsnit 3.13.1). Denne metode har tidligere vist sig anvendelig til at kortlægge de mest aktive transportveje for vand og mobile stoffer i jord (Flury og Fluhler, 1995; Gjettermann et al., 1997; Petersen et al., 1995, 1997).

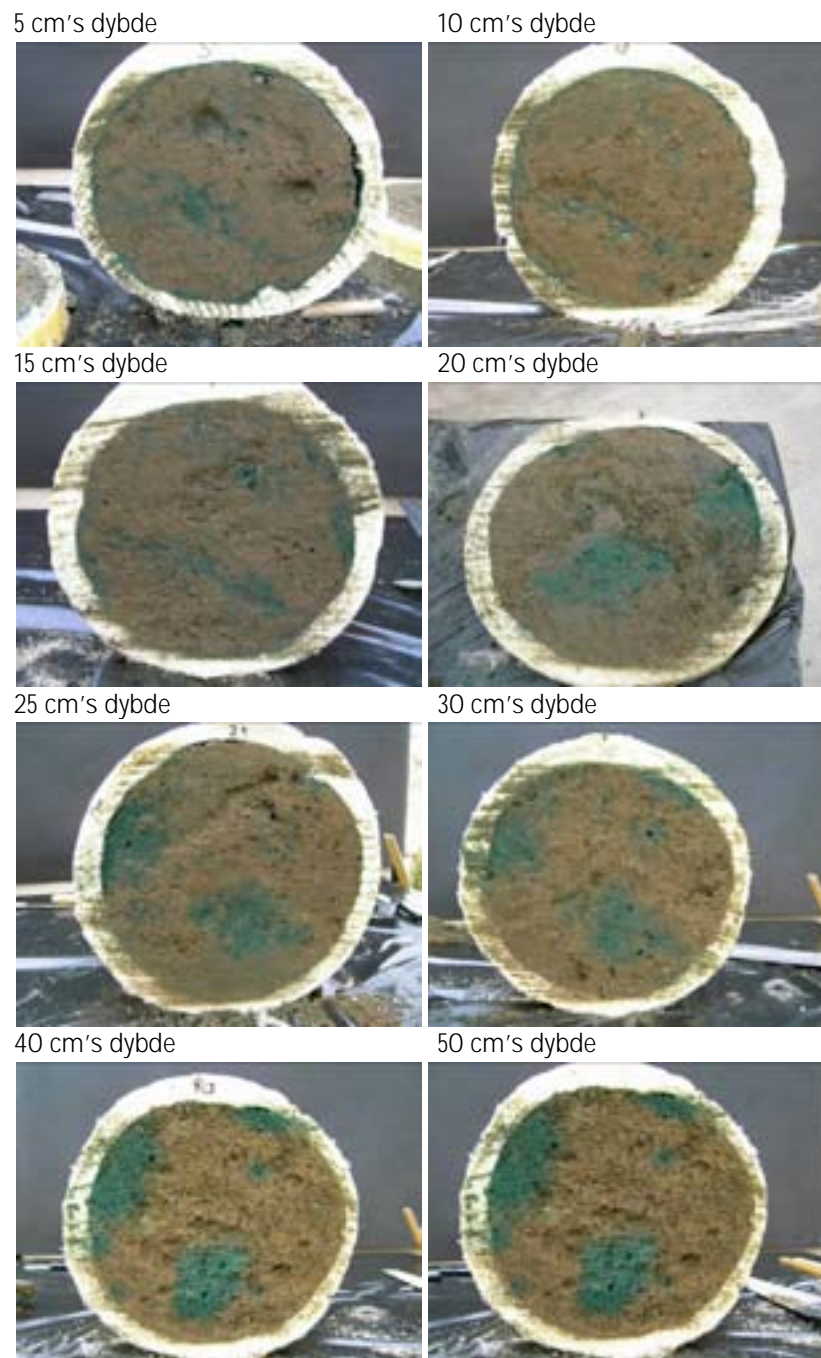
Sporstofforsøgene med Brilliant Blue viste umiddelbart, at der var forskel på strømningsmønstrene ved de to jordbehandlinger i de øverste 30 cm. Under 30 cm's dybde havde jordbehandlingen derimod ingen umiddelbart synlig effekt på strømningsmønstrene.

Under ca. 30 cm dybde var de farvede områder altid koncentreret omkring bioporer (regnormegange), på nær ved kolonnernes nederste rand i 50 cm dybde, hvor farvesporene var mere udflydende (sandsynligvis fordi farven fordelte sig i forbindelse med afdrypningen). Resultaterne viste, at gennemstrømningen af farvestof i den nedre del af kolonnerne foregik i store bioporer. Omkring de store strømningsaktive bioporer var der typisk et område af matricen med radius på ca. 0,5-2 cm, som var gennemfarvet. Denne gennemfarvning i underjorden af et forholdsvis stort område omkring strømningsaktive makroporer er ikke observeret i farvningsforsøg udført i felten og skyldes sandsynligvis, at der er trængt farveopløsning ud fra porerne til jordmatricen. Denne proces kan være blevet forstærket af det relativt høje vandindhold i den nedre del af kolonnen under forsøgene. Antallet af store strømningsaktive bioporer (regnormegange optalt i søjlernes nederste sektion) var forholdsvis beskedent (3-7 per søjle).

### 4.2.1 Visuel bedømmelse af farvespor i den minimalt bearbejdede jord

Et typisk eksempel på farvespor på opskårne snitflader i en kolonne fra den minimalt bearbejdede mark er vist i **Figur 4.1**. Generelt ses det, at der i de

øverste 25 cm er en del stærkt afgrænsede, farvede områder, som optræder omkring snævre sprækker og bioporer. Der var planterødder i mange af i disse strømningsaktive sprækker og porer.



Figur 4.1. Oversigt over snitfladerne i kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark.

Figure 4.1. Overview of sections prepared from column 2 from the minimally tilled field.

I kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark var det generelt nemt at skelne mellem strømningsaktive bioporer og sprækker i de øverste 25 cm, da sprækkerne havde mindre udstrækning i vertikal retning, Figur 4.2.

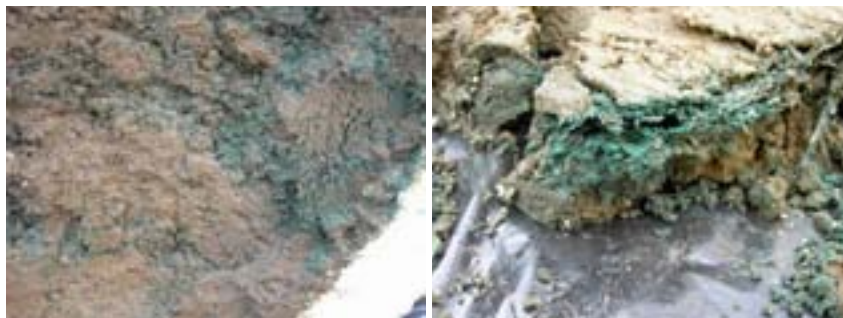


Figur 4.2. Tynde sprækker i 5-10 cm's dybde i kolonne 6 (venstre) og tydelige bioporer i 7 cm's dybde i kolonne 3 (højre), begge fra den minimalt bearbejdede mark.

Figure 4.2. Thin cracks at 5-10 cm depth in column 6 (left) and distinct biopores at 7 cm depth in column 3 (right), both from the minimally tilled field.

#### 4.2.2 Visuel bedømmelse af farvespor i den pløjede jord

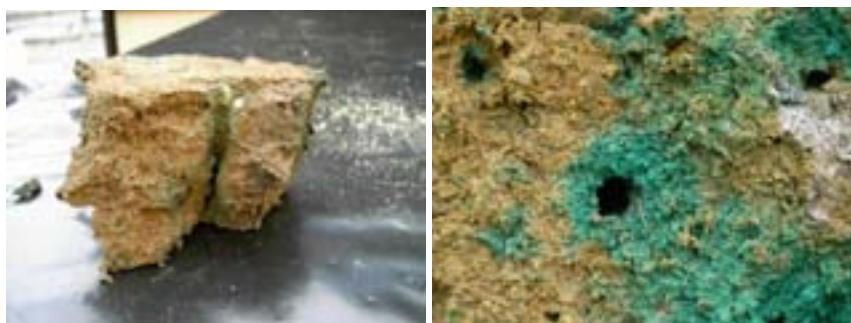
Der var flere farvede områder i de øverste 25 cm af den pløjede jord end i tilsvarende dybder i den minimalt bearbejdede jord, og farven dækkede samlet set større andele af snitfladerne. De farvede områder var grovere og mere udflydende end i kolonnerne fra den minimalt bearbejdet mark, og det var generelt svært at se en sammenhæng mellem struktur (makroporer) og blåfarvning. I 20-25 cm's dybde var der dog i 3 ud af 4 kolonner fra den pløjede mark (kolonne nr. 1, 2 og 5) et kompakt lag af halm, der ledte vandet (farvestoffet) lateralt ud til andre sprækkesystemer uden direkte forbindelse med overfladen, **Figur 4.3**.



Figur 4.3. Farvede sprækker i 20-25 cm's dybde (venstre) og nedpløjet halm fordeler strømmingen ud i mindre sprækker (højre). Kolonne 2, pløjet mark.

Det var generelt svært at skelne mellem aktive bioporer (rodkanaler) og aktive sprækker i de øverste 25 cm af den pløjede jord. Der blev identificeret enkelte store gennemgående bioporer (kolonne 1 og 4), som i øvrigt oftest indeholdt planterødder, **Figur 4.4**.

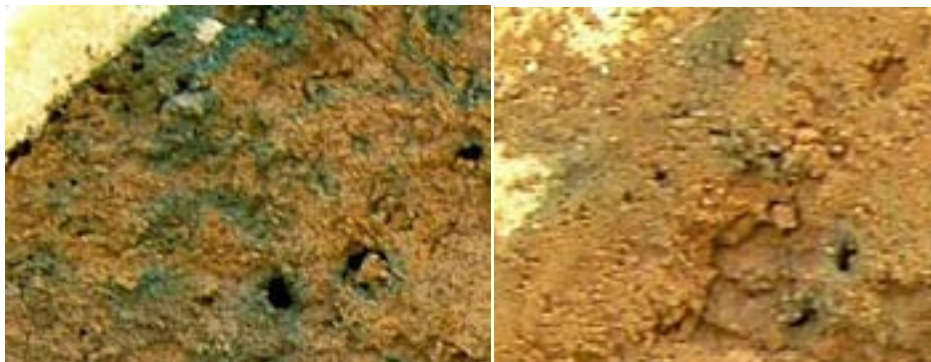




Figur 4.4. Gennemgående farvet makropore, der omkransede en planterod i 50 cm's dybde (Kolonne 5, pløjet mark)(venstre)og stor farvet regnormegang i 15-20 cm's dybde (kolonne 4, pløjet mark) (højre).

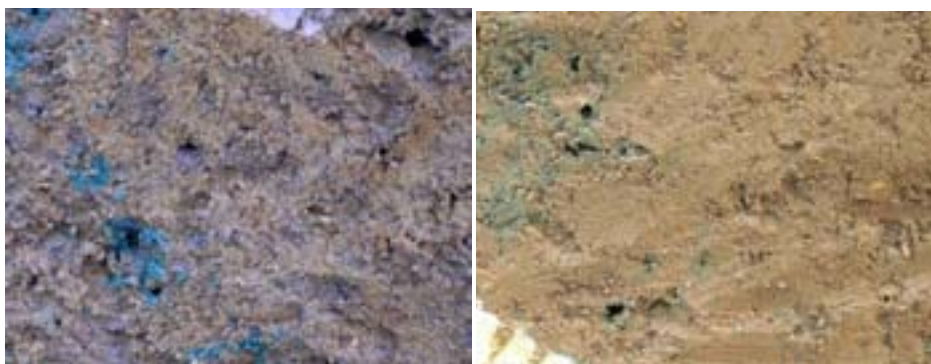
Figure 4.4. Continuous, coloured macropore that encircled a plant root at 50 cm depth (column 5, ploughed field) (left) and a large coloured worm hole at 15-20 cm depth (column 4, ploughed field) (right).

Under pløjelaget (0 - ca. 25 cm dybde) var de aktive strømningsveje (som i den minimalt bearbejdede jord) domineret af store bioporer (regnormegange, evt med tilknyttede mindre rodkanaler), og hovedparten af de store bioporer, der var strømningsaktive (blå) i 30 cm's dybde var også aktive i 50 cm's dybde, **Figur 4.5 - Figur 4.6.**



Figur 4.5. Gennemgående farvede makroporer i hhv. 50 cm's dybde (venstre) og 30 cm's dybde (højre). Kolonne 1, pløjet mark.

Figure 4.5. Continuous, coloured macropores at 50 cm depth (left) and 30 cm depth (right), respectively. Column 1, ploughed field.



Figur 4.6. Gennemgående farvede makroporer i hhv. 50 cm's dybde (venstre) og 30 cm's dybde (højre). Kolonne 2, pløjet mark.

Figure 4.6. Continuous, coloured macropores at 50 cm depth (left) and at 30 cm depth (right), respectively. Column 2, ploughed field.

### 4.2.3 Strømningsveje for Brilliant Blue og forekomst af pesticid

Koncentrationen af tilbageværende pendimethalin og glyphosat i jorden (5-50 cm's dybde) fundet med forskellig prøveudtagningsstrategi ses i **Figur 4.7** og **Figur 4.8** (metodebeskrivelse findes i afsnit 3.13.2). Koncentrationerne er givet som middelværdi og som interval fra største til mindste måleresultat ved 2 gentagelser (intervallet er i visse tilfælde meget snævert og derfor vanskeligt at se). Værdier fundet i jordoverfladen er ikke vist i **Figur 4.7** og **Figur 4.8**, fordi de var langt højere (se **Figur 4.9** og **Figur 4.10**) og fordi det ikke var muligt at prøveudtage uden for farvede områder øverst i kolonnen.

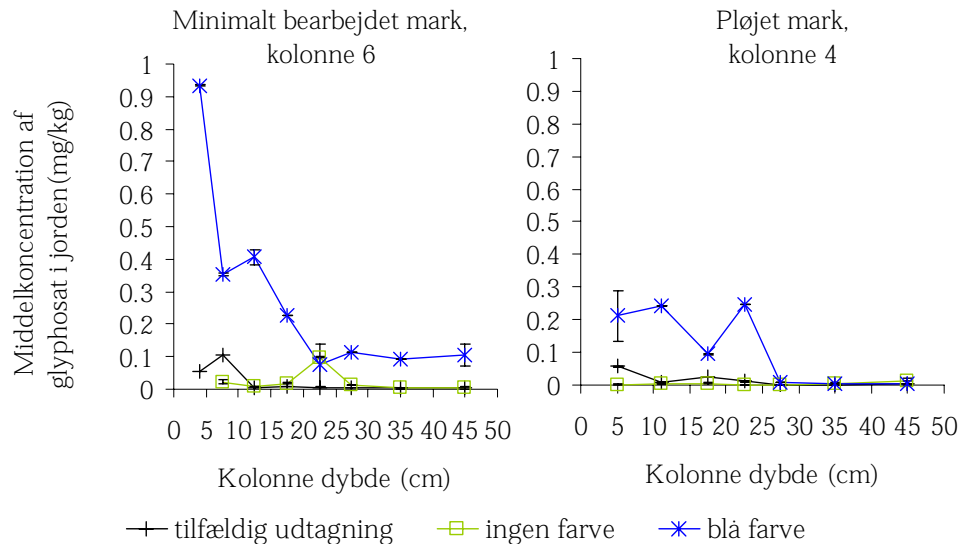
Der var generelt ikke noget målbart  $^{14}\text{C}$ -pesticid i prøver udtaget tilfældigt, men uden for de farvede områder (**Figur 4.7** og **Figur 4.8**). Kun i én prøve udtaget i 25-30 cm dybde i kolonne 6 fra den opløjede jord blev der med sikkerhed fundet glyphosat (**Figur 4.7**), hvilket kan skyldes forurening af prøven.

Ved den helt tilfældige prøveudtagning blev der fundet noget  $^{14}\text{C}$ -pesticid, men middelkoncentrationerne var forholdsvis lave. Den helt tilfældige prøveudtagning indebar, at der blev udtaget enkelte delprøver med spor af blåt farvestof. Pesticidkoncentrationen aftog med dybden.

Der var langt mest  $^{14}\text{C}$ -pesticid i de prøver, der var udtaget i blåfarvede områder omkring strømningsaktive bioporer og sprækker. Pesticidkoncentrationen i disse blåfarvede områder aftog ligeledes med dybden (**Figur 4.7** og **Figur 4.8**).

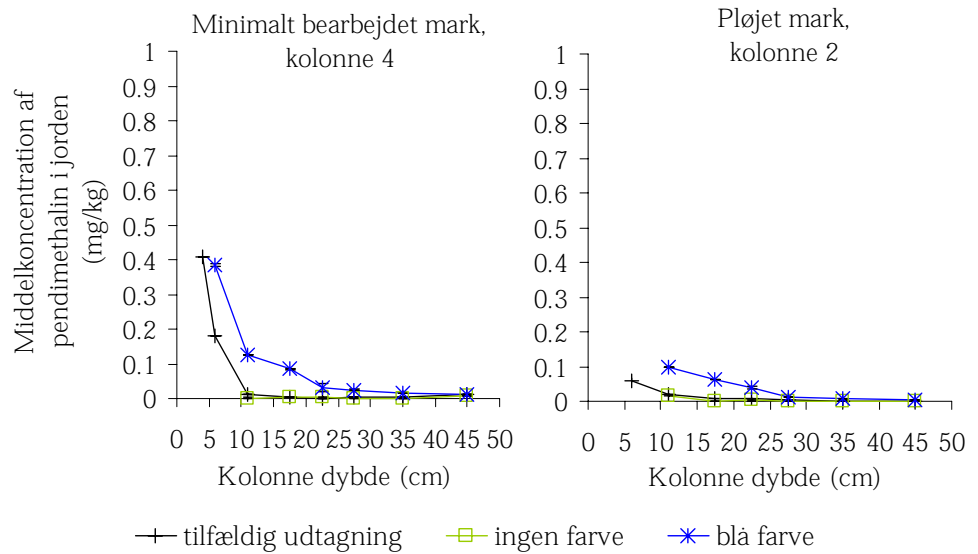
På flere snitflader i den nedre del af kolonnerne var der lokale farvespor ved kanten. Detaljerede undersøgelser viste, at der altid i samme blåfarvede område var blåfarvede bioporer, hvoraf nogle antageligvis var blevet overskåret ved prøveudtagningen. Der forekom ikke kantfarvninger, som forløb sammenhængende gennem hele kolonnen. Målinger af  $^{14}\text{C}$ -pesticid koncentrationen i jord taget fra nogle af de kraftigst farvede områder ved kanten viste, at koncentrationen generelt lå på under halvdelen af gennemsnitsniveauet fundet for blåfarvede områder omkring bioporer i de pågældende lag. Det vurderes derfor, at der ikke har været nogen væsentlig gennemgående transport af pesticid i kunstige sprækkesystemer langs kolonnevæggene.

Koncentrationen af  $^{14}\text{C}$ -pesticid i prøver, der blev udtaget ved den tilfældige udtagning, var generelt højere end koncentrationen i prøver, der blev udtaget, hvor der ikke var farve, mens de prøver der blev udtaget i blåfarvede områder havde et markant højere  $^{14}\text{C}$ -pesticidindhold. Blåfarvningen kunne altså bruges som indikator på forekomst af pesticid i jorden. Målingerne viser, at pesticiderne med stor sandsynlighed er blevet transporteret i nogle af de samme makroporesystemer, som er visualiseret med den blå farve.



Figur 4.7. Middelkoncentration af glyphosat i jorden (5-50 cm) når prøverne udtages hhv. tilfældigt, fra de blåfarvede områder omkring strømningsaktive makroporer og tilfældigt men uden for de synligt blåfarvede områder. Intervalerne der i visse tilfælde kan ses omkring middelværdierne angiver variationsbredden (fra maksimum til minimum) for 2 gentagne målinger på samme fællesprøve.

Figure 4.7. Average concentration of glyphosate in soil (5-50 cm) based on random sampling, sampling from blue coloured areas around macropores, and sampling outside the visibly blue-coloured areas, respectively. The intervals that in some cases may be seen around the average values show the variation (from maximum to minimum) for 2 repeated measurements of the same sample.



Figur 4.8. Middelkoncentration af pendimethalin i jorden (5-50 cm) når prøverne udtages hhv. tilfældigt, fra de blåfarvede områder omkring strømningsaktive makroporer og uden for de synligt blåfarvede områder. Intervalerne der i visse tilfælde kan ses omkring middelværdierne angiver variationsbredden (fra maksimum til minimum) for 2 gentagne målinger på samme fællesprøve.

Figure 4.8. Average concentration of pendimethalin in soil (5-50 cm) from random samples, from blue coloured areas around macropores with flow, and outside the visibly blue-coloured areas, respectively. The intervals that in some cases may be seen around the average values show the variation (from maximum to minimum for 2 repeated measurements of the same brutto-sample).

### 4.3 Massebalancer i sporstofforsøgene med pesticid

Der blev i gennemsnit opsamlet 1199 ml effluent i de enkelte vandingshændelser efter tilsat pesticid, hvilket svarer til en vandmængde på gennemsnitligt 59% af det tilsatte. Tab af vand fra systemet formodes hovedsageligt at hænge sammen med fordampning fra øvre og nedre rand. Generelt blev der opsamlet stigende mængde effluent i delforsøg udført på samme kolonne, hvilket er tegn på, at vandindholdet i kolonnerne generelt steg lidt med nummeret på de enkelte vandingshændelser eller på, at kompaktering af overfladen øgede makroporestrømningen.

#### 4.3.1 Udvaske pesticid

I løbet af de tre vandingshændelser blev der i alt opsamlet mellem 0,8 og 39,3 µg glyphosat fra de enkelte kolonner (sum af opløst og kolloidbunden fraktion). Der blev tilsat i alt 12,51 mg glyphosat til kolonnerne. Det betyder således, at 0,007-0,32% af det tilsatte glyphosat blev genfundet under opsamlingen af effluent ved kolonnens bund (se Tabel 4.1).

I forsøg med pendimethalin blev der i alt opsamlet 11,0 - 32,7 µg pendimethalin per kolonne. Der blev i alt tilsat 14,24 mg pendimethalin til hver kolonne, hvilket betyder, at der blev opsamlet 0,12-0,43% af det tilsatte pendimethalin i effluenten, Tabel 4.2.

Tabel 4.1. Genfundet mængde af glyphosat (µg) og procent genfundet glyphosat af tilsat glyphosat (i parentes) i effluenten.

Table 4.1. Retrieved amount of glyphosate (µg) and percent retrieved glyphosate of added glyphosate (in parenthesis) in the effluent.

	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 2	Kolonne 6	Kolonne 4	Kolonne 5
1. vandingshændelse	0,05 (0,0004)	20,08 (0,16)	6,44 (0,05)	0,85 (0,01)
2. vandingshændelse	0,29 (0,002)	14,14 (0,12)	11,15 (0,09)	1,50 (0,01)
3. vandingshændelse	0,49 (0,004)	5,12 (0,04)	8,61 (0,07)	1,59 (0,01)
Total	0,84 (0,007)	39,33 (0,32)	26,19 (0,21)	3,95 (0,03)

Tabel 4.2. Genfundet mængde af pendimethalin (µg) og procent genfundet pendimethalin af tilsat pendimethalin (i parentes) i effluenten.

Table 4.2. Retrieved amount of pendimethalin (µg) and percent retrieved pendimethalin of added pendimethalin (in parenthesis) in the effluent.

	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 1	Kolonne 2
1. vandingshændelse	1,18 (0,01)	6,81 (0,05)	5,57 (0,04)	8,27 (0,06)
2. vandingshændelse	3,94 (0,04)	13,68 (0,14)	8,56 (0,10)	13,79 (0,15)
3. vandingshændelse	5,97 (0,08)	12,20 (0,23)	10,81 (0,18)	8,50 (0,21)
Total	11,10 (0,12)	32,70 (0,42)	24,94 (0,31)	30,56 (0,43)

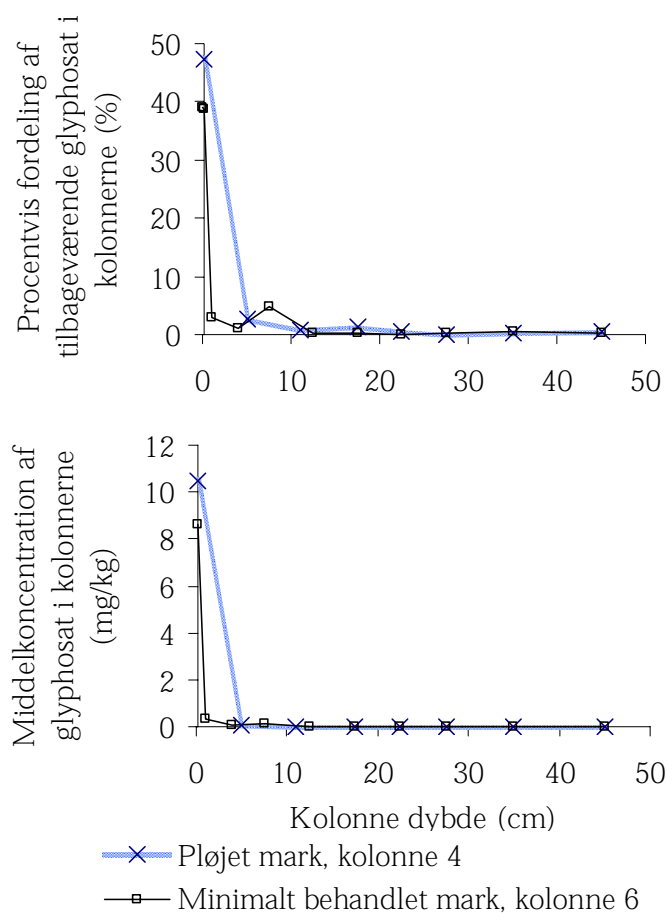
Af Tabel 4.1 og Tabel 4.2 ses det, at andelen (procent) af genfundet (udvaske) pesticid varierede meget betydeligt mellem kolonnerne inden for





jordlag var mindst i den minimalt bearbejdede jord. En tilsvarende sammenhæng med farvningsforsøget blev dog ikke fundet for glyphosat.

Koncentrationen af tilbageværende pesticid faldt brat med dybden for både pendimethalin og glyphosat, og i lagene under 10 cm var koncentrationen af tilbageværende pesticid minimal.



Figur 4.10. Fordeling (øverst) og middelkoncentration (nederst) af tilbageværende glyphosat i kolonnen ved forsøgenes afslutning. Figure 4.10. Distribution (top) and average concentration (bottom) of residual glyphosate in the column at the end of the experiment.

Størstedelen af det tilbageværende pesticid blev fundet i overfladelaget (0 - ca. 5 mm dybde). Af pendimethalin blev imellem 55 og 97,5% således genfundet i overfladelaget. Af glyphosat var der relativt set lidt mindre i det øverste lag, nemlig imellem 39% og 48%. Det skal tilføjes, at disse værdier er behæftet med betydelig usikkerhed alene pga. usikkerhed på tykkelsen af det øverste lag, som blev skrabet af overfladen. Ujævnheder i overfladen bevirkede, at det var meningsløst at forsøge at foretage en finere (horisontal) lagopdeling af jorden lige under overfladelaget. At der i ét tilfælde blev estimeret en samlet pesticidmængde på over 100% af det tilførte (Tabel 4.3) skyldes sandsynligvis den beskrevne usikkerhed på prøveudtagningen øverst i kolonnen. Den fundne meget stærke koncentrering af pesticidrestmængden meget tæt på jordoverfladen er således reel, men mængdeangivelserne for den øverste del af profilen bør tages med et vist forbehold.

Det fremgår af Tabel 4.3, at en meget stor del af det tilførte pesticid (evt. nedbrydningsprodukter) fortsat findes i jorden ved forsøgenes afslutning, og at kun en meget lille del af det tilførte pesticid udvaskes.

De meget lave pesticidkoncentrationer, målt ved tilfældig prøveudtagning ved bunden af kolonnerne, viser, at disse målinger af residente koncentrationer ikke kan anvendes til at demonstrere preferentiell transport.

Tabel 4.3. Udvaske mængde pesticid i effluent og tilbageværende pesticidmængde i jord (hele kolonner) ved forsøgenes afslutning.  
Table 4.3. Leached amount of pesticide in effluent and the residual amount of pesticide in soil (full column) at the end of the experiments.

	Udvaske mængde (mg)	Tilbageværende mængde (mg)
Glyphosat <sup>§</sup>		
Pløjet jord	0,026	6,7
Minimalt bearbejdet jord	0,039	6,2
Pendimethalin <sup>£</sup>		
Pløjet jord	0,031	8,7
Minimalt bebearbejdet jord	0,033	16,8

<sup>§</sup> Der blev tilsat 12,51 mg glyphosat til kolonnerne.

<sup>£</sup> Der blev tilsat 14,24 mg pendimethalin til kolonnerne.

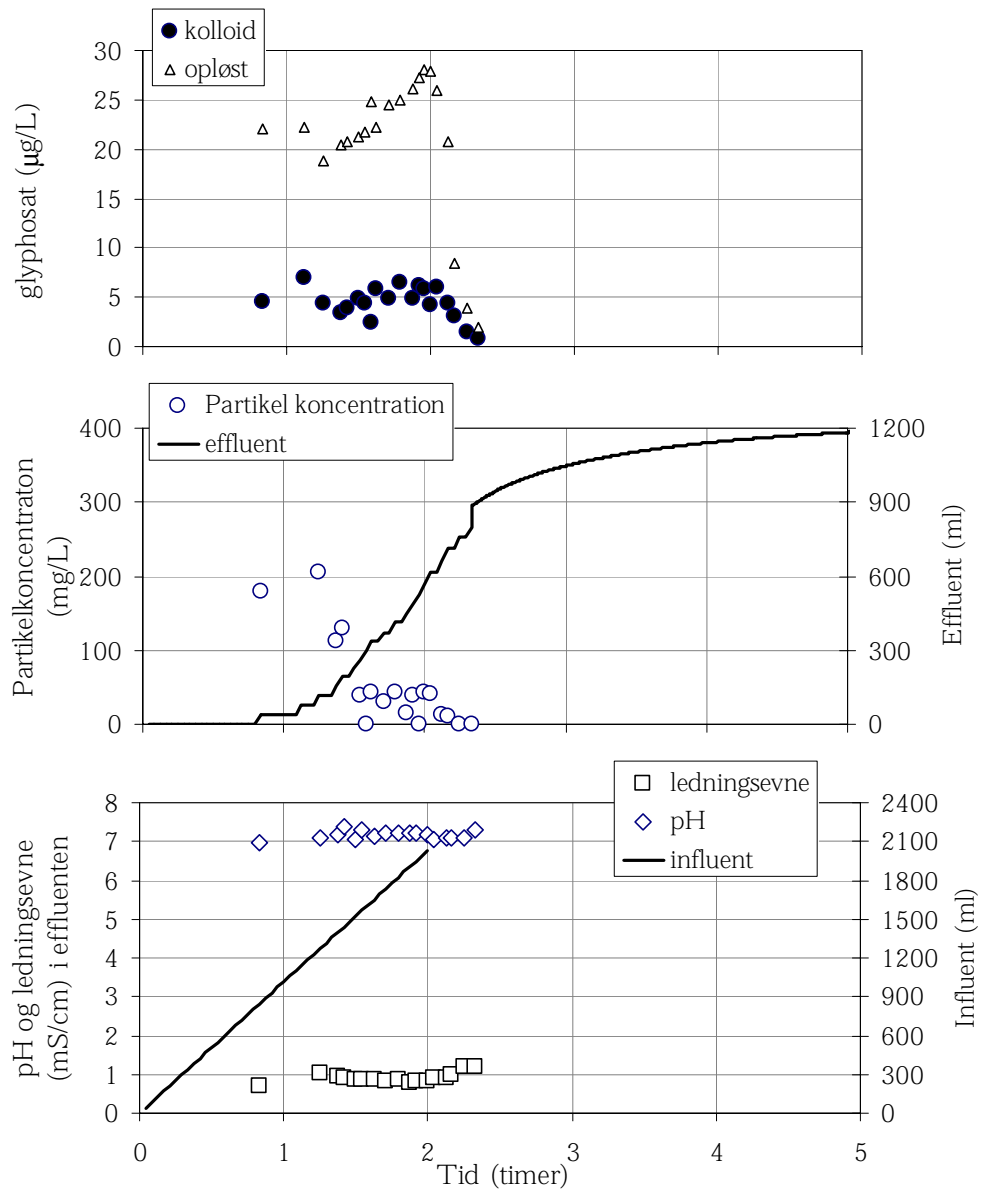
Ubalancen i Tabel 4.3 skyldes sandsynligvis usikkerheden ved lagopdelingen nær jordoverfladen. Det blev tilstræbt at afskrabe en lagtykkelse på 5 mm men en usikkerhed på 2 mm i lagtykkelsen vil have en betydelig effekt på estimeret mængde tilbageværende pesticid i jorden (hvilket også er specificeret ovenfor) og derfor også på massebalancen.

#### 4.4 Effluentens sammensætning i løbet af gennemstrømningsforsøgene

De anvendte metoder betyder, at kolloider er defineret som større end 20 nm. Den øvre grænse er ikke veldefineret, men da prøverne sedimenterer 1 minut inden turbiditetsmålingen gennemføres, ligger den øvre grænse mellem 30 og 50 µm, afhængigt af hvilken massefylde, partiklen tillægges.

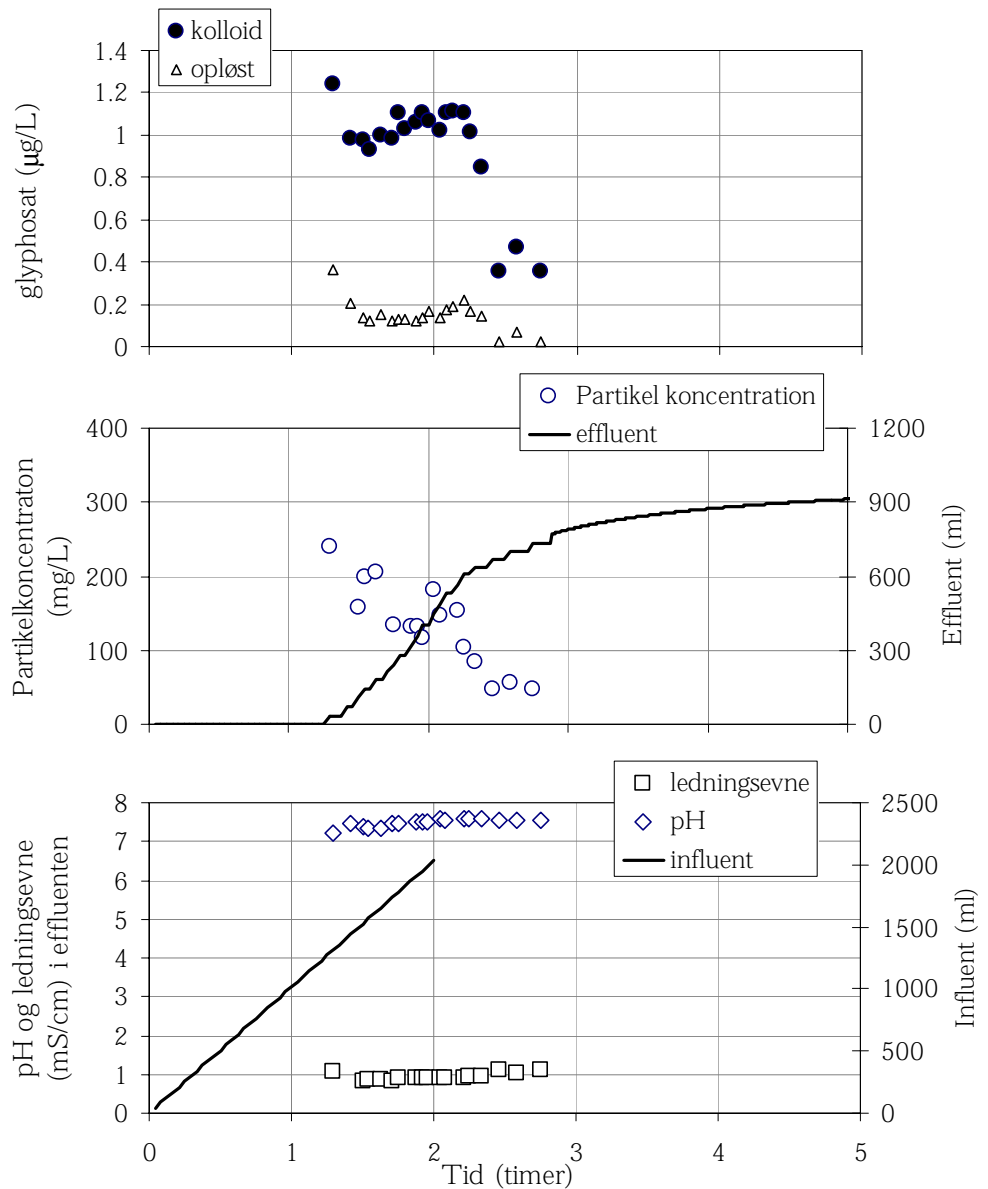
For at undersøge kolloidgenereringen og at kvantificere betydningen af kolloid-faciliteret transport af pendimethalin og glyphosat i kolonnerne blev effluentprøverne straks (i løbet af 1-2 minutter) fraktioneret i en kolloidfraktion og en opløst fraktion som beskrevet i afsnit 3.5.

Eksempler på gennembrudskurver for glyphosat i kolonner udtaget fra hhv. den minimalt bearbejdede og den pløjede mark ses i Figur 4.11 og Figur 4.12. Tilsvarende ses i Figur 4.13 og Figur 4.14 eksempler på gennembrudskurver for pendimethalin i kolonner udtaget fra hhv. den minimalt bearbejdede og den pløjede mark.



Figur 4.11. Eksempel på gennembrudskurve for glyphosat (kolloidbundet og opløst) med tilhørende målinger af partikelkoncentration, pH, ledningsevne, tilført vandmængde (influent) samt afdræning (effluent) i intaktkolonne udtaget fra den minimalt bearbejdede mark (kolonne 6, 1. vandingshændelse).

Figure 4.11. Example of break through curve for glyphosate (colloid-bound and dissolved) with corresponding measurements of particle concentration, pH, conductivity, added water (influent) and drain flow (effluent) in column sampled in the minimally tilled field (column 6, 1st irrigation event).



Figur 4.12. Eksempel på gennembrudskurve for glyphosat (kolloidbundet og opløst) med tilhørende målinger af partikelkoncentration, pH, ledningsevne, tilført vandmængde (influent) samt afdræning (effluent) i intaktkolonne udtaget fra den pløjede mark (kolonne 5 fra den pløjede mark, 1. vandingshændelse).

Figure 4.12. Example of break through curve for glyphosate (colloid-bound and dissolved) with corresponding measurements of particle concentration, pH, conductivity, added water (influent) and drain flow (effluent) in column sampled in the ploughed field (column 5, 1st irrigation event).

Middeltal for koncentrationen af opløst glyphosat og pendimethalin i hver vandingshændelse er angivet i hhv. Tabel 4.4 og Tabel 4.5.

Der var stor variation imellem de enkelte kolonner med samme jordbearbejdning i koncentrationsniveauet af både pendimethalin og glyphosat i den opløste fraktion, se Tabel 4.4 og og Tabel 4.5. Dette kan f.eks. skyldes variation i antallet af gennemgående makroporer i kolonnerne, placeringen af disse makroporer i forhold til lokale depressioner af jordoverfladen eller jordmatricens infiltrationsegenskaber. De målte koncentrationsniveauer kan dermed ikke sættes direkte i relation til jordbearbejdningen.

Tabel 4.4. Middel tal for koncentration af opløst glyphosat ( $\mu\text{g/l}$ ) og mængde af opløst glyphosat ( $\mu\text{g}$ , i parentes) i hver vandingshændelse.

Table 4.4. Average concentration of dissolved glyphosate ( $\mu\text{g/l}$ ) and average amount of dissolved glyphosate ( $\mu\text{g}$ , in parenthesis) for each irrigation event.

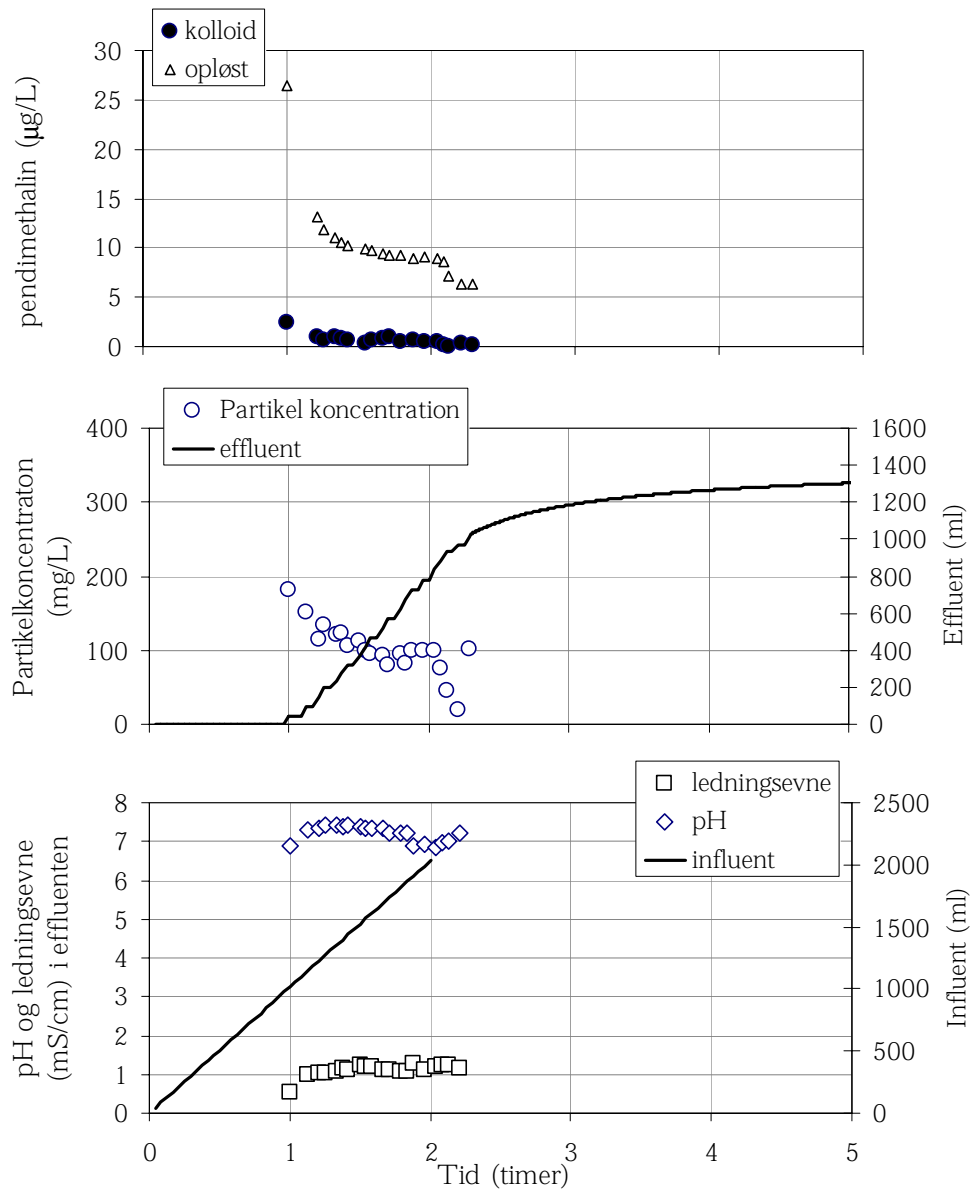
	Minimalt bearbejdet jord				Pløjet jord			
	Kolonne 2		Kolonne 6		Kolonne 4		Kolonne 5	
1. vandingshændelse	0,03	(0,02)	20,37	(16,24)	2,3 3	(1,91)	0,15	(0,11)
2. vandingshændelse	0,18	(0,18)	8,79	(9,33)	3,7 1	(3,41)	0,35	(0,33)
3. vandingshændelse	0,30	(0,29)	3,06	(3,04)	2,1 2	(2,02)	0,46	(0,43)

Tabel 4.5. Middel tal for koncentration af opløst pendimethalin ( $\mu\text{g/l}$ ) og mængden af opløst pendimethalin ( $\mu\text{g}$ , i parentes) i hver vandingshændelse.

Table 4.5. Average concentration of dissolved glyphosate ( $\mu\text{g/l}$ ) and average amount of dissolved glyphosate ( $\mu\text{g}$ , in parenthesis) for each irrigation event.

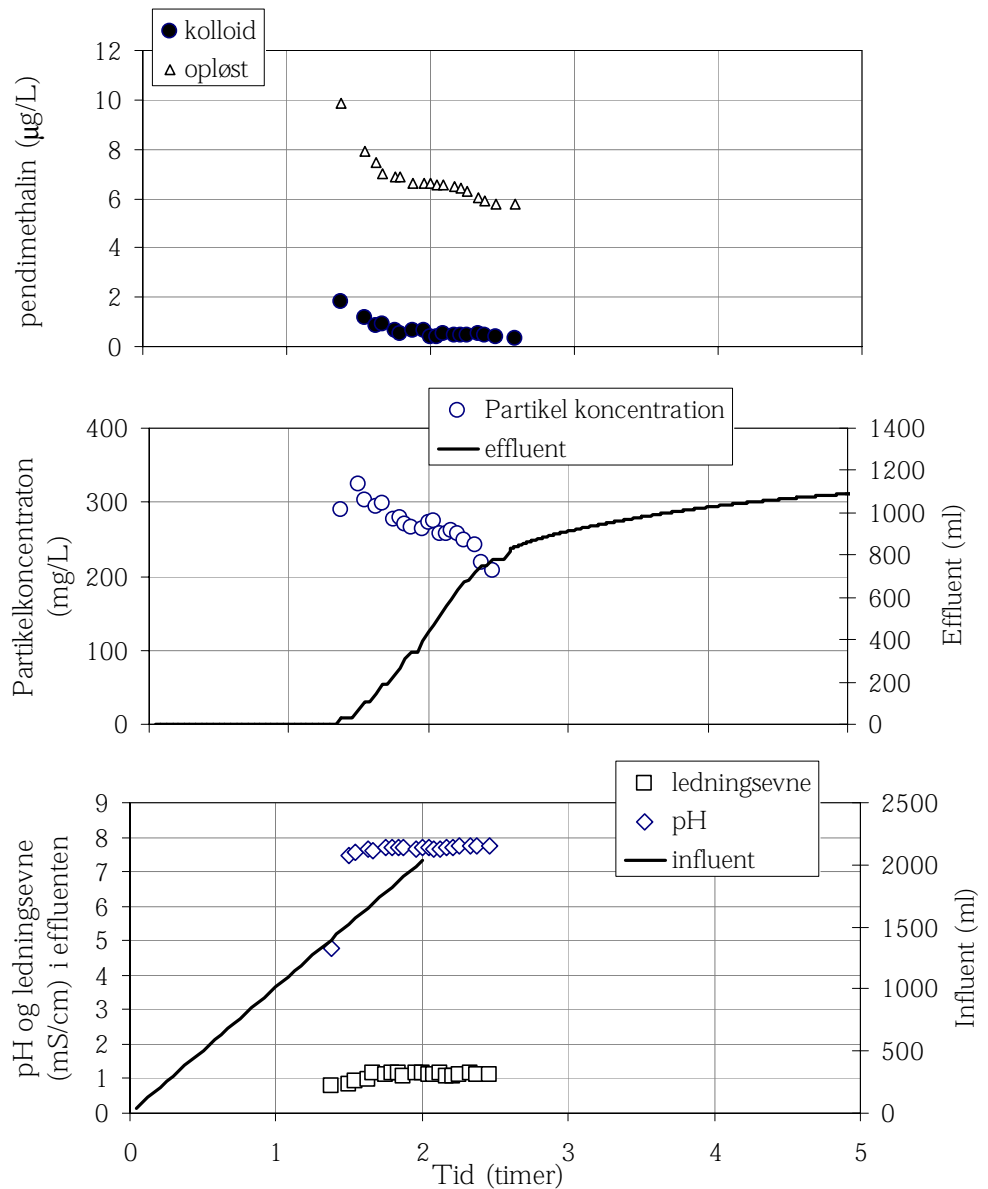
	Minimalt bearbejdet mark				Pløjet mark			
	Kolonne 3		Kolonne 4		Kolonne 1		Kolonne 2	
1. vandingshændelse	0,89	(0,71)	7,00	(5,75)	4,43	(3,31)	7,73	(5,99)
2. vandingshændelse	1,96	(1,69)	8,74	(8,84)	5,63	(4,54)	8,18	(8,08)
3. vandingshændelse	3,39	(3,10)	8,11	(8,55)	7,23	(5,92)	8,37	(6,67)

Der var endvidere nogen variation i koncentrationsniveauerne mellem vandingshændelser inden for den enkelte kolonne, som ikke var helt systematisk og derfor vanskeligt kan sættes entydigt i relation til vandingssekvensen. For glyphosat steg indholdet af opløst stof i to kolonner med hændelsesnummer, i en kolonne faldt det med hændelsesnummer, og i den sidste kolonne toppede koncentrationen i hændelse 2. For pendimethalin steg koncentrationen af opløst pesticid med nummeret på vandingshændelsen i 3 kolonner, og toppede i hændelse 2 i den sidste.



Figur 4.13. Eksempel på gennembrudskurve af pendimethalin (kolloidbundet og opløst) med tilhørende målinger af partikelkoncentration, pH, ledningsevne, tilført vandmængde (influent) samt afdræning (effluent) i intaktkolonne udtaget fra den minimalt bearbejdede mark (kolonne 4, anden vandingshændelse).

Figure 4.13. Example of break through curve for pendimethalin (colloid-bound and dissolved) with corresponding measurements of particle concentration, pH, conductivity, added water (influent) and drain flow (effluent) in column sampled in the minimally tilled field (column 4, second irrigation event).



Figur 4.14. Eksempel på gennembrudskurve af pendimethalin (kolloidbundet og opløst) med tilhørende målinger af partikelkoncentration, pH, ledningsevne, tilført vandmængde (influent) samt afdræning (effluent) i intaktkolonne udtaget fra den pløjede mark (kolonne 1, anden vandingshændelse).

Figure 4.14. Example of break through curve for pendimethalin (colloid-bound and dissolved) with corresponding measurements of particle concentration, pH, conductivity, added water (influent) and drain flow (effluent) in column sampled in the ploughed field (column 1, second irrigation event).

Middeltal for koncentrationen af partikulært glyphosat og pendimethalin i hver vandingshændelse er angivet i hhv. Tabel 4.6 og Tabel 4.7.

Tabel 4.6. Middeltal for koncentrationen af partikel/kolloidbundet glyphosat (µg/l) og mængden af partikel/kolloidbundet glyphosat (µg, i parentes) i hver vandingshændelse.



Table 4.6. Average concentration of particle/colloid-bound glyphosate ( $\mu\text{g/l}$ ) and average amount of particle/colloid-bound glyphosate ( $\mu\text{g}$ , in paranthesis) for each irrigation event.

	Minimalt bearbejdet jord				Pløjet jord			
	Kolonne 2		Kolonne 6		Kolonne 4		Kolonne 5	
1. vandingshændelse	0,01	(0,01)	4,42	(3,52)	5,30	(4,33)	0,97	(0,72)
2. vandingshændelse	0,01	(0,01)	2,21	(2,34)	5,02	(4,61)	0,85	(0,80)
3. vandingshændelse	0,00	(0,00)	1,16	(1,15)	4,31	(4,11)	0,85	(0,78)

Tabel 4.7. Middel tal for koncentrationen af partikel/kolloidbundet pendimethalin ( $\mu\text{g/l}$ ) og mængden af partikel/kolloidbundet pendimethalin ( $\mu\text{g}$ , i parentes) i hver vandingshændelse.

Table 4.7. Average concentration of particle/colloid-bound pendimethalin ( $\mu\text{g/l}$ ) and average amount of particle/colloid-bound pendimethalin ( $\mu\text{g}$ , in paranthesis) for each irrigation event.

	Minimalt bearbejdet jord				Pløjet jord			
	Kolonne 3		Kolonne 4		Kolonne 1		Kolonne 2	
1. vandingshændelse	0,32	(0,26)	0,36	(0,29)	0,74	(0,55)	0,69	(0,54)
2. vandingshændelse	0,18	(0,15)	0,56	(0,57)	0,53	(0,43)	0,76	(0,75)
3. vandingshændelse	0,17	(0,15)	0,36	(0,38)	0,47	(0,39)	0,65	(0,52)

Variationen i koncentrationen af kolloidbundet glyphosat mellem de enkelte kolonner ( $\mu\text{g/l}$  effluent) var stor ligesom for opløst glyphosat, Tabel 4.6, mens variationen i koncentrationen af kolloidbundet pendimethalin var forholdsvis beskeden, Tabel 4.7. Koncentrationen af kolloidbundet pendimethalin var generelt lavere end koncentrationen af kolloidbundet glyphosat. Til forskel fra den opløste fraktion, så er den absolutte mængde udvasket kolloidbundet pesticid størst i første hændelse, eller næsten konstant gennem de 3 hændelser.

Det var ikke muligt at se nogen sammenhæng mellem antallet eller arten af blåfarvede makroporer fundet i den nederste del af kolonnerne i forbindelse med farvesporstoffsøgningen og mængden eller fordelingen (kolloidbundet / ikke kolloidbundet) af pesticid i effluenten.

Som under sporstoffsøgningerne med bromid var der i nogle tilfælde to toppe i turbiditets- og pesticid-koncentrationerne, hvilket muligvis kan skyldes, at der opstod ustabil strømning som følge af opbygning væsketryk i afgrænsede områder over en makropore. Det er tidligere rapporteret, at når trykket bliver tilstrækkeligt stort i et sådant område til at danne hydraulisk kontakt til makroporen, kan den ophobede væske transporteres i en puls, og herved afdræne et betydeligt område over makroporen (Gjettermann et al., 2004; Tofteng et al., 2002). Toppene i turbiditeten kan måske forklares ved, at der under trykopbygningen ophobes kolloider i vandet. Disse kolloider udvaskes så i lighed med pesticidet i en puls.

Ledningsevne og pH i effluenten varierede kun ganske lidt (Figur 4.11-Figur 4.14). Generelt var pH i effluenten svagt stigende over tid i de første timer. I starten lå pH generelt på omkring 7,1-7,4 men steg derefter svagt til 7,5-7,8. pH var dermed noget højere end i vandingsvandet (pH 6,3, jf. Tabel 3.5).

I kolonner fra den pløjede mark steg ledningsevnen svagt med tiden i næsten alle vandingshændelser, mens ledningsevnen var konstant eller svagt faldende i kolonner fra den minimalt bearbejdede mark. Ledningsevnen var generelt af størrelsesordenen  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  eller ca. en faktor 20 højere end i

vandingsvandet. Det vil sige, at saltindholdet i effluenterne fra første til sidste prøve inden for hvert delforsøg (vandingshændelse) var en helt anden og langt højere end saltindholdet i vandingsvandet. Ledningsevnen viser derfor, at der ikke kan være større mængder af vandingsvandet, som strømmer gennem søjlerne uden at vekselvirke med den eksisterende jordvæske og jord.

#### 4.4.1 Udvaskning af jordpartikler

I Tabel 4.8 er der angivet middelværdier og standardafvigelser for partikelkoncentrationen målt i effluenterne. For kolonnerne fra den pløjede jord var middelkoncentrationen 183-295 mg/l, mens den kun var 50-97 mg/l i kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark. En standard t-test baseret på de enkelte hændelser i Tabel 4.8 resulterede i stærkt signifikant afvisning af hypotesen, at middelværdierne var ens for de to sæt af forskelligt bearbejdede jordkolonner ( $P=2 \cdot 10^{-6}$ ). Koncentrationen af kolloider var højere i effluenterne fra de pløjede jordkolonner end i effluenterne fra de minimalt bearbejdede jordkolonner. Samme tendens blev observeret under bromidforsøgene, hvor der yderligere var indikation af, at udtørring af jordoverfladen havde en forøgende effekt på mængden af partikler i effluenterne (dette er yderligere beskrevet i Bilag 2).

Tabel 4.8. Middeltal og standardafvigelse af partikelkoncentration (mg/l).  
Table 4.8. Average particle concentration (mg/l) and deviation.

	Minimalt bearbejdet jord				Pløjet jord			
	Kolonne 2	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 6	Kolonne 1	Kolonne 2	Kolonne 4	Kolonne 5
1. hændelse	84 ± 95	40 ± 59	72 ± 38	59 ± 63	190 ± 35	260 ± 15	259 ± 34	135 ± 55
2. hændelse	15 ± 42	60 ± 83	102 ± 35	91 ± 61	268 ± 27	267 ± 31	296 ± 49	193 ± 36
3. hændelse	56 ± 79	60 ± 78	96 ± 54	135 ± 81	286 ± 25	308 ± 26	324 ± 26	210 ± 35
Middel ± std.	50 ± 78	54 ± 73	91 ± 44	97 ± 75	252 ± 49	280 ± 32	295 ± 46	183 ± 52

For at bestemme mængden og størrelsesfordelingen af partikler, der blev frigivet under forskellige varigheder af omrystning, blev der lavet et dispergeringsforsøg (Bilag 6). Dispergeringsforsøget viste, at graden af mekanisk påvirkning influerede på mængden af dispergerbare lerpartikler/kolloider indtil alle lerpartikler var i opløsning. Den initiale mængde partikler i lerstørrelse er ca. 7%, og dette stiger til omkring 14% under rystningen. Mængden af partikler i siltstørrelse falder fra ca 18% til ca 14%. Den samlede mængde i de to fraktioner stiger fra ca 25 til ca 30% af den totale jordprøve. Hvis det antages at den øverste 0,5 cm af jordoverfladen udsættes for en mekanisk påvirkning (evt. regndråbers erosion) under vandingshændelserne, vil den maksimale mængde partikler i lerstørrelse, der kan mobiliseres umiddelbart i en kolonne anslås til at være 37 g (Bilag 6).

De faktiske mængder af jordpartikler, der mobiliseres og udvaskes under vandingshændelserne i kolonnerne, er vist i Tabel 4.9. En standard t-test baseret på de enkelte hændelser i Tabel 4.9 gav stærkt signifikant afvisning af hypotesen, at middelværdierne var ens for de to sæt af forskelligt bearbejdede jordkolonner ( $P=5 \cdot 10^{-6}$ ). Der blev udvasket flere kolloider fra de pløjede jordkolonner end fra de minimalt bearbejdede jordkolonner.

Tabel 4.9. Partikel mængde (mg) udvasket fra kolonnerne i de tre hændelser. Mængden af partikler, der er opsamlet i resteffluenterne indgår ikke.

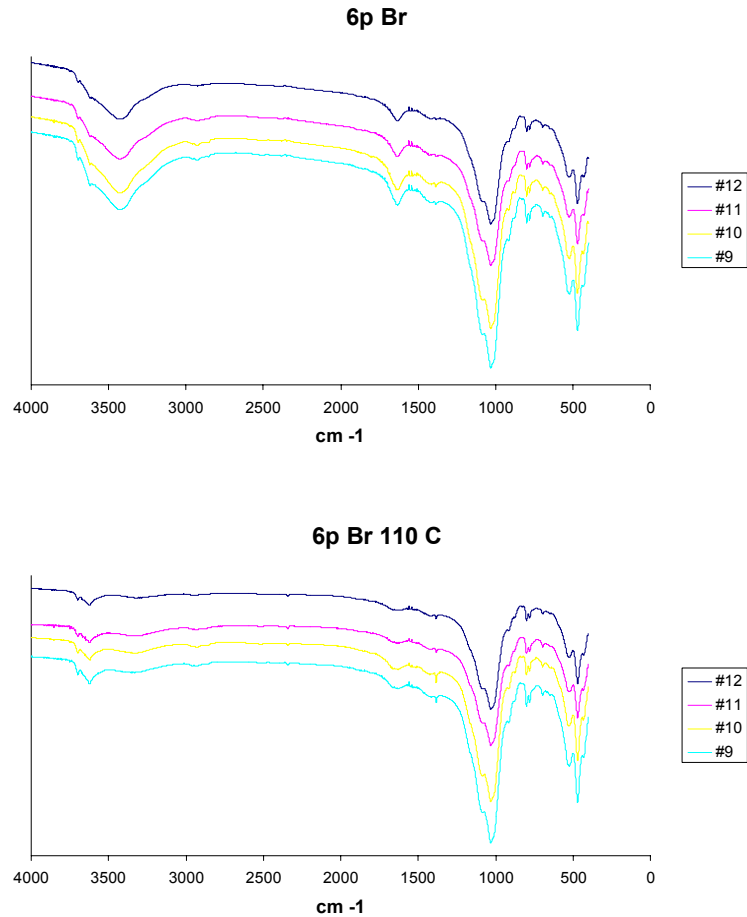
Table 4.9. Amount of particles (mg) leached from the columns during the three events. The amount of particles collected in the outflow after sampling is not included.

	Minimalt bearbejdet jord				Pløjet jord			
	Kolonne 2	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 6	Kolonne 1	Kolonne 2	Kolonne 4	Kolonne 5
1. hændelse	56	30	50	37	119	169	179	81
2. hændelse	15	48	99	89	207	254	266	175
3. hændelse	48	51	99	116	223	231	285	185
sum	119	129	247	243	549	654	731	441

I løbet af de tre vandingshændelser var det altså kun en meget begrænset del (< 2%) af den anslåede maksimale mængde mobiliserbare lerpartikler, der blev udvasket, og en endnu mindre del af den maksimale mængde mobiliserbare ler- og siltpartikler.

## 4.5 Kolloidernes kemiske sammensætning

I Figur 4.15 er vist typiske IR kurver af kolloider i effluentprøverne i forsøgene med en af jordkolonnerne fra det pløjede areal.



Figur 4.15 Typiske IR-kurver for kolloider fra effluenten i en af jordkolonnerne fra den pløjede jord (kolonne 6). Kolloiderne er vasket fri for letopløselige salte og der er målt spektre før og efter opvarmning til 110 °C.

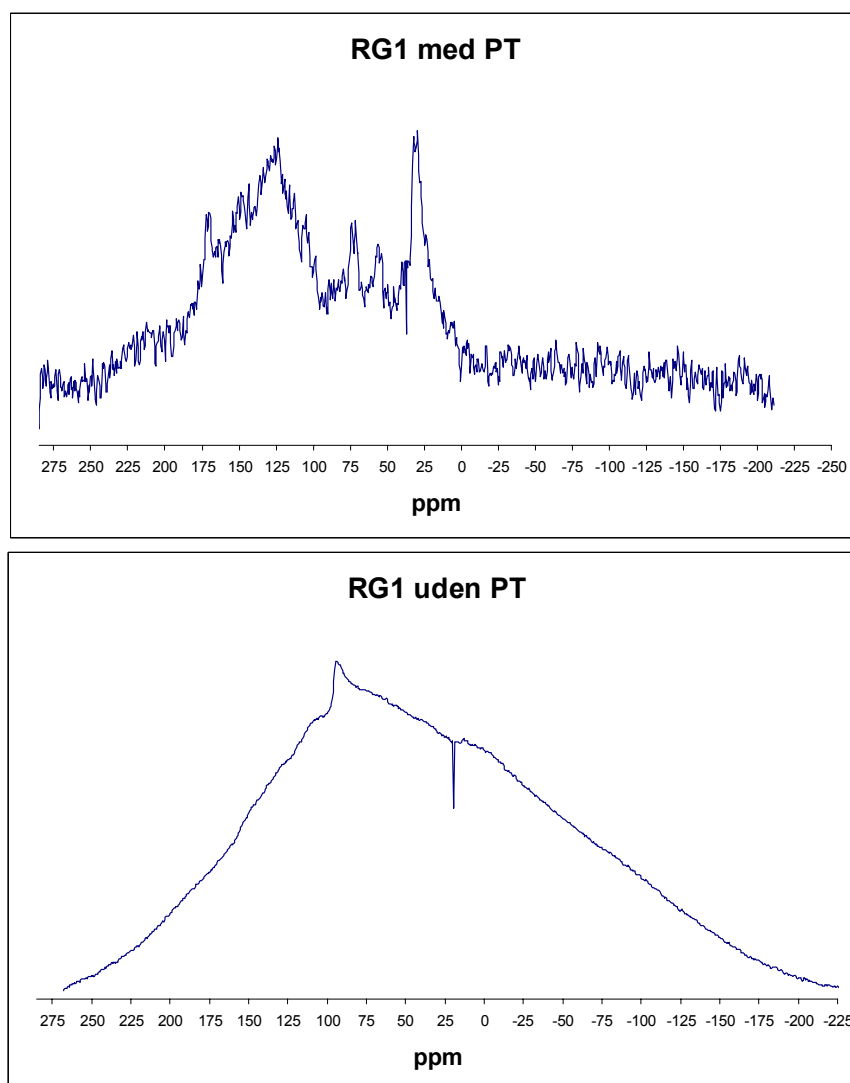
Figure 4.15. Representative IR spectra of colloids sampled as effluents from columns of the treated soil (column 6). The samples have been washed free of salts and the spectra measured before and following heating at 110 °C.

Absorptionsbåndene omkring 3500-3700  $\text{cm}^{-1}$  og ca. 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  er karakteristiske for lagdelte aluminiumsilikater (lerminerale i mineralogisk forstand), dubletten ved 900  $\text{cm}^{-1}$  indikerer tilstedeværelsen af quartz og båndene omkring 1400-1800 og 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$  indikerer forskellige funktionelle grupper i organisk stof. Båndene ved 1660 og 3400  $\text{cm}^{-1}$  skyldes tilstedeværelsen af vand adsorberet til overfladerne. De fleste tidsforløb for effluentprøver opsamlet i løbet af et gennemstrømningsforsøg i en kolonne er karakteriseret ved, at de relative intensiteter af absorptionerne er stort set konstante. Dette tyder på en blandet, men relativt konstant sammensætning af kolloiderne. Denne observation er i kontrast til de tidligere observationer fra markforsøg, der typisk viste et forøget indhold af funktionelle grupper fra organisk stof tidligt i gennembruddet. Enkelte forsøg afviger fra dette: f.eks.

har enkelte af effluentprøverne et indhold af calciumcarbonat, mens andre har et stort indhold af hydrerede forbindelser.

I lighed med tidligere markforsøg kunne der ikke detekteres signifikante forskelle i sammensætningen af effluenten fra forskellige behandlinger af jordene.

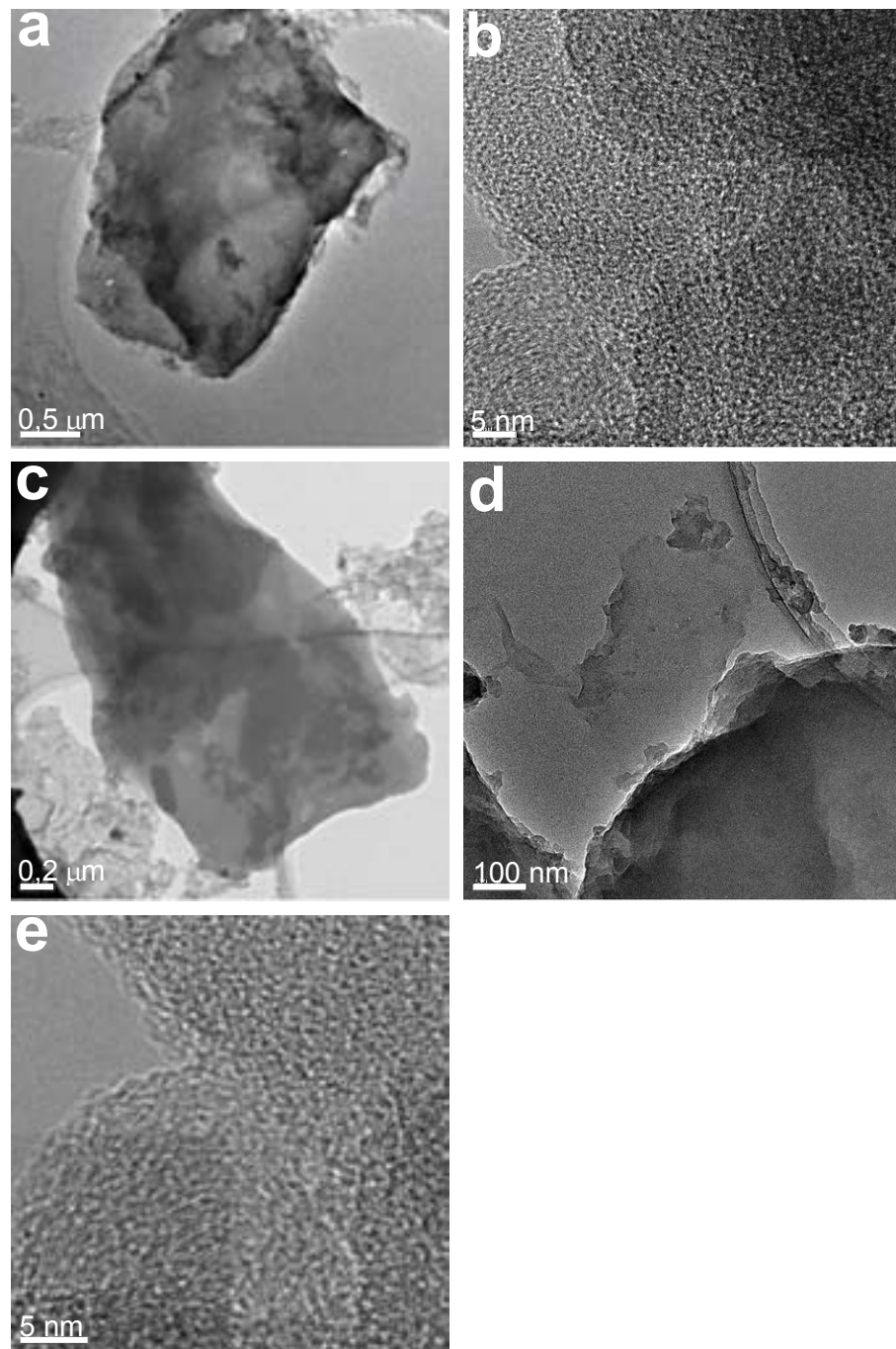
Organiske kulstofberigede adsorbenter er blevet oprenset fra heljorden ved brug af en kombination af behandling med uorganiske syrer. Kontrolforsøg har vist, at der ved denne metode oprenses mellem 65% og 85% af prøvens totale kulstofindhold. Det oprensede kulstofrige materiale er blevet undersøgt ved hjælp af  $^{13}\text{C}$ -NMR og TEM. Sammenligningen af NMR spektre optaget med eller uden proton-assisteret henfald (Figur 4.16) tyder på, at en relativ stor andel af kulstof i prøven ikke har protoner i den nærmeste struktur.



Figur 4.16.  $^{13}\text{C}$ -NMR resultater for oprenset kulstofrigt materiale fra jord udtaget på feltlokaliteten (Rørrendegård). De viste  $^{13}\text{C}$ -NMR spektre er optaget med (øverst) og uden (nederst) proton-assisteret henfald. Figure 4.16.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of carbonaceous material from the soil (Rørrendegård). The spectra have been acquired with (upper) and without (lower) proton assisted decay.

Direkte strukturanalyser med højopløseligt TEM viser delvist grafiterede områder i prøven (Figur 4.17b og e), der typisk indeholder partikler i my

størrelse. Det vil sige, at der lokalt er en orden der minder om grafit, men at denne orden ikke gentager sig langtrækkende. Dette er interessant, dels fordi det er første gang, hvor der direkte påvises disse strukturer i danske jorde, dels fordi det indikerer et potentiale for meget stærk binding af relativt små molekyler med aromatiske funktionelle områder til disse strukturer, samt at der er mulighed for en differentiering af det organiske stof i jorden. Størrelsen af de grafitlignende områder indikerer også, at der kan være en stærk diffusiondomineret komponent i adsorptionskinetikken, da der ikke vil indtræde ligevægt momentant for så store partikler. Disse resultater er kvalitativt i overensstemmelse med NMR resultaterne.

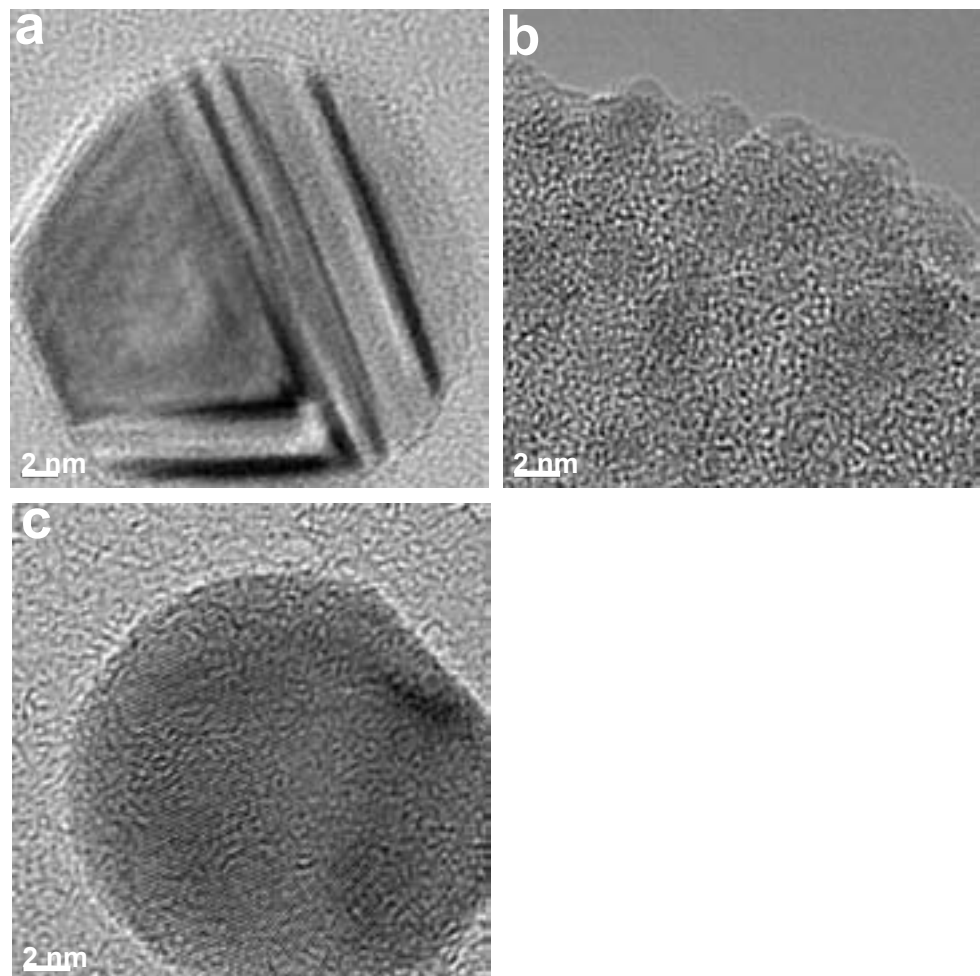


Figur 4.17. TEM-billeder af opkoncentreret organisk stof fra jord udtaget på feltlokaliteten (Rørrendegård). Billedet b er en detalje af billedet a, og billedet e er en detalje af billedet d, der igen er en forstørrelse af billedet c. Gitterplanerne er direkte opløst i højopløsningsbillederne.

Figure 4.17. Electron micrographs of carbonaceous material from the soil (Rørrendegård). Picture b is a detail of picture a, and picture e is a detail of picture d that is a detail of picture c. The structural lattices are directly resolved in the high resolution micrographs.

Som det ses i **Figur 4.17a** og c, er hovedparten af analyserne fortaget på partikler, der er relativt store. Dette er primært et teknisk valg, fordi det kræver en vis udstrækning af partiklen for, at den kan lægge ud på kanten af den holey-carbon-film, der anvendes som bærer for prøven. Der er dog ingen indikation på, at de samme strukturer, ikke er til stede som meget mindre partikler, der endog muligvis forbliver i opløsning ved filtrering (se afsnit 4.8.3). De delvist grafitiserede strukturer forekommer i alle jorddybder ned til 1 meters dybde. Der er dog kun undersøgt et par profiler.

Fe-holdige adsorbenter er af særlig interesse i forbindelse for stoffer, der indeholder fosfat som en del af de funktionelle grupper (f.eks. glyphosat). Vi har derfor undersøgt drænprøver fra det minimalt bearbejdede areal i marken for indhold af jernoxider. I **Figur 4.18** vises TEM af meget forskellige krystalstørrelser af jernoxider: nanokrystallinske oxider, der sidder i en matrix af organisk stof (billede b), samt meget velkrystallinske oxider (billede a og c).



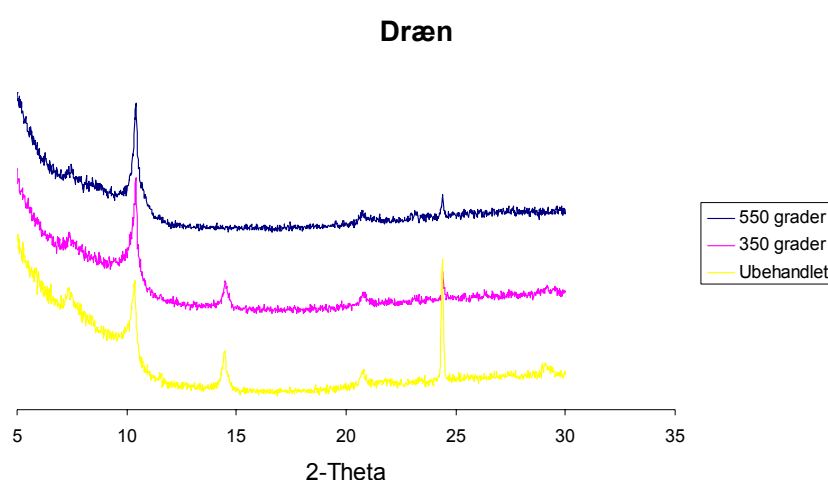
Figur 4.18. TEM-billeder af jernoxider fra drænprøver fra den minimalt bearbejdede mark. Kolloiderne er vasket saltfrie med vand, men ellers ubehandlede. Gitterplanerne er direkte synlige i billederne.  
Figure 4.18. Electron micrographs of iron oxides from drain samples from the minimally tilled field. Salts were removed by washing with water and

otherwise no treatment was applied. The structural lattices are resolved in the micrographs.



Fe-oxider i prøverne er også blevet karakteriseret ved Mössbauer spektroskopi. Alle prøver har et lille, men karakteristisk indhold af hematit, mens den dominerende fase er goethit med strukturelle defekter. Egentligt amorft Fe-oxid kan ikke påvises i prøverne.

Fasesammensætningen sammenlignes ved strukturundersøgelser af orienterede prøver af finlersfraktionen ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) fra pløjelaget og drænprøver (Figur 4.19). Det er ved hjælp af basalplansafstandene og prøvens ændringer ved opvarmning, muligt at identificere lerminerallerne kaolinit, illit, vermiculit, samt uregelmæssigt interstratificerede former. Der er ingen væsentlig forskel at konstatere for så vidt angår hvilke mineraler, der findes, men resultaterne antyder en relativ berigelse af illitmineraller i drænvandet i forhold til finlersfraktionerne. Dette vil forventelig have en vis indflydelse på den kolloid-faciliterede transport for stoffer, der især knytter sig til smectitmineraller og deres associationer.



Figur 4.19. XRD-diffraktogrammer af drænvandsprøve efter forskellige behandlinger.  
 Figure 4.19. X-ray diffractogrammes of drain samples following different treatments.

#### 4.6 Kolloidernes betydning for transport af glyphosat og pendimethalin

I Tabel 4.10 er angivet den andel af det udvaskede glyphosat, som efter hurtig fraktionering af effluenten var associeret til kolloider ( $<0,02 \mu\text{m}$ ). Tilsvarende data er vist for pendimethalin i Tabel 4.11.

Tabel 4.10. Andel af glyphosatmængden i effluenten som var kolloidbundet (%).  
 Table 4.10. Fraction of glyphosate in effluent being associated to colloids (%).

	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 2	Kolonne 6	Kolonne 4	Kolonne 5
1. vandingshændelse	30	18	69	86
2. vandingshændelse	3	20	57	71
3. vandingshændelse	1	27	62	65
Middel ± std.	11 ± 16	22 ± 5	63 ± 6	74 ± 11

For pløjet jord var hovedparten af det udvaskede glyphosat (ca. 63-74%) bundet til kolloider på prøvetagningstidspunktet (Tabel 4.10). For den minimalt bearbejdede jord var billedet modsat, idet kun 11-22% af glyphosaten var bundet til kolloider  $> 0,02 \mu\text{m}$ .

En standard t-test baseret på de enkelte vandingshændelser i Tabel 4.10 gav stærkt signifikant afvisning af hypotesen, at middelværdierne for andelen af kolloidassocieret glyphosat var ens for de to sæt af forskelligt bearbejdede jordkolonner ( $P=1\text{E-}4$ ). Andelen af glyphosat, som i effluenten blev fundet associeret til jordpartikler, var størst for de pløjede jordkolonner.

Uafhængigt af jordbearbejdningen var kun en mindre del af det udvaskede pendimethalin (ca. 8-13%) bundet til kolloider på prøveudtagningstidspunktet, Tabel 4.11. Data tyder således på, at kun en mindre del af pendimethalinen transporteres gennem kolonnerne bundet til kolloider ( $>0,02 \mu\text{m}$ ).

Tabel 4.11. Andel af pendimethalin i effluenten som var kolloidbundet (%).  
Table 4.11. Fraction of pendimethalin in effluent being associated to colloids (%).

	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 1	Kolonne 2
1. vandingshændelse	26	5	14	8
2. vandingshændelse	8	6	9	8
3. vandingshændelse	5	4	6	7
Middel $\pm$ std.	13 $\pm$ 12	5 $\pm$ 1	10 $\pm$ 4	8 $\pm$ 1

Tabel 4.12 og Tabel 4.13 viser koncentrationen af hhv. glyphosat og pendimethalin bundet til kolloider i de tre vandingshændelser (mg/kg jord) beregnet ud fra partikelmængden (kg) angivet i Tabel 4.9 og mængden af hhv. glyphosat og pendimethalin angivet (i parentes) i Tabel 4.6 og Tabel 4.7 (mg). Generelt set (med undtagelse af kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark) faldt koncentrationen af kolloidbundet pesticid (mg/kg jord) med nummeret på vandingshændelsen.

Tabel 4.12. Koncentration af kolloid bundet glyphosat på udvaskede jordpartikler (mg/kg).

Table 4.12. Concentration of colloid bound glyphosate on soil particles in effluent (mg/kg).

	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 2	Kolonne 6	Kolonne 4	Kolonne 5
1. vandingshændelse	0,2	94,4	24,2	8,8
2. vandingshændelse	0,4	26,2	17,3	4,6
3. vandingshændelse	0,1	9,9	14,4	4,3

Tabel 4.13 viser koncentrationen af pendimethalin bundet til kolloider i de tre vandingshændelser beregnet ud fra partikel mængden angivet i Tabel 4.9 og mængden af pendimethalin angivet (i parentes) i Tabel 4.13.

Tabel 4.13. Koncentration af kolloidbundet pendimethalin på udvaskede jordpartikler (mg/kg).

Table 4.13. Concentration of colloid bound pendimethalin on soil particles in effluent (mg/kg).

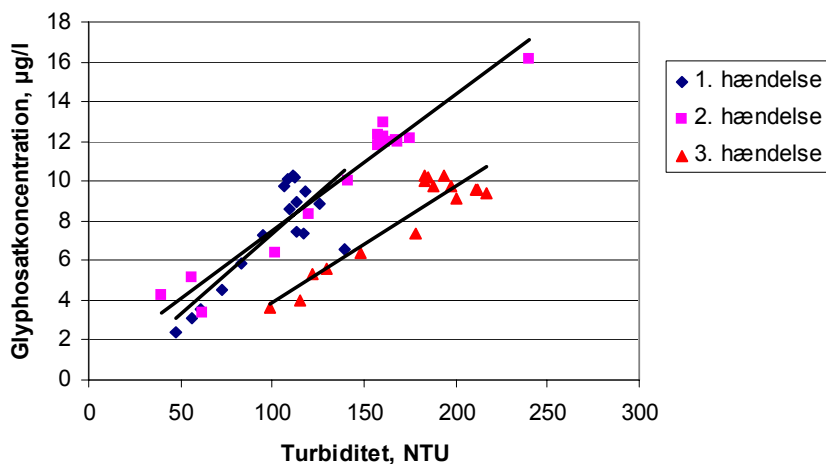
	Minimalt bearbejdet jord		Pløjet jord	
	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 1	Kolonne 2
1. vandingshændelse	8.39	5.89	4.66	3.18
2. vandingshændelse	3.16	5.73	2.07	2.94
3. vandingshændelse	2.98	3.78	1.75	2.24

Af Figur 4.10 fremgår det at den tilbageværende mængde af glyphosat i kolonnen efter gennemstrømningsforsøgen var ca. 8,6 og 10,5 mg/kg jord i de øverste 5 mm af kolonnen for hhv. minimalt bearbejdet jord og pløjet jord. Den tilbageværende mængde glyphosat i kolonnerne blev bestemt efter 3. vandingshændelse. Det er bemærkelsesværdigt at koncentrationen af glyphosat i de øverste 5 mm af kolonnen stemmer godt overens med koncentrationsniveauet af kolloidbundet glyphosat i 3. vandingshændelse, Tabel 4.12. Samtidig ses, at koncentrationen af glyphosat på partikler i effluenten typisk er højere end hvad der er målt langs de strømningssaktive bioporer i jorden (Figur 4.7). Dette understøtter hypotesen om at kolloidbundet glyphosat hovedsageligt er blevet mobiliseret på kolonneoverfladen.

Af Figur 4.9 fremgår det at den tilbageværende mængde af pendimethalin i kolonnen efter gennemstrømningsforsøgen var ca. 24,6 og 14,1 mg/kg i de øverste 5 mm af kolonnen for hhv. den minimalt bearbejdet jord og den pløjet jord. Disse tal kan ikke umiddelbart sammenlignes med koncentrationen af kolloidbundet pendimethalin i Tabel 4.13, idet pendimethalin hovedsageligt bliver transporteret med meget små "kolloider" eller i forbindelse med opløst organisk stof (DOM), som ikke bliver fanget af 0,02 µm filteret, se kapitel 4.8.3.

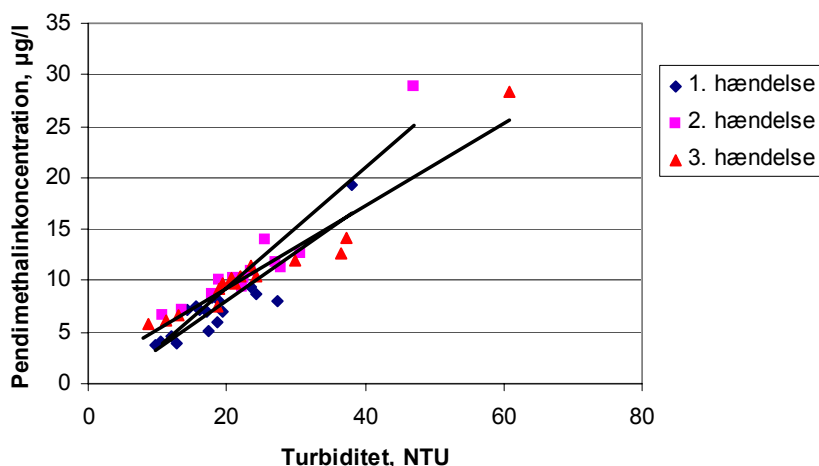
Af Tabel 4.1, Tabel 4.2 og Tabel 4.8 ses det, at der overordnet ikke var nogen sammenhæng mellem det samlede partikelindhold og pesticidindhold i effluenten. Inden for de enkelte vandingshændelser var partikelindholdet og pesticidindholdet dog ofte signifikant positivt korreleret (Figur 4.20 og Figur 4.21, Tabel 4.14), hvilket tyder på at udvaskningen af jordpartikler og pesticid blev genereret af de samme mekanismer og transporteret med makroporestrømning, som blev initieret nær ved jordoverfladen. Den

maksimale korrelationskoefficient fundet for glyphosat under 2. vandingshændelse på kolonne 4 (udtaget i den pløjede mark) var så høj som 0,98 ( $R^2=0,95$ , jvf. Tabel 4.14), og der er eksempler på andre meget høje korrelationer. Sådanne meget snævre sammenhænge kan kun opnås, hvis kolloider og pesticid mobiliseres de samme steder. I effluenterne fra kolonne 2 (minimalt bearbejdet jord) kunne der ikke konstateres nogen sammenhæng mellem turbiditet og pesticidkoncentration (glyphosatkonsentrationen), hvilket kan skyldes, at pesticidkoncentrationerne var særligt lave i netop denne kolonne (jvf. Tabel 4.6).



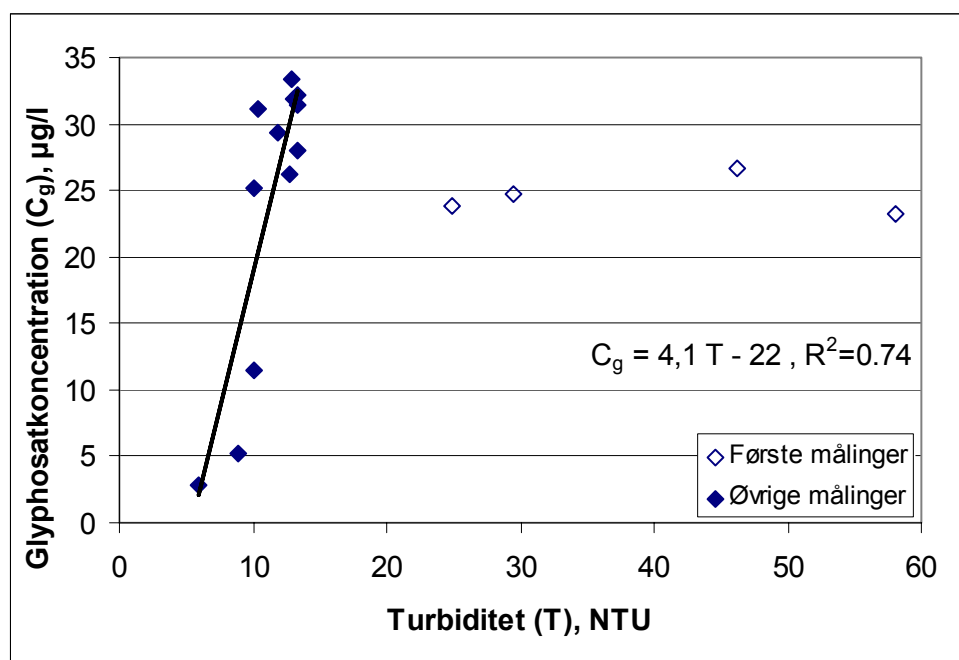
Figur 4.20. Sammenhæng mellem turbiditet og glyphosatkonsentration i effluentprøver (3 forskellige vandingshændelser) fra kolonne 4 udtaget i pløjet jord. Detaljer vedrørende de foreslåede lineære repræsentationer er givet i Tabel 4.14.

Figure 4.20. Relationship between turbidity and glyphosate concentration in effluent samples (3 different irrigation events) from column 4, sampled in ploughed soil. Details concerning the proposed linear representations are given in Table 4.14.



Figur 4.21. Sammenhæng mellem turbiditet og pendimethalinkonsentration i effluentprøver (3 forskellige vandingshændelser) fra kolonne 4 udtaget i minimalt bearbejdet jord. Detaljer vedrørende de foreslåede lineære repræsentationer er givet i Tabel 4.14.

Figure 4.21. Relationship between turbidity and pendimethalin concentration in effluent samples (3 different irrigation events) from column 4, sampled in minimally tilled soil. Details concerning the proposed linear representations are given in Table 4.14.



Figur 4.22. Sammenhæng mellem turbiditet og glyphosatkoncentration i effluentprøver fra 1. vandingshændelse på kolonne 6 udtaget i minimalt bearbejdet jord. Der skelnes mellem de "de først udtagne prøver" og "de øvrige prøver". Regressionslinien gælder for "de øvrige prøver".

Figure 4.22. Relationship between turbidity and glyphosate concentration in effluent samples from 1. irrigation events on column 6 sampled in minimally tilled soil. A distinction is made between the "first samples" and the "other" samples. The regression line represents the "other" samples.

Det bemærkes specielt, at der helt generelt blev fundet signifikant positive lineære korrelationer mellem turbiditet og pendimethalinconcentration på trods af at data generelt indikerer, at kun en mindre del af det udvaskede pendimethalin var kolloidbåret.

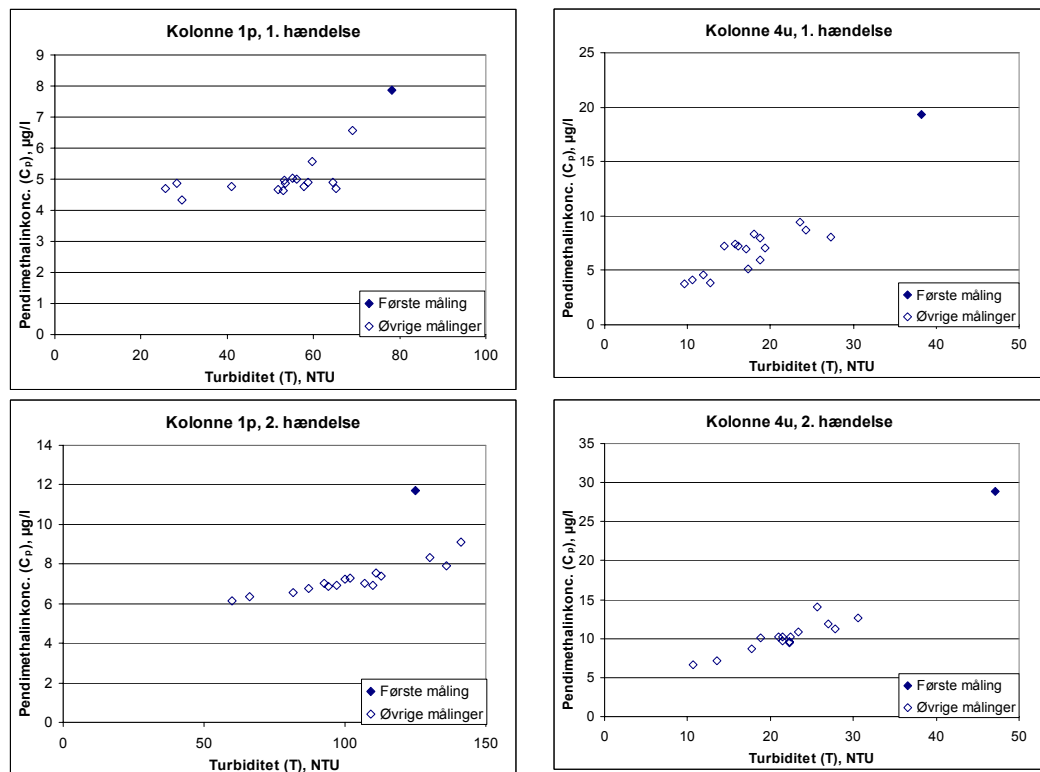
Sammenhængen mellem turbiditet og pesticidindhold er imidlertid forskellig for de to stoffer. For glyphosat var der eksempler på at de først udtagne prøver under en vandingshændelse gav et andet billede af sammenhængen mellem pesticidkoncentration og turbiditet end de resterende prøver, hvorfor det samlede billede for vandingshændelsen blev, at sammenhængen var relativt svag. For data i Figur 4.22 var turbiditeten indledningsvis relativt høj, og der var ikke sammenhæng mellem turbiditet og pesticidkoncentration, mens de øvrige data viser en forholdsvis snæver sammenhæng mellem de to variable. Data er konsistente med en hypotese om, at der indledningsvis kan ske en mobilisering og udvaskning af kolloider (uden pesticid) i jordmatricen, og at denne mobilisering fra matricen efterfølgende begrænses af diffusionshastigheden mellem matricen og de vandførende porer. Det er også muligt, at der (især) indledningsvis mobiliseres jordpartikler fra den nedre, beskadigede rand, eller at kolloidindholdet i de første prøver er grovere end i resten. Problemet med grovere partikler blev imødegået ved at lade prøverne sedimentere i 1 min før turbiditeten blev målt, men en effekt kan ikke helt udelukkes. En sådan opdeling af data findes for alle tre hændelser på kolonne 5 (pløjet). For kolonne 2 (minimalt bearbejdet), hvor sammenhængen mellem turbiditet og glyphosatkoncentration også er svag, kan data ikke opdeles på denne måde. Men fra denne søjle udvaskes meget små mængder glyphosat, hvilket i sig selv kan forklare den svage sammenhæng.

For pendimethalin ses modsat, at den første måling har et højt indhold af pendimethalin og en høj turbiditet. For de øvrige punkter er der enten en lineær sammenhæng mellem turbiditet og pendimethalin, der samtidigt afspejler, at begge falder over tid, eller pendimethalinkoncentrationen er næsten konstant, selv om turbiditeten falder (Figur 4.23). Det skal bemærkes, at der sammenlignes to forskellige størrelsesfraktioner, idet pendimethalin-koncentrationen primært findes i fraktionen < 0,02 µm, mens turbiditeten hovedsageligt beror på fraktionen > 0,02 µm.

Tabel 4.14. Parametre til karakterisering af hypotetisk lineær sammenhæng mellem turbiditet, T (NTU) og koncentration af <sup>14</sup>C-glyphosat, C<sub>g</sub> hhv. <sup>14</sup>C-pendimethalin, C<sub>p</sub> (µg l<sup>-1</sup>): C= αT + β. sf=standardfejl på det anførte parameterestimat; n=17.

Table 4.14. Parameters for characterisation of a hypothetical linear relationship between turbidity, T (NTU) and concentration of <sup>14</sup>C-glyphosate, C<sub>g</sub> and <sup>14</sup>C-pendimethalin, C<sub>p</sub> (µg l<sup>-1</sup>) respectively. C= αT + β. sf=standard error on the parameter estimate given; p=ploughed; u=minimally tilled; N=17.

			r <sup>2</sup>	α (± sfa) µg l <sup>-1</sup> NTU <sup>-1</sup>	β (± sfb) µg l <sup>-1</sup>	
Glyphosat						
Kolonne 4 (pløjet jord)	1. hændelse		0,65	0,08(±0,02)***	-0,80(±1,57)ns	
	2. hændelse		0,95	0,07(±0,00)***	0,68(±0,59)ns	
	3. hændelse		0,88	0,05(±0,01)***	-0,74(±0,90)ns	
	Kolonne 5 (pløjet jord)	1. hændelse		0,45	0,01(±0,00)**	0,69(±0,13)***
		2. hændelse		0,16	0,01(±0,00)ns	1,11(±0,21)***
		3. hændelse		0,02	0,00(±0,00)ns	1,47(±0,16)***
	Kolonne 2 (minimalt bearb. jord)	1. hændelse		0,73	0,00(±0,02)ns	0,02(±0,00)**
		2. hændelse		0,00	0,00(±0,22)ns	0,22(±0,01)***
		3. hændelse		0,45	0,00(±0,38)ns	0,38(±0,01)***
Kolonne 6 (minimalt bearb. jord)	1. hændelse		0,02	0,09(±0,17)ns	22,46(±3,99)***	
	2. hændelse		0,58	0,11(±0,02)***	10,59(±0,60)***	
	3. hændelse		0,21	0,01(±0,00)ns	4,70(±0,22)***	
Pendimethalin						
Kolonne 1 (pløjet jord)	1. hændelse		0,40	0,04(±0,01)**	3,14(±0,65)***	
	2. hændelse		0,49	0,04(±0,01)**	3,28(±1,12)**	
	3. hændelse		0,63	0,02(±0,00)***	6,48(±0,52)***	
	Kolonne 2 (pløjet jord)	1. hændelse		0,44	0,02(±0,01)**	6,61(±0,52)***
		2. hændelse		0,58	0,03(±0,01)***	7,65(±0,64)***
		3. hændelse		0,68	0,02(±0,00)***	8,15(±0,48)***
	Kolonne 3 (minimalt bearb. jord)	1. hændelse		0,68	0,01(±0,00)***	1,00(±0,05)***
		2. hændelse		0,43	0,02(±0,00)**	2,18(±0,13)***
		3. hændelse		0,42	0,02(±0,01)**	3,79(±0,16)***
	Kolonne 4 (minimalt bearb. jord)	1. hændelse		0,82	0,46(±0,06)***	-1,16(±1,10)ns
		2. hændelse		0,87	0,58(±0,06)***	-2,28(±1,45)ns
		3. hændelse		0,92	0,38(±0,03)***	2,12(±0,76)*



Figur 4.23. Sammenhæng mellem pendimethalin koncentration og turbiditet for kolonne 1 (pløjet) og kolonne 4 (minimalt bearbejdet). Den første måling er angivet med sort udfyldning af symbol.

Figure 4.23. Relationship between pendimethalin concentration and turbidity for column 1 (ploughed) and column 4 (minimally tilled). The first measurement is indicated with black filling of symbol.

#### 4.6.1 Fordelingskoefficienter ( $K_d$ og $K_{oc}$ ) samt overfladens betydning for transporten af glyphosat

Overfladen af de kolonner, der blev udtaget i den minimalt bearbejdede mark, havde en relativt stabil jordstruktur, og var desuden delvis beskyttet mod vandens eroderende virkning af ukrudt og uomsatte halmrester (se eksemplet i Figur 3.1a). Vandning af kolonnerne gav ikke anledning til, at der blev aflejret målbare mængder af eroderede jordpartikler på plastkraven omkring kolonnerne. I modsætning hertil var de kolonner, der blev udtaget i den pløjede mark, karakteriseret ved blottede jordaggregater (Figur 3.1b), og vandningen førte i alle delforsøg til aflejring af eroderede jordpartikler på plastkraven.

For at sætte yderligere fokus på jordoverfladens betydning for transporten af glyphosat, blev der lavet supplerende forsøg (beskrevet i afsnit 3.10) med en tidligere anvendt testkolonne (kolonne 6) fra den pløjede mark, idet kolonnens overflade blev beskyttet mod dråbeerosion af halm.

Tabel 4.15. Udvasket kolloidassocieret glyphosat (% af total udvaskning), total udvaskning af glyphosat, gennemsnitlig koncentration af glyphosat (i opløst og fast fase) samt af jordpartikler i effluenten fundet i forsøg uden og med udlægning af halm på overfladen af en kolonne fra pløjemarken. Data er baseret på <sup>14</sup>C-målinger og er (med undtagelse af 1. testforsøg) korrigeret for indholdet af <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> i effluenten (også vist i tabellen).  
 Table 4.15. Leached colloid-associated glyphosate (% of total leachate), total leaching of glyphosate, average concentration of glyphosate (in solution and colloid-associated) and concentration of soil particles in the effluent found in experiment with and without placement of straw on the surface of a column from the ploughed field. Data are based on <sup>14</sup>C-measurements and are (except for the 1st test experiment) corrected for content of <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> in the effluent (also shown in the table).

	Udvasket kolloid-associeret glyphosat, %	Total mængde udvasket glyphosat (µg)	Gns. glyphosat koncentration (µg l <sup>-1</sup> )	Partikel-koncentration (mg l <sup>-1</sup> )	<sup>14</sup> C-CO <sub>2</sub> , % af aktiviteten i opløst fase
1. testforsøg	66	0,85	0,73	207	-
Opfugtning 5 måneder efter testforsøget	87	0,039	0,18	-	70 %
Efter halmtilsætning	50	0,089	0,06	167	44 %
Efter ny <sup>14</sup> C-glyphosat tilsætning ovenpå halmen	15	24,9	17,2	168	4%

I 1. testforsøg var hovedparten (66%) af det udvaskede glyphosat kolloidbundet. Ved prøveudtagning i forbindelse med opfugtningen 5 måneder efter 1. testforsøg blev det på ny fundet, at hovedparten af den udvaskede glyphosat (87%, korrigeret for <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub>) var kolloidbundet. Den gennemsnitlige glyphosatkonzentration var faldet fra 0.73 µg/l til 0.18 µg/l. Andelen af kolloidassocieret glyphosat blev reduceret lidt (til 50%) efter udlægning af bygghalm på jordoverfladen (se Tabel 4.15). Efter udsprøjtning af glyphosat oven på halmen faldt andelen af kolloid-associeret glyphosat dramatisk til 15%, mens mængden og koncentrationen af udvasket glyphosat blev stærkt forøget. Halmudlægningen reducerede partikelkoncentrationen i effluenten en smule fra 207 mg l<sup>-1</sup> (uden halm på overfladen) til ca. 167 mg l<sup>-1</sup> (med halm på overfladen), se Tabel 4.15.

Resultaterne af disse supplerende gennemstrømningsforsøg tyder således på, at overfladens beskaffenhed (halmdækningen forud for udsprøjtning) kan være meget afgørende for den totale transport og transportformen af glyphosat. Resultaterne stemmer overens med glyphosats dårlige binding til halm målt i nærværende projekt ( $K_d = 0 \text{ l kg}^{-1}$ , Bilag 4) og relativt stærke binding til jord ( $K_d = 503 \text{ l kg}^{-1}$ , jvf. Bilag 4).

AMPA blev jvf. Bilag 4 bundet nogenlunde lige så stærkt til jorden som glyphosat idet  $K_d$ -værdien for AMPA angiveligt var blot 12% lavere end for glyphosat.

$K_d$ -værdien for pendimethalin blev bestemt til 242 l kg<sup>-1</sup>. Med et indhold af organisk kulstof på 1,27% svarer det til en  $K_{oc}$ -værdi på  $1,9 \cdot 10^4 \text{ l kg}^{-1}$ . Resultatet er i overensstemmelse med Pedersen et al. (1995), der fandt  $K_d$ -



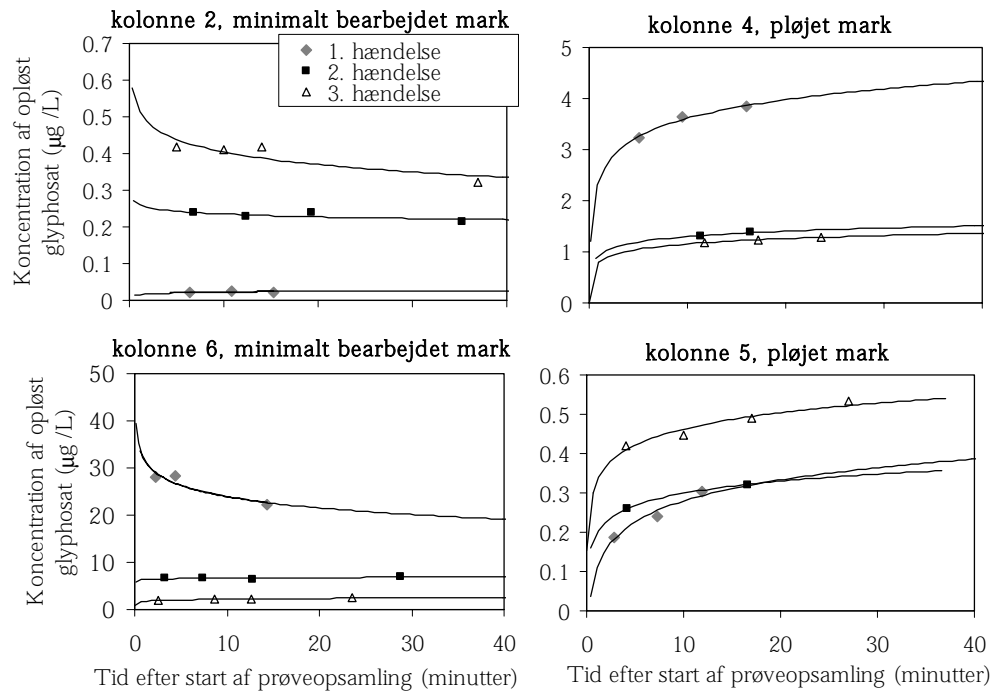
værdier for pendimethalin, der varierede mellem 99,8-331 i fire danske jorde, der havde et organisk kulstofindhold på 0,59%-2,3%.

For pendimethalin havde det stor effekt på  $K_{oc}$ -værdien om det var jord eller halm, der var adsorbenten.  $K_{oc}$ -værdien var større for jord ( $1,9 \cdot 10^4 \text{ l kg}^{-1}$ ) end for halm ( $2,1 \cdot 10^3 \text{ l kg}^{-1}$ ) (Bilag 4), formentlig fordi det er helt anderledes strukturer og kemisk funktionelle grupper, der er til stede i de to materialer. I mindre grad havde det formentlig også betydning, at det organiske indhold i halmen (44%) var betydeligt højere end i jorden (1,27%), og at der sandsynligvis ikke opnås samme mætningsgrad i halmen ved de lave pendimethalinkoncentrationer.

#### 4.6.2 Sorption / desorption af pesticid fra partikler i effluenten

Formålet med kinetikstudierne af glyphosat's og pendimethalin's sorption/desorption til/fra kolloider i effluenten var at se om, og i givet fald hvordan og hvor hurtigt, andelen af kolloidbåret pesticid ændrede sig på forskellige tidspunkter efter udvaskningen. Metoden er beskrevet i afsnit 3.6. **Figur 4.24** viser sorptions-/desorptions-dynamikken for glyphosat til kolloider i effluenten fra de fire jordkolonner.

Af **Figur 4.24** fremgår, at dynamikken for glyphosat var meget forskellig, alt efter om kolonnerne var udtaget fra den minimalt bearbejdede eller den pløjede mark. I kolonnerne fra den pløjede mark skete der en betydelig desorption af glyphosat fra kolloiderne efter udløb fra kolonnerne. Data tyder således på at 20-40% af det initielt kolloidassocierede glyphosat blev desorberet i løbet af de første 30 minutter. Det omvendte gjorde sig oftest gældende for kolonnerne fra den minimalt bearbejdet jord, idet der her oftest skete en sorption over tid af glyphosat til kolloider i effluenten.

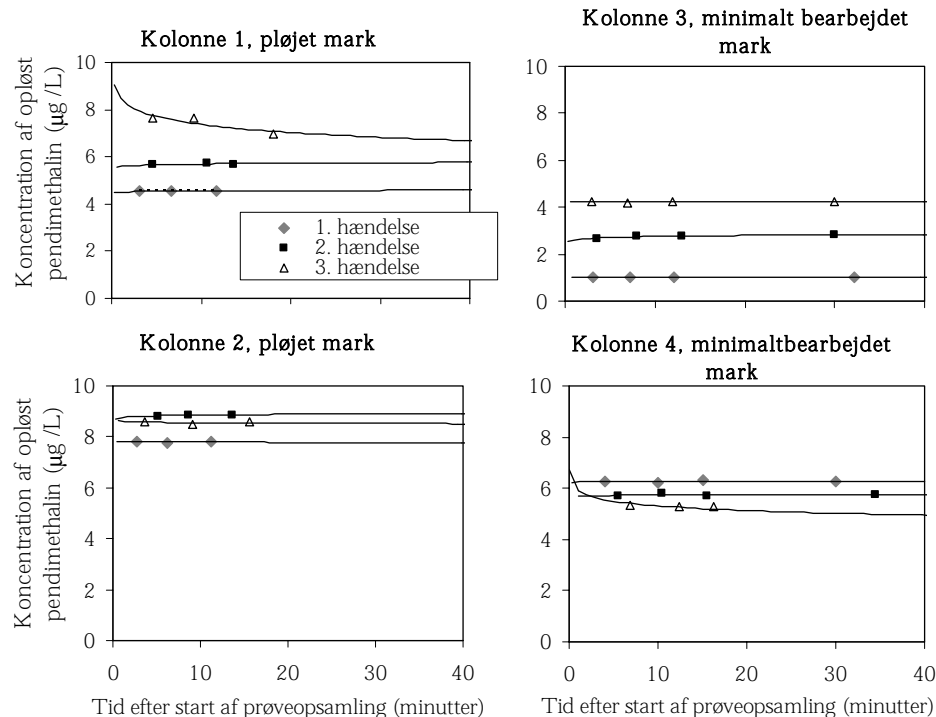


Figur 4.24. Sorption/desorption af glyphosat til/fra partikler i effluenten over tid for kolonnerne fra hhv. den minimalt bearbejdede (venstre) og pløjede mark (højre). Tiden nul svarer til midten af tidsrummet for prøveopsamling. Kurverne repræsenterer logaritmiske funktioner tilpasset bedst muligt til målingerne. I 1. vandingshændelse er det kinetikken for prøve nr. 14, der er afbildet jvf. Tabel 3.7.

Figure 4.24. Sorption/desorption of glyphosate to/from particles in the effluent over time for the minimally tilled (left) and ploughed soil (right), respectively. Time zero corresponds to the midpoint of the sampling interval. The curves represent logarithmic functions fitted to measurements. In 1st irrigation event it is the kinetics for sample no. 14 that is shown, see Table 3.7.

De logaritmiske, fittede funktioner i **Figur 4.24** er ekstrapoleret til midten af prøveopsamlingsperioden (tid = 0) i et forsøg på at korrigere for det tidsrum der gik i hvert enkelt tilfælde inden første fase-separering blev foretaget. Ekstrapoleringen er behæftet med usikkerhed, men understøtter alligevel for de pløjede kolonner en fortolkning gående på, at langt størstedelen af den glyphosat, der blev udvasket, var kolloidbundet da det forlod kolonnerne, og at der i perioden lige efter udvaskning (ca. ½ time) foregik en betydelig omfordeling fra den faste fase til væskefasen.

I kolonnerne fra den pløjede jord var størstedelen af det udvaskede glyphosat associeret til kolloider. Dette indikerer, at hvis der sker en omfattende kolloid-associeret transport af pesticid i makroporer, vil der sandsynligvis efterfølgende ske en desorption fra kolloiderne. Omvendt hvis der er meget glyphosat i opløsning og meget lidt glyphosat bundet til kolloider, som tilfældet var for den minimalt bearbejdede jord. Her indikerer data, at der ofte vil ske en efterfølgende sorption af glyphosat til kolloiderne efter udløb fra kolonnerne.



Figur 4.25. Sorption/desorption af pendimethalin til/fra partikler i effluenten over tid efter prøveudtagningstidspunktet fra kolonnerne fra hhv. den pløjede (venstre) og minimalt bearbejdede jord (højre). Kurverne repræsenterer logaritmiske funktioner tilpasset til målingerne. I 1. vandingshændelse er det kinetikken for prøve nr. 14, der er afbildet jvf. Tabel 3.7.

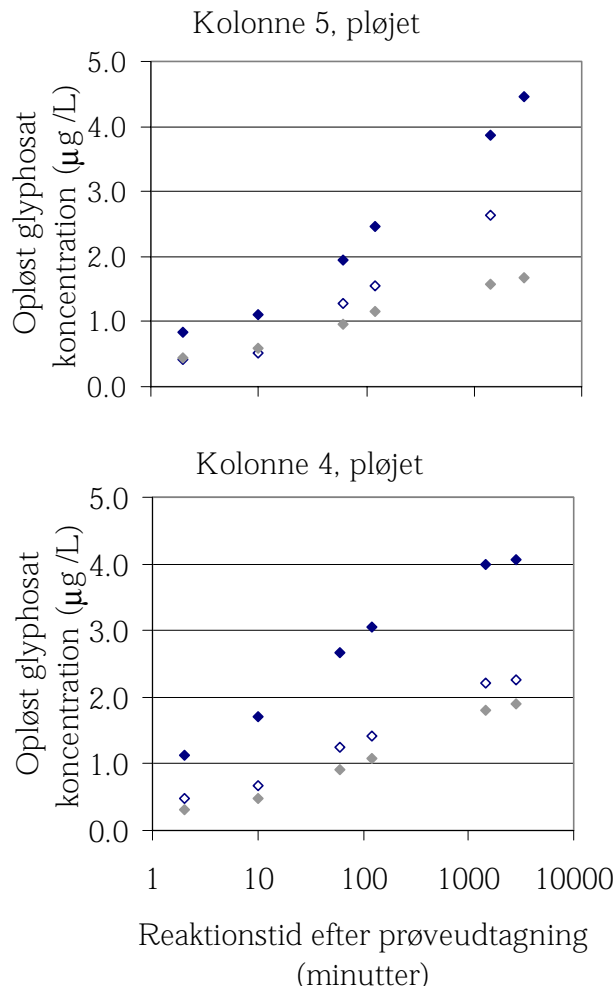
Figure 4.25. Sorption/desorption of pendimethalin to/from particles in the effluent over time after the sampling from the columns from the minimally tilled (left) and ploughed soil (right), respectively. The curves represent logarithmic functions fitted to measurements. In 1<sup>st</sup> irrigation event it is the kinetics for sample no. 14 that is shown, see Table 3.7.

Figur 4.25 viser sorptions-/desorptions-dynamikken for pendimethalin til kolloider i effluenten i de fire jordkolonner. Det fremgår, at andelen af kolloidassocieret pendimethalin varierede mindre over tid end andelen af kolloidassocieret glyphosat. Der var måske en tendens til desorption af pendimethalin, men overordnet set indikerede data for pendimethalin en situation tæt på ligevægt. Der var således heller ikke nogen målbar effekt på dynamikken af om kolonnerne var udtaget i den pløjede eller minimalt bearbejdede mark.

Det skal bemærkes, at "opløst pendimethalin" er pendimethalin målt i fraktionen  $< 0,02 \mu\text{m}$ , og det kan derfor stadig være sorberet til makromolekyler, se afsnit 4.8.3. Endvidere er forsøget kørt over en relativt kort tidsskala, og at data derfor ikke viser, hvordan ligevægtsfordelingen vil være efter væsentlig længere tid.

#### 4.6.3 Desorption af pesticid fra 'dråbeerosions partiklerne'

Under gennemstrømningsforsøgene blev der som nævnt opsamlet dråbeerosionspartikler på plastkraven afsat ved dråbeerosion. Det var kun kolonnerne fra den pløjede jord, der genererede tilstrækkelige mængder af dråbeerosionspartikler, og derfor er der kun lavet desorptionsforsøg med disse.



◆ 1. hændelse ◇ 2. hændelse ♦ 3. hændelse

Figur 4.26. Desorption af glyphosat fra dråbeerosionspartikler. Partiklerne er opsamlet i 1., 2. og 3. vandingshændelse for de to kolonner fra den pløjede jord.

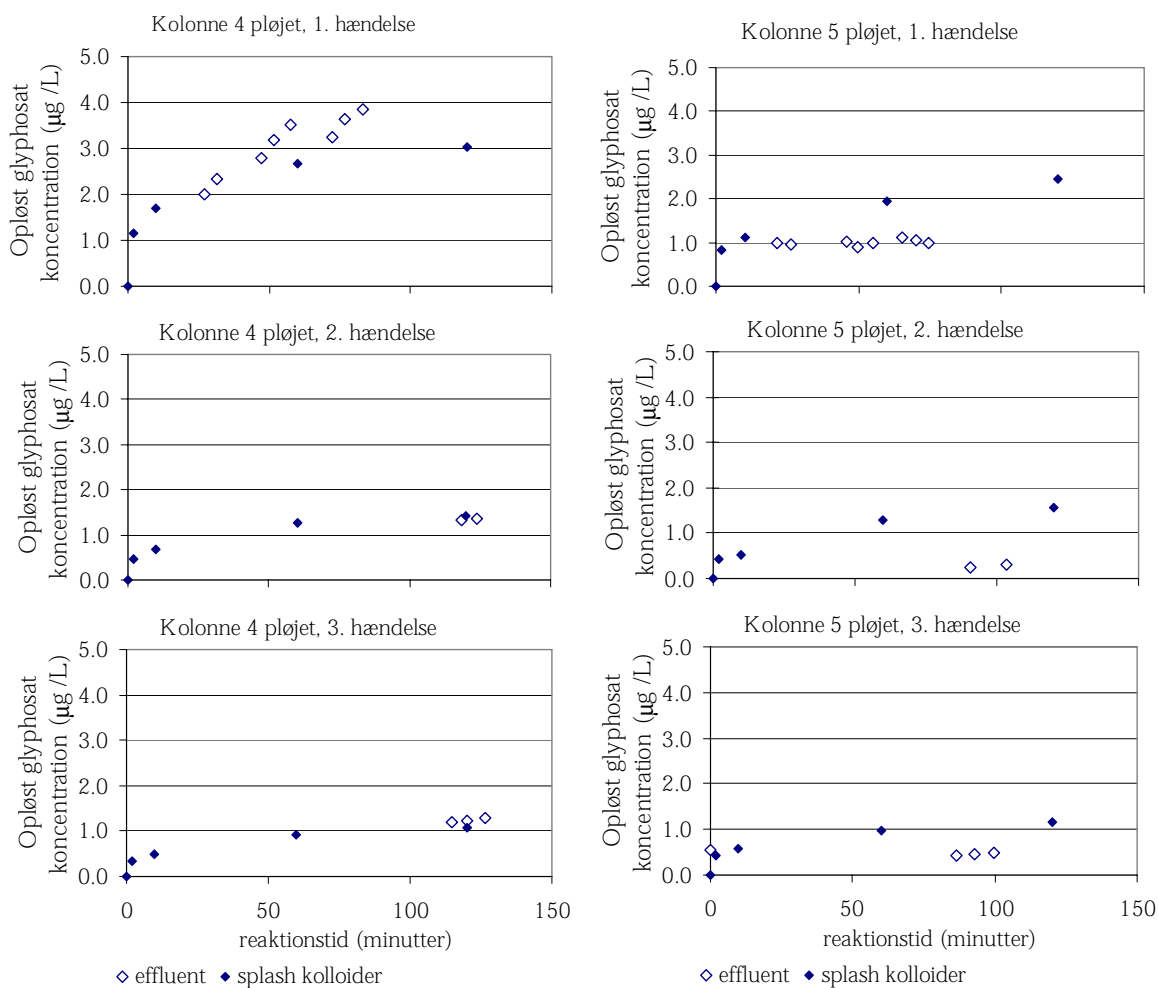
Figure 4.26. Desorption of glyphosate from splash erosion particles. The particles are collected in 1st, 2nd and 3rd irrigation event from the two columns on ploughed soil.

Figur 4.26 viser desorption af glyphosat fra "dråbeerosions-partiklerne" for kolonner fra den pløjede jord, opsamlet efter hver af de 3 vandingshændelser. Desorptionen var størst efter 1. vandingshændelse, hvilket sandsynligvis skyldes, at koncentrationen af pesticid var størst på overfladen under den første vandingshændelse. Desorptionen aftog succesivt med nummeret på vandingshændelsen. Desorptionen gik relativt stærkt i begyndelsen og så ud til at nærme sig ligevægt i løbet af testperioden (2 døgn).

I Figur 4.27 er desorptionen af glyphosat fra dråbeerosionspartikler (Figur 4.26) sammenlignet med desorptions-kinetikstudierne af glyphosat i effluenter under gennemstrømningsforsøgene fra de to kolonner fra den pløjede mark (Figur 4.24). I desorptions-kinetikstudierne er reaktionstiden sat til nul, når effluenter begynder at dryppe fra kolonnens bund (der går typisk en time fra start af vandingen til det drypper fra bunden, jf. Figur 4.11-Figur 4.14)). Som det ses i Figur 4.27, er der specielt for kolonne 4 god overensstemmelse i desorptionsdynamikken for glyphosat fra hhv. dråbeerosions-partikler mobiliseret på jordoverfladen og fra de kolloider, der blev transporteret igennem kolonnen. Dette kunne tyde på at kolloiderne i

effluenterne blev mobiliseret på kolonneoverfladen. Imidlertid er niveauerne ikke umiddelbart sammenlignelige, idet partikkelkoncentrationen i effluenterne er 2,6-3,2 gange større i effluenterne fra kolonne 4 og 1,5-2,1 gange større i kolonne 5 end i dråbeerosionsforsøgene. Partikelstørrelsesfordelingen er heller ikke nødvendigvis ens i de to partikelfraktioner.

I kolonne 5 var der sandsynligvis allerede sket en desorption fra partiklerne inden prøveudtagning, da der gik noget tid fra start af vanding til prøveudtagning, hvilket kan forklare den lavere glyphosatkoncentration i effluentprøverne sammenlignet med forsøgene med dråbeerosionspartikler.

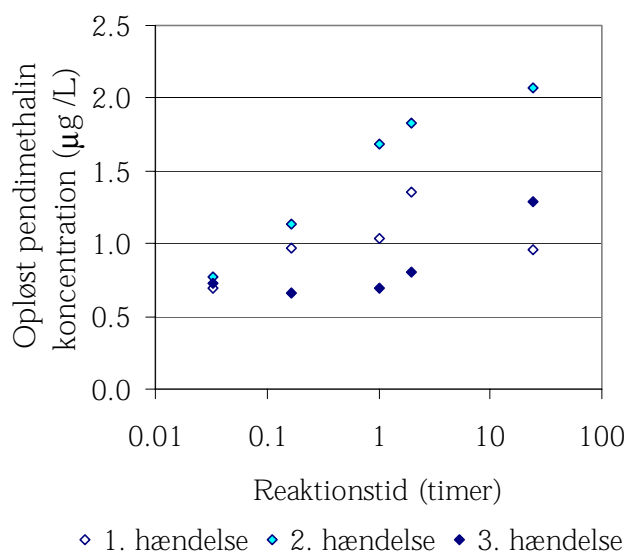


Figur 4.27. Sammenligning af desorption af glyphosat fra dråbeerosionspartikler med desorptions-kinetikstudierne af glyphosat i effluenterne. I desorptions-kinetikstudierne er reaktionstiden sat til nul, når effluenterne begynder at dryppe fra kolonnens bund.

Figure 4.27. Sammenligning af desorption of glyphosate from splash erosion particles with the study of desorption kinetics of glyphosate in the effluent. In the studies of desorption kinetics the reaction time is set to 0 when the effluent starts dripping from the bottom of the column.

Figur 4.28 viser desorptionen af pendimethalin fra dråbeerosionspartikler fra kolonne 1 udtaget i den pløjede jord. Resultaterne tydede generelt på en forholdsvis hurtig initial desorption af pendimethalin fra partiklerne (ca. halvdelen eller en endnu højere del af slutkoncentrationen blev nået i 1. prøve). For pendimethalin var der ikke (som for glyphosat) nogen klar sammenhæng mellem nummeret på vandingshændelsen og desorptionens størrelse. Desuden faldt koncentrationen af opløst pendimethalin, når forsøget

fortsatte ud over 25 timer, og der var tegn på at pendimethalinet sorberede til de teflonbelagte flaskelåg. De opnåede koncentrationer kan derfor være undervurderede.

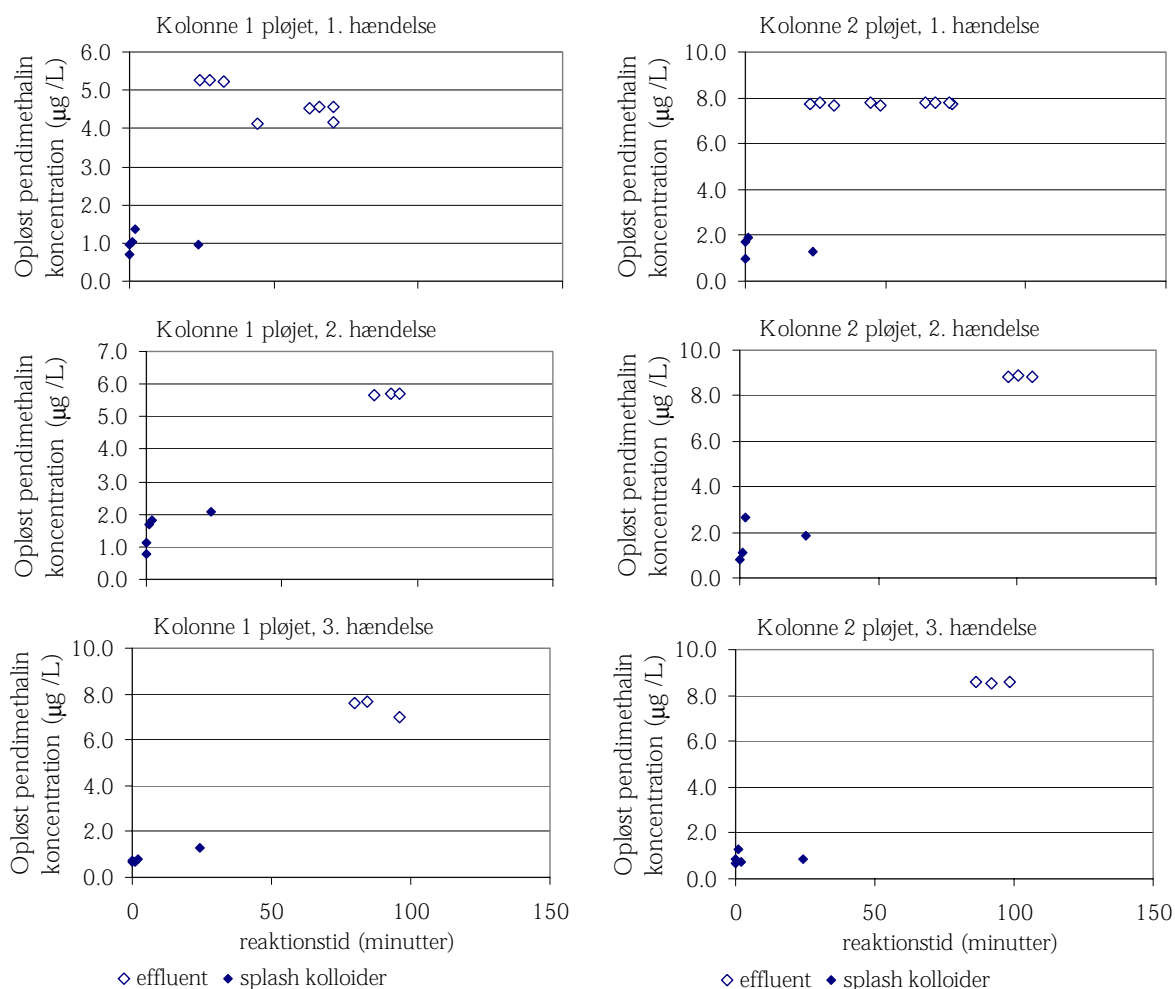


Figur 4.28. Desorption af pendimethalin fra dråbeerosionspartikler. Partiklerne blev opsamlet under 1., 2. og 3. vandingshændelse for kolonne 1 fra den pløjede jord.

Figure 4.28. Desorption of pendimethalin from splash erosion particles. The particles were collected during 1., 2. and 3. irrigation event for column 1 from the ploughed soil.

I Figur 4.29 er desorptionen af pendimethalin fra dråbeerosionspartikler (Figur 4.28) sammenlignet med desorptions-kinetikstudierne af pendimethalin i effluenter under gennemstrømningsforsøgene fra de to kolonner fra den pløjede mark (Figur 4.25).

Selv om dråbeerosions-desorptionen korrigeres med en faktor 2-3 for at tage højde for forskellen i partikkelkoncentration, er den opløste koncentration stadig mindre end koncentrationen fundet i effluenter, hvilket understøtter at værdierne er undervurderet på grund af sorption på flaskerne.



Figur 4.29. Sammenligning af desorption af pendimethalin fra dråbeerosionspartikler med desorptions-kinetikstudierne af pendimethalin i effluenten. I desorptions-kinetikstudierne er reaktionstiden sat til nul, når effluenten begynder at dryppe fra kolonnens bund.

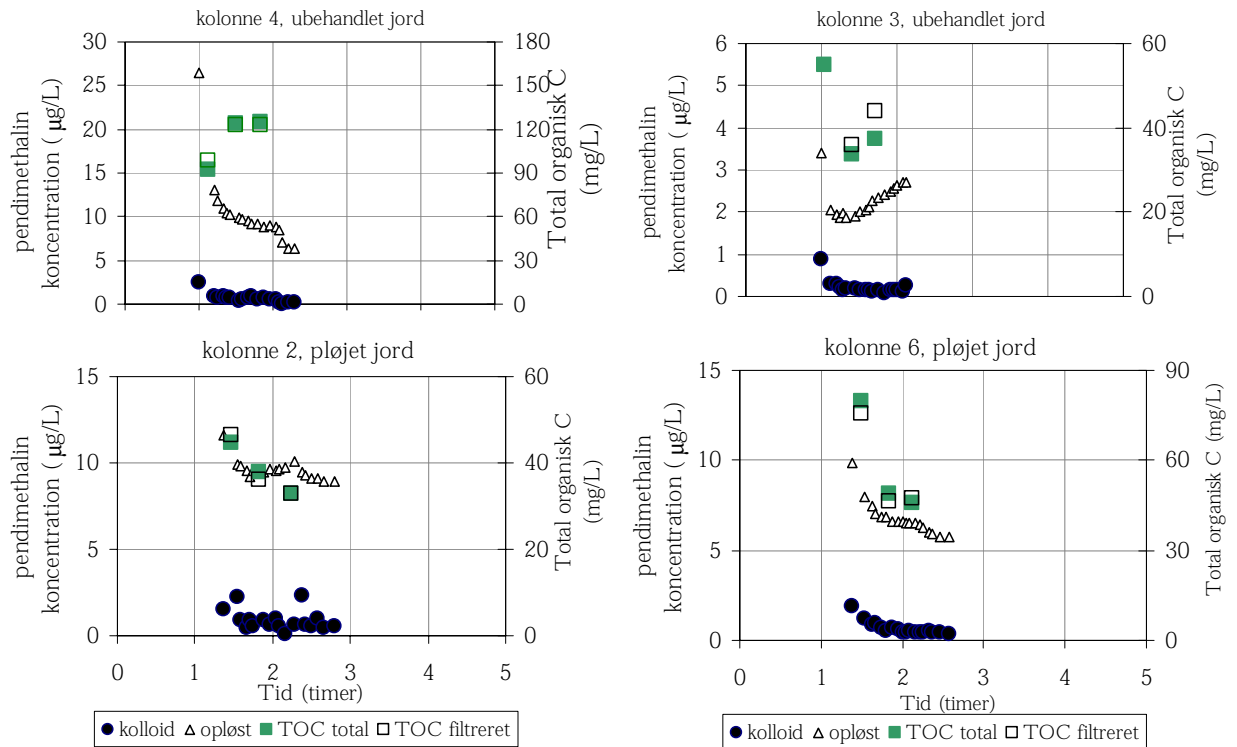
Figure 4.29. Comparison of desorption of pendimethalin from splash erosion particles with the studies of desorption kinetics of pendimethalin in the effluent. In the studies of desorption kinetics the reaction time is set to 0 when the effluent starts dripping from the bottom of the column.

#### 4.7 Opløst organisk stof

Både kolloidalt og opløst organisk kulstof kan optræde som bærer af pesticid, og kendskab til indholdet af opløst organisk stof (TOC) kan derfor give en indikation af betydningen af associering mellem pesticid og opløst organisk stof.

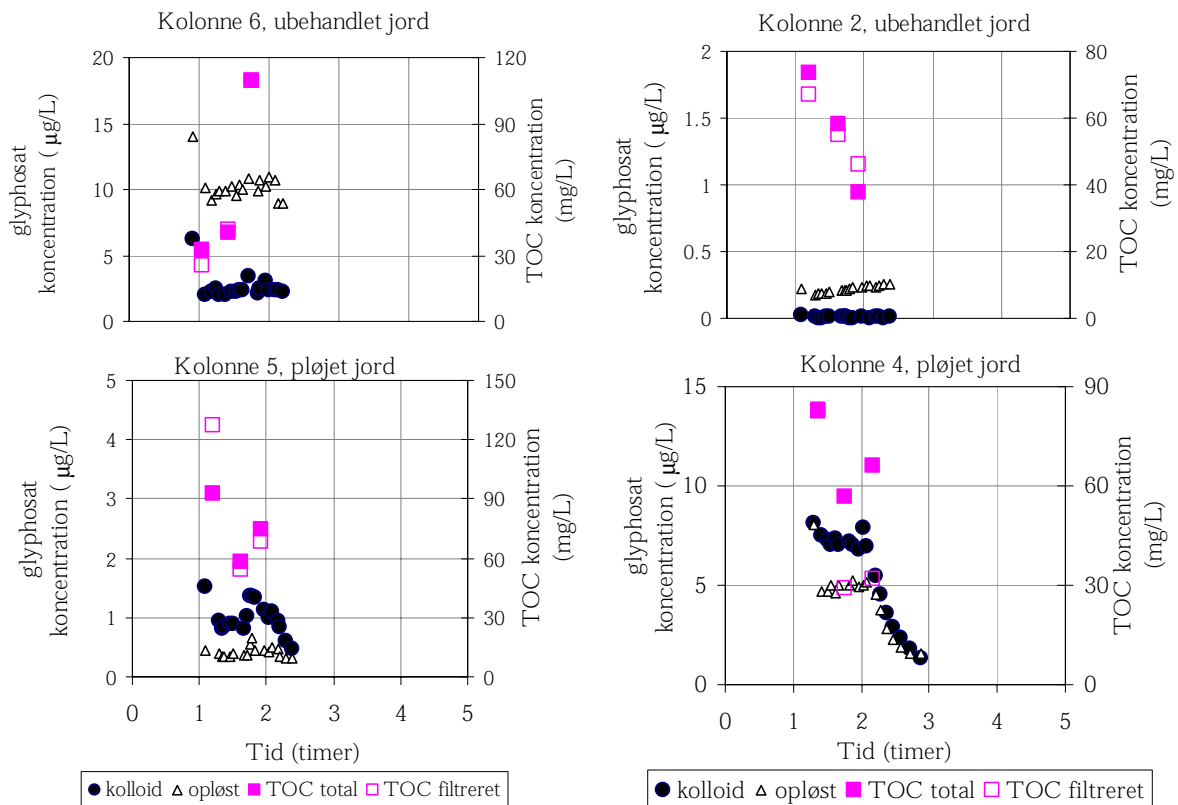
Der er kun målt TOC i 2. og 3. vandingshændelse i prøverne nr. 2, 8, og 14, og det er derfor ikke meningsfuldt at sammenholde disse tal med pesticidkoncentrationer ved at lave egentlige korrelationsanalyser. Figur 4.30 og Figur 4.31 viser hhv. pendimethalin- og glyphosatkoncentration i den opløste og kolloidale fraktion som funktion af tiden (tid = 0 når nedbørshændelsen starter) på den ene akse. På den anden akse er total organisk C i opløsning vist som funktion af tiden. Der er kun vist data fra 2. hændelse da 3. hændelse viser samme tendenser.

Der var ikke entydig forskel på indholdet af opløst organisk stof i filtrerede og ufiltrerede (total) prøver. Det kunne således ikke generelt påvises, at filtrene fjernede noget af det organiske materiale fra effluenterne. Ligeledes var der heller ikke nogen entydig sammenhæng mellem den tidlige udvikling i pesticidkoncentrationen og TOC. Dog var den tidlige udvikling af den opløste fraktion af pendimethalin og kolloidbundet glyphosat sammenlignelig med udviklingen i TOC-koncentration i kolonnerne fra den pløjede jord, se Figur 4.30 og Figur 4.31.



Figur 4.30. TOC og pendimethalin (kolloid bundet og opløst fraktion) koncentration for 2. vandingshændelse som funktion af tid.  
 Figure 4.30. TOC and pendimethalin (colloid bound and soluble fraction) concentration for 2nd irrigation event as a function of time.





Figur 4.31. TOC og glyphosat (kolloid bundet og opløst fraktion) koncentration for 2. vandingshændelse som funktion af tid.  
 Figure 4.31. TOC and glyphosate (colloid bound and soluble fraction) concentration for 2nd irrigation event as a function of time.

Den vage visuelle sammenhæng mellem TOC og pesticid er dog ikke overraskende da kilderne til TOC er mange og ikke nødvendigvis er lokaliseret til overfladen sådan som kilden for pesticiderne.

#### 4.8 Verifikation af de radioaktive målinger

Formålet med de kemiske analyser var at verificere de radioaktive analyser for at være sikker på at det var hhv. pendimethalin og glyphosat, der blev målt på og ikke  $^{14}\text{C}$ -nedbrydningsprodukter eller  $^{14}\text{C}$ -kuldioxid. De kemiske analyser blev lavet i slutningen af projektet, samtidigt med sorptionsforsøgene, hvorfor bl.a. prøver fra disse har været anvendt. Derudover blev der udvalgt nogle nedfrosne 'resteffluenter' (kolonne-effluenter, der var opsamlet afslutningsvis hen over natten efter forskellige vandingshændelser), da alle gennemstrømningsforsøgene var gennemført på det tidspunkt.

Tabeller med sammenligning mellem alle de kemiske og radioaktive analyser er vist i Bilag 7. Den specifikke koncentrationsaktivitet for hver stamopløsning til sorptionsforsøgene blev bestemt ud fra både kemisk og radioaktiv analyse.

I sorptionsforsøget med glyphosat (uden formulering) var der god overensstemmelse mellem de radioaktive og kemiske analyser. For hele dataserien i Tabel 1.1 (Bilag 7) er det gennemsnitlige forhold mellem de radioaktive og kemiske analyser  $1,6 \pm 0,4$ . Forholdet var upåvirket af om der blev målt på en jordsuspension (ufiltreret effluent) eller på prøver uden jordpartikler, hvorfor en evt systematisk målefejl ikke vil påvirke konklusioner vedrørende den relative betydning af kolloidfaciliteret transport.

I sorptionsforsøgene med pendimethalin var der også god overensstemmelse mellem de radioaktive og kemiske analyser. For hele dataserien, hvor der blev tilsat blank Stompformulering (Tabel 1.3, Bilag 7), var det gennemsnitlige forhold mellem de radioaktive og kemiske analyser  $1,6 \pm 0,5$ . For dataserien uden blank formulering (Tabel 1.4, Bilag 7) var der endnu bedre overensstemmelse, idet det gennemsnitlige forhold mellem de radioaktive og kemiske analyser var  $0,9 \pm 0,1$ .

For resteffluenterne fra de kolonner, der havde fået glyphosat, var der også god overensstemmelse mellem de radioaktive og de kemiske analyser. For alle resteffluenterne med glyphosat (Tabel 1.2, Bilag 7) var det gennemsnitlige forhold mellem de radioaktive og de kemiske analyser  $1,1 \pm 0,4$ . Derimod var der ikke særlig god overensstemmelse mellem de radioaktive og kemiske analyser i resteffluenterne med pendimethalin. For alle resteffluenterne med pendimethalin (Tabel 1.5, Bilag 7) var det gennemsnitlige forhold mellem de radioaktive og kemiske analyser  $6,4 \pm 4,2$ .

På grund af disse sidstnævnte resultater med pendimethalin blev der lavet supplerende undersøgelser. Formålet med forsøgene var dels at forklare den relativt dårlige sammenhæng mellem de kemiske analyser og de radioaktive tællinger af resteffluenter fra gennemstrømningsforsøgene med pendimethalin, og dels at søge en forklaring på at transport af pendimethalin i kolonnerne fulgte partikeltransporten, men befandt sig i opløsning ( $< 0,02 \mu\text{m}$ ).

#### 4.8.1 Udbringningsmetode for pendimethalin

Den relativt dårlige sammenhæng mellem de kemiske og de radioaktive analyser af resteffluenter fra gennemstrømningsforsøg med pendimethalin kunne skyldes tilførselsmetoden af pendimethalin til kolonnen. Denne hypotese blev undersøgt ved (jvf. afsnit 3.11) at anvende hhv. en opdelt udbringningsmetode (nr. 1) og en samlet udbringningsmetode (nr. 2), for pendimethalin til 2 ubrugte kolonner, og ved at sammenligne forholdet mellem koncentrationer af pendimethalin i effluenterne bestemt på grundlag af radioaktive og kemiske analyser for de to udbringningsmetoder.

Forholdet mellem de radioaktive og kemiske analyser for de forskellige effluent-størrelsesfraktioner fra de to udbringningsmetoder er vist i Tabel 1.6 i Bilag 8. For udbringningsmetode nr. 1 var det målte forhold mellem radioaktive og kemiske analyser mellem 1,5 og 21,8. For udbringningsmetode nr. 2 lå forholdet mellem 0,6 og 2,9. Det vil sige, at udbringningsmetode nr. 1, hvor pendimethalin blev tilsat som i de andre gennemstrømningsforsøg med pendimethalin, gav den dårligste sammenhæng mellem kemiske og radioaktive analyser.

De kemiske og de radioaktive analyser giver sammenlignelige resultater for udbringningsmetode 2, og udbringningsmetode 1 for de kemiske analyser, mens de radioaktive analyser for udbringningsmetode 1 giver afvigende resultater, med 10 gange højere indhold.- men det høje indhold er ikke ekstremt i forhold til, hvad der er fundet i de tidligere udførte kolonneforsøg. En tredjedel eller mindre af pendimethalinen er til stede som opløst ubundet pendimethalin. De kemiske analyser viser, at to tredjedele af pendimethalinen er bundet til partikler over  $0,02 \mu\text{m}$ , mens de radioaktive analyser viser, at pendimethalinen er bundet til materiale, der er mellem 500 og 500.000 Dalton ( $0,02 \mu\text{m}$ ). Hypotesen om, at udbringningsmetoden er

forklaringen på den relativt dårlige sammenhæng mellem radioaktive og kemiske analysemetoder kan hverken be- eller afkræftes ud fra dette datamateriale. En alternativ hypotese kunne være, at der har været radioaktive urenheder i den anvendte pendimethalinopløsning, som har bevæget sig gennem kolonnen og er blevet talt med i de radioaktive målinger, men ikke i de kemiske analyser, som kun detekterer pendimethalin selv.

#### 4.8.2 Nedbrydning af pendimethalin i kolonnen

Der blev ikke fundet noget  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  ved de radioaktive analyser af kolonneeffluenter for de to udbringningsmetoder (Bilag 8). Den delvise nedbrydning blev ikke undersøgt, kun den fuldstændige nedbrydning til  $\text{CO}_2$ . Hypotesen om, at det er nedbrydning af pendimethalin, der er grund til at der var uoverensstemmelse mellem de kemiske og radioaktive analyser kan derfor ikke helt forkastes. Men ifølge litteraturværdier er halveringstider for nedbrydning i størrelsesordenen 3-4 måneder (Walker og Bond, 1977) eller mere (Traub-Eberhard et al., 1995), og det er derfor ikke sandsynligt, at det er nedbrydning af pendimethalin der er forklaringen på den relativt dårlige sammenhæng mellem kemiske og radioaktive analyser.

#### 4.8.3 Molekylære størrelsesfraktioner af pendimethalin

Pendimethalin, der udvaskes, kan under mobiliseringen og/eller transporten ned gennem jorden muligvis være associeret til opløste organiske makromolekyler (DOC), det kan være udfældet som mikrokrystaller, eller det kan være bundet i miceller i Stompformuleringen. Det er muligt, at 0,02  $\mu\text{m}$ -filteret, som blev anvendt til at adskille den partikelbundne fraktion fra den opløste, har været for grov til at opfange disse eller lignende former for faciliteret transport. Størrelsen af de transporterede pendimethalin-fraktioner blev undersøgt ved at opdele kolonne-effluenter fra gennemstrømningsforsøg med de to udbringningsmetoder i forskellige partikulære og molekylære størrelsesfraktioner (se Afsnit 3.11 og Bilag 8).

Udbringningsmetoden havde ikke nogen umiddelbar effekt på pendimethalins fordeling mellem de tre størrelsesfraktioner. Derimod var der forskel på analysemetodernes fordeling af pendimethalin mellem fraktionerne. Med de radioaktive analyser blev der estimeret mest pendimethalin i fraktionen 500.000 - 500 Dalton. Med de kemiske analyser blev der estimeret mest pendimethalin i fraktionen  $> 500.000$  Dalton. Analysen baseret på  $^{14}\text{C}$ -aktiviteten viste altså, at der var mest pendimethalin i den størrelsesfraktion, hvor stoffet kan være associeret til DOC, miceller eller være udfældet i krystaller. De kemiske analyser viste, at der var mest pendimethalin i den fraktion, hvor stoffet kan være associeret til partikler/kolloider.

De 2 analysemetoder viste begge, at kun en mindre del (18-42%) af pendimethalinen fandtes i fraktionen  $< 500$  Dalton (Tabel 4.16 og Bilag 8).

Tabel 4.16. Størrelsesfraktioner af pendimethalin i kolonneeffluent ved de to udbringningsmetoder.

Table 4.16. Size fractions of pendimethalin in column effluent for the two application methods.

	Udbringningsmetode nr. 1	Udbringningsmetode nr. 2
--	-----------------------------	-----------------------------

Lavmolekylært / opløst	18-23%	27-42*%
Højmolekylært eller partikulært	77-82%	58*-73%

\* Massebalancen i den angivne måling er usikker, Bilag 8.

Det vil sige, at hypotesen om at en væsentlig del af det pendimethalin, der udvaskes, undervejs er associeret til organiske makromolekyler, er udfældet som krystaller, der transporteres som partikler, eller findes i miceller ikke kan forkastes.



# 5 Hovedtræk i modelbeskrivelsen

I dette kapitel er kort opridset de vigtigste procesbeskrivelser i de i MIKE SHE anvendte moduler. Der er angivet, hvor processerne ændrer sig fra tidligere simuleringer.

## 5.1 Modifikation af makroporemodulet i MIKE SHE

Styczen et al. (2003) fandt, at strømningen til makropore fra jordmatricen og fra jordmatricen til makroporen ikke kunne beskrives med samme koefficient, hvis simuleringer skulle beskrive observationer i Lillebæk-oplandet. Der er derfor defineret separate udvekslingskoefficienter for de to strømningsretninger. Det betyder, at man kan lukke udstrømningen fra en pore til matricen undervejs fra top til bund, sådan at den beskriver makroporestrømningen på samme måde som Daisy-modellen (Abrahamsen og Hansen, 2000), tillade strømning begge veje som i MAKRO-modellen (Jarvis, 1994), eller benytte en graduering derimellem.

## 5.2 Generering af kolloider

Kolloider kan genereres på to måder i modellen: 1) de kan mobiliseres på jordoverfladen som funktion af nedbør (som i den tidligere version) og 2) de kan genereres gennem desorption fra matricen (nyt). Beskrivelsen af partikelmobilisering på overfladen kan sammenlignes med beskrivelsen af dråbeerosion. Mobiliseringen af partikler fra en tidsvarierende pool af potentielt mobile jordpartikler på overfladen er proportional med den kinetiske energi eller det kvadrerede moment af dråberne og en parameter, der beskriver, hvor resistent jorden er mod erosion.

Tre metoder til beskrivelse af kolloid-generering på overfladen kan vælges:

- en metode baseret på kinetisk energi (Morgan et al., 1998).
- en metode baseret på dråbernes moment (Styczen og Høgh-Schmidt, 1988).
- en metode baseret på kinetisk energi, men modificeret for kolloider, svarende til MACRO-modellen (Jarvis og Larsson, 1998).

### 5.2.1 Kinetic Energy Model

Løsrivelse af jordpartikler ved dråbenedslag er beskrevet ved hjælp af en kinetisk energimodel i EUROSEM (Morgan et al., 1998):

$$DET = k \cdot KH \cdot KE_T \quad (1)$$

hvor  $DET$  er løsrivelsen [ $ML^{-2}T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )  
 $KE_T$  er nedbørens totale kinetiske energi [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ )  
 $k$  er et erodibilitetsindex [ $T^2L^{-2}$ ], ( $s^2/m^2$ ) og  
 $KH$  er en vanddybdefaktor [-].

Den totale kinetiske energi af nedbøren kan opdeles i nedbør, der rammer jorden direkte og energi fra nedbør, der drypper fra blade:

$$KE_T = KE_{DT} + KE_{LD} \quad (2)$$

hvor

$KE_{DT}$  er energien fra dråber, der falder direkte [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ ) og  $KE_{LD}$  er kinetisk energi fra bladdryp [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ ).

Energien af nedbør, der falder direkte, estimeres som en funktion af nedbørsintensitet fra en ligning udviklet af Brandt (1989):

$$KE_{DT} = (8.95 + (8.44 \log P))DT \quad (3)$$

hvor  $P$  er nedbørsintensitet [ $LT^{-1}$ ], (mm/time)  
 $DT$  er direkte nedbør [ $LT^{-1}$ ], (mm/s!)

Energien fra bladdryp estimeres ved følgende udtryk baseret på eksperimentelle resultater fra Brandt (1990):

$$KE_{LD} = ((15.8 \cdot PH^{0.5}) - 5.87)LD \quad (4)$$

hvor  $PH$  er effektiv plantehøjde [ $L$ ], (m)  
 $LD$  er bladdryp [ $LT^{-1}$ ], (mm/s)

Modellen sætter den kinetiske energi fra bladdryp til 0, når højden af plantedækket er mindre end 14 cm for at undgå de negative værdier, der fremkommer af ligning (4).

Vanddybdefaktoren  $KH$  udtrykker et fald i løsrivelsen af jordpartiker med stigende vanddybde,  $h$  (m), på terrain, på grund af absorption af energi i det stående vand i stedet for i jorden og en mindskelse af de laterale vandsprøjt, der kommer i "krateret". Flere eksponentialfunktioner er foreslået af Park et al. (1982), Hairsine og Rose (1991) og in EUROSEM by Morgan et al. (1998), og tre af disse er inkorporeret i denne model.

EUROSEM-beskrivelsen antager en eksponentialfunktion af formen:

$$KH = \exp[-bh] \quad (5)$$

hvor  $b$  er en eksperimentelt fundet koefficient [ $L^{-1}$ ], (1/mm).

Parks model relaterer dybdefaktoren til median-dråbestørrelsen ved:

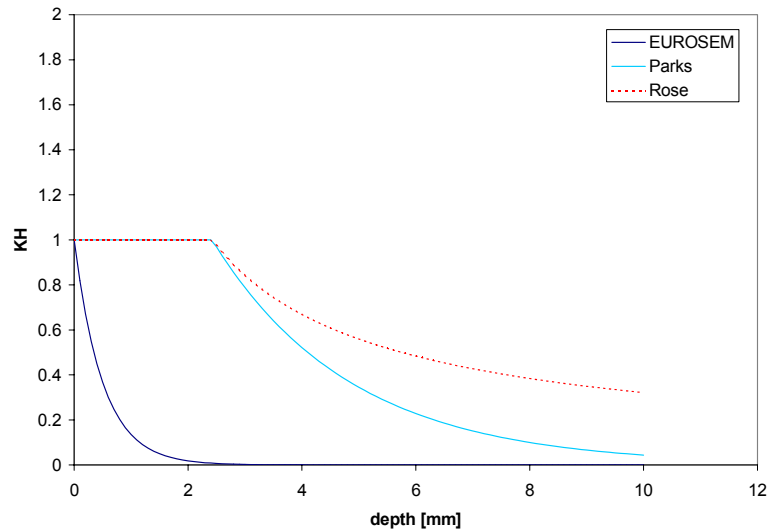
$$KH = 2.7183 \exp[-h / dds] \quad (6)$$

hvor  $dds$  er median-dråbediametere [ $L$ ], (m), beregnet fra den empiriske relation ( $dds = 1,238 \cdot P^{0.182}$ ).

Vanddybdefaktoren anvendt af Hairsine og Rose svarer til Park's udtryk med hensyn til median-dråbediametere, men udtrykt med en potensfunktion i stedet:

$$KH = [h / dds]^{-0.8} \quad (7)$$

De tre modeller er vist i Figur 5.1 herunder som funktion af vanddybde og bortset fra kurvens facon er de tydeligt forskellige. EUROSEM-funktionen falder meget stejlt i sammenligning med de to andre udtryk, fordi der ikke tages hensyn til dråbestørrelse i udtrykket.



Figur 5.1. Vanddybdefunktionerne, der kan vælges i MIKE SHE, beregnet for en nedbørsintensitet 40 mm/h.

Figure 5.1. Water depth functions that can be selected in MIKE SHE calculated for a rainfall intensity of 40 mm/hr.

### 5.2.2 Rainfall Momentum Model

Beskrivelsen af dråbeerosion ved hjælp af nedbørsmoment er baseret på en model af Styczen og Høegh-Schmidt (1988). Metoden beskriver løsrivelse af jord som funktion af det kvadrerede moment af dråber, der falder direkte og dråber, der falder som bladdryp. Funktionen kan skrives som:

$$DET = A(e)(1 - MA)K_H C_M M_R \quad (8)$$

hvor  $A(e)$  er en "resistens-faktor" for jorden [ $T^2 M^{-1} L^{-2}$ ], ( $s^2/g/m^2$ )  
 $MA$  beskriver dækningsgraden på jorden (mulch factor) [-]  
 $C_M$  er forholdet mellem det totale kvadrerede moment af dråber, der rammer jorden, sammenlignet med det kvadrerede moment af dråber, der falder direkte. [-]  
 $M_R$  er det kvadrerede moment af dråber, der falder direkte på bar jord. [ $M^2 T^{-3}$ ], ( $g^2/s^3$ ).

Resistensfaktoren,  $A(e)$ , indeholder de jordfaktorer, der beskriver jordens modstand mod erosion som den gennemsnitlige energimængde, der skal til at løsrive en partikel (eller mikroaggregat), og sandsynligheden for, at en partikel modtager nok energi til at blive løftet ind i vandlaget. Sandsynligheden er forudsat konstant for alle partikelstørrelser for en given jord, og  $A(e)$  er derfor en konstant. Dækningsgraden er den fraktion af jorden, der er dækket med blade, strå, sten og meget lav vegetation, og udgør derfor det areal, der aldrig rammes af nedbør. Dråbeerosion kan derfor ikke ske på dækkede arealer.



Nedbørsmomentet afhænger af dråbestørrelsesfordelingen af nedbøren. For nedbør, der følger Marshall Palmer-fordelingen, er nedbørsmomentet tilnærmelsesvis proportionalt med intensiteten i en potens, der er givet ved:

$$\begin{aligned} M_R &= (2.04 \cdot 10^{-8}) \cdot P^{1.63} \quad \text{for } P \leq 75 \text{ mm / hrs} \\ M_R &= (4.83 \cdot 10^{-8}) \cdot P^{1.43} \quad \text{for } P > 75 \text{ mm / hrs} \end{aligned} \quad (9)$$

Vegetationsdække-momentfaktoren  $C_M$  er en faktor, der udtrykker den relative effekt af vegetation på løsrivelsen af jord, og den kan beskrives som det aktuelle kvadrerede moment af dråber, der rammer jorden direkte og fra bladdryp, divideret med det kvadrerede moment beregnet uden et vegetationsdække:

$$C_M = \frac{(1 - f_{cov})M_R + LD \cdot DH}{M_R} \quad (10)$$

hvor  $DH$  er det kvadrerede moment af dråber fra vegetationen [ $M^2L^{-1}T^{-2}$ ], ( $g^2/m/s^2$ )  
 $LD$  er bladdryp [ $L/T$ ], (m/s)

Momentfaktoren for vegetationsdækket,  $DH$ , afhænger af dråbehastigheden, som igen afhænger af dråbestørrelse og faldhøjde. Dråbehastigheder er målt af Epema og Riezebos (1983) for forskellige kombinationer af dråbestørrelser og faldhøjder, og baseret på disse data foreslås følgende sammenhæng mellem  $DH$  og faldhøjden for dråbestørrelser mellem 4.5 og 6 mm:

$$DH = a + bh + ch^2 + dh^3 \quad (11)$$

hvor konstanterne,  $b$ ,  $c$  og  $d$  er givet i Tabel 5.1 nedenfor.

Tabel 5.1. Konstanter anvendt til beregning af det kvadrerede moment af dråber fra vegetationen ( $DH$ ).

Table 5.1. Constants used for calculation of the squared momentum of drops from vegetation ( $DH$ ).

		Dråbestørrelser (mm)			
		4.5	5.0	5.5	6.0
Plante-højde < 2 m	a	-	-	-	-
	b	0.7954	1.1058	1.4916	1.9601
	c	-	-	-	-
	d	-	-	-	-
2-13 m	a	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5
	b	1.2031	1.5930	2.0692	2.5496
	c	-0.12416	-0.15954	-0.20184	-0.23976
	d	4.33E-3	5.44E-3	6.70E-3	7.68E-3
> 13 m	a	3.8647	5.4080	7.2934	9.5310
	b	-	-	-	-
	c	-	-	-	-
	d	-	-	-	-

Vanddybdefaktoren  $K_H$  i ligning (8) er defineret i ligningerne (5)-(7) og er identiske til formuleringerne anvendt i den kinetiske energimodel.

### 5.2.3 MACRO-Model

Løsrivelse af partikler er i MACRO modellen beskrevet som:

$$DET = k_{d1} \cdot KE_T \cdot M_s \quad (12)$$

hvor  $DET$  er partikelløsrivelsesraten [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )  
 $k_{d1}$  er et erodibilitetsindex [ $T^2 L^{-2}$ ], ( $s^2/m^2$ )  
 $M_s$  er en massefraktion af disperse (bevægelige) partikler ( $g/g$  jord)  
 $KE_T$  er den kinetiske energi fra ligning (2).

Mængden af partikler (i kolloidstørrelse), der kan løsrives  $M_s$  er tidsvarierende, svarende til:

$$\rho_s \cdot z_i \frac{dM_s}{dt} = -\alpha \cdot DET + R_{rep} \quad (13)$$

hvor  $\rho_s$  er jordens volumenvægt [ $ML^{-3}$ ], ( $g/m^3$ ),  
 $z_i$  er dybden af topjorden, der påvirkes af løsrivelse og dispergering, [ $L$ ], (m),  
 $\alpha$  er den del af partiklerne, der faktisk transporteres væk fra jordoverfladen ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ),  
 $R_{rep}$  er raten hvormed mængden af partikler, der kan løsrives, gendannes [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ ).

Gendannelsesprocessen er ikke velkendt, og her anvendes et simpelt udtryk til at beskrive gendannelsen mod en maksimumsværdi  $M_{max}$  ( $g/g$  jord):

$$R_{rep} = k_r \left(1 - \frac{M_s}{M_{max}}\right) \quad (14)$$

hvor  $k_r$  er gendannelsesrate-koefficienten [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )

Den tidlige udvikling af mængden af partikler, der kan løsrives eller dispergeres, kan beregnes ved analytisk integration af (13), hvilket giver:

$$M_s = \frac{k_r}{b} \cdot \exp\left(\frac{b}{a} \cdot t\right) - \frac{k_r}{b} \quad (15)$$

hvor  $a = \rho_s \cdot z_i$

$$b = -k_d \cdot KE_T \cdot KH \cdot \alpha - \frac{k_r}{M_{max}}$$

### 5.3 Generering af randbetingelser

Resultatet af subrutinen, der beregner løsrivelse er "DET" i enheder af masse/areal/tid. Løsrivelsen henføres automatisk til overflade-komponenten som en kilde, der kan blive i vandet på overfladen, infiltrere med vand eller løbe af overfladen.

## 5.4 Transport af kolloider

Kolloidtransport håndteres som transport af alle andre typer materiale i MIKE SHE's advektions-dispergeringsmodul (AD), se DHI Water & Environment (2006) for en beskrivelse af de relevante transportalgoritmer. Bortset fra den generelle transport tages der hensyn til en række processer undervejs og fjernelse af kolloider ved filtrering.

## 5.5 Filtrering af kolloider

Kolloider kan fjernes fra væskefasen og fastlægges ved filtrering. Filtrering af kolloider i makroporer beskrives af Jarvis (1994) som:

$$F_{macro} = f_{ref} \cdot v_{ref}^{nf} \cdot v^{(1-nf)} \cdot c \cdot \theta \quad (16)$$

hvor  $F_{macro}$  er en filtreringsrate [ $M L^{-3} T^{-1}$ ], ( $g/m^3/s$ ).  
 $f_{ref}$  er en reference-filterkoefficient [ $L^{-1}$ ], ( $1/m$ )  
 $v_{ref}$  er porehastigheden ved hvilken  $f_{ref}$  er målt [ $L/T$ ], ( $m/s$ )  
 $v$  er en porevandshastighed [ $L/T$ ], ( $m/s$ )  
 $nf$  er en empirisk konstant  
 $c$  er kolloidkoncentrationen [ $M/L^3$ ], ( $g/m^3$ )  
 $\theta$  er vandindholdet [ $L^3/L^3$ ], (-)

For filtrering af kolloider i jordmatricen anvendes et lignende udtryk, men filterkoefficienten forventes at være signifikant højere, og højere porevandshastighed fører ikke til mindre filtrering:

$$F_{matrix} = f_c \cdot v \cdot c \cdot \theta \quad (17)$$

hvor  $f_c$  er reference-filterkoefficienten [ $L^{-1}$ ], ( $1/m$ )

## 5.6 Reaktionsformer anvendt i modellen

Kolloider, pesticider og deres metabolitter kan eksistere i forskellige former i fire domæner – matricer, makroporer (umættet zone, UZ) og mobilt og immobil vand (mættet zone, SZ). Navne i parentes indikerer navne anvendt i koden:

- pesticid opløst (PDis)
- metabolit opløst (MDis)
- kolloider, opløst (Col)
- pesticid, ligevægtssorberet til kolloider (PEqCol)
- pesticid, kinetisk sorption til kolloider (PKnCol)
- metabolit, ligevægtssorberet til kolloider (MEqCol)
- metabolit, kinetisk sorption til kolloider (MKnCol)
- pesticid, ligevægtssorberet til jord (PEqSrb)
- pesticid, kinetisk sorption til jord (PKnSrb)
- metabolit, ligevægtssorberet til jord (MEqSrb)
- metabolit, kinetisk sorption til jord (MKnSrb)

- kolloid: kilde til kolloider i jord (ColSrc) – findes i matricen i UZ og tilknyttet mobilt vand i SZ

Listen er ens for de fire domæner, bortset fra med hensyn til frigivelsen af kolloider i jord, der kun findes i matricen i den umættede zone og i den mobile fase i den mættede zone. I den tidligere model arbejdedes udelukkende med ligevægtssorption. Desuden lå udsprøjtet pesticid oven på jorden, indtil det blev blandet med nedbør. Nu tilføres det direkte til det øverste beregningslag i jorden og sorberer.

Hver af disse tilstande er defineret som former (species) i MIKE SHE AD's setup-fil. Fordelingen af pesticid og metabolit mellem de forskellige former samt nedbrydning beregnes i en speciel version af Sorptions-Nedbrydningsmodulet (Sorption-Degradation, SD) af MIKE SHE. Udvekslingen mellem matricen og makroporer beregnes af AD-modulet for makroporetransport.

## 5.7 Reaktioner beskrevet i løseren

Reaktionerne beskrevet i Figur 5.2 løses i de fire domæner:

- umættet zone, matricen (domæne A-UZ)
- umættet zone, makroporer (domæne B-UZ)
- mættet zone, mobilt vand (domæne A-SZ)
- mættet zone, immobil vand (domæne B-SZ)

### Nedbrydning:

Nedbrydning af opløst pesticid til opløst metabolit  
 Nedbrydning af pesticid på kolloid til metabolit på kolloid  
 Nedbrydning af pesticid på jord til metabolit på jord  
 Nedbrydning af opløst metabolit  
 Nedbrydning af metabolit på kolloid  
 Nedbrydning af metabolit på jord

### Sorption/desorption:

Sorption af opløst pesticid til kolloid / desorption af pesticid på kolloid til opløst pesticid  
 Sorption af opløst pesticid til jord / desorption af pesticid på jord til opløst pesticid  
 Sorption af opløst metabolit til kolloid / desorption af metabolit på kolloid til opløst metabolit  
 Sorption af opløst metabolit til jord / desorption af metabolit på jord til opløst metabolit

### Kolloidfiltrering:

Filtrering af kolloid  
 Overførsel af pesticid fra filtrerede kolloider til jord  
 Overførsel af metabolit fra filtrerede kolloider til jord

### Kolloidkilde (kun domæne A):

Frigivelse af kolloid fra internt i jorden (ny)  
 Overførsel af pesticid fra jord til kolloid frigivet fra jorden (ny)  
 Overførsel af metabolit fra jord til kolloid frigivet fra jorden

Figur 5.2. Oversigt over reaktioner beskrevet i domæne A (UZ-matrix / SZ-mobil zone) – Tilsvarende reaktioner finder sted i domæne B (UZ-makroporer / SZ-immobil zone).

Figure 5.2. Overview of reactions described for domain A (UZ-matrix /SZ-mobile zones. Similar reactions take place in domain B (UZ-macropores / SZ-immobile zone).

Hver sorptionsreaktion er defineret som to reaktioner, en sorption og en desorptionsreaktion. En ligevægts konstant specificeres og det korrekte forhold mellem de to rater vælges fra en sorptionsraten og relationen  $K_d = k_{\text{forward}}/k_{\text{backward}}$ . Den mindste værdi af  $k_{\text{forward}}$  eller  $k_{\text{backward}}$  er defineret som:

Maximum [10 × max (andre reaktionskonstanter); MinEqSorpRC]

hvor  $\text{MinEqSorpRC} = 1.9254 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $T_{1/2} = 1 \text{ time}$ )

Filtreringsprocesserne er kun envejs – fra den opløste fase til den faste (jord-) fase. Filtreringsprocesserne defineres sådan at:

- filtrerede kolloider bliver til jord og kan ikke vende tilbage til vandfasen som kolloider,
- pesticid og metabolit, båret på filtrerede kolloider, omdannes til pesticid/metabolit sorberet på jord, og pesticid/metabolit kan derfor desorberes og vende tilbage til den opløste fase.

Nedbrydningsreaktionerne er første-ordens reaktioner, afhængige af vandindhold og temperatur (DHI Water & Environment, 2006). For yderligere detaljer, se Bilag 9.

## 6 Simuleringsresultater

### 6.1 Simulering af hydraulik i bromidforsøg

#### 6.1.1 Hydrauliske parametre for jordkolonner

Udgangsestimater for de de hydrauliske parametre for hhv. pløjede og minimalt bearbejdede kolonner er udregnet ved hjælp af HYPRES-funktioner (Wösten et al., 1998) på basis af indholdet af ler, silt og organisk materiale samt jordens vægtfylde. De resulterende estimater for de forskellige horisonter er vist i Tabel 6.1.

Tabel 6.1. Hydrauliske parametre til numerisk model.  
Table 6.1. Hydraulic input parameters for the numeric model.

Lag	Pløjet 0-20 cm	Pløjet 20-30 cm	Pløjet 30-50 cm	Minimalt bearbejdet 0-38 cm	Minimalt bearbejdet 38-50 cm
Ler (%)	13,4	14,4	24,2	11,2	10,0
Silt (%)	18,4	17,6	18,4	18,8	17,4
Organisk kulstof (%)	1,27	0,72	0,36	1,18	0,42
Organisk stof (%) *)	2,19	1,24	0,62	2,03	0,72
Vægtfylde (kg/m <sup>3</sup> )	1550	1670	1670	1600	1670
Mættet vandindhold, $\theta_s$ (-)	0,3786	0,3472	0,3548	0,3630	0,3466
Alpha (cm <sup>-1</sup> ) **)	0,0555	0,0586	0,0601	0,0500	0,0581
n (-) **)	1,2482	1,2125	1,1430	1,2667	1,2791
Lambda (-) **)	-2,661	-2,7798	-3,8064	-2,2709	-1,4561
$K_{sat,matrix}$ (m/s)	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$
Porøsitet, makroporer (-)	0,001	0,005	0,01	0,01	0,01
$K_{sat,makroporer}$ (m/s)	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$

\*) Organisk stof = Organisk kulstof / 0,58

\*\*) Van Genuchten parametre

Disse hydrauliske parametre anvendes som initielle værdier ved simuleringerne af bromidforsøgene.

#### 6.1.2 Beskrivelse af setup

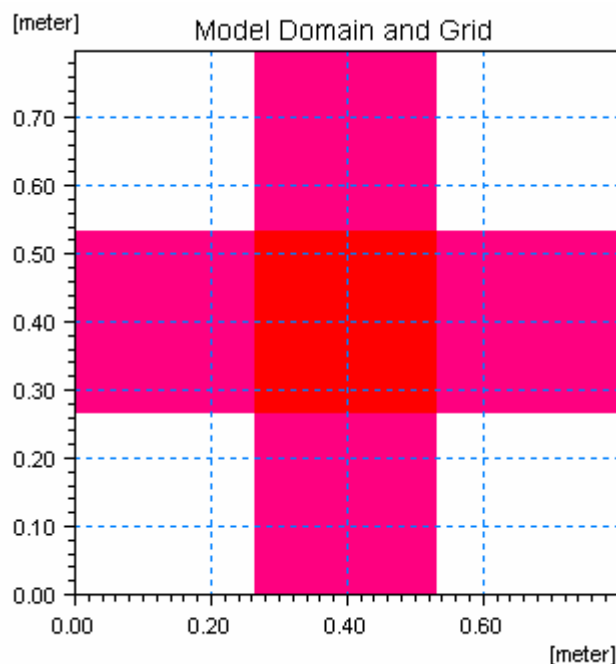
Simuleringen af bromid-forsøgene er udført med følgende MIKE SHE setup:

Simuleringsperiode: 9 dage. De enkelte simuleringer benytter de aktuelle start- og slut-datoer for forsøgene.

Tidsskridt: Der anvendes et maksimum tidsskridt på 0,1 time = 6 minutter for både evapotranspiration (ET), overfladeafstrømning (OL), umættet zone

(UZ) og mættet zone (SZ). Hvis et af stabilitetskravene – en nedbør eller infiltration på 1 mm per tidsskridt overskrides, skrues MIKE SHE automatisk ned for tidsskridtet.

Modeldomæne: En enkelt beregningscelle omgivet af impermeable celler, se Figur 6.1. Beregningscellen har en sidelængde på 0,2659 m, hvilket giver samme areal ( $0,0707 \text{ m}^2$ ) som de cylindriske kolonner med en diameter på 30 cm. Kolonnen er 0,51 m høj, og der indlægges et dræn 1 cm over bunden af kolonnen til at simulere fri dræning. I vertikal retning er kolonnen inddelt i 51 beregningselementer hver med en tykkelse på 1 cm. Beregningspunktet er placeret i midten af en celle, så hvis bunden af nederste beregningscelle havde været 50 cm fra toppen, ville beregningspunktet have været placeret en halv cellehøjde over bunden (svarende til 49,5 cm dybde).



Figur 6.1. Model domæne for en beregningscelle.  
Figure 6.1. Model domain for one calculation cell.

Nedbør: Nedbøren består af to hændelser: opfugtning af kolonnen og selve bromidforsøget. Hver hændelse har en intensitet på 15 mm/time og en varighed på 2 timer. Der er fem dage imellem de to hændelser – første hændelse indtræffer 24 timer efter start på simulering.

Fordampning: Fordampningen er sat til en konstant værdi (1 mm/dag) i hele simuleringsperioden. Da der ikke er udsugning under bromidforsøgene, vil fordampningen være af en beskeden størrelse.

Vegetation: Da der ikke er nævneværdig vegetation på overfladen af kolonnerne, er både rodtybde og blad-areal-indeks (LAI) sat til 0.

Makroporer: Det antages, at andelen af makroporer er som vist i Tabel 6.1, dvs. stigende fra 0,1% til 1% i kolonnerne med pløjet jord og 1% i de minimalt bearbejdede jorde.

Bromid-tilførsel: Der tilføres 37,8 mmol bromid med molekylvægten 79,9 g/mol, hvilket giver i alt ca. 3,02 g bromid. Tilførslen sker i praksis nærmest

momentant, men i modellen antages tilførslen at ske i løbet af 1 minut. Dette giver en bromidtilførsel på ca.  $5,03 \cdot 10^{-5}$  kg/s.

### 6.1.3 Autokalibrering

Første skridt i kalibreringen af de hydrauliske parametre for kolonnerne er en autokalibrering på et antal af parametrene med det formål at indkredse de optimale værdier, og at undersøge følsomheden af de forskellige parametre. Autokalibreringen er foretaget imod de observerede bromid- og effluentmængder i udløbet af kolonnerne, vægtet med 90% på bromidkoncentrationer og 10% på effluentmængder. Vægtningen er valgt fordi vandet principielt kan komme fra hele søjlen, mens bromid er tilsat med vandingsvandet. Bromidkoncentrationen er derfor også et udtryk for blandingsforholdet og derfor mere informativ. I Tabel 6.2 er vist de optimale estimater iht. autokalibreringen.

Autokalibreringen viser, at de mest følsomme parametre er den hydrauliske ledningsevne af matricen i første og anden horisont, da disse styrer indtaget af vand til makroporerne fra hhv. overfladen og fra bunden af øverste horisont. Endvidere er beta-værdierne meget betydende for vandoverførslen til og fra makroporerne og dermed for makroporestrømningen til bunden af kolonnen. Psi-værdien (trykket ved hvilket makroporestrømning initieres) i øverste horisont er meget vigtigt for timingen og størrelsen af makroporestrømningen.

Beta-værdierne er ikke optimeret i denne autokalibrering, men er fastlåst i et bestemt forhold. Kalibreringen af beta-værdierne foregår efterfølgende.

Tabel 6.2. Parameterestimater fra autokalibrering.  
Table 6.2. Parameter estimation from auto calibration.

Parameter	Kolonner udtaget fra pløjet mark			
	1	2	4	5
Ksat_matrix_top [m/s]	6.47E-05	2.83E-05	1.13E-05	1.79E-05
Por_MP_top [-]	0.03401	0.03665	0.02636	0.03514
Ksat_MP_top [m/s]	1.51E-04	1.20E-04	1.89E-04	1.13E-04
ConExpo_top [-]	2.864	2.933	4	2.642
Psi_top [m]	-0.1233	-0.1313	-0.05	-0.1140
Beta_MP_matrix_top [m <sup>2</sup> ]	12.41	74.05	28.48	10.78
Beta_matrix_MP_top [m <sup>2</sup> ]	124.1	740.5	284.8	107.8
Por_MP_mid [-]	0.03401	0.03665	0.02844	0.03514
Ksat_MP_mid [m/s]	1.51E-04	1.20E-04	1.66E-04	1.13E-04
ConExpo_mid [-]	2.864	2.933	4	2.642
Psi_mid [m]	-0.1233	-0.1313	-0.05	-0.1140
Beta_MP_matrix_mid [m <sup>2</sup> ]	12.41	74.05	28.48	10.78
Beta_matrix_MP_mid [m <sup>2</sup> ]	124.1	740.5	284.8	107.8
Por_MP_bot [-]	0.03401	0.03665	0.02232	0.03514
Ksat_MP_bot [m/s]	1.51E-04	1.201E-04	7.81E-05	1.13E-04
ConExpo_bot [-]	2.864	2.933	4	2.642
Psi_bot [m]	-0.1233	-0.1313	-0.05	-0.1140
Beta_MP_matrix_bot [m <sup>2</sup> ]	12.41	74.05	28.48	10.78
Beta_matrix_MP_bot [m <sup>2</sup> ]	124.1	740.5	284.8	107.8



Parameter/	Kolonner udtaget fra minimalt behandlet mark	
	2	6
Ksat_matrix_top [m/s]	9.96E-05	6.90E-06
Por_MP_top [-]	0.04895	0.0153
Ksat_MP_top [m/s]	2.75E-05	1.95E-05
ConExpo_top [-]	2.500	4
Psi_top [m]	-0.1055	-0.05
Beta_MP_matrix_top [m <sup>2</sup> ]	3.022	5.305
Beta_matrix_MP_top [m <sup>2</sup> ]	30.22	53.05
Por_MP_bot [-]	0.04895	0.02585
Ksat_MP_bot [m/s]	2.75E-05	1.04E-04
ConExpo_bot [-]	2.500	4
Psi_bot [m]	-0.1055	-0.05
Beta_MP_matrix_bot [m <sup>2</sup> ]	3.022	5.305
Beta_matrix_MP_bot [m <sup>2</sup> ]	30.22	53.05

#### 6.1.4 Manuel kalibrering af model mod effluentmængder

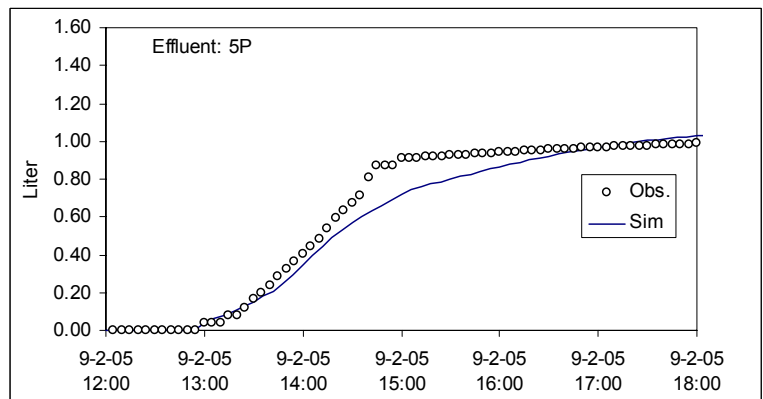
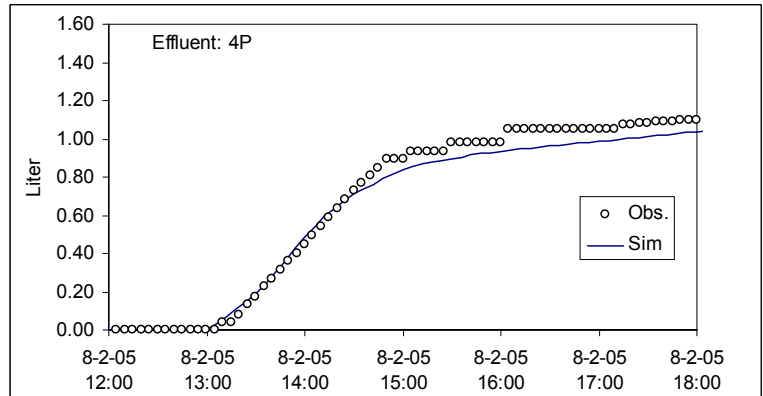
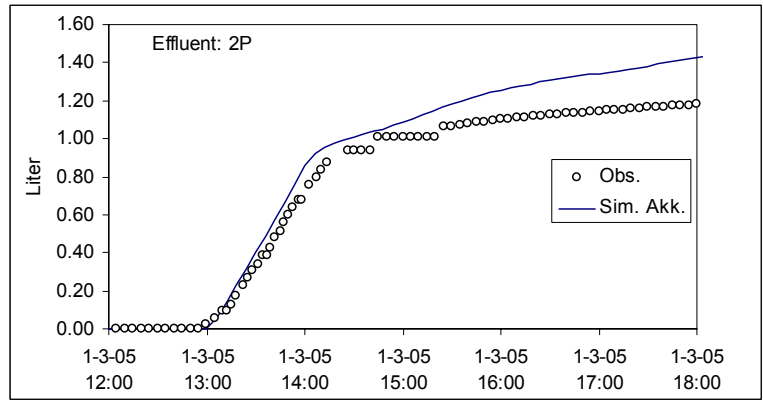
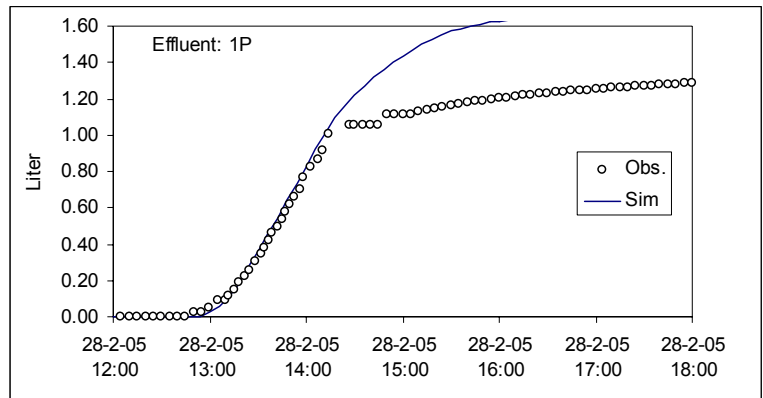
Med udgangspunkt i de autokalibrede parameterestimer foretages en manuel kalibrering af modellen i forhold til de observerede effluentmængder. De kalibrede kurver for akkumuleret effluentmængde fra kolonnerne (1, 2, 4, og 5 (pløjet) samt 2 og 6 (minimalt behandlet)) er vist i **Figur 6.2A+B**. I **Tabel 6.3** er vist de parameterværdier, svarende til de resulterende kurver i **Figur 6.2A+B**.

Tabel 6.3. Parameterestimer efter manuel kalibrering mod effluentmængder. Øvrige parametre har samme værdier som i tabel 6.2.

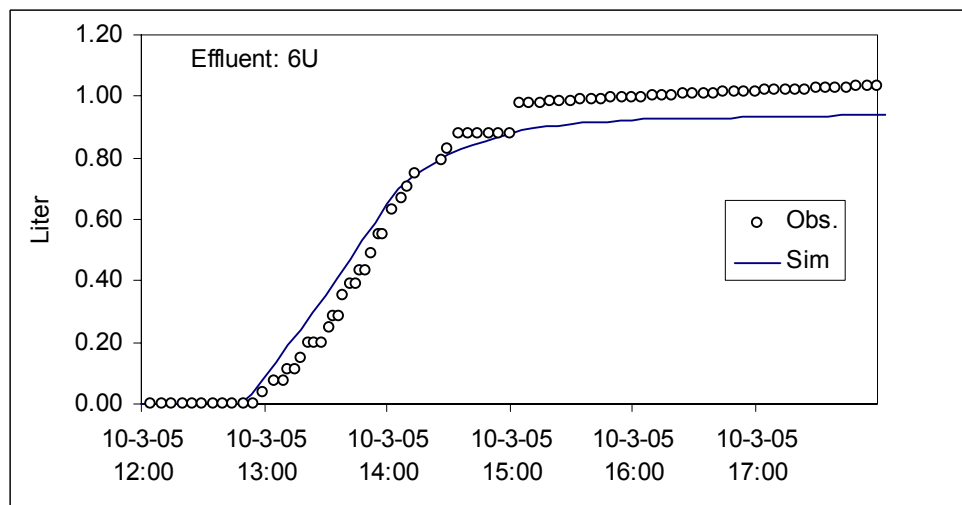
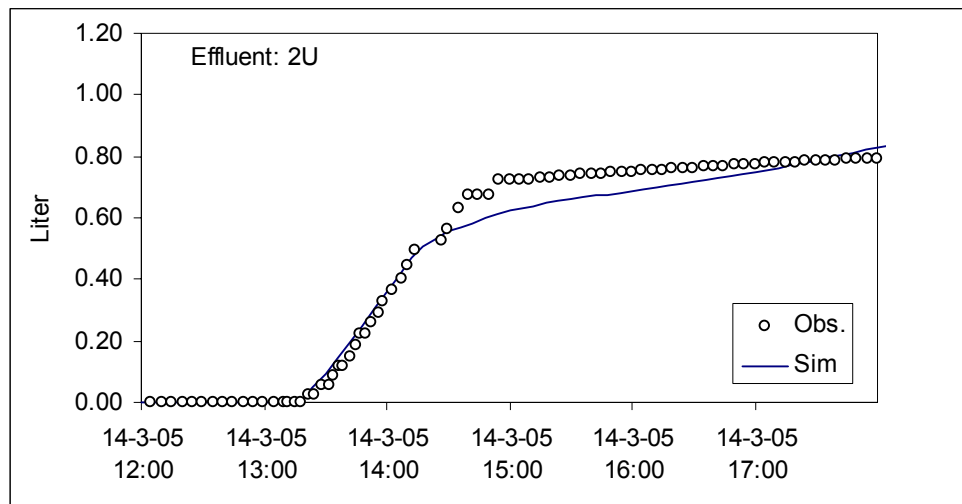
Table 6.3. Parameter estimates after manual calibration versus effluent amounts. Values of other parameters are given in Table 6.2.

Parameter/Kolonne	Kolonner udtaget fra pløjet mark			
	1	2	4	5
Ksat_matrix_top [m/s]	7E-5	2,8E-5	1,05E-5	1,15E-5
Ksat_MP_top [m/s]	1,5E-3	1,2E-3	1,9E-5	1,0E-4
ConExpo_top [-]	2,86	2,93	4	2,6
Psi_top [m]	-0,12	-0,13	-0,10	-0,11
Beta_MP_matrix_top [m <sup>2</sup> ]	12,4	74	5	5
Beta_matrix_MP_top [m <sup>2</sup> ]	124	740	700	700
Ksat_matrix_mid [m/s]	5E-7	2,08E-6	1,0E-6	1,5E-6
Ksat_MP_mid [m/s]	1,51E-3	1,2E-3	1,7E-5	1,0E-4
ConExpo_mid [-]	2,86	2,93	4	2,6
Psi_mid [m]	-0,12	-0,13	-0,05	-0,05
Beta_MP_matrix_mid [m <sup>2</sup> ]	12,4	74	50	10
Beta_matrix_MP_mid [m <sup>2</sup> ]	124	740	50	50
Ksat_matrix_bot [m/s]	1,53E-6	1,53E-6	1,53E-6	1,53E-6
Ksat_MP_bot [m/s]	1,5E-3	1,2E-3	5,7E-3	1,0E-4
ConExpo_bot [-]	2,86	2,93	2	2,6

Psi_bot [m]	-0,12	-0,13	-0,05	-0,05
Beta_MP_matrix_bot [m <sup>2</sup> ]	12,4	74	2	10
Beta_matrix_MP_bot [m <sup>2</sup> ]	124	740	20	50
Parameter/kolonne	Kolonner udtaget fra minimalt behandlet mark			
	2	6		
Ksat_matrix_top [m/s]	1,05E-6	8E-6		
Ksat_MP_top [m/s]	2,7E-5	1,9E-5		
ConExpo_top [-]	2,5	4		
Psi_top [m]	-0,105	-0,065		
Beta_MP_matrix_top [m <sup>2</sup> ]	1	5		
Beta_matrix_MP_top [m <sup>2</sup> ]	720	500		
Ksat_matrix_bot [m/s]	1,1E-6	1,5E-6		
Ksat_MP_bot [m/s]	2,7E-5	1,04E-4		
ConExpo_bot [-]	2,5	4		
Psi_bot [m]	-0,105	-0,05		
Beta_MP_matrix_bot [m <sup>2</sup> ]	50	50		
Beta_matrix_MP_bot [m <sup>2</sup> ]	50	50		



Figur 6.2A. Kalibrerede og observerede effluentmængder for kolonnerne 1, 2, 4 og 5 fra den pløjede mark.  
 Figure 6.2A. Calibrated and observed effluent amounts for column 1, 2, 4 and 5 from the ploughed field.



Figur 6.2B. Kalibrerede og observerede effluentmængder for kolonnerne 2 og 6 fra den minimalt bearbejdede mark.  
 Figure 6.2B. Calibrated and observed effluent amounts for column 2 and 6 from the minimally tilled field.

Man ser generelt en pæn overensstemmelse mellem tidspunktet for effluentdannelse samt observerede og simulerede akkumulerede effluentmængder, hvor specielt den stigende del af kurven rammes pænt. Slutniveauet rammes ikke i alle kolonnerne og for enkelte af kolonnerne rammes overgangen fra den kraftigst stigende del af kurven til den fladere del heller ikke helt præcist.

De kalibrerede parametre fra den manuelle kalibrering på effluentmængderne overføres nu til simulering af de observerede bromidgennembrud fra de samme forsøg.

### 6.1.5 Manuel kalibrering af bromidgennembrud

Ved kalibreringen af bromidgennembruddene benyttes kun justering af en parameter, nemlig beta-værdien for stofoverførslen mellem makroporer og matrix. Denne parameter beskriver stoftab for bromiden fra makroporer til matrix ud over det stof, som beskrives ved overførslen af vand mellem de to domæner. De bromidmængder, som findes i udløbet af kolonnerne i forsøgene udgør mængder på mellem 0,02 g og 0,5 g svarende til mellem 0,7 og 20% af den samlede tilførte bromidmængde. Der er således et tab af stof, som ikke alene kan forklares ud fra vandudvekslingen. De simulerede

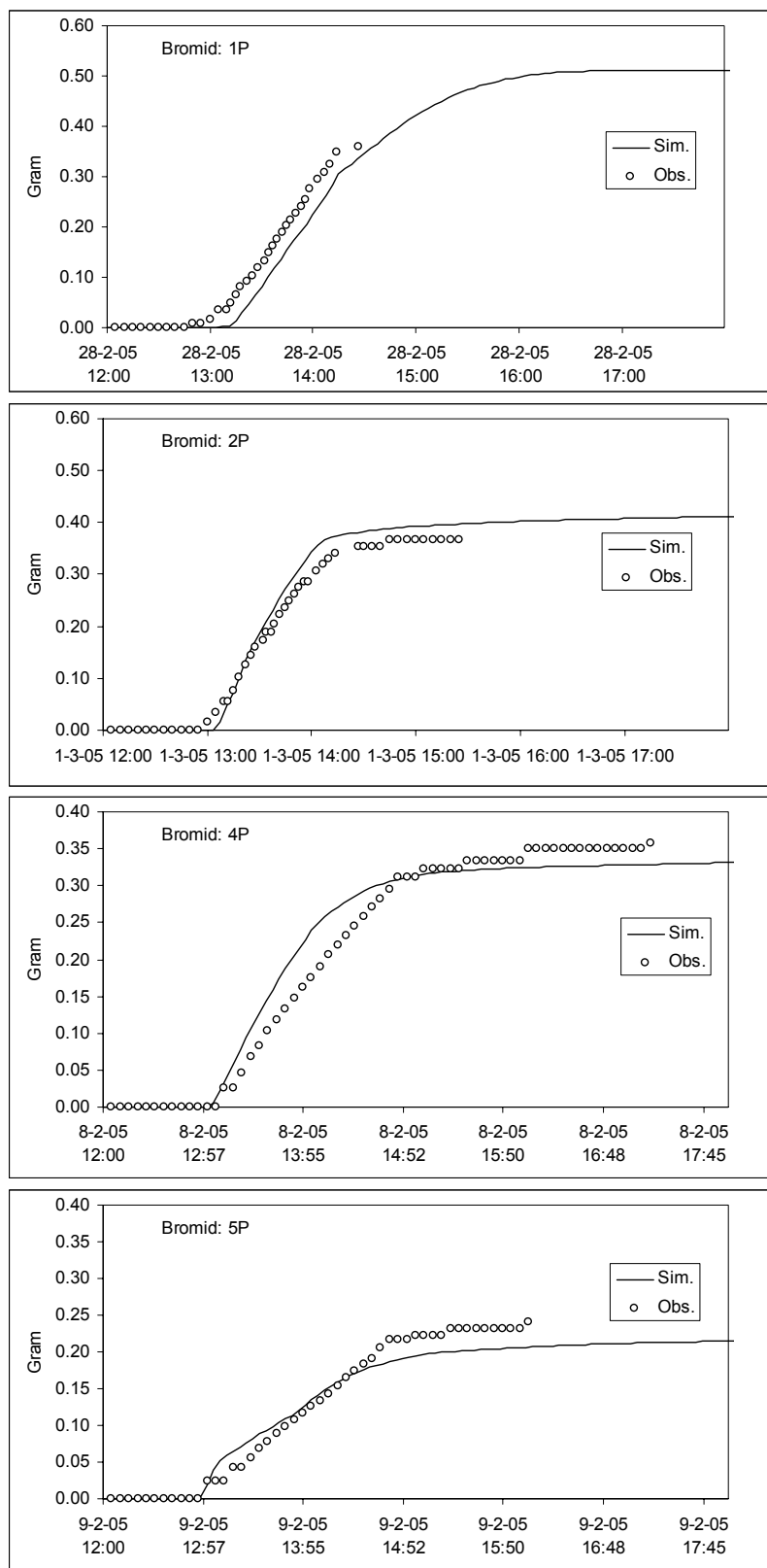
gennembrud for bromid er vist i **Figur 6.3A** og **Figur 6.3B** og de kalibrerede beta-værdier er vist i **Tabel 6.4**.

Tabel 6.4. Kalibrerede beta-værdier for stofoverførsel mellem makroporer og matrix baseret på bromidgennembrud.

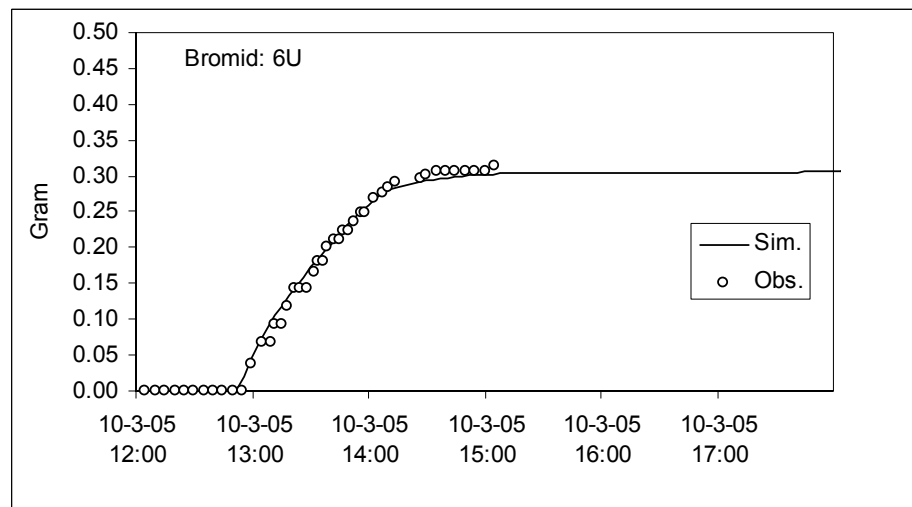
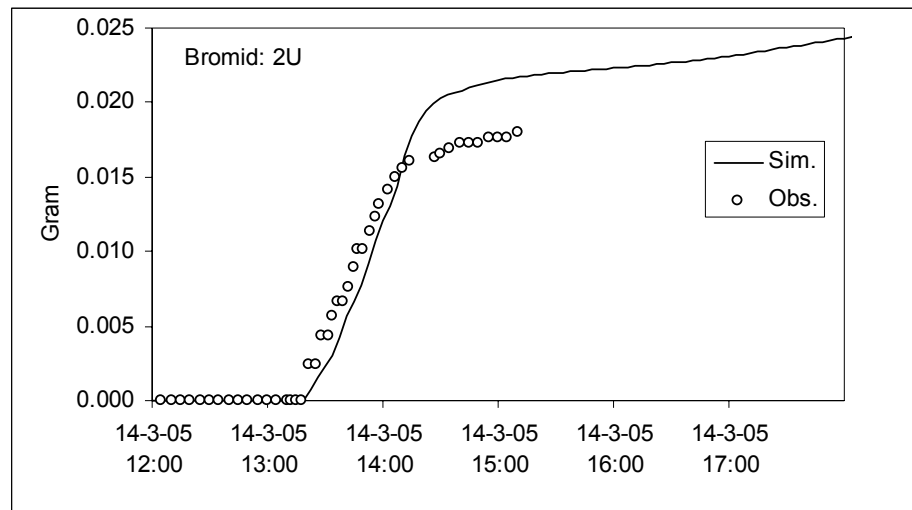
Table 6.4. Calibrated beta values for solute transfer between macropores and matrix based on bromide break through.

Kolonne	Beta-værdi for stofoverførsel ( $m^{-2}$ )
1P	0
2P	1,0
4P	3,1
5P	5,0
2U	20
6U	3,8

Man bemærker, at beta-værdien for kolonne 2 (minimalt behandlet) er højere end for de øvrige kolonner. Dette stemmer overens med, at den observerede mængde af bromid i udløbet af 2 (minimalt behandlet) kun var 0,02 g, mens samme tal lå mellem 0,2 og 0,5 g for de øvrige kolonner. For kolonne 1 (pløjet) er det resulterende gennembrud for bromiden ikke så følsomt over for ændringer i beta-værdien, hvorfor denne er sat til 0.



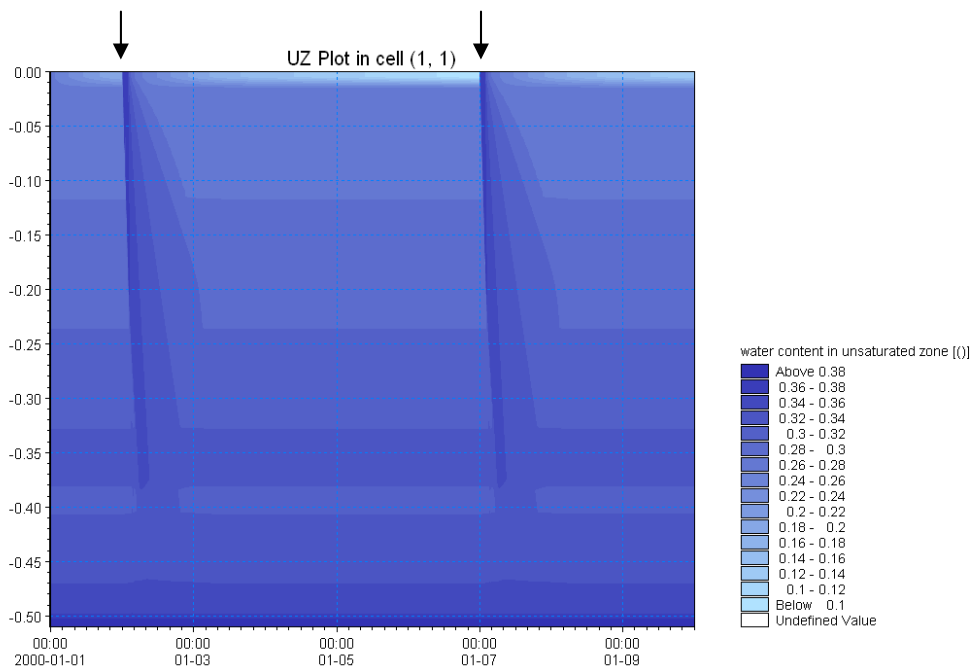
Figur 6.3A. Kalibrerede og observerede bromidgennembrud  
 bromidgennembrud for kolonnerne 1, 2, 4 og 5 fra den pløjede mark.  
 Figure 6.3A. Calibrated and observed bromide break through for columns 1, 2,  
 4 and 5 from the ploughed field.



Figur 6.3B. Kalibrerede og observerede bromidgennembrud for søjlerne 2 og 6 fra den minimalt bearbejdede mark.

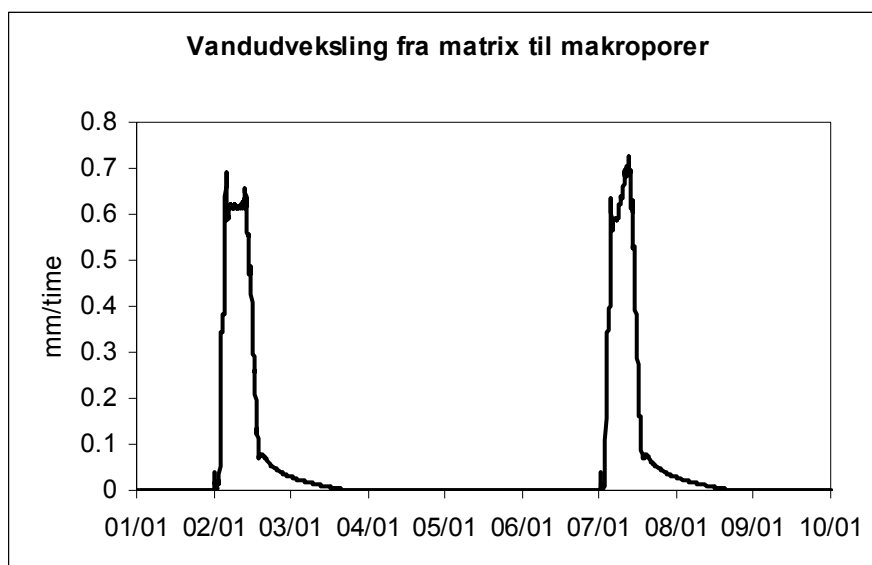
Figure 6.3B. Calibrated and observed effluent amounts for column 2 and 6 from the minimally tilled field.

I alt er der mulighed for at udtrække ca. 40 forskellige resultatparametre fra bromidsimuleringerne. F.eks. kan vandindholdet i den umættede zone vises som funktion af tiden (x-aksen) og dybden (y-aksen), hvilket er illustreret på **Figur 6.4**. Af figuren ses, at de to regnhændelser får vandindholdet i søjlen med den minimalt bearbejdede jord til at stige, hvorefter vandet gradvist dels afdræner via bunden og dels forsvinder som følge af fordamning. Det forhøjede vandindhold i 38 cm's dybde i forhold 40 cm's dybde skyldes, at den øverste jordhorisont netop har en nedre grænse i 38 cm's dybde.



Figur 6.4. Vandindholdet i den umættede zone (minimalt behandlet jord). Regnhændelserne er vist med pile.  
 Figure 6.4. Water content in the unsaturated zone (minimally tilled soil). The rain events are shown with arrows.

I Figur 6.5 ses nettoudvekslingen af vand fra matrixen til makroporerne i kolonnen med den pløjede jord. Af figuren fremgår det, at vandet primært strømmer fra matrixen til makroporerne, mens kun en meget lille vandmængde strømmer fra makroporerne til matrixen, hvilket stemmer fint overens med virkeligheden. Vandudveksling fra makroporer til matrix kan med den valgte skala ikke vises på figuren.



Figur 6.5. Nettoudveksling af vand fra matrix til makroporer i kolonne fra pløjet jord.  
 Figure 6.5. Net exchange of water from matrix to macropores in column from ploughed soil.

Den helt dominerende del af strømmingen (og dermed stoftransporten) foregår i makroporerne, idet beregninger uden makroporer ikke udvasker bromid overhovedet inden for simuleringstiden. Dette stemmer med det



forventede, idet nedbøren i forbindelsen med bromidtilførslen kun udgør ca. 30 mm. Med en antaget porøsitet i jordkolonnerne på 0,38 vil bromidfronten kun være kommet ca. 80 mm ned i kolonnen, hvis der udelukkende ses på advektion i matricen (ingen makropore-transport). Gennembrud af bromidfronten i de 50 cm lange jordkolonner er således først forventeligt efter ca. 55 dage med matrix-transport alene, mens de reelle gennembrud sker inden for timer efter tilsætningen af bromid.

## 6.2 Reaktive simuleringer: Glyphosat og kolloider

Forsøgene med glyphosat er udført på i alt fire kolonner, to pløjede og to minimalt bearbejdede jorde (4 og 5 fra den pløjede mark og 2 og 6 fra den minimalt bearbejdede mark).

### 6.2.1 Input fra forsøg til modelsetup

Til forskel fra bromid-forsøgene, er der udsugning i laboratoriet under pesticid-forsøgene. Udsugningen styres automatisk og finder sted på hverdage mellem kl. 8 og 17. Det betyder, at fordampningen ikke kan forventes at være konstant, hvilket uden tvivl vil have en effekt på forsøgene. Der er blevet oplyst et luftskifte på ca. 300 m<sup>3</sup>/time ved udsugning, hvilket betyder, at fordampningen forsøges estimeret i forhold til "normalt" luftskifte, der er på ca. 100 m<sup>3</sup>/time. Der estimeres en fordampning på 5 mm/time i den periode, hvor ventilationen kører. Beregninger viser, at den varierende udsugning har en svag betydning for strømningberegningerne.

Temperaturen i jordkolonnen vil også have betydning for forsøgene, idet bl.a. nedbrydningsrater ofte er temperaturafhængige. Kolonnerne opbevarede på køl ved 2-5°C, mens forsøgene foregik ved stuetemperatur 20-25°C. Dette betyder, at kolonnerne initielt var koldere end i slutningen af forsøgene. Det er vanskeligt at sige, hvor hurtigt kolonnerne fik samme temperatur som omgivelserne, og om det havde nogen betydning for forsøgene. I simuleringerne blev det antaget, at jord- og lufttemperaturen er konstant 22°C, hvilken bør være en rimelig antagelse, da kolonnerne efter første opfugtning havde ca. et døgn til at indstille sig inden pesticidtilførsel og efterfølgende udvaskningsforsøg (efter yderligere fire døgn).

Mønsteret for pesticid-forsøgene var som følger:

- Dag 0: opfugtning
- Dag 1: pesticid udsprøjtning
- Dag 5: 1. vandingshændelse
- Dag 8: 2. vandingshændelse
- Dag 12: 3. vandingshændelse

Samme mønster anvendtes i modelsimuleringerne. Tidspunkter for start og stop af vandingshændelserne er anført i en tidsseriefil for hver kolonne. Tidspunktet for pesticidudsprøjtningen er sat til kl. 11:00 til 11:01 dagen efter opfugtningen.

Under forsøgene observeredes der vandstuvning på overfladen et stykke tid efter regnhændelsernes begyndelse, og der var en tendens til øget vandstuvning ved 2. og 3. regnhændelse i forhold til første regnhændelse. Dette kan tolkes som en ændring i de hydrauliske egenskaber af det øverste lag af kolonnen med tiden/antal regnhændelser.

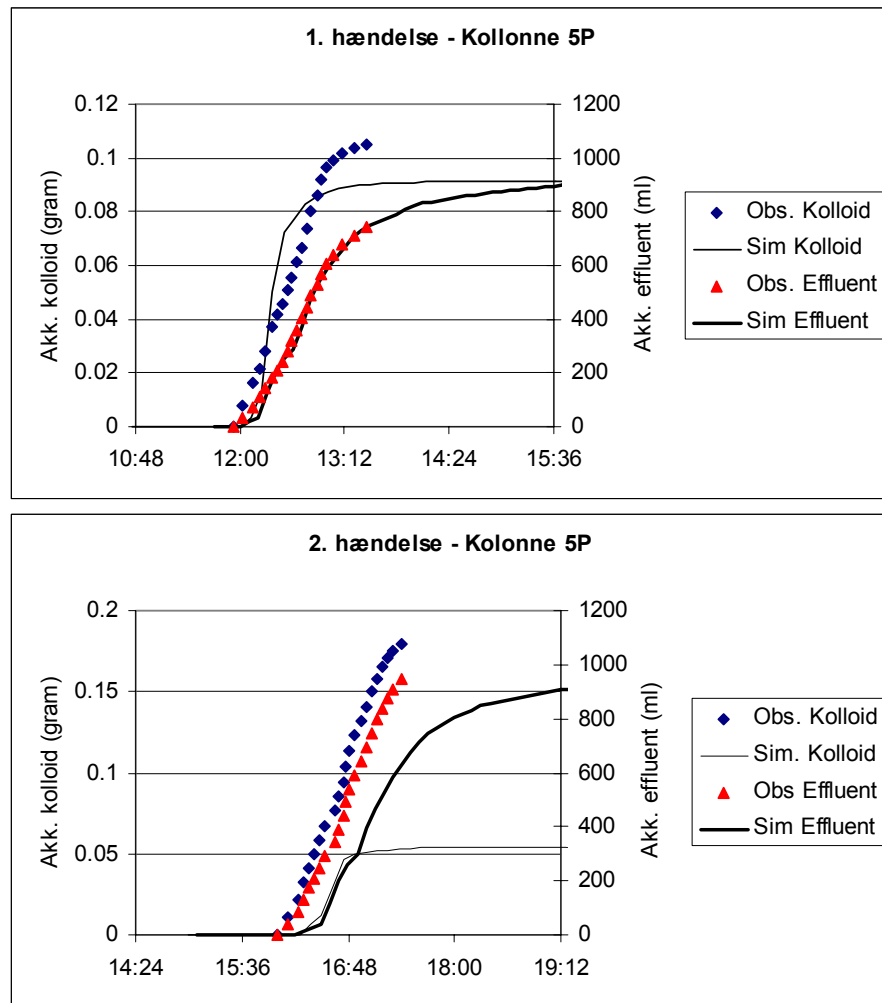
Ved udsprøjtning af pesticid tilføres i alt 12,25 mg glyphosat i en 13,25 ml blanding (inklusiv rensning af sprøjte). Hvis det antages, at udsprøjtningen varer 1 minut, bliver det til 0,01764 kg pesticid pr. dag og en "regnhændelse" på 11,16 mm/time i et minut.

### 6.2.2 Kolonnehydraulik

En første forudsætning for at kunne få gennembrud for kolloider og senere pesticid til at passe med observationerne er, at simuleret og observeret effluentmængde passer tilfredsstillende. Fremgangsmåden for tilpasning af hydraulikken i forsøgene var, at de hydrauliske parametre for de enkelte kolonner fundet ved kalibreringen mod bromidforsøgene overførtes til simuleringen af kolloid/pesticidforsøgene. Om nødvendigt justeredes beta-værdierne og psi-værdierne for tilpasning til observerede effluentmængder under pesticid/kolloid-forsøgene.

Ved indledende simuleringer af de tre hændelser for hver kolonne mht. effluentgennembruddene viste det sig, at man typisk kunne opnå en pæn overensstemmelse med de observerede effluentgennembrud for den første hændelse for hver kolonne med kun mindre justeringer af beta-værdierne fra de kalibrerede simuleringer af bromidforsøgene. For de efterfølgende hændelser var de simulerede effluentgennembrud typisk forsinkede ift. de observerede. Dette er illustreret for kolonne 5 (pløjet) i **Figur 6.6.** Dette var en generel observation for alle fire kolonner (mindst udtalt for kolonne 4 (pløjet)), og kan skyldes ændrede hydrauliske forhold i kolonnerne med hændelser i overensstemmelse med observationen af øget vandstuvning på overfladen med hændelsesnr. Det blev forsøgt at køre simuleringer med mindre fordampning, men dette ændrede ikke på forsinkelsen af de simulerede effluentgennembrud.

På grund af denne afvigelse på simuleret og observeret effluent med stigende hændelsesnummer blev det besluttet at koncentrere simuleringen af kolloid- og pesticidgennembrud omkring den første hændelse for hver kolonne.



Figur 6.6. Akkumuleret effluent og kolloidmængde i første og anden hændelse for kolonne 5 (pløjet og med glyphosattilsetning). Bemærk, at observeret og simuleret effluent passer overens i første hændelse, mens simuleret effluent i anden hændelse er væsentligt forsinket ift. observeret. Figure 6.6. Accumulated effluent and colloid amount in first and second event on column 5 (ploughed and with glyphosate addition). Note that observed and simulated effluent corresponds well for the first event, while the simulated effluent is substantially delayed compared to observations of the second event.

### 6.2.3 Kolloidgennembrud

Først kalibreres parametrene, som vedrører kolloidgenerering og kolloidtransport imod de observerede kolloidmængder i effluenten. Der indgår kalibreringsparametre i udtrykkene til beskrivelse af flere fænomener, som har betydning for de simulerede kolloidgennembrud i udløbet fra kolonnen:

- generering af kolloider hhv. på toppen og internt i kolonnerne
- filtrering af kolloider i matrix og makroporer
- overførsel af kolloider mellem makroporer og matrix

Det er således sandsynligt, at man kan opnå tilnærmelsesvis samme simuleringsresultater med forskellige kombinationer af disse parametre. Derfor er det vigtigt, at der ud fra forsøgene og øvrige erfaringer fra litteraturen lægges så præcise bånd på realistiske værdier af parametrene som muligt.

### 6.2.3.1 Parameterbånd

De udførte dispergeringsforsøg kan betragtes som forsøg, hvor man generer den maksimale mulige mængde af kolloider fra jorden. Hvis det antages, at partikler  $< 2 \mu\text{m}$  (ler) kan kvantificeres som kolloider viser disse forsøg, at man ved relativt korte hændelser (som ved kolonneforsøgene) kan forvente en maksimal potentiel kolloidgenerering på ca. 7% (af jordmaterialet). Dette svarer altså til at den procentdel, som er disponibel for kolloidgenerering ikke bør overstige ca. 7% i simuleringerne.

I forbindelse med kolonneforsøgene er der blevet målt på den partikelmængde, som under regnhændelserne blev afsat på en skærm rundt om kolonnen ("dråbeerosion"). For de minimalt bearbejdede kolonner var de afsatte mængder så små, at de ikke kunne kvantificeres. For de pløjede kolonner er resultaterne gengivet i Tabel 6.5 nedenfor.

Tabel 6.5. Partikel mængder (mg) genereret ved regnhændelser opdelt i størrelsesfraktion  $< 100 \mu\text{m}$  og  $> 100 \mu\text{m}$ .

Table 6.5. Amount of particles (mg) generated during rain events, divided into size fractions  $< 100 \mu\text{m}$  and  $> 100 \mu\text{m}$ .

mg partikler opsamlet	1. hændelse	2. hændelse	3. hændelse
<b>Kolonne 1 (pløjet)</b>			
< 100 m	26.6	10.3	27.8
> 100 m	41.9	11.8	38.7
<b>Kolonne 2 (pløjet)</b>			
< 100 m	21.3	49.4	41.9
> 100 m	27.6	77.9	46.6
<b>Kolonne 4 (pløjet)</b>			
< 100 m	14.6	16.4	6.5
> 100 m	55.7	50.5	25.6
<b>Kolonne 5 (pløjet)</b>			
< 100 m	6.6	6.2	10.5
> 100 m	24	27.4	34

Disse forsøg anvendes til en at tilnærme en værdi for den genererede kolloidmængde ved hver hændelse. Det antages, at de partikler, som opsamles på skærmen rundt om kolonnen og som er mindre end  $100 \mu\text{m}$  kan repræsentere den genererede kolloidmængde på toppen af kolonnen ved en given hændelse. Dette vil overvurdere kolloidmængden i form af den høje afskæringdiameter, men undervurdere genereringen, da kun partikler, som ryger over kanten af kolonnen tælles med. Der er altså ikke taget hensyn til dråbeerosionen, der fanges på selve kolonnens areal og heller ikke at aflejringerne mængde falder med afstanden. Middel af tallene for  $< 100 \mu\text{m}$  for kolonne 4 og 5 fra den pløjede mark er ca. 0,01 g per hændelse. Dette giver en generering på ca.  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{hændelse}$ . For hver hændelse falder ca. 29 mm nedbør. Hvis dette skaleres til en årlig bruttonedbør på 700 mm/år fås en kolloidgenerering på  $0,003 \text{ kg/m}^2/\text{år}$ . Dette tal ligger i den lave ende sammenlignet med jordmængder tabt ved vandforårsaget erosion i Danmark, målt langs jordoverfladen til typisk at ligge i størrelsesordenen 0,1-25 tons/ha/år (=0,01 – 2,5  $\text{kg/m}^2/\text{år}$ ). Ved vurderingen af en rimelig størrelse for kolloidgenerering i forbindelse med en hændelse i simuleringen kan man altså sammenligne med middeltallet målt ved forsøgene på 0,01 g per hændelse

med det in mente, at dette tal ligger i den lave ende af tal rapporteret som erosionstab.

Hos Morgan et al. (1998) rapporteres løsrivelseskoefficienter for dråbeerosion mellem 8 og 44 kg/J for kompakterede jorde. Disse kan sammenlignes med de koefficienter, som anvendes ved simuleringerne her.

I simuleringerne sættes beta-værdien for stoftransport for kolloiderne lig med 0 for alle kolonner for at koncentrere de parametre, der påvirker kolloiderne omkring de processer, som er unikke for kolloiderne (dvs. generering og filtrering).

### 6.2.3.2 Resultater

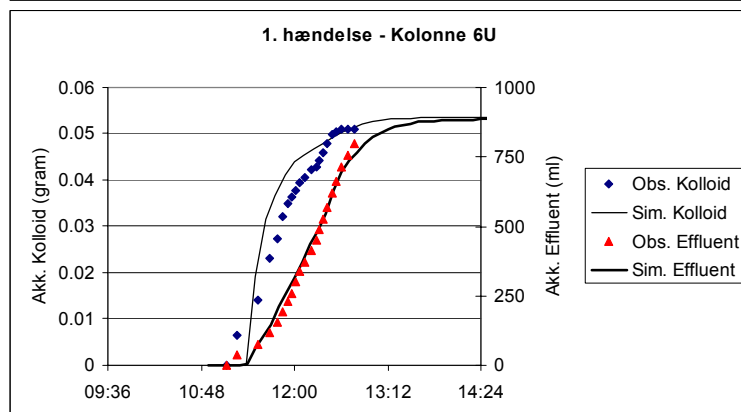
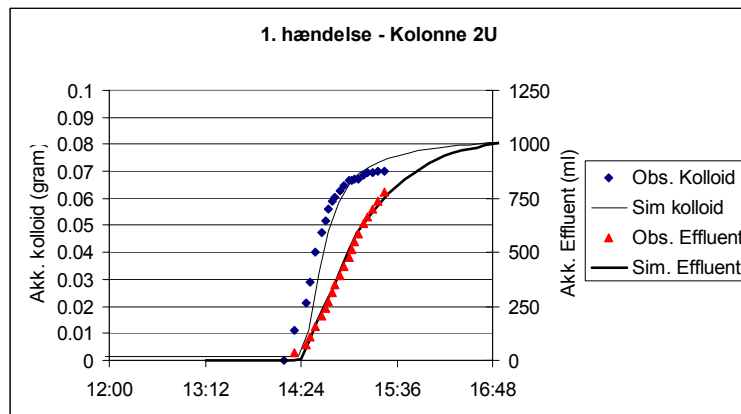
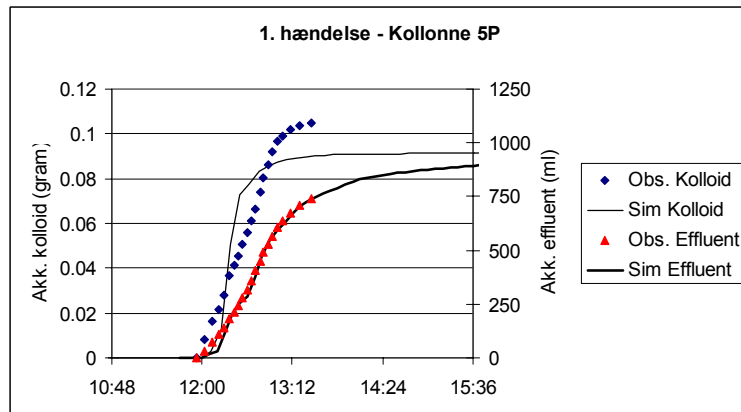
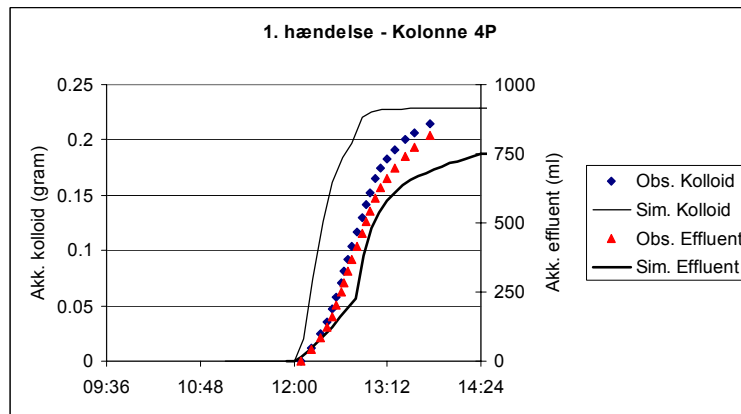
I Figur 6.7. er vist de tilpassede kurver for kolloidgennembruddene før simuleringen af pesticid. I Tabel 6.6 er vist de tilhørende parameterverdier.

Tabel 6.6. Parameterverdier ved kalibrering mod kolloidgennembrud.  
Table 6.6. Parameter values calibrated against the colloid break through.

	Parameter	Enhed	ploughed		minimally tilled	
			4	5	2	6
Kolloid-generering Top	Alfa, $\alpha$	-	1,0	1,0	1,0	1,0
	Detachability, $k_{det}$	Kg/J	35	30	2,75	5,0
	Replenishment, $k_r$	(g/m <sup>2</sup> /s)	0,005	0,001	0,001	0,005
	Max detach, $M_{max}$	g koll/ g soil	0,0051	0,0051	0,01	0,01
Intern kolloidkilde	$K_{src}$	d <sup>-1</sup>	0	1	10	10
	$C_{eq}$	( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	0	4E8	1E8	1E8
Filtrering	$f_c$ (matrix)	m <sup>-1</sup>	100	100	100	100
	$f_{ref}$ (makropore)	m <sup>-1</sup>	3,5E-6	2,5E-6	1E-7	2,5E-6
	$v_{ref}$	m/s	1	1	1	1
	$n_f$	-	2	2	2	2
Vandud-Veksling	Beta (øverste hori.)	m <sup>2</sup>	700	500	1100	650
	Psi (øverste hori.)	M	-0,09	-0,11	-0,105	-0,065

De anvendte værdier for detachability-koefficienten ( $k_d$ ) ligger mellem 2,75 og 35 kg/J. Ved sammenligning med værdierne fra Morgan et al. (1998) skal man dog huske, at værdierne her ganges med mængden af potentielt tilgængelige kolloider, som ligger mellem 0,5 og 1%. Altså er  $k_{det}$ -værdierne kun ca. 1/100 af værdierne opgivet i Morgan et al. (1998). De genererede mængder af kolloider ved hver hændelse udgør for de givne parameterkombinationer ca. 0,5 g/hændelse for de minimalt bearbejdede jorde mod 2-20 g/hændelse for de pløjede jorde. Disse tal er altså høje sammenlignet med de 0,01 g/hændelse estimeret ud fra opsamlingen af partikler ved forsøgene.

Som omtalt kan disse kurver opstå ved flere forskellige kombinationer af parametre. De efterfølgende simuleringer med pesticid vil kunne indikere om de kalibrerede parameterestimer for kolloidtransporten giver rimelige resultater for pesticidtransporten.



Figur 6.7. Kolloid- og effluentgennembrud kalibreret på baggrund af observationer.

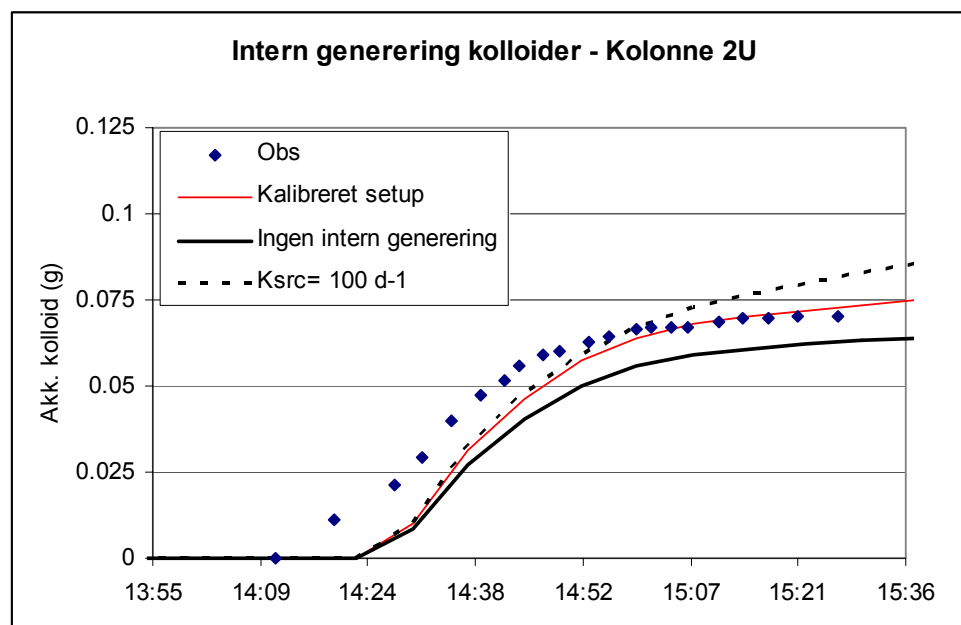
Figure 6.7. Break through of colloids and effluent calibrated to observations.

Den interne generering af kolloider i kolonnerne har en vis betydning for udseendet af gennembruddet af kolloider, men gennembruddet domineres af kolloider skabt på toppen af kolonnerne. Parameterværdierne for den interne generering af kolloider er i rimelig overensstemmelse med Laegdsmand, upubl. Hun fandt i forsøg med små kolonner med beskyttet overflade ligevægstkoncentrationer ( $C_{eq}$ ) i intervallet ca. 50-1200 mg/l, mens den her anvendte  $C_{eq}$  er sat til 100 mg/l ud fra typiske maksimale kolloidkoncentrationer i kolonnetests.

For at undersøge effekten af den interne generering af kolloider gennemføres en følsomhedsanalyse over for parametrene til bestemmelse af denne. Dette gøres på kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark.

### 6.2.3.3 Følsomhed over for intern generering af kolloider

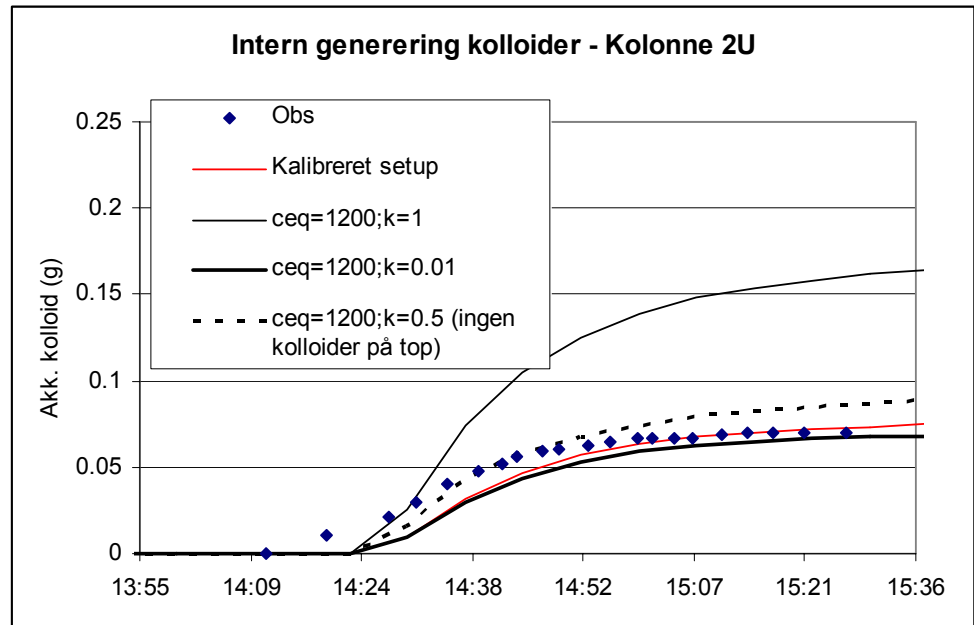
Først udføres to supplerende simuleringer for kolonne 2 (minimalt bearbejdet), hvor genereringen af kolloider på toppen af kolonnen er den samme som i det kalibrerede setup vist Tabel 6.6 og Figur 6.7.. I den første simulering sættes den interne generering af kolloider op med en faktor 10 ved at hæve  $K_{src}$ -værdien til  $100 \text{ d}^{-1}$ . I den anden simulering køres uden intern generering af kolloider ( $K_{src} = 0$ ). Resultaterne er vist i Figur 6.8.



Figur 6.8. Følsomhed over for ændringer i parameterværdier til beskrivelse af intern generering af kolloider på kolonne 2 (minimalt bearbejdet).  
Figure 6.8. Sensitivity towards changes in parameter values used to describe internal generation of colloids on column 2 (minimally tilled).

Man ser af Figur 6.8., at der er en vis følsomhed over ændringen i  $K_{src}$ -værdien, men at kurven domineres af kolloidgenereringen på toppen. Man ser også, at den simulerede kurve for kolloiderne kommer for sent i forhold til den observerede.

For at vurdere om man kan opnå et tidligere gennembrud af kolloider ved at skifte vægten på genereringen fra toppen af kolonnen til intern generering udføres simuleringer, hvor  $C_{eq}$  for den interne kolloidgenerering sættes til  $C_{eq} = 1200 \text{ mg/l}$  (som er den maksimale værdi opgivet i Laegdsmand, upubl.) og  $K_{src}$  varieres. I en af simuleringerne sættes generering af kolloider på toppen af kolonne lig 0.



Figur 6.9. Følsomhed over for ændringer i parameter værdier til beskrivelse af intern generering af kolloider.  $C_{eq} = 1200$  mg/l i alle simuleringer.  $K_{src}$  varieres.

Figure 6.9. Sensitivity towards changes in parameter values used to describe internal generation of colloids.  $C_{eq} = 1200$  mg/l in all simulations.  $K_{src}$  varies.

Figur 6.9 viser, at man ved at skrue op for den interne generering af kolloider kan opnå en kurve, som stiger hurtigere i starten af gennembruddet ( $C_{eq} = 1200$  mg/l og  $K_{src} = 1$  d<sup>-1</sup>). Man får dog en væsentlig overestimering af den samlede mængde kolloider. Når kurven skal ramme det akkumulerede niveau ved afslutningen af hændelsen kan der ikke opnås en bedre tilnærmelse til den første del af kurven. Den sene ankomst af det simulerede gennembrud skyldes formentlig en lille forsinkelse i gennembruddet af vandet fra kolonnen. Simuleringen uden kolloidgenerering på toppen af kolonnen viser, at det er muligt med rimelige parameter værdier at opnå kolloidmængder tæt på de observerede uden at inkludere kolloidgenerering på toppen af kolonnen.

#### 6.2.4 Glyphosat – Kolonne 2 (minimalt bearbejdet)

##### 6.2.4.1 Simulering uden kolloidtransport med ligevægtssorption

For at få en fornemmelse for resultaterne uden indvirkning af kolloider gennemføres først to simuleringer for kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark, hvor der ikke associeres glyphosat til kolloiderne. I den første simulering benyttes en  $K_d$ -værdi for ligevægtssorption for glyphosat til jordskellettet på 550 l/kg (repræsentativ værdi taget fra sorptionsforsøg), og en simulering, hvor  $K_d$ -værdien af glyphosat antages lig 0, dvs. ingen sorption.

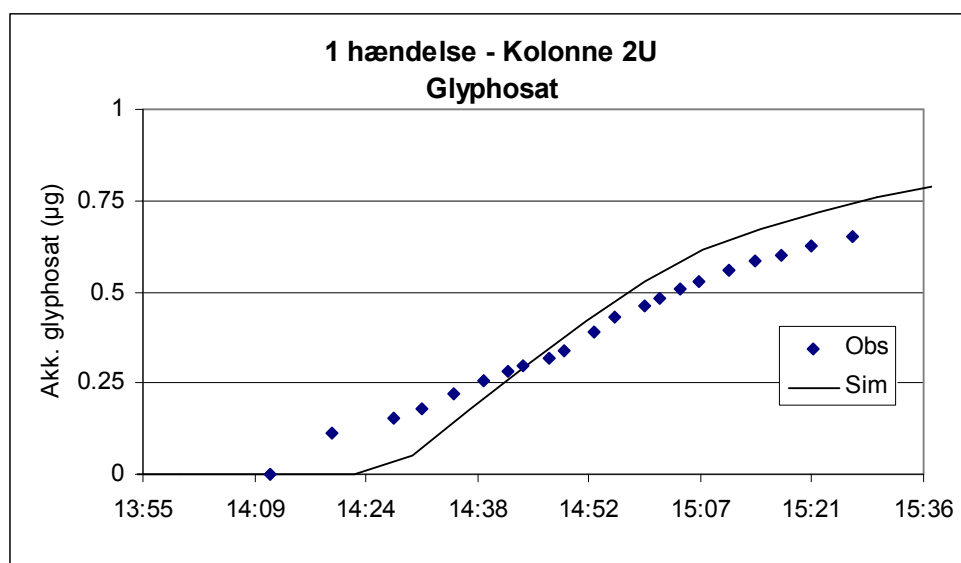
For simuleringen med ligevægtssorption og  $K_d = 550$  l/kg ses ingen glyphosat i udløbet af kolonnen. For simuleringen uden sorption af glyphosat til jordskellettet ( $K_d = 0$ ) fås en samlet mængde af glyphosat i udløbet af kolonnen på 7,1 mg glyphosat, hvilket er ca. 50% af den tilsatte mængde og ca. 500 gange mere end den observerede mængde i udløbet.

Den korrekte simulering af glyphosatudløbet ligger altså et sted mellem et konservativt stof ( $K_d = 0$ ) og ligevægtssorption til jordskellettet på  $K_d = 550$  l/kg uden kolloidassociering.



#### 6.2.4.2 Simulering uden kolloidtransport og med kinetiksorption

I stedet for ligevægtssorption til jordskellet gennemføres nu en simulering med kinetikstyret sorption til jordskellet, men stadig uden nogen associering mellem kolloid og pesticid. Resultatet af denne simulering er vist i **Figur 6.10.**



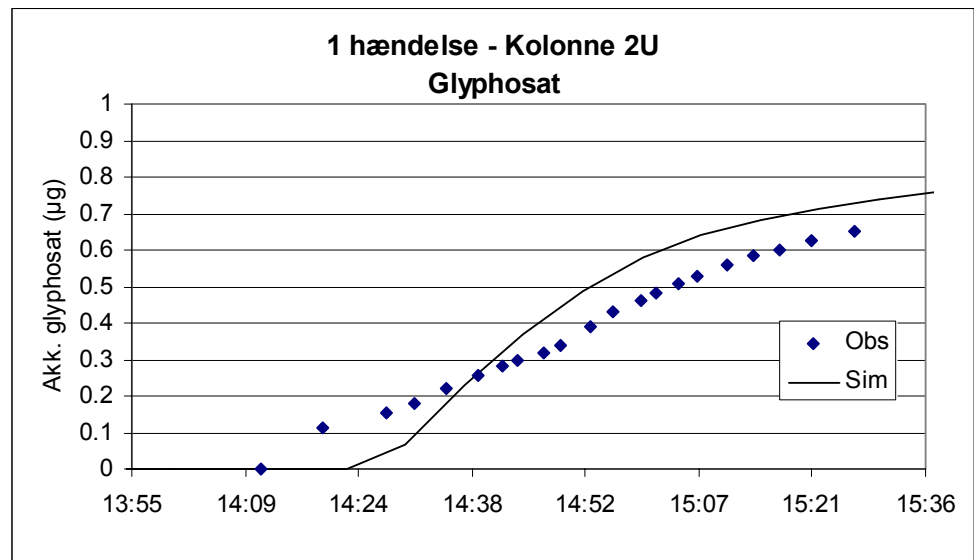
Figur 6.10. Simuleret og observeret glyphosatgennembrud (sum af opløst og kolloidbunden glyphosate) for første regnhændelse i kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark. Simuleringen er gennemført med kinetisk sorption og uden associering mellem glyphosat og kolloider.

Figure 6.10. Simulated and observed glyphosate breakthrough (sum of dissolved and colloid-bound glyphosate) for the first rain event on column 2 from the minimally tilled field. The simulation includes kinetic sorption and no association between glyphosate and colloids.

Man ser af **Figur 6.10.**, at det med kinetisk sorption er muligt at ramme den korrekte mængde af glyphosat i kolonneudløbet rimeligt, men at timingen for starten på gennembruddet ikke passer så godt med det observerede gennembrud.

#### 6.2.4.3 Simulering med kolloidassocieret transport

Der sættes nu en simulering op, hvor der foretages associering mellem kolloider og glyphosat på overfladen. Dette gøres på toppen af kolonnen ved at sætte en  $K_d$ -værdi for sorption af glyphosat til  $K_d = 550$  l/kg med en sorption enrichment factor på 1. Det svarer til, at de løselvne kolloider tildeles den fraktion af pesticid i det pågældende beregningslag, der svarer til deres masse. Øges faktoren, tildeles de mere end gennemsnitsværdien. Samme  $K_d$ -værdi anvendes for ligevægtssorption mellem opløst pesticid og jordskellet. Desorptionsraten fra glyphosat sorberet til kolloiderne sættes til  $100 \text{ d}^{-1}$ . I **Figur 6.11** er vist det resulterende gennembrud af glyphosat associeret med kolloider i udløbet af kolonnen.



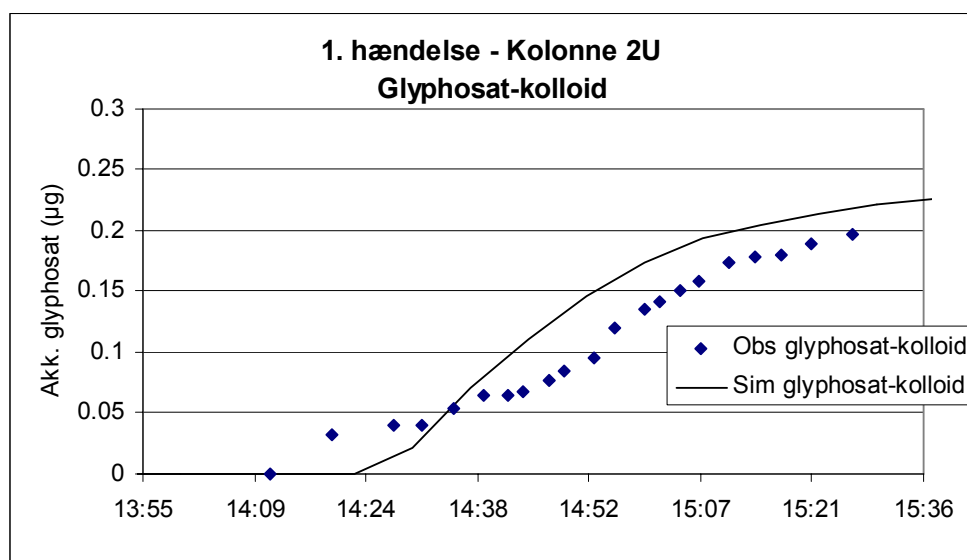
Figur 6.11. Observeret totalmængde af glyphosat i udløb af kolonne ved første hændelse i kolonne 2 (minimalt bearbejdet) sammenlignet med simuleret mængde glyphosat associeret med kolloider.

Figure 6.11. Observed total amount of glyphosate in effluent from 1. event on column 2 (minimally tilled) compared to simulated amount of glyphosate associated to colloids.

Man bemærker, at den simulerede kurve i **Figur 6.11.** (kolloid-associeret transport) og **Figur 6.10.** (kinetikstyret sorption til jordskelettet) er næsten sammenfaldende, svarende til to forskellige mekanismer til samme transport af glyphosat gennem kolonnen. For at kunne finde samme fordeling mellem opløst og kolloid-associeret transport som fundet i forsøgene, må der altså laves en kombination af de to mekanismer.

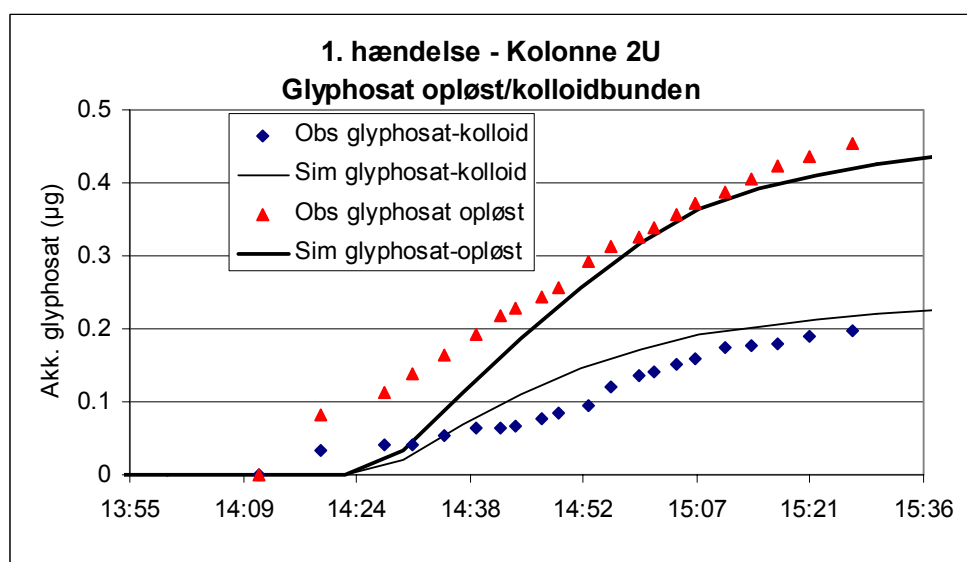
I første omgang foretages en tilpasning af den kolloidassocierede transport ved at sammenligne med gennembruddet for associeret transport. Resultatet af denne simulering opnået med en desorptionsrate fra kolloiderne på  $250 \text{ d}^{-1}$  er vist i **Figur 6.12.** Med denne parameterkombination rammes niveauet for den kolloidbårne transport af glyphosat rimeligt.

Denne kombineres nu med den kinetiske sorption af opløst pesticid. Det resulterende gennembrud for hhv. opløst og kolloidbunden glyphosat er vist i **Figur 6.13.** Sorptionsraten for den kinetiske sorption til jordskelettet i denne simulering er  $0,015 \text{ d}^{-1}$ . Denne simulering viser, at det er muligt at ramme de observerede niveauer for opløst og kolloidbunden transport af glyphosat. Dog er timingen stadig relativt dårlig på den første del af kurven.



Figur 6.12. Observeret og simuleret mængde af glyphosat associeret med kolloider i udløb af kolonne ved 1. hændelse i kolonne 2 (minimalt bearbejdet).

Figure 6.12. Observed and simulated amount of glyphosate associated with colloids in effluent during 1st event on column 2 (minimally tilled).



Figur 6.13. Observeret og simuleret mængde af glyphosat associeret med kolloider og i opløst form i udløb af kolonne i 1. hændelse i kolonne 2 (minimalt bearbejdet).

Figure 6.13. Observed and simulated amount of glyphosate associated with colloids and dissolved in effluent during 1st event on column 2 (minimally tilled).

### 6.2.5 Glyphosat – Kolonne 5 (pløjet)

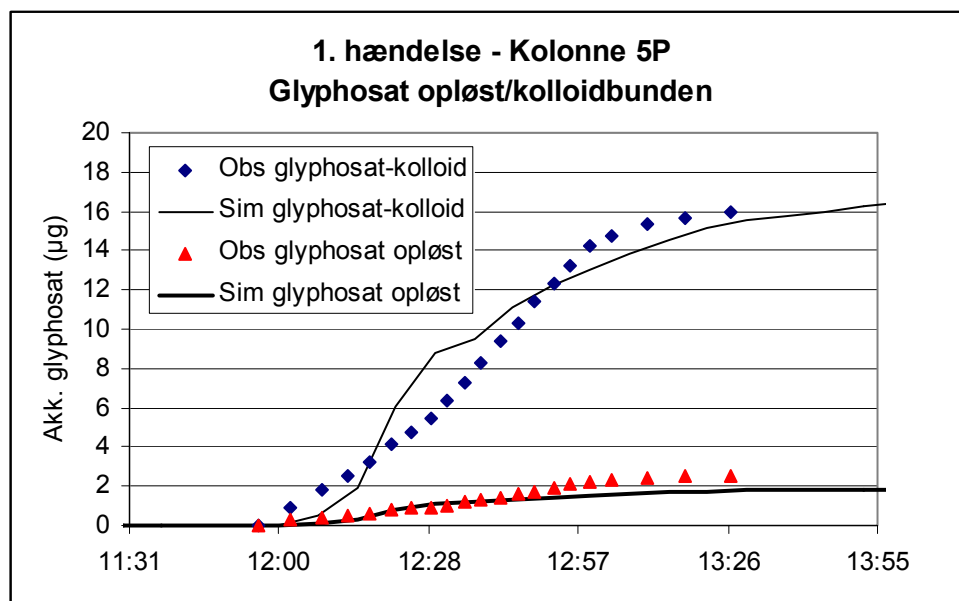
For denne kolonne kan samme fremgangsmåde som for kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark benyttes, dvs. en fremgangsmåde, hvor transporten af pesticidet gennem makroporerne foregår som en kombination af kolloidbæren transport, hvor der sker en desorption af pesticidet fra kolloider under transporten og en transport af opløst pesticid, som via kinetikstyret sorption samtidig sorberes til jordskelettet.

For associeringen mellem pesticid og kolloid benyttes en  $K_d$ -værdi på 550 l/kg og en sorption enrichment factor på 2,5. For desorptionen af pesticid fra kolloiderne benyttes en desorptionsrate på  $0,4 \text{ d}^{-1}$  (hvilket er væsentligt lavere end for kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark).

For transporten af opløst pesticid benyttes en kinetisk sorptionsrate på  $0,0002 \text{ d}^{-1}$  (hvilket er lavere end for kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark).

Øvrige parametre er som i Tabel 6.6.

Det resulterende gennembrud for hhv. opløst og kolloidbunden glyphosat er vist i Figur 6.14.



Figur 6.14. Observeret mængde af glyphosat associeret med kolloider og i opløst form i udløb af kolonne ved 1. hændelse i kolonne 5 (pløjet).  
Figure 6.14. Observed and simulated amount of glyphosate associated with colloids and in solution in effluent from the 1st event on column 5 (ploughed).

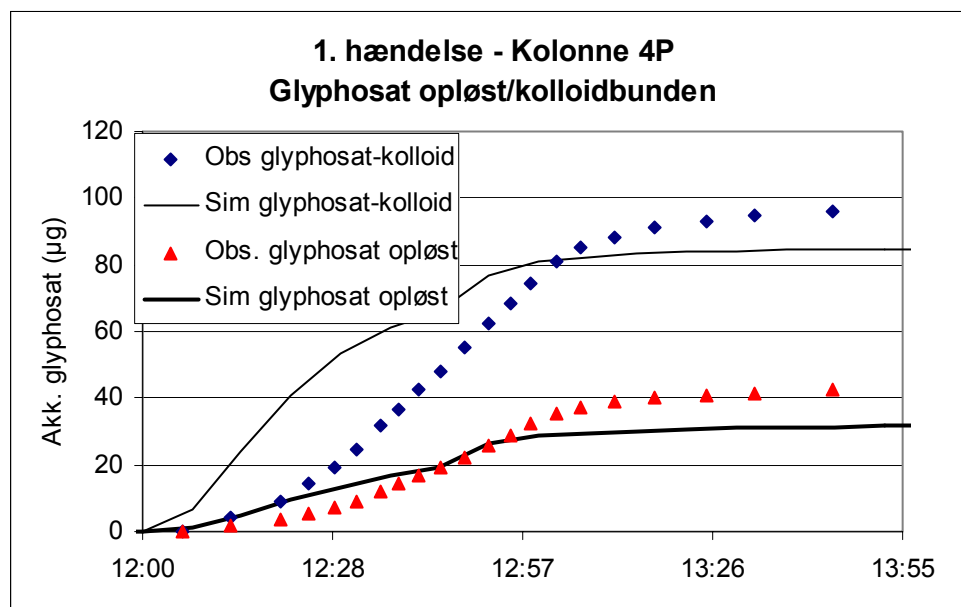
Man ser af Figur 6.14., at denne fremgangsmåde producerer simulerede gennembrud, som stemmer pænt overens med de observerede. Ved sammenligning af de observerede gennembrud for kolonne 5 (pløjet) og kolonne 2 (minimalt behandlet) ser man, at glyphosatomængderne associeret med kolloider for hændelse 1 for kolonne 5 (pløjet) er mere end en faktor 10 højere end for kolonne 2 (minimalt behandlet). Dette er grunden til, at der for kolonne 5 (pløjet) anvendes sorption enrichment  $> 1$  og lavere desorptionsrate fra kolloiderne. De opløste glyphosatomængder er ligeledes højere og derfor anvendes en væsentligt lavere rate for sorption af opløst pesticid.

### 6.2.6 Glyphosat – Kolonne 4 (pløjet)

Samme fremgangsmåde benyttes igen. For associeringen mellem pesticid og kolloid benyttes en  $K_d$ -værdi på 550 l/kg og en sorption enrichment factor på 20. For desorptionen af pesticid fra kolloiderne benyttes en desorptionsrate på  $5,0 \text{ d}^{-1}$ .

For transporten af opløst pesticid benyttes en kinetisk sorptionsrate på  $0,0001 \text{ d}^{-1}$ . Øvrige parametre er som i Tabel 6.6.

Det resulterende gennembrud for hhv. opløst og kolloidbunden glyphosat er vist i Figur 6.15.



Figur 6.15. Observeret og simuleret mængde af glyphosat associeret med kolloider og i opløst form i udløb af kolonne ved 1. hændelse i kolonne 4 (pløjet).

Figure 6.15. Observed and simulated amount of glyphosate associated with colloids and in solution in effluent from 1st event on column 4 (ploughed).

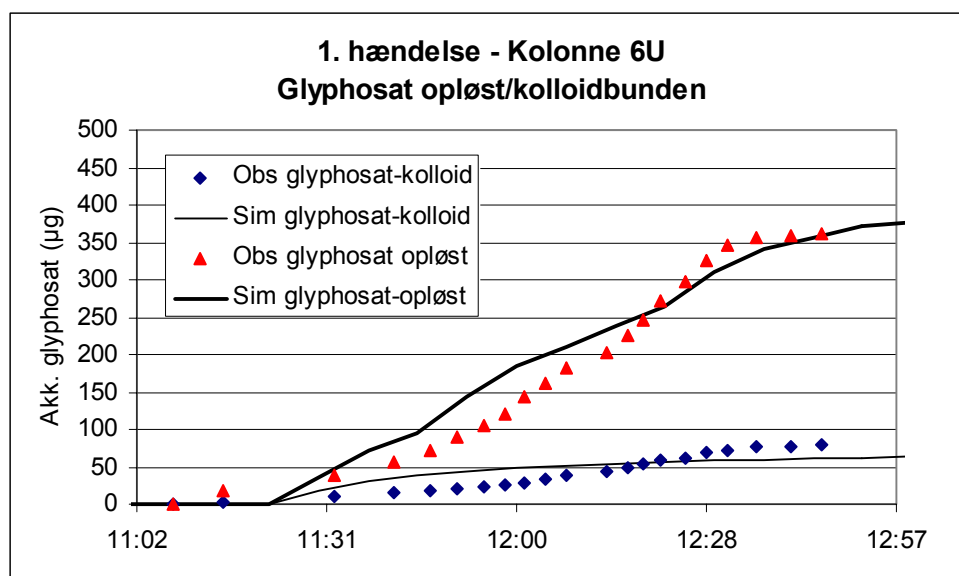
Man bemærker, at det simulerede gennembrud for den kolloid-bundne transport kommer tidligt sammenlignet med det observerede. Dette stemmer overens med, at kolloidgennembruddet for kolonne 4P også sker for tidligt sammenlignet med observationer (Figur 6.7.).

### 6.2.7 Glyphosat – Kolonne 6 (minimalt bearbejdet)

For kolonne 6 fra den minimalt bearbejdede mark (1. hændelse) er den opløste mængde glyphosat opsamlet i udløbet fra kolonnen ca.  $360 \mu\text{g}$ , hvilket er væsentligt højere end de opløste mængder i de øvrige kolonner. Med hensyn til det observerede gennembrud for den opløste glyphosat kan der ikke med en  $K_d$ -værdi på  $550 \text{ l/kg}$  gennem hele kolonnen opnås opløste koncentrationer i nærheden af de observerede. Ved sorptionsforsøgene med glyphosat blev der rapporteret en  $K_d$ -værdi for halm på 0. Da de minimalt bearbejdede kolonner har plantemateriale eller mos dækkende store dele af toppen virker det således rimeligt at anvende en væsentligt lavere  $K_d$ -værdi for den øverste del af kolonnen. Derfor sættes  $K_d$  lig med 0 for de øverste 5 cm af kolonnen (inklusive overfladen hvor pesticidet udsprøjtes) og sættes  $K_d = 550 \text{ l/kg}$  i resten af kolonnen med en sorptionsrate på  $0,022 \text{ d}^{-1}$  opnås en rimelig tilnærmelse til de observerede opløste koncentrationer, som vist i Figur 6.16.

De relativt høje opløste koncentrationer af glyphosat giver samtidig relativt høje kolloidassocierede koncentrationer af glyphosat. Samtidig er genereringen af kolloider på toppen af kolonnerne reeltvis beskeden for de minimalt bearbejdede kolonner. Der vælges derfor en fremgangsmåde, hvor associeringen mellem kolloider og glyphosat alene foregår fra opløst

glyphosat i porevandet. Dette gøres ved at sætte sorption-enrichment-faktoren både for internt og eksternt generede kolloider lig nul. Hovedparten af associeringen mellem kolloid og glyphosat vil følgelig foregå i den øverste del af kolonnen hvor de opløste koncentrationer vil være højeste. Afgørende for tilpasningen af de modellerede mængder af kolloidassocieret glyphosat bliver således sorptionsraten (og desorptionsraten) mellem kolloid og glyphosat. Denne sættes til  $0,05 \text{ d}^{-1}$ , hvilket giver den relativt pæne overensstemmelse, som er vist i Figur 6.16.



Figur 6.16. Observeret og simuleret mængde af glyphosat associeret med kolloider og i opløst form i udløb af kolonne ved 1. hændelse i kolonne 6 (minimalt bearbejdet).  $K_d$ -værdi for sorption af glyphosat er sat til  $0 \text{ l/kg}$  i de øverste 5 cm af kolonnen i simuleringen.

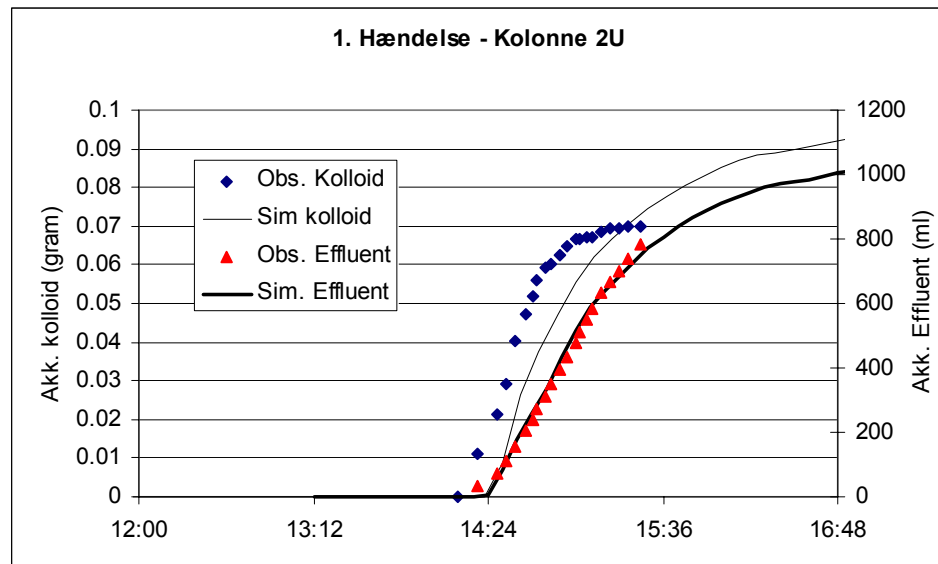
Figure 6.16. Observed and simulated amount of glyphosate associated to colloids and in solution in effluent from 1st event on column 6 (minimally tillied). The  $K_d$  value for sorption of glyphosate is  $0 \text{ l/kg}$  in the upper 5 cm of the column in the simulation.

### 6.2.8 Rekalibrering af glyphosat på Kolonne 2 (minimalt bearbejdet)

Ud fra metoden til kalibrering af kolonne 6 fra den minimalt bearbejdede mark vælges nu at forsøge samme type af kalibrering til resultaterne for kolonne 2 fra samme mark. I denne kalibrering antages det, at der kun genereres kolloider internt i kolonnen, og det antages at disse kolloider ikke bærer pesticid ved deres frigivelse fra kolonnematerialet (sorption-enrichment factor = 0).

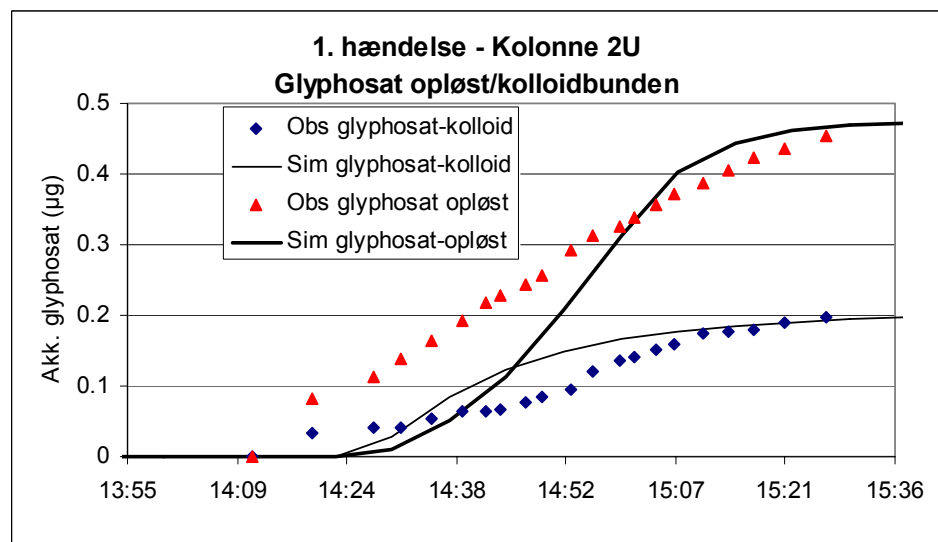
Samtidig sættes  $K_d$  lavt ( $=0,35 \text{ l/kg}$ ) i de øverste 5 cm af kolonnen som for kolonne 6U.

I Figur 6.17. og Figur 6.18. er vist sammenligning mellem modelresultater og observationer for hhv. kolloidkoncentration og for opløst og kolloidassocieret transport af glyphosat. I Tabel 6.7 er parameterværdierne for denne simulering vist. Man opnår en rimeligt tilnærmelse til observerede kolloidmængder og til observerede glyphosatkonzentrationer, opløst og associeret.



Figur 6.17. Observeret og simuleret mængde af kolloider i kolonne 2 (minimalt bearbejdet). Ved simulering af kolloider er der alene anvendt intern generering.

Figure 6.17. Observed and simulated amount of colloids on column 2 (minimally tilled). Only internal generation of colloids is allowed in the simulation.



Figur 6.18. Observeret og simuleret mængde af glyphosat associeret med kolloider og i opløst form i udløb af kolonne ved 1. hændelse i kolonne 2U.  $K_d$ -værdien for sorption af glyphosat er sat til 0,3 l/kg i de øverste 5 cm af kolonnen i simuleringen.

Figure 6.18. Observed and simulated amount of glyphosate associated with colloids and in solution in effluent from the first 1st event in column 2 (minimally tilled). The  $K_d$  value for sorption of glyphosate is 0 l/kg in the upper 5 cm of the column in the simulation.

Tabel 6.7. Parameterværdier ved re-kalibrering af kolonne 2 (minimalt bearbejdet). Øvrige parameterværdier er som i Tabel 6.6.

Table 6.7. Parameter values found when re-calibrating column 2 (minimally tilted). Other parameter values are as shown in Table 6.6.

	Parameter	Enhed	2 (minimalt bearbejdet)
Top	Detachability, $k_{det}$	kg/J	0
Intern kolloidkild	$K_{src}$	$d^{-1}$	10
	$C_{eq}$	( $\mu g/m^3$ )	5E8
	Sorption enrichment factor	(-)	0
Sorption	$K_d$	(l/kg)	0,3*
	Sorption-/Desorp-rate (fra kolloid)	( $d^{-1}$ )	0,00025
	Sorp-rate (opløst jord)	( $d^{-1}$ )	0,055

\*:  $K_d$  sættes til 0,3 l/kg i de øverste 5 cm af kolonnen og til 550 l/kg i resten af kolonnen.

### 6.3 Opsummering

#### 6.3.1 Bromidforsøg

Kalibreringen af effluent- og bromidmængder fra bromid-tracerforsøgene viste, at den helt dominerende transportform gennem kolonnerne inden for de tidsrum (få timer), som vi har interesseret os for, er transport gennem makroporer. Det er alene transport gennem makroporer, som er i stand til at bringe vand og stof igennem kolonnerne inden for denne korte tidsperiode. Kalibreringen mod henholdsvis effluentmængder og bromidmængder viste pæne overensstemmelser med rimelige parameterestimer.

#### 6.3.2 Kolloider

Med mindre ændringer blev disse parametre overført til at simulere gennembrud af kolloider og glyphosat i kolonnerne. Ved sammenligning af Tabel 6.6 og Tabel 6.3 ser man mindre justeringer i beta-værdierne og psi-værdierne. Med disse justeringer passer de simulerede effluentmængder ved forsøgene med glyphosat/kolloid pænt med de observerede (Figur 6.7.). Dette gælder dog kun for den første hændelse i glyphosat/kolloidforsøgene. Ved de efterfølgende hændelser forsinkes det simulerede effluentgennembrud betydeligt sammenlignet med de observerede, hvilket er illustreret for kolonne 5P i Figur 6.6.. Dette fænomen tyder på ændringer af de hydrauliske forhold i kolonnerne med antal regnhændelser. Det har ikke været muligt at undersøge årsagen til og naturen af disse forandringer nærmere. Imidlertid observeredes en vis kompaktering af overfladen under forsøgene, og den mest sandsynlige ændring er derfor at den hydrauliske ledningsevne i toppen faldt. Uoverensstemmelsen mellem observerede og simulerede effluentvandmængder i de senere hændelse gjorde dog, at simuleringen af glyphosat/kolloidforsøgene blev koncentreret omkring den første hændelse i hver kolonne.

Ved kalibrering af de simulerede kolloidgennembrud opnås rimeligt ensartede parameterverdier for de fire kolonne, men med tydeligt større kolloidgenerering for de pløjede jorde end for de minimalt bearbejdede, hvilket stemmer med observationerne fra forsøget.

Der er ikke gennemført en egentlig sensitivitsanalyse over for den interne generering af kolloider i kolonnerne, men det blev (med de anvendte



parameterestimer) fundet, at genereringen af kolloider på toppen af kolonnerne var dominerende for de kalibrerede opsætninger. Der gøres dog opmærksom på at samme/lignende kolloidgennembrud formentlig kan opnås med forskellige parameterkombinationer. Eksempelvis viser recalibreringen af kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark, at det observerede gennembrud af kolloider i denne kolonne kan genereres alene ud fra internt genererede kolloider.

De anvendte løsrivelses-koefficienter ( $k_{det}$ ) var lave i forhold til værdier rapporteret af Morgan et al. (1998), men de genererede kolloidmængder på kolonnetoppene var høje sammenlignet med de værdier, der kunne estimeres ud fra opsamling af partikler på skærme under forsøgene, uden hensyntagen til dråbeerosion på selve arealet.

De simulerede kolloidgennembrud passede generelt rimeligt med de observerede.

### 6.3.3 Glyphosat

De anvendte parameterværdier til beskrivelse af sorption/desorption for de fire kolonner er opsummeret i Tabel 6.8.

Tabel 6.8. Parameterværdier for simulering af glyphosatgennembrud.  
Table 6.8. Parameterværdier for simulering af glyphosatgennembrud.

Parameter	Enhed	pløjede kolonner		minimalt behandle kolonner	
		4	5	2	6
$K_d$	(l/kg)	550	550	0,35	0
Sorption enrichment factor	(-)	20	2,5	0	0
Sorp/desorp-rate (for kolloid-glyphosat)*	(d <sup>-1</sup> )	5	0,4	0,00025	0,05
Sorp-rate (opløst jord)	(d <sup>-1</sup> )	0,0001	0,0002	0,055	0,022

\*De anvendte rater er ens.

Man bemærker ved sammenligning af parameterværdierne, at der er en rimelig overensstemmelse med parameterværdierne for de to pløjede kolonner. Disse to kolonner blev modelleret med generering af kolloidassocieret pesticid primært på toppen af kolonnen og med modellering af den opløste transport vha. en kinetikstyret sorption til jordskelettet med en  $K_d$ -værdi på 550 l/kg gennem hele kolonnen.

For de to minimalt bearbejdede kolonner blev der anvendt en fremgangsmåde, hvor  $K_d$  i de øverste 5 cm af kolonnen blev sat tæt på eller lig med 0, svarende til en lav associering til et jordskelet domineret af halm og andet organisk materiale, som ved sorptionforsøg viste sig at have en lav sorption af glyphosat. For kolonne 2 (minimalt bearbejdet), hændelse 1 er de observerede koncentrationer af opløst og kolloid-associeret glyphosat flere hundrede gange lavere end i kolonne 6 (minimalt bearbejdet), hændelse 1. Følgelig er sorptionsraten mellem opløst og kolloidassocieret glyphosat, som styrer koncentrationen af kolloidassocieret pesticid når dette ikke tilføres fra toppen eller internt, væsentligt højere for kolonne 6 end for kolonne 2 fra den minimalt bearbejdede mark. Ligeledes må kolonne 2 have en  $K_D$ -værdi højere end 0 i de øverste 5 cm af kolonnen for at holde den opløste koncentration lavere end i kolonne 6.

#### 6.3.4 Pendimethalin

Modelleringen har været koncentreret om glyphosatforsøgene, fordi der meget længe var usikkerhed om pendimethalins faktiske tilstand. Da det mærkede pendimethalin ikke sorberede væsentligt til størrelsesfraktionen  $>0,02 \mu\text{m}$ , repræsenterer denne fraktion ikke de transporterende kolloider. Procesbeskrivelserne kan ikke parameteriseres troværdigt, da der ikke findes kvantitative bestemmelser for kolloidforekomsten i fraktionen 500 Dalton -  $<0,02 \mu\text{m}$ .



# 7 Diskussion og Konklusion

## 7.1 Begrænsninger i projektet

Nærværende projekt gennemføres med jordkolonner med ca. 30 cm's diameter og 50 cm's længde i laboratoriet. Resultaterne vil derfor ikke være fuldt dækkende for processer, der kan manifestere sig, eller som gør det på en anden måde i større skala, f.eks. markskala. Af samme grund, og fordi der blev foretaget en selektion af kolonner til gennemstrømningsforsøgene med pesticid, kan det ikke forventes, at de udtagne jordkolonner er fuldt ud repræsentative for strukturen genereret af de forskellige former for jordbearbejdning, specielt ikke for jordens makroporestruktur. Som følge af omstændigheder beskrevet i indledningen blev det nødvendigt at anvende enkelte kolonner med mindre makroporestrømning end ønsket, hvilket sandsynligvis i flere henseender har øget variationen mellem ens behandlede kolonner.

Studiet omhandler ikke de filtreringsprocesser, der forventes at ske i dybere lag, hvor en del af makroporerne ender blindt.

## 7.2 Metodernes egnethed

### 7.2.1 Vandingsvandets sammensætning og vandingen

Det var tilstræbt, at vandingsvandet skulle have en kemisk sammensætning så at dets effekt på jordstrukturen skulle svare til effekten af naturlig nedbør. I denne forbindelse sættes der primært fokus på den elektriske ledningsevne og på natrium-adsorptions-forholdet,  $SAR = Na/(Ca + Mg)^{0.5}$ , hvor Na, Ca og Mg angiver koncentrationer af hhv. natrium, calcium og magnesium.

Det fremgår af **Tabel 3.4**, at koncentrationen af hovedelementer i vandingsvandet er nogenlunde som anført for naturlig nedbør. Kun indholdet af klorid er væsentlig højere for vandingsvandet end i nedbør (ca. en faktor 2). Dette tillægges dog ikke nogen selvstændig betydning i relation til vandets påvirkning af jordstrukturen.

I kolonneforsøg med simuleret nedbør udført af de Jonge et al. (2000) var vandingsvandets kemiske sammensætning angivet som 0,121 mM NaCl, 0,012 mM CaCl<sub>2</sub>, 0,015 mM MgCl<sub>2</sub>, hvorved vandet var karakteriseret med et natrium-adsorptionsforhold ( $SAR = Na/(Ca + Mg)^{0.5} = 0,736$ ).

Vandingsvandet specificeret i **Tabel 3.4** og **Tabel 3.5** er karakteriseret ved  $SAR = 0,650$  hvilket er af samme størrelsesorden som værdierne angivet i de Jonge et al. (2002). I dispergeringsforsøg udført af Kjaergaard et al. (2004a) var den kemiske sammensætning af elektrolytopløsningen (simuleret nedbør) ikke specificeret, men SAR var lig med 0,736 og ledningsevnen var 0,025 mS cm<sup>-1</sup>. Ledningsevnen i nærværende undersøgelser (0,047 mS cm<sup>-1</sup>) var lidt højere end i vandet anvendt af Kjaergaard et al. (2004a). Miljøstyrelsen (1996) angiver ikke ledningsevnen for naturlig nedbør. Hvis ledningsevnen i vandingsvandet anvendt i nærværende undersøgelse er en smule højere end

for naturlig nedbør vil dette formentlig have en dæmpende effekt på mobilisering og transport af kolloider i jordsystemet.

Årsmiddelværdi for nedbørens pH-værdi er for Sjælland angivet til 4,5, mens den for Fyn og Jylland er angivet til 4,3. Vandingsvandets pH på 6,32 er altså mere basisk end naturlig nedbør, men det er sammenligneligt med det simulerede regnvand, der blev anvendt af de Jonge et al. (2002).

En regnhændelse på 15 mm/time i en time forekommer mere end hver 5. år, mens 15 mm/t i 2 timer svarer til en 20-års-hændelse i Københavnsområdet (IDA Spildevandskomiteen, 1999). Man kan derfor umiddelbart få det indtryk, at en vandtilførsel på 15 mm/time i 2 timer er ekstrem i forhold til naturlig nedbør. Man kan imidlertid ikke sammenligne vandtilførslen direkte med tilførslen ved naturlig nedbør, fordi vandingsapparatet kun var placeret 50 cm over kolonneoverfladen, og dråberne derfor ikke opnåede realistiske faldhastigheder. Det var ikke teknisk muligt at placere sprinkleren højere i forsøget.

Faktorer som dråbestørrelse og -form, faldhastighed, varighed af nedbørshændelsen og vindhastighed er afgørende i relation til overfladeerosion. Med stigende dråbediameter stiger den terminale faldhastighed og derved den kinetiske energi, der afsættes i jordoverfladen (Gunn og Kinzer, 1949). Under antagelse af kugleformede dråber blev dråbediameteren målt til 2,3 +/- 0,9 mm. Eksperimentelt bestemte fordelinger af dråbestørrelser for forskellige nedbørsintensiteter er vist i Carter et al. (1974). Ved en intensitet mellem 13,0-25,5 mm per time var de fleste dråber normalt omkring 1,5-2,5 mm i diameter. Dette stemmer fint overens med den dråbediameter, vandingsapparatet producerede. Det vil sige, at størrelsen på de dråber, der ramte kolonneoverfladen i gennemstrømningsforsøgene, var sammenlignelig med dråbestørrelsen målt for naturlig regn, der har en intensitet på 15 mm per time.

Dråbernes faldhastighed, når de ramte jordoverfladen (og dermed erosiviteten), var derimod betydelig mindre end ved naturlig nedbør (ca. 3 m s<sup>-1</sup> i forsøget, hvis man forudsætter frit fald, sammenlignet med en terminal faldhastighed på ca. 7 m s<sup>-1</sup> målt under naturlig nedbør (efter de Ploey og Gabriels, 1980). Da hastigheden indgår kvadreret i erosivitetsberegningen, er erosiviteten altså kun 3<sup>2</sup>/7<sup>2</sup> eller ca 1/5 af naturlig nedbør med samme intensitet. Antages det, at dråberne ved forskellig intensitet er nogenlunde af samme størrelse (hvilket ikke er helt korrekt), svarer det altså til erosiviteten af regn med ca. 1/5 af intensiteten.

Det er i undersøgelsen tilstræbt at producere makroporestrømning snarere end at efterligne naturlige nedbørsforhold, samt at sikre en rimelig produktion af kolloider på overfladen.

## 7.2.2 Separation af vandfasen og den kolloidale fase

Separation af faserne kan enten ske ved centrifugering eller ved filtrering. Der er fordele og ulemper ved begge metoder.

I nærværende projekt var det forudsat, at der skulle separeres ved en meget lille partikelstørrelse (0,02 µm), at der skulle bruges ca. 10 ml væske til hver prøve, og at separationen skulle foretages så hurtigt som muligt efter udløb fra kolonnerne for at minimere en evt. tidsafhængig ændring af mængden af kolloidalt bundet pesticid. Filtreringen gennemført i nærværende arbejde

minimerer indflydelsen af eventuelle ad- og desorptionsprocesser, der vil omfordele stofferne, så længe de to faser er i kontakt.

En potentiel ulempe ved filtreringsmetoden er, at jordpartikler sætter sig på filteret under filtreringen og derved ændrer filterets adsorptionsegenskaber samt (mindsker) den effektive porestørrelse. Effekten vil i givet fald komme til udtryk ved at der findes mere pesticid i den kolloidale fase, når prøvernes indhold af jordpartikler er højt.

Resultater af gennemstrømningsforsøgene tyder ikke på at partikelbelægning på filtrene repræsenterer et væsentligt problem. Under gennemstrømningsforsøgene var der tilfælde med meget lille fjernelse af glyphosat ved filtrering på trods af jordpartikler i effluenten, f.eks. for kolonne 2 (minimalt bearbejdet jord) i Tabel 4.10. Den højeste pesticidkoncentration på kolloiderne er opnået for glyphosat på kolonne 6 (minimalt bearbejdet), hvor kolloidgenereringen er næst-mindst for de 8 anvendte søjler, men den opløste koncentration af glyphosat er højest. For kolonne 4 (pløjet) varierer % kolloidbundet fra 69 over 57 til 62% i de tre hændelser, mens kolloidmængden stiger fra 179 over 266 til 285 mg i de samme tre hændelser.

I samme tabel (Tabel 4.10) vokser andelen af kolloidassocieret glyphosat målt for pløjet jord (fra gns. 63% i kolonne 4 til 74% i kolonne 5) på trods af et fald i mængden af jordpartikler i effluenten fra 731 mg til 441 mg.

For pendimethalins vedkommende var der heller ingen indikation af at partikler på filteret skulle øge mængden af pesticid fastholdt på filteret (Tabel 4.9 og Tabel 4.11).

### 7.2.3 Luftudsug til fjernelse af pendimethalin-dampe

Forsøget med radioaktivt mærket pendimethalin fordrede at der blev etableret et luftudsug over kolonnen. Dette effektive udsug har givetvis bevirket, at der er fordampet mere pendimethalin fra overfladen end der ville være forsvundet uden udsugningen. Det er ikke muligt at vurdere præcist hvor meget pendimethalin, der er fjernet med udsugningen, men massebalancerne angivet i Tabel 4.11 tyder ikke på at der er tale om en dominerende proces.

### 7.2.4 Forskel i lerindhold i B-horisonten på de udtagne søjler

Det fremgår af Tabel 3.1, at lerindholdet er ca. 10% større i underjorden på den undersøgte pløjede lokalitet end på den undersøgte lokalitet i den minimalt bearbejdede mark. Projektets resultater viser imidlertid, at der var meget ringe kontakt mellem jordmatricen og det transporterede vand og stof under A-horisonten. Strømningsmønstrene i kolonner fra de to marker var ikke synligt forskellige og den samlede vandmængde, der løb igennem kolonnerne under pesticidforsøget var ikke systematisk forskellig. Der er derfor ikke nogle indicier for, at forskellen i underjordstekstur har haft væsentlig indflydelse på projektets resultater.

## 7.3 Diskussion af eksperimentelle resultater

### 7.3.1 Kolloidgenerering

Kolloidgenereringen var større på den pløjede jord end på den minimalt bearbejdede. Der udvaskedes i gennemsnit over 3 hændelser 183-295 mg

kolloid/l fra de pløjede kolonner og 50-97 mg kolloid/l fra de minimalt bearbejdede kolonner i forsøgene med pesticider.

Til sammenligning fandt de Jonge et al. (2004), at den maksimale koncentration af partikler udvasket fra 42 kolonner (20 cm i højden, 20 cm i diameter), udtaget i dybden 2-22 cm fra en hvedemark om foråret, varierede mellem 188 og 1849 mg/l. Partikelkoncentration faldt derefter i effluenten til et niveau på mellem 6 og 550 mg/l, hvilket svarede til et gennemsnitsniveau på 155 mg/l for alle kolonnerne. Maksimumskoncentrationerne i forsøgene af de Jonge et al. var noget højere end i nærværende forsøg, hvilket muligvis kan skyldes strukturforholdene ved den øvre rand.

Gennemsnitskoncentrationen af udvaskede kolloider i en enkelt hændelse var maksimalt 324 mg/l i pesticidgennemstrømningsforsøgene og > 600 mg/l i de indledende forsøg til bestemmelse af sammenhængen mellem turbiditet og kolloidindhold. Sammenlignes dette med Kjaergaard et al. (2004a)'s kolloidgenerering internt i jorden for en sammenlignelig jord (12% ler), nemlig 150 mg/l, var indholdet noget større. Fraktionsgrænserne er imidlertid ikke defineret ens, da Kjaergaard et al. arbejdede med kolloider i størrelsessegmentet 5-200 nm, mens partikler og kolloider i de nærværende forsøg blev defineret som værende > 20 nm. Skalaerne (prøvestørrelserne) var også forskellige.

Effekter af strukturforskelle på kolloidudvaskningen er fundet tidligere af Petersen et al. (2004), hvor en faktor på mindst 1,9 adskilte minimalt bearbejdet jord (med mindst udvaskning) fra 3 andre, mere omfattende, former for jordbearbejdning (herunder pløjning), og af Schelde et al. (2006), der fandt en stigning på en faktor 3-4 i kolloidudvaskningen efter pløjning. Det skyldes, at pløjningen, såvel som andre former for jordbearbejdning, eksponerer nye jordaggregater, der derefter kan afgive kolloider til det omgivende vand. Også niveauerne for turbiditeten målt i nærværende undersøgelse svarer til de niveauer, der blev målt af Petersen et al. (2004) i ovennævnte drænvandsundersøgelser i forbindelse med kraftige nedbørshændelser.

Det er kendt, at jordbearbejdning destabiliserer jordstrukturen og gør jorden mere modtagelig for slæmning. Forsøg udført i laboratorium og mark har således vist, at mængden af mekanisk dispergerbart ler ved et givet vandindhold kan relateres forholdsvis snævert til det specifikke energiinput ved jordbearbejdning ( $\text{J kg}^{-1}$ ) (Watts et al., 1996 a og b).

I de første forsøg med bromid måltet også turbiditet. Her var den maksimale turbiditet på de minimalt bearbejdede kolonner, hvor der var registreret beskadigelse af overfladen ved udtagning af kolonnen, væsentligt større end for de øvrige kolonner (henholdsvis >1000 NTU på kolonne 5 og 374 NTU på kolonne 2, mod 41, 62 og 68 på kolonne 4, 6 og 3). Effekten forsvandt med tiden, hvilket dels kan skyldes en konsolidering af overfladen og dels, at mosset på overfladen efterhånden fik en større udbredelse.

Jordfugtigheden syntes at have en effekt på kolloidgenereringen. Fugtigheden i kolonnerne ved nedbørshændelse 2's begyndelse var større end ved hændelse 1's begyndelse, og bortset fra en kolonne var kolloidgenereringen for hændelse 2 større end for hændelse 1. Poesen (1981) og Kjaersgaard et al. (2004c) fandt begge, at kolloidgenereringen er størst for et vandindhold omkring

markkapacitet for jorde med et lerindhold som den, der er anvendt her i forsøget. Udviklingen mellem hændelse 2 og 3 var mindre klar.

Den totale mængde kolloidbæret pesticid (kolloider defineret som  $> 0,02 \mu\text{m}$ ) var konstant eller faldende med stigende hændelsesnummer.

Der blev udført rysteforsøg til bestemmelse af mængden og størrelsesfordelingen af dispergerbare jordpartikler. På baggrund af disse forsøg kan det konkluderes, at rystetiden havde en umiddelbar effekt på dispergeringen af lerpartikler, idet denne steg med varigheden af rystningen indtil alt ler var i opløsning. Mængden af kolloider, der løb gennem kolonnerne, udgjorde  $< 2\%$  af de potentielt dispergerbare kolloider i lerstørrelse, fundet ved rysteforsøg og en endnu mindre del af de potentielt dispergerbare kolloider i ler+silt-størrelse.

Der var stor forskel mellem genereringen af dråbe-roderet materiale på de behandlede og minimalt bearbejdede kolonner. Det kunne indikere, at en større del af kolloiderne på de minimalt bearbejdede kolonner genereres i jorden. Imidlertid var pesticidkoncentrationen på kolloider genereret på de minimalt bearbejdede kolonner større end pesticidkoncentrationen på kolloider genereret på pløjede kolonner, bortset fra for kolonne 2 (minimalt behandlet), der havde en meget ringe udvaskning. For glyphosat var koncentrationen henholdsvis ca. 8,6 og 10,5 mg/kg jord i de øverste 0,5 cm af kolonne 6 (minimalt bearbejdet) og kolonne 4 (pløjet), og koncentrationen på de udvaskede kolloider i 3. hændelse var hhv. 9,9 og 14,4 mg/kg. Under 0,5 cm's dybde var koncentrationen i udskrab fra farvede makroporer altid under 1 mg/kg og stærkt faldende med dybden. For pendimethalin var koncentrationen på udvaskede kolloider noget mindre (3,8 og 2,2 mg/kg for kolonne 4 (minimalt bearbejdet) og kolonne 2 (pløjet), men den maksimale koncentration målt i farvede makroporer var 0,4 mg/kg, igen stærkt faldende med dybden. Resultaterne tyder altså på, at kolloiderne i begge tilfælde primært kom fra tolaget.

### 7.3.2 Kolloidtyper

Sammensætningen af kolloider, der transporteredes ud af kolonnerne, blev undersøgt med stor tidlig opløsning, og det blev fundet, at den mineralogiske sammensætning og indhold af funktionelle organiske grupper var konstant over tiden. Det er derfor sandsynligt, at kolloidgenereringen omfattede identiske områder i kolonnen (samme horisont) og ens mekanismer hen over forsøget. Dette er i kontrast til tidligere udførte markforsøg, hvor indholdet af organisk stof var størst i de første prøver i en drænperiode. (Holm et al, 2003).

De mineralogiske undersøgelser af kolloiderne havde til formål at identificere specifikke reaktive strukturer og overflader af mineraler, der kan fungere som adsorbent for pesticiderne. Undersøgelser af naturlige, høj-polymere carbonforbindelser påviste en helt ny type af sorbent i danske jorde: grafit-lignende kulstof med et signifikant indhold af ilt. Disse forbindelser kan have stor betydning for adsorptionen af organiske stoffer med aromatiske strukturer. De fandtes i jorden i alle horisonter og formentlig i en bred fordeling af størrelser. Sådanne stoffer er tidligere fundet af Cornelissen et al. (2005) og påvist at være stærke sorbenter for pesticider med ringstrukturer. Yu et al. (2006) fandt at partikulært organisk stof som det ovenfor beskrevne havde den største sorptionskapacitet for atrazin af de undersøgte organiske



fraktioner. De fandt dog også, at sorptionskapaciteten må være nedsat når stoffet findes i jord, idet sorptionskapaciteten for den partikulære fraktion oversteg den samlede jords adsorptionskapacitet.

Mineralogiske undersøgelser af hele kolloidprøver påviste tilstedeværelsen af mikrokrystallinsk goethit i fysisk tæt kontakt med organiske kulstofforbindelser. Goethit er den sorbent i jorden med forventet størst affinitet for glyphosat, men det er uvist hvad den tætte kontakt mellem goethit og organiske forbindelser betyder for sorptionsegenskaberne. Sådanne fysiske associationer kan forklare, at egenskaberne ikke er proportionale med indholdet af specifikke mineraler. Aluminiumsilikater var den hyppigst forekommende mineraltype.

Det er kendt, at glyphosat fortrinsvis bindes til jern- og aluminumoxider, mens pendimethalin bindes til organisk stof. Mens glyphosat fortrinsvis fandtes i fraktionen  $> 2 \mu\text{m}$ , fandtes mærket kolloidbundet pendimethalin fortrinsvis i fraktionen 500 Dalton -  $< 0,02 \mu\text{m}$ . Det tyder på, at de bærende kolloidtyper er forskellige.

### 7.3.3 Fordeling af pesticider i kolonnerne

De absolut højeste koncentrationer af både glyphosat og pendimethalin blev fundet i de øverste 0,5 cm af jordkolonnen, nemlig henholdsvis 11 og 8 mg/kg for glyphosat og 14 og 25 mg/kg for pendimethalin, for henholdsvis de pløjede og de minimalt bearbejdede kolonner. Koncentrationen af pendimethalin i overfladelaget var altså lidt højere i den minimalt bearbejdede mark, hvilket stemmer overens med farvestofforsøget, hvor tykkelsen af det øverste, fuldt gennemfarvede lag var mindst i den minimalt bearbejdede jord, men sammenhængen holdt ikke for glyphosat.

Kun i én prøve udtaget uden for synligt farvede områder (i 25-30 cm i kolonne 6 fra den upløjede jord) blev der med sikkerhed fundet glyphosat. Hvis der ikke var afsat synligt blåt farvespor i et område af jorden, blev der altså som hovedregel ikke fundet pesticid i området. Mærket pesticid fundet under det øverste jordlag blev stort set udelukkende fundet i blåfarvede områder omkring strømningsaktive bioporer og sprækker. Pesticidkoncentrationen i disse blåfarvede områder aftog med dybden.

Reichenberger et al. (2002) fandt lignende resultater for 10 forskellige pesticider i markforsøg, hvor de undersøgte pesticidernes strømningsveje og sammenlignede med strømningsveje for Brilliant Blue. For alle pesticiderne fandt de, at koncentrationen i jorden var signifikant højere i de farvede områder end i ikke farvede områder, og de konkluderede, at transportvejene for alle pesticiderne kunne spores med farvesporstoffet.

### 7.3.4 Strømningsdynamik og kolloidgenerering

Farvemønstrene i jorden viser, at der er ret god kontakt mellem jord og vand i de(n) øverste cm. Det gennemfarvede lag er lidt tykkere på de pløjede søjler end på de ikke-pløjede. Dernæst koncentrerer de farvede områder mere og mere omkring preferentielle strømningsveje. For kolloider indeholdende pesticid kan man forestille sig en direkte transport fra overfladen, men også en situation med flere "mellestationer" med varierende opholdstid og varierende jord/væske-forhold. Drevet af nedbørshændelser sker transporten af kolloider igennem pløjelaget hovedsagligt i sprækker fra jordbehandlingen

og i bioporer. Porøs jord iblandet mætter af nedpløjet halm og andet organisk materiale udgør i visse situationer en præferentiel strømningsvej (Petersen et al., 1997). Bioporerne kan penetrere furebunden, men sprækkerne stikker ikke dybere end til furebunden, hvor der indledningsvis vil ske en ophobning af jordvæske. I denne ophobningsfase er der tid til adsorption hhv. desorption af adsorberet pesticid. På et tidspunkt (afhængigt bl.a. af nedbørsforhold og jordens vandindhold) er der ophobet tilstrækkeligt med væske over pløjesålen til, at overskærne bioporer (og evt sprækker dannet i furebunden ved pløjning, Petersen et al., 1997a) bliver vandledende og kan transportere kolloider og stof længere ned i jordprofilen. Denne aktivering af makroporer ved furebunden kan faciliteres af makroporestrømning på selve grænsefladen (Petersen et al., 1997a). Hvis bioporerne ikke har god afdræning, kan der opstaves væske i bioporerne, hvorved der bliver tid til yderligere refordeling af pesticid imellem kolloid og væskefasen i den vandholdige biopore og med den faste fase i porevæggen. I de foreliggende forsøg, hvor kolonnerne, og dermed også bioporerne, er skåret over i 50 cms dybde, er dræningen ret god. Man kunne forestille sig, at der skete en adsorption i/langs med porerne og en genmobilisering af kolloider i senere hændelser. Dette er teoretisk muligt, men i de foreliggende forsøg forventes denne proces ikke at være meget betydende. Det skyldes, at kun den øvre del af søjlen mættes under forsøget, og derfor genererer makroporestrømning. I den nedre del af søjlen (på nær ved den nedre rand) er der undertryk i matricen, hvorfor strømningen overvejende vil foregå fra makroporerne og ind i matricen.

Når pesticidholdige kolloider når uden for biopore-domænet (området med store vertikalt orienterede porer), vil transporthastigheden aftage hvilket bevirker at systemet vil komme tættere på ligevægt. Dette er imidlertid ikke undersøgt i nærværende forsøg.

### 7.3.5 Ændringer i ledningsevne under forsøgene

Det faktum, at ledningsevnen i disse forsøg svarer til jordens ledningsevne i næsten hele perioden tyder på, at der sker en opblanding med jordvæske. Da farveforsøg mv. ikke tyder på ret stor kontakt med jordvæsken, må denne kontakt ske i eller tæt på overfladen og sandsynligvis i det Gao et al. (2004, 2005) definerer som "udvekslingslaget".

Den lille og manglende generelle systematik i variation af ledningsevnen i effluenter samt størrelsesniveauerne for ledningsevnen stemmer godt overens med erfaringer fra drænvandsmålinger i tidligere udførte markforsøg på samme forsøgsareal (Petersen et al., 2004).

I forsøg med kolonner med beskyttet overflade, ses som oftest at ledningsevnen i det gennemstrømmende vand nærmer sig ledningsevnen for regnvandet (se f.eks. Laegdsmand et al. (2005); Laegdsmand et al. (1999); de Jonge et al. (2000)). Den høje grad af dispergering i jorden, der forventes efterhånden som vand med lille ledningsevne kommer i kontakt med aggregater i jorden, og som forventes at være en væsentlig kolloidgenererende faktor, synes altså ikke at forekomme i forsøg med ubeskyttet jordoverflade i samme omfang som i forsøg med beskyttet overflade.

### 7.3.6 Sammenhæng mellem pesticid og TOC/DOC

Idet pendimethalin sorberer til organisk materiale, mens glyphosat fortrinsvis sorberer til jern- og aluminiumoxider, kunne man have forventet en lineær sammenhæng mellem TOC/DOC og pendimethalin og en svagere

sammenhæng med glyphosat. I stedet fandtes en næsten invers relation mellem TOC/DOC og pesticid på de minimalt bearbejdede jorde. På de pløjede jorde var der en væsentligt bedre visuel sammenhæng mellem udviklingen i TOC/DOC og opløst ( $< 0,02 \mu\text{m}$ ) pendimethalin, henholdsvis kolloidbundet glyphosat. Det kunne tyde på, at genereringen af TOC/DOC foregik samme sted som den øvrige kolloid- og pesticidfrigivelse i de pløjede kolonner, mens det ikke syntes at være tilfældet i de upløjede jorde. Der er ingen systematik i mængden af af TOC/DOC i effluenter som funktion af behandlingen.

### 7.3.7 Glyphosat

Den totale udvaskning af glyphosat varierede fra 0,8-38,3  $\mu\text{g}$  pr kolonne, svarende til 0,007-0,32% af den påførte mængde. De genererede gennemsnitskoncentrationer for hver hændelse varierede mellem 0,04 og 24,8  $\mu\text{g/l}$ . Resten af det tilsatte pesticid var tilbageholdt i kolonnen, primært i de øverste 5 mm.

De gennemførte udvaskningsforsøg med glyphosat viste, at i de pløjede kolonner transporteredes en stor del af glyphosaten (gennemsnitligt 63-74%) bundet til kolloider i effluenter. Derimod transporteredes kun en mindre del af glyphosaten (gennemsnitligt 11-22%), bundet til kolloider i de minimalt bearbejdede kolonner.

De Jonge et al. (2000) fandt i forsøg med jordkolonner (20 cm i højden, 20 cm i diameter) udtaget i en mark (sandblandet lerjord) med permanent græs i dybden 2-22 cm, at hvis nedbørshændelsen foregik 3 dage efter tilførsel af glyphosat til overfladen, var 11-27% af glyphosatudvaskningen kolloidbundet ( $> 0,24 \mu\text{m}$ ). Forsøgene af de Jonge et al. (2000) adskiller sig bl.a. fra de nærværende ved ikke at inkludere en naturlig jordoverflade og ved tilsætning af NaOH.

Der var ikke nogen sikker forskel på mængden af totalt udvasket glyphosat fra pløjede og minimalt bearbejdede kolonner – for begge behandlinger var der en kolonne med høj og en med lav udvaskning. Dermed var der heller ikke en generel sammenhæng mellem kolloidkoncentrationen og glyphosatkoncentrationen. Mængden af kolloidbundet glyphosat var næsten konstant eller faldende med stigende hændelsesnummer, mens den totalt udvaskede glyphosatmængde steg med hændelsesnummer for to kolonner (en af hver behandling), faldt for en kolonne, og udviste maximum under hændelse 2 for den sidste kolonne.

Korrelationen mellem kolloidkoncentration og glyphosatkoncentration inden for de enkelte kolonner og nedbørshændelser var forskellig. Den højeste opnåede  $R^2$ -værdi var 0,95, men der observeredes også værdier ned til 0. Korrelationen var specielt dårlig på kolonne 2, hvor de udvaskede mængder af kolloidbundet kolloid var meget små (0,01  $\mu\text{g}$  pr hændelse). For kolonne 5 og specielt hændelse 1 på kolonne 6 var der tydelig forskel på de første effluentprøver og de senere. For kolonne 5 steg  $R^2$ -værdierne, når de første effluenter ikke inddrages i analysen fra 0,45, 0,16 og 0,02 til 0,98, 0,92 og 0,82. For første hændelse i kolonne 6 steg  $R^2$ -værdien fra 0,02 til 0,74. Man kunne på den baggrund argumentere for, at de første udstrømningshændelser domineres af kolloider, der ikke er genereret i de øverste få cm af jorden, mens kolloiderne lidt senere i hændelsen primært stammer fra overfladen. Alternativt kunne det skyldes, at de første fraktioner indeholdt flere grove

partikler (med mindre overfladeareal) end de senere fraktioner. Dette blev dog eksperimentelt søgt modvirket ved at lade prøverne bundfælde 1 min. inden turbiditetsmålingen, men en vis effekt kan ikke helt udelukkes.

Adsorptions-/desorptions-kinetikstudier viste, at hvis der umiddelbart efter udvaskningen var bundet meget glyphosat til kolloider i effluenten, så skete der en relativt hurtig desorption af glyphosat fra kolloiderne (inden for 30 minutter). Denne effekt blev fundet i effluenten fra kolonner udtaget fra pløjet jord. I effluenten fra minimalt bearbejdet jord var der relativt meget glyphosat i væskefasen og meget lidt glyphosat bundet til kolloider. Her foregik der umiddelbart efter udløb fra kolonnerne (samme tidsskala) en sorption af glyphosat til kolloiderne. Målinger af desorption fra dråbeerosionspartiklerne viste tilsvarende en tidsafhængig desorption med en meget stærkt forøgelse af desorptionen i løbet af den første time (Figur 4.24). Der var ingen væsentlig forskel på sorption af glyphosat i forsøg udført hhv med og uden tilsætning af overfladeaktivt stof fra pesticidformuleringen.

Resultaterne tyder på, at overfladens beskaffenhed er meget afgørende for transportformen af glyphosat. Glyphosat bindes meget dårligt til halmstubbe og mos ( $K_d \approx 0$ ), og den skylles derfor sandsynligvis af det organiske materiale ved regnhændelserne. På grund af sorptionskinetikken, når glyphosaten ikke at sorbere til jorden, og størstedelen af transporten foregår derfor som opløst glyphosat. Den observerede sorption af opløst glyphosat til kolloider i effluenten viser, at fordelingen mellem opløst og kolloidbundet glyphosat ikke er i ligevægt, når strømmingen foregår.

I praktisk sammenhæng kan man forestille sig følgende: Hvis Roundup udsprøjtes på en nyligt bearbejdet jord, hvor overfladen er udækket og relativt ubeskyttet mod regndråbernes erosion, vil glyphosat hovedsageligt frigives fra jordoverfladen som kolloidbundet glyphosat. Som nævnt ovenfor, vil glyphosat kunne frigives fra halm og andet organisk materiale uden at være bundet til jordpartikler, hvis jorden er dækket ved udsprøjtningen. Allerede på overfladen vil der kunne ske en omfordeling af glyphosat mellem den faste fase og væskefasen. Transporten af glyphosat igennem pløjelaget sker hovedsageligt i sprækker fra jordbehandlingen og i bioporer. Porøs jord iblandet mætter af sprøjtet, nedpløjet halm og andet organisk materiale, der kan udgøre en præferentiel strømningsvej (Petersen et al., 1997), kan sandsynligvis fungere som kilde for opløst glyphosat. Under opbygning af vandtryk, inden makroporestrømmingen aktiveres, er der tid til adsorption hhv. desorption af glyphosat. Den høje koncentration af glyphosat på kolloiderne i effluenten er imidlertid en indikation af, at omfordelingen undervejs i profilet må være begrænset.

Mobilisering af glyphosat fra nedpløjet sprøjtet halm har, så vidt vides, ikke været undersøgt før. På grund af fysiske afstande i jorden vil diffusion af glyphosat fra halmen til sorptions-sites i jorden tage lang tid, og glyphosaten vil derfor være mobiliserbar i en lang periode. Det vides ikke, om  $K_d$ -værdien er lige så lav for levende plantemateriale, som for den undersøgte halm.

Glyphosat har været udsprøjtet på de lerede VAP-marker (Kjær et al. (2002), Kjær et al. (2005)):

- Fårdrup: 11.8 1999 (nedpløjet 19.9 1999), 14.10 2000 (nedpløjet 16.10 2000). Nedbøren efter udsprøjtning var moderat og udvaskning startede 1.5 måned efter udsprøjtningen. De udvaskede drænvandskoncentrationer var lave.

- På Silstrup har det været udsprøjtet 25. okt 2001 (pløjning 18. dec) og 15. sept 2003 (ingen nedpløjning). Glyphosat udvaskedes i oktober november til dræn i koncentrationer over 0.1 µg/l i 2001 og ikke i 2003.
- Estrup: 13.10 2000 og 2. sept 2002. På Estrup er nedbringningen efter første udbringning sket ved pløjning 10 dage (23.10.2000) efter udbringning uden regn i den mellemliggende periode. 2. Udbringning var i en hvedestubmark, og der pløjedes ikke. I begge tilfælde har udvaskningen til dræn været specielt stor.

Fundene giver således ikke noget klart billede af mekanismerne og udvaskningen er utvivlsomt påvirket af nedbørsmønstret og intensiteten i nedbørstilfælde efter udsprøjtning og nedpløjning, men der kunne være en indikation af at glyphosat udsprøjtet på stub og halm let mobiliseres både fra overfladen og fra nedpløjede planterester. Det er imidlertid ikke muligt at vurdere nedbørsmængder og intensiteter fra udsprøjtning til nedpløjning alene fra de publicerede rapporter.

Det er også muligt, at der i nogle af de omtalte markforsøg ses effekter af processer, som ikke optræder i laboratorie-skalaen.

### 7.3.8 Pendimethalin

Den totale udvaskning af pendimethalin varierede fra 11,0-32,7 µg pr kolonne, svarende til 0,12-0,43% af den påførte mængde. Resten af det tilsatte pesticid var tilbageholdt i kolonnen, primært i de øverste 5 mm. Til sammenligning blev der i markforsøget på samme jord udvasket 0,0013% af den tilsatte mængde pendimethalin til dræn efter 2 år (Petersen et al. (2003)).

De genererede gennemsnits-koncentrationer for hver hændelse varierede mellem 1,21 og 9,3 µg/l. Til sammenligning er der i markforsøg fundet maksimale drænvands-koncentrationer af pendimethalin (totalfraktion) i to plots i den pløjede jord på hhv. 8,3 µg/l og 12,6 µg/l, og der er, som i nærværende undersøgelse, helt generelt fundet positiv korrelation mellem drænvandets indhold af pendimethalin og jordpartikler inden for de enkelte afstrømningshændelser (Petersen et al. (2003)).

De gennemførte udvaskningsforsøg med pendimethalin viste, at den største del af det mærkede pendimethalin passerede igennem 0,02 µm-filteret og derfor umiddelbart klassificeredes som opløst. Uanset jordbearbejdningen viste forsøg baseret på måling af <sup>14</sup>C-aktiviteten, at kun ca. 8-13% var bundet til kolloider (>0,02 µm) på prøveudtagnings-tidspunktet. Alligevel var korrelationen mellem kolloidkoncentration (målt som kolloider > 0,02 µm) og pendimethalin-koncentration høj ( $R^2 = 0.42-0.92$ ). Desuden var  $K_d$  bestemt til 243 l/kg i sorptionsforsøg. Der blev derfor foretaget yderligere forsøg med fraktionering af effluent og filtrat ved nanofiltrering over en 500 D membran. I dette forsøg blev den kolloidbundne pendimethalinfraktion kvantificeret på grundlag af såvel radioaktivitetsbestemmelser som kemiske analyser.

Resultaterne af de kemiske analyser viste (modsat kontrolmålingerne baseret på <sup>14</sup>C-aktiviteten), at hovedparten af det udvaskede pendimethalin (63 - 67 %) var kolloidbåret (> 0,02 µm). Begge analysemetoder viste, at kun en mindre del af det udvaskede pendimethalin (18-27 (42)%) fandtes i fraktionen < 500 Dalton, hvilket muligvis kan forklare den snævre kobling mellem partikelkoncentrationen (turbiditeten) og pendimethalinudvaskningen.

Resten af pendimethalinen var bundet til kolloider eller større organiske molekyler (eller fandtes eventuelt som krystaller), og fandtes på 0,02  $\mu\text{m}$ -filteret eller i fraktionen > 500 Dalton – 500.000 Dalton. Den overvejende del (75-80%) af pendimethalinen er derfor i praksis "kolloidbundet". Forskellen på fordelingen mellem de større fraktioner, afhængigt af om det var bestemt ud fra mærket pendimethalin eller ud fra kemisk analyse kan ikke forklares ud fra de foretagne forsøg.

Som for glyphosat var der ingen væsentlig forskel på mængden af totalt udvasket pendimethalin fra pløjede og minimalt bearbejdede kolonner. For begge behandlinger var der en kolonne med høj og en med lav udvaskning. Der var heller ikke en generel sammenhæng mellem kolloidkoncentration og pendimethalinkoncentration. Fraktionen > 0,02  $\mu\text{m}$  var imidlertid størst i første fraktion eller næsten konstant gennem de tre hændelser (som for glyphosat). For 3 ud af 4 kolonner steg den totale pendimethalinudvaskning med hændelsesnummer, mens den for den udvaskede mængde viste maksimum i hændelse 2 for den sidste kolonne.

Mere detaljerede sammenligninger mellem turbiditet og pendimethalin-koncentration viste et væsentligt anderledes billede end for glyphosat. Den første prøve havde altid en høj turbiditet og en høj koncentration af pendimethalin. For alle de øvrige målinger gjaldt, at pendimethalin-koncentrationen var svagt faldende over tid eller næsten konstant. Turbiditeten faldt over tid. Det kunne fortolkes som en tilgængelig pulje i jordvandet, der udvaskes først, og derefter en relativt jævn frigivelse (desorption?) fra en svagt faldende sorberet pulje. Fortolkningen vanskeliggøres af, at den kolloidstørrelsesfraktion, der indeholdt størstedelen af pendimethalinet, ikke indgår i kolloidmålingen.

Gennemførte forsøg til vurdering af sorptions-/desorptionskinetikken for pendimethalin viste, at der efter udløb fra kolonnerne skete ingen eller kun en svag sorption/desorption af pendimethalin til kolloiderne. De syntes derfor at være nogenlunde i ligevægt. Prøver udtaget fra dråbeeroderet materiale desorberede pendimethalin. Fortolkningen forstyrredes af, at begge de undersøgte fraktioner indeholdt både sorberet og ikke sorberet pendimethalin, og at der kan være sket sorption til flaskelågene anvendt i desorptionsforsøget. Der er ingen væsentlig forskel på  $K_d$ -værdien for sorption af pendimethalin med og uden formulering tilsat.

### 7.3.9 Hvor kommer kolloider med stof fra?

Da pesticiderne er lokaliseret i en meget begrænset del af jorden, specielt i den øverste halve cm af jorden, må det antages, at pesticidbærende kolloider genereres her. Indicier på, at overfladeprocesser er vigtige, er:

- At forstyrrelser på overfladen af de minimalt bearbejdede kolonner førte til en væsentlig stigning i turbiditeten i effluenten i første gennemstrømningsforsøg.
- At kolloidernes pesticidmætning svarede til overjordens, og var større end koncentrationen i afskrab fra siden af makroporer.
- At der for glyphosat målt sammenlignelige desorptionskurver for dråbeeroderet materiale og for materiale i effluenten, og
- At korrelationsanalyser viste en god sammenhæng mellem glyphosatkoncentration og kolloidkoncentration, specielt hvis der ses bort fra de første opsamlede prøver, der indeholdt relativt mere kolloid uden glyphosat.

Dråbeerosionsprocessen kan derfor ikke udelukkes som væsentlig for transport af glyphosatrige kolloider, når glyphosaten er udbragt på jordoverfladen. Især i de tilfælde, hvor der var en dårlig korrelation mellem pesticid og turbiditet, kan det ikke afvises, at der også kom betydelige mængder jordpartikler fra andre dele af jorden.

Det meget større sammenfald af TOC/DOC, kolloidgenerering og pesticidtransport på de pløjede jorde end på de minimalt bearbejdede jorde kunne også tyde på, at der sker en frigivelse af TOC/DOC samtidigt med, at erosionsprocessen foregår.

I forsøg med halm på overfladen faldt kolloidgenereringen imidlertid ikke til 0, selv om erosionsprocessen må forventes at blive stærkt begrænset, og der er, som beskrevet i kapitel 2.2.4.1, dokumentation for, at kolloider også kan genereres i jorden. Andelen af kolloidassocieret glyphosat faldt imidlertid efter halmtilsætning på overfladen.

Pendimethalin synes i høj grad at være adsorberet til organiske makromolekyler. De grafitlignende kolloider, der er identificeret, kan tænkes at være bærere, men det kan også tænkes, at opløst organisk stof spiller en rolle. Det er tidligere dokumenteret, at opløst organisk stof (DOM), som var naturligt til stede i jordvand, kan vekselvirke med pendimethalin og derved ændre stoffets mobilitet i jord. Ligeledes er det vist, at DOM-associeret pendimethalin kan dominere tilstedeværelsen af pendimethalin i jordvæsker (Giessl (1999)).

Opløst organisk stof frigives fra jordens organiske pulje ved desorption og kan dannes ved visse nedbrydningsprocesser (Gjettermann et al. (2006-in prep)). Beskrivelsen af DOC-frigivelse ved desorption ligner på mange måder beskrivelsen af frigivelse af kolloider fra aggregater til jordvæsken. Da pendimethalin er endnu mere koncentreret i overfladen end glyphosat, må de transporterede kolloider nødvendigvis også genereres herfra. Men man kunne forestille sig en mindre grad af filtrering undervejs på grund af at de transporterede enheder er mindre end tilfældet synes at være med glyphosaten. Opløst organisk C bidrager heller ikke i samme omfang til turbiditetsmålinger, som de større fraktioner.

Det er dokumenteret, at pesticider, der binder til organisk stof, kan frigives i jordoverfladen. Gouy et al. (1999) undersøgte overfladeafstrømning af seks pesticider på to homogeniserede jorde. Pesticiderne kunne klassificeres i to grupper: Atrazin, simazin, diuron, isoproturon og alachlor der befandt sig i den opløste fase hhv. trifluralin og acolonifen, hvor 90% var associeret til de eroderede partikler. De pesticider, der var associeret til partikler, var karakteriseret ved en høj organisk fordelingskoefficient ( $K_{oc} > 8000 \text{ l kg}^{-1}$ ) for de pågældende jorde.

#### 7.4 Modellering

Den meget store variation mellem kolonnerne var en udfordring for modelleringen. En meget væsentlig del af variationen bundede imidlertid i forskelle i vandstrømningerne i kolonnerne, som nogenlunde kunne kvantificeres i de indledende simuleringer med vand og bromid. På grund af, at søjler med mindre gennemstrømning blev medtaget i forsøget, dækker strømningforholdene i de medtagne søjler en større variation end først

tilsigtet. Hvis de anvendte procesbeskrivelser resulterer i rimelige simuleringer under meget forskellige forhold, er det en indikation af de vigtigste betydende faktorer er medtaget.

Den store observerede variation er til dels en funktion af forsøgets skala. For den pløjede mark kan man forestille sig, at de aktuelle strukturer i overjorden og forekomsten af nedpløjet halm i en kolonne afhænger af præcis hvor kolonnen er udtaget i forhold til plovfurerne. I dette tilfælde ville en "enhedsskala" mindst strække sig fra plovfure til plovfure.

Modelleringen viste, at de forbedringer i procesbeskrivelser, der er gennemført i projektet, førte til en udmærket simulering af vandstrømning og bromidtransport. Der var imidlertid væsentlig forskel mellem de enkelte kolonner, og de skulle parameteriseres helt individuelt.

Når vandstrømningen og stofudvekslingsparametrene var fastlagt, var det muligt at simulere de to meget forskellige kolonner med samme jordbehandling med kolloidparametre med begrænset variation. For kolonner med forskellig jordbehandling var parametrene væsentligt mere forskellige. Dette betyder, at en meget væsentlig del af forskellen mellem to ens behandlede kolonner dikteres af strømningsbilledet.

Perioden, fra nedbøren påførtes kolonnen og til udstrømningen skete fra kolonnens bund, mindskedes fra hændelse til hændelse. Dette kunne ikke forklares på basis af vandindhold i modelleringen. Det skyldes primært en kompaktering af kolonnernes øverste lag, og dermed en faldende ledningsevne. Modelleringen er koncentreret omkring den første hændelse for at opnå den bedste udnyttelse af de indledende bromidforsøg. For jorderosionsprocesserne er det almindeligt observeret at de betydende parametre ændres fra hændelse til hændelse. Der observeres ofte en konsolidering over tid og dermed også en faldende erodibilitet, der igen kan påvirkes af jordbehandling, frost/tø og skiftende fugtighedsforhold. Der eksisterer ingen generelle relationer, der kan benyttes til at forudsige disse ændringer fra hændelse til hændelse. Da de fleste parametre er gjort så ensartede som muligt i de udførte forsøg, forventes kompakteringen at være den vigtigste ændring over tid.

De observerede mønstre af kolloider og pesticidtransport kunne genereres af modellen med forskellige kombinationer af parametre for kolloidgenerering og kinetik, og der er dermed ikke opnået en entydig forståelse af, hvordan processerne komplementerer hinanden. Det var forventet, at der kunne være tidslige forskelle i, hvornår kolloid genereret med de forskellige processer viste sig i udstrømningen, og mens visse af resultaterne fra kolonnerne også tydede på dette, sås dette ikke klart i modelleringen.

For at kunne beskrive udvaskningen af glyphosat på de minimalt bearbejdede jorde, var det nødvendigt at antage, at  $K_d$ -værdien på toppen af kolonnen var meget mindre end  $K_d$ -værdien for jord. Det stemte overens med  $K_d$ -målingerne for halm, og simuleringerne genererede også den observerede fordeling mellem kolloidbundet og opløst glyphosat ved udløb af kolonne. Der var altså god overensstemmelse mellem den tidligere beskrevne fortolkning af glyphosاتفorsøgene og modelsimuleringerne. De pløjede jorde genererer mange kolloider på toppen af kolonnen, men giver på den anden side mulighed for kontakt mellem glyphosat og jord og dermed kolloidfaciliteret transport, mens de minimalt bearbejdede jorde er dækket af mos og



plantemateriale, der beskytter mod erosion, giver anledning til mobilisering af glyphosat i opløst form.

Modelleringen har været koncentreret om glyphosاتفorsøgene, fordi der meget længe var usikkerhed om pendimethalins faktiske tilstand. Da det mærkede pendimethalin ikke sorberede væsentligt til størrelsesfraktionen  $>0,02 \mu\text{m}$ , repræsenterer denne fraktion ikke de transporterende kolloider. Det er vanskeligt at kalibrere modellen, da der ikke findes kvantitative bestemmelser for kolloidforekomsten i fraktionen 500 Dalton -  $<0,02 \mu\text{m}$ . Man kunne evt antage en proportionalitet mellem den bestemte kolloidfraktion og disse mindre kolloider. Alternativt kunne man finde en "effektiv" sorptionskoefficient for pendimethalin  $< 0,02\mu\text{m}$ , der så i virkeligheden beskriver sorptionen af bærestoffet med sorberet pendimethalin.

## 7.5 Konklusion

Formålet med dette projekt var at undersøge kolloidgenereringen og at kvantificere betydningen af kolloid-faciliteret makroporetransport af glyphosat og pendimethalin i den umættede zone i struktureret landbrugsjord. Et delformål var at undersøge hvilken betydning jordstruktur kan have på mobilisering og transport af kolloider og pesticid i den umættede zone ved forekomst af makroporer.

På baggrund af projektets resultater konkluderes det, at kolloidtransport kan være af stor vigtighed for både glyphosat og pendimethalin. For glyphosat transporteredes 63-74% af den samlede udvaskede masse bundet til kolloider, når udsprøjtningen skete på pløjet jord. For pendimethalin transporteredes 75-80% af den samlede udvaskede masse bundet til "kolloider", men der er tvivl om hvilke fraktioner, pendimethalinen er bundet til.

Den største identificerede effekt af jordstruktur var på selve kolloidgenereringen. Der genereredes væsentligt flere kolloider på de pløjede kolonner end på de minimalt bearbejdede. Observerbar dråbeerrosion fandtes kun på de pløjede søjler. Den samlede pesticidudvaskning var ikke dokumenterbart forskellig på pløjede og minimalt bearbejdede jorde. For glyphosat udgjorde mængden af kolloidbundet glyphosat imidlertid kun 11-22 % på de minimalt bearbejdede kolonner. Denne effekt kan imidlertid ikke alene tilskrives jordstrukturen. Det var også af betydning, at opløseligt glyphosat afvaskedes direkte fra plantemateriale på overfladen, og at den, på grund af sorptionskinetikken og transporthastigheden, ikke nåede i ligevægt med omgivende jord og kolloider.

Både for kolloidfaciliteret transport af glyphosat og pendimethalin samt af den opløste glyphosat gælder, at de almindeligt accepterede udvaskningsmodeller og procedurer ikke kan beskrive den observerede transport.

Et andet delmål i projektet var nærmere at afklare hvor i jordsøjlen, de pesticidbærende kolloider kommer fra. På baggrund af farveforsøg, turbiditetsmålinger, og pesticidmætning på udvaskede kolloider må det konkluderes, at pesticidholdige kolloider primært genereres i de øverste centimeter af jorden. Længere nede i jordsøjlen fandtes pesticiderne kun i blåfarvet jord omkring strømningsaktive makroporer. Kolloider med pesticid kan tænkes at bevæge sig nedad i profilet i trin, men på grund af strømningsforholdene i kolonnerne under forsøgt (undertryk i matricen under

A-horisonten), vil det være vanskeligt at gen-mobilisere sådanne kolloider, der en gang er suget ud i matricen.

Den opnåede viden er blevet anvendt til udvikling af en modelkomponent, som skal kunne benyttes til simulering af kolloidfaciliteret pesticidtransport i den øvre del af rodzonen på umættede landbrugsjorde med makroporer (> ca. 1 mm). Modelleringen viste, at de forbedringer, i procesbeskrivelser, der er gennemført i projektet, førte til en udmærket simulering af vandstrømning og bromidtransport.

Når vandstrømningen og stofudvekslingsparametrene var fastlagt, var det muligt at simulere de to meget forskellige kolonner med samme jordbehandling med kolloidparametre med begrænset variation. For kolonner med forskellig jordbehandling var parametrene væsentligt mere forskellige. Dette betyder, at en meget væsentlig del af forskellen mellem to ens behandlede kolonner dikteres af strømningsbilledet.

De observerede mønstre af kolloider og pesticidtransport kunne genereres af modellen med forskellige kombinationer af parametre for kolloidgenerering og kinetik, og der er dermed ikke opnået en entydig forståelse af, hvordan processerne komplementerer hinanden. Det var forventet, at der kunne være tidlige forskelle i, hvornår kolloid genereret med de forskellige processer viste sig i udstrømningen, og mens visse af resultaterne fra kolonnerne også tydede på dette, sås dette ikke klart i modelleringen.

De opnåede resultater er opnået i forsøg med store jordkolonner og kan derfor ikke umiddelbart overføres til feltskala.



# 8 Perspektivering

## 8.1 I forhold til landbrugspraksis

For glyphosat er de fundne forskelle i sorption mellem jord og halm (og andet plantemateriale) af stor betydning for udvaskningsresultaterne og glyphosats transportform. Resultaterne tyder på, at glyphosat udsprøjtet på plantemateriale mobiliseres umiddelbart ved regn. I tilfælde af kraftig regn når en væsentlig del af glyphosaten, på grund af sorptionskinetikken, ikke at sorbere på jorden, men fortsætter til makroporer og igennem kolonnen. De minimalt bearbejdede kolonner havde halmstubbe og mos på en del af overfladen, og dermed et potentiale for mobilisering af opløst glyphosat. Da glyphosat normalt sprøjtes på plantemateriale, ikke mindst stub, kan denne situation forventes at være almindelig.

I forsøget er der ikke arbejdet med glyphosat på nedpløjet plantemateriale, men det er ret almindeligt at nedpløje efter nedvisning med glyphosat. I 20-25 cm's dybde var der i 3 ud af 4 kolonner fra den pløjede mark et kompakt lag af halm, der ledte vandet (farvestoffet) lateralt ud til andre sprækkesystemer uden direkte forbindelse med overfladen, **Figur 4.3**. Nedpløjet plantemateriale vil typisk ligge i strømningsvejen, og glyphosat på plantematerialet kan derfor forventes at kunne mobiliseres relativt let, hvis marken udsættes for kraftig regn i en periode efter udsprøjtning og nedpløjning.

Denne hypotese kan muligvis underbygges ved hjælp af modellering af VAP-data, men det må medtages i overvejelserne, hvad nedbrydningshastigheden er for glyphosat på halmen inden nedpløjning, og hvorledes koncentrationsniveauerne på halmen efter nedpløjning varierer som funktion af tid og nedbørsforhold.

## 8.2 Forsøgsmæssigt

Sammenfaldet mellem transportvejene for Brilliant Blue og pesticid fundet i nærværende projekt taler for, at farvestoffet vil kunne bruges til visualisering af transportveje samt understøttelse af prøveudtagning i fremtidige studier af pesticidudvaskning. Der bør udvikles metoder til at karakterisere adsorbenterne i umiddelbar nærhed af transportvejene.

Pendimethalin er mere komplekst at håndtere metodemæssigt end det var forventet. Det gælder ikke mindst det faktum, at det mærkede pendimethalin bevægede sig gennem 0,02  $\mu\text{m}$ -filtrene, men alligevel viste sig at være bundet "til partikler". Dette var ikke forventet ved forsøgets start, og 0,02  $\mu\text{m}$  er en lav grænse sammenlignet med lignende studier. Umiddelbart er der imidlertid ikke nogen grund til at forvente at dette fænomen skulle være begrænset til pendimethalin. Andre pesticider, der bindes til organisk stof, kunne tænkes at opføre sig på samme måde.

I fremtidige studier af pesticider, der binder stærkt til organisk stof og makromolekyler, vil det være meget væsentligt at sikre, at de anvendte

afskæringsgrænser for kolloidbundet materiale reelt afspejler de fraktioner, der ønskes undersøgt. Herunder gælder det ikke mindst om at eftervise om den her observerede fordeling mellem sorberet pesticid i fraktionen  $> 0,02 \mu\text{m}$ , og fraktionen  $< 0,02 \mu\text{m}$  er generel, eller om det er en artefakt af måling med radioaktiv mærkning. Hvis det ikke er en artefakt, er detaljerede undersøgelser af specielt det sorberende organiske stofs størrelsesfordeling, funktionelle grupper, struktur samt ligevægtsegenskaber i forhold til de forskellige pesticider vigtige for udbygningen af vores forståelse af processerne der indgår i transporten.. Giessl (1999) anvender DOM-flokkulering som metode til separering af DOM-bundet og frit pesticid.

### 8.3 For eksisterende registreringsmodeller (FOCUS)

For både glyphosat og pendimetalin gjaldt det, at  $K_d$ -værdien ikke var væsentligt påvirket af formuleringen. Det er derfor ikke nødvendigt at tage hensyn til formuleringen ved sorptionsberegning i forbindelse med udvaskningsberegninger for jord.

Alle anvendte registreringsmodeller håndterer vegetationsdække på overfladen i form af afgrøde. Ingen af dem håndterer vegetationsdække i form af ukrudt, halm og mos. Det faktum, at glyphosat opfanges, men ikke sorberer på, i alle tilfælde halm og mos, og derfor kan mobiliseres i opløst form i en periode efter udsprøjtning, tages altså ikke i betragtning. Det bør undersøges om dette fænomen gælder mere generelt, og det bør fastlægges hvorledes det i så fald bør håndteres modelleringsmæssigt.

Kolloider behandles ikke i eksisterende registreringsmodeller. Muligheden for mobilisering af glyphosat i opløst form fra nedpløjet halm findes heller ikke i eksisterende registreringsmodeller.

### 8.4 For nye modelbeskrivelser

Resultaterne tyder på, at der ved vurdering af glyphosat bør tages hensyn til afvaskeligheden fra plantemateriale, den uens fordeling af glyphosatholdigt plantemateriale i jorden (hvorfor de almindelige antagelser om (ligevægts-)sorption ikke holder, og kinetikken i sorptionsprocessen for opløst glyphosat. Kolloidtransporten er væsentlig ved udsprøjtning på jord, og bør indgå i vurderingen af glyphosats udvaskelighed. Ligeledes bør kolloidtransport indgå i en vurdering af pendimetalins udvaskelighed.

De udarbejdede procesbeskrivelser er en klar forbedring med hensyn til beskrivelse af makroporestrømning og bromidtransport i forhold til den nuværende PestSurfmodel. Muligheden for at generere kolloider ved hjælp af to forskellige processer er også en klar forbedring, ligesom indførelse af proceskinetik. De væsentligste problemer i forhold til de udviklede beskrivelser forventes at ligge i

- Erfaring med parameterisering for forskellige jordtyper og forhold for plot/markskala. En systematisk gennemgang og modellering af eksisterende forsøg ville være en mulighed for at opnå mere erfaring med parameterisering. Den meget store variation observeret mellem kolonnerne vil i et vist omfang udjævnes på større skala.
- Beskrivelse af udvikling i modelparametrene over tid. Dette er yderst vanskeligt, og der er allerede udført meget forskning på området uden

klare resultater. Der bør som udgangspunkt foretages en sammenstilling af information fra erosions- og kolloidforskning med henblik på at uddrage nogle empiriske relationer, der vil kunne anvendes i modellering. Det gælder ikke mindst for effekten af frost/tø-hændelser, der har en betydelig effekt på kolloidgenerering.

- Filtreringer og processer dybere i profilet. De her undersøgte kolonner forholder sig primært til "overskårne" makroporer. I naturen kan makroporerne ende i dræn, men de kan også ende blindt eller i sprækker, med en mindre ledningsevne end makroporen. Her er altså mulighed for opstuvning af vand, langsommere strømninger med større mulighed for opnåelse af ligevægt og en væsentligt højere grad af filtrering. Disse processer undersøges i et igangværende projekt: Flerdimensional modellering af vandstrømning og stoftransport i de øverste 1-2 m af jorden i systemer med markdræn. I dette projekt udvikles en 2-D-bekrivelse af jordsøjlen, der muligvis også kan være af interesse i forbindelse med beskrivelse af strømninger langs halm.

Ligesom for de eksisterende registreringsmodeller, mangler PestSurf – og den her udviklede kolloidbeskrivelse, en funktion til beskrivelse af afvaskning fra halm, ukrudt mm på overfladen og en standardparameterisering til dette.

Muligheden for at beskrive afvaskning af mobiliserbart glyphosat fra nedpløjet halm er ikke udviklet i projektet, og relevansen vil afhænge af, om processen kan eftervises i praksis.

Inden det overvejes at udbygge kolloidmodellen med opløst organisk stof bør det eftervises, at dette generelt er en vigtig faktor i transporten. DOC er bl.a. beskrevet i Daisy-modellen (Gjettermann et al., in prep.) og frigivelsen af DOC sker ved desorption fra organisk materiale i jorden og i forbindelse med visse nedbrydningsprocesser. En fuld beskrivelse af DOC-generering og dynamik kræver en fuld beskrivelse af de organiske omdannelser i jorden, og en sådan findes ikke i nogen af de gængse pesticidmodeller. Viser det sig, at DOC generelt er væsentlig for transport af stærkt sorberende pesticider, kan der tages udgangspunkt i Daisy-modellens beskrivelse. Imidlertid er beskrivelsen af kolloidgenerering i jorden som en desorption fra en uendelig kilde meget parallel til desorption af DOC fra den organiske pulje i jorden. Man kunne forestille sig at den kraftige opblanding og lave ionstyrke på overfladen ved nedbør kunne give anledning til en forceret frigivelse også af DOC, specielt i de pløjede jorde.

## 9 Referencer

- Abrahamsen, P. og Hansen, S. (2000) Daisy: An Open Soil-Crop-Atmosphere System Model. *Environ. Model. Software* 15, 313-330
- Amonette, J.E. og Zelazny, L.W. (1994). *Quantitative Methods in Soil Mineralogy* (J.E. Amonette og L.W. Zelazny, eds.).
- Andersson, Y. and T. Wenell, Ecotoxicological evaluation of pendimethalin. In: , National Chemicals Inspectorate, Solna (1993), p. 30.
- Bender Koch, C. og Christiansen F.G. (1993): Maturation of lower Paleozoic kerogens from North Greenland. *Organic Geochemistry* 20 (3): 405-413.
- Brady, N.C. & Weil, R.R. (1999): *The Nature and Properties of Soils*. (12 ed). Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Brandt, C. J. (1989). The size distribution of throughfall drops under vegetation canopies. *Catena* 16, pp. 507-524.
- Buffle, J. & Leppard, G.G. (1995): Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and behaviour of Colloidal Material. *Environ. Sci. Technol.* 29 (9) pp. 2169-2175.
- Carter, C.E., Greer, J.D., Braud, H.J. og Floyd, J.M., 1974. Raindrop characteristics in south central United States. *Transactions, American Society Agriculture Engineers*, 17: 1033-1037.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A. and van Noort, P.C.M. (2005): Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation. *Environmental science and technology*, vol 39 (18): 6881-6895.
- de Jonge, H., Jacobsen, O.H., de Jonge, L.W. & Moldrup, P. (1998): Colloid-Facilitated Transport of Pesticide in Undisturbed Soil Columns. *Phys. Chem. Earth.* 23 (2) 187-191.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W. og Jacobsen, O.H., 2000. [C-14]glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Management Science*, 56(10): 909-915.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W., Blicher, B.W. og Moldrup, P., 2002. Transport of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) applied with sewage sludge to undisturbed og repacked soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 31(6): 1963-1971.
- de Jonge, L.W., Moldrup, P., Rubaek, G.H., Schelde, K. og Djurhuus, J., 2004. Particle leaching and particle-facilitated transport of phosphorus at field scale. *Vadose Zone Journal*, 3(2): 462-470.
- de Ploey, J. og Gabriels, D. (1980). Measuring soil loss and experimental studies. In: M.J. Kirby and R.P.C. Morgan (eds.), *Soil Erosion*, pp. 63-108.
- DHI-Water and Environment (2004): *Quality control manual for field measurements*. DHI Water and Environment.
- DHI Water and Environment (2006): *MIKE SHE User Guide*, 2007. DHI Water and Environment, in press.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. & Williams, R. (1995): *particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulations*, Butterworth-Heinemann Ltd., Linacre House, Jordan Hill, Oxford, Great Britain.

- Epema, G.F. og Riezebos, H.Th. (1983). Fall velocity of waterdrops at different heights as a factor influencing erosivity of simulated rain. In: de Ploey, J. (Ed.): Rainfall simulation, runoff og soil erosion. Catena Supplement 4, Braunschweig 1983, 1-18.
- Flury, M. og Fluhler, H. (1995). Tracer Characteristics of Brilliant Blue Fcf. Soil Science Society of America Journal, 59(1): 22-27.
- Free, G.R. (1960): Erosion Characteristics of Rainfall. Agricultural Engineering, 41, 7, 447-449, 455.
- Gjettermann, B., Nielsen, K.L., Petersen, C.T., Jensen, H.E. og Hansen, S., 1997. Preferential flow in sandy loam soils as affected by irrigation intensity. Soil Technology, 11(2): 139-152.
- Gjettermann, B., Hansen, H.C.B., Jensen, H.E. og Hansen, S. (2004). Transport of phosphate through artificial macropores during film and pulse flow. Journal of Environmental Quality, 33(6): 2263-2271.
- Gjettermann, B., Styczen, M., Hansen, H. C. B., F. Vinther, P., Hansen, S. 2006. Modelling dissolved organic matter dynamics in agricultural soil using DAISY. Ecological Modeling. Submitted.
- Gouy, V., Dur, J.C., Calvet, R., Belamie, R. og Chaplain, V., 1999. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide run-off from soil using simulated rainfall. Pesticide Science, 55(2): 175-182.
- Gunn, R. og Kinzer, G.D. (1949). The terminal velocity of fall for water droplets in stagnant air. Journal of Meteorology, 6 (4): 243-248.
- Gao, B., Walter, M.T., Steenhuis, T.S., Hogarth, W.L og Parlange, J.Y. (2004). Rainfall induced chemical transport from soil to runoff: theory and experiments. Journal of Hydrology 295; 291-304.
- Gao, B., Walter, M.T., Steenhuis, T.S., Parlange, J.Y, Richards, B.K., Hogarth, W.L og Rose, C.W. (2005). Investigation raindrop effects on transport of sediment and non-sorbed chemicals from soil to surface runoff. Journal of Hydrology 308; 313-320.
- Ghadiri, H. og Rose, C.W. (1991a): Sorbed Chemical Transport in Overland Flow: I. A nutrient and Pesticide Enrichment Mechanism. J. Environ. Qual. 20: 628-633.
- Ghadiri, H. og Rose, C.W. (1991b): Sorbed Chemical Transport in Overland Flow: II. Enrichment Ratio Variation in Erosion Processes. J. Environ. Qual. 20: 634-641.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K. og Bang, M. (2004). Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. Europ. J. Soil Sci. 55: 183-191.
- Giessler, H. (1999). DOM-flocculation: A suitable approach for separating free and DOM-bound herbicides? Envir. Sci. and Pollution Res. 6: 77-82
- Grant, R., Laubel, A., Kronvang, B., Andersen, H.E., Svendsen, L.M. og Fuglsang, A. 1996. Loss of dissolved and particulate phosphorus from arable catchments by subsurface drainage. Water Res. 30:2633-2642.
- Hairsine, P.B. og Rose, C.W. (1991): Rainfall Detachment and Deposition: Sediment Transport in the Absence of Flow-Driven Processes. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol 55: 320-324.
- Hardy, I.A.J., Carter, A.D., Leeds-Harrison, P.B., Sanders, R.M. og Foster, I. (1999). The origin of sediments in field drainage water. In: Tracers in Geomorphology (ed. I. Foster), Proceedings of the British Geomorphological Research Group Meeting, Coventry University, 18-20 September, 1998, John Wiley and Sons, Chichester.
- Holm, J., Vilholth, K.G., Petersen, C. og Koch, C.B. (2003). Facilitated Transport of Pesticides. Pesticides Research. No. 67. Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen, Miljøstyrelsen, København, Danmark.



- IDA Spildevandskomitéen (1999). Regional variation af ekstremregn i Danmark. Spildevandskomitéen, skrift nr. 26. Ingeniørforeningen i Danmark – IDA.
- Jarvis, N. (1994). The MACRO model – Technical description and sample simulations. Reports and Dissertations, Vol, 19, 51 pp. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Jarvis, N. og Larsson, M. (1998). The MACRO Model (Version 4.1), Technical Description, SLU, Dep. of Soil Sciences, Uppsala.
- Jarvis, N., Villholth, K. og Ulén, B. (1999): Modelling particle mobilisation og leaching in macroporous soil. *European Journal of Soil Science*, 50, 621-632.
- Kjaer, J., Ullum, M., Lindhardt, B., Olsen, J. og Jørgensen, J.O. (2002). Udvaskningen af glyphosat vurderet ud fra tre markforsøg. Indlæg på 19. Danske planteværnsconference.
- Kjaer, J., Olsen, P., Barlebo, H.C., Henriksen, T., Juhler, R.K., Plauborg, F., Grant, R., Nygaard, P. og Gudmundsson, L. (2005). The Danish Pesticide Leaching Programme, Monitoring results May 1999- Juni 2004. GEUS.
- Kjaergaard, C., de Jonge, L.W., Moldrup, P. og Schjøning, P. (2004a): Water-Dispersible Colloids: Effects of Measurement Method, Clay Content, Initial Soil Matric Potential, and Wetting Rate. *Vadose Zone J.*, 3: 403-412.
- Kjaergaard, C., Poulsen, T.G., Moldrup, P. og de Jonge, L.W. (2004b): Colloid Mobilization and Transport in Undisturbed Soil Columns. I. Pore Structure Characterization and Tritium Transport. *Vadose Zone J.*, 3: 413-423.
- Kjaergaard, C., Moldrup, P., de Jonge, L.W. og Jacobsen, O.H. (2004c): Colloid Mobilization og Transport in Undisturbed Soil Columns. II. The Role of Colloid Dispersibility og Preferential Flow. *Vadose Zone J.*, 3:, 424-433.
- Kjaergaard C., Hansen H.C.B., Koch C.B. og Villholth, K.G. (2004d) Properties of water-dispersible colloids from macropore deposits and bulk horizons of an Agrudalf. *Soil Science Society of America* 68 (6): 1844-1852.
- Kretzschmar, R. & Sticher, H. (1998): Colloid Transport in Natural Porous Media: Influence of surface Chemistry and Flow velocity. *Phys. Chem. Earth*, 23 (2), 133-139.
- Kreuger, J. and Tornqvist, L., 1998. Multiple regression analysis of pesticide occurrence in streamflow related to pesticide properties and quantities applied. *Chemosphere*, 37(2): 189-207.
- Laubel, A., Jacobsen, O.H., Kronvang, B., Grant, R. og Andersen, H.E. (1999). Subsurface drainage loss of particles og phosphorus from field plot experiments and a tile-drained catchment. *J. Environ. Qual.* 28:576-584.
- Laegdsmand, M., Villholth, K.G., Ullum, M og Jensen, K.H. (1999). Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma* 93: 33-59.
- Laegdsmand, M., de Jonge, L.W. og Moldrup, P. (2005). Leaching of colloids og dissolved organic matter from columns packed with natural soil aggregates. *Soil Science*, 170 (1): 13-27.
- McGechan, M.B., Jarvis, N.J., Hooda, P.S. og Vinten, A.J.A. (2002): Parameterization of the MACRO model to represent leaching of colloidally attached inorganic phosphorus following slurry spreading. *Soil Use and Management*, 18, 61-67.

- McGechan, M.B. og Lewis, D.R. (2002): Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles. *Biosystems Engineering*, 83 (3), 255-273.
- Miljøstyrelsen, 1996. Vurdering af regnvands anvendelighed i husholdning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 18.
- Misra, R.K. og Rose, C.W. (1995): An examination of the relationship between erodibility parameters and soil strength. *Aust. J. Soil. Res.*, 33, 715-32.
- Morgan, R.P.C., Quinton, J.N., Smith, R.E., Govers, G., Poesen, J.W.A., Auerswald, K., Chisci, G., Torri, D., og Styczen, M.E. 1998. The European Soil Erosion Model (EUROSEM): Documentation and user guide. Cranfield University, version 3.6.
- Ouyang, Y., Shilde, S., Mansell, R.S. & Harris, W. (1996): colloid-Enhanced Transport of chemicals in Subsurface environments: A Review. *Critical reviews in environmental Science and Technology*, 26 82): 189-204
- Oswald, J.G. & Ibaraki, M. (2001): Migration of colloids in discretely fractures porous media: effect of colloidal matrix diffusion. *Journal of Contaminant Hydrology* 52, 213-244.
- Palis, R.G., Okwach, G., Rose, C.W. og Saffigna, P.B. (1990a): Soil Erosion Processes and Nutrient Loss. I. The Interpretation of Enrichment Ratio and Nitrogen Loss in Runoff Sediment. *Aust. J. Soil. Res.* 28, 623-39.
- Park, S.W, Mitchell, J.K. og Scarborough, J.N. (1982). Soil Erosion Simualtion on Small Watersheds: A modified ANSWERS Model. *Transactions of the ASAE*, 25(6): 1581-1588.
- Pedersen, H.J., Kudsk, P. og ., and Helweg, A. (1995): Adsorption and ED<sub>50</sub> values of five soil-applied herbicides. *Pestic. Sci.* 44: 131-136.
- Petersen, C.T., Hansen S. og H.E. Jensen (1995): Strømningsmønstre og stoftransport i jord. *Vand og Jord* 2: 47-51.
- Petersen, C.T., Hansen, S. & Jensen, H. E. (1997a): Depth distribution of preferential flow patterns in a sandy loam soil as affected by tillage. *Hydrology and Earth System Sciences* 4:769-776.
- Petersen, C.T., Hansen, S. og Jensen, H. E. (1997b):Tillage-induced horizontal periodicity of preferential flow in the root zone. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61:586-594.
- Petersen, C.T., Jensen, H. E., Hansen, S. og Koch, C.B.(2001): Susceptibility of a sandy loam soil to preferential flow as affected by tillage. *Soil and Tillage Research* 58: 81-89.
- Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B., Jensen, H.E: og Hansen, S. (2002): Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science* 59: 85-96.
- Petersen, C. T., Holm, J., Koch, C. B., Jensen, H. E. og Hansen, S. (2003). Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science*, 59(1): 85-96.
- Petersen, C.T., Hansen, S., Jensen, H.E., Holm,J. og Koch, C.B. (2004). Movement of suspended matter and a bromide tracer to field drains in tilled and untilled soil. *Soil Use and Management*, 20(3): 271-280.
- Poesen, J (1981): Rainwash Experiments on the erodibility of loose sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, vol. 6, 285-307.
- Poulsen, R.N., 2002. Soil hydraulic properties as affected by tillage. MSc-thesis, Laboratory of Agrohydrology and Bioclimatology, KVL.
- Proffitt, A.P.B., Rose, C.W." og Hairsine, P.B. (1991): Rainfall Detachment and Deposition: Experiments with Low Slopes and Significant Water Depths. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 325-332.

- Puls, R.W. & Powell, R.M. (1992): Transport of Inorganic Colloids through Natural Aquifer Material: Implications for Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.* 26, 614-621.
- Reichenberger, S., Amelung, W., Laabs, V., Pinto, A., Totsche, K.U. og Zech, W., 2002. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma*, 110(1-2): 63-86.
- Rose, C.W. (1993): The transport of Sorbed Chemicals in eroded sediment. Russo, D. og Dagan, G. (Eds): *Water flow and solute transport in soils, developments and applications*: 180-196. *Advances Series in Agricultural Sciences* 20, Springer-Verlag, Berlin 306 p.
- Russell, W.B., Saville, D.A. & Showalter, W.R. (1989): *Colloidal Dispersions*, vol 2. Cambridge Univ. Press, New York.
- Ryan, J.N. & Elimelech, M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 107, 1-56.
- Salles, C., Poesen, J. og Govers, G. (2000): Statistical and physical analysis of soil detachment by raindrop impact: Rain erosivity indices and threshold energy. *Water Resources Research*, Vol 36, (9), 2721-2729.
- Sander, G.C., Hairsine, P.B., Rose, C.W., Cassidy, D., Parlange, J.-Y., Hogarth, W.L. og Lisle, I.G. (1996): Unsteady soil erosion model, analytical solutions and comparison with experimental results. *Journal of Hydrology* 178, 351-367.
- Schelde, K., de Jonge, L.W., Kjaergaard, C., Laegdsmand, M. og Rubæk, G.H. (2006). Effects of manure application and plowing on transport of colloids and phosphorus to tile drains. *Vadose Zone Journal* 5:445-458.
- Seta, A.K. og Karathanasis, A.D. (1997). Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, pp. 604-611.
- Soil Survey Staff, 1999. *Keys to Soil Taxonomy*. 8th Edition, Pocahontas Press, Blacksburg VI.
- Stumm, W. (1977): Chemical interaction in partial separation. *Environ. Sci. Technol.* 11 (12) 1066-1069.
- Stumm, W. (1993): Aquatic colloids as chemical reactants: Surface structure and reactivity. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 73, 1-18.
- Styczen, M. og Høeg-Schmidt, K (1988): A new description of splash erosion in relation to raindrop sizes and vegetation. In: Morgan, R.P.C. og Rickson, J. (Eds) *Erosion assessment and modelling*. Proceedings of a workshop held in Brussels, Belgium, 2-3 Dec. 1986. Commission of the European Communities, EUR 10860.
- Styczen, M., Petersen, S., Christensen, M., Jessen, O.Z., Rasmussen, D., Andersen, M.B. og Sørensen, P.B. (2003): Calibration of models describing pesticide fate and transport in Lillebæk and Odder Bæk Catchment. - Ministry of Environment, Danish Environmental Protection Agency, Pesticides Research No. 62.
- The e-Pesticide Manual 2002. (Twelfth Edition) Version 2.2. The British Crop Protection Council.
- Tofteng, C., Hansen, S. og Jensen, H.E. (2002). Film and pulse flow in artificial macropores. *Nordic Hydrology*, 33(4): 263-274.
- Traub-Eberhard, U., Henschel, K., Kördel, W. og Klein, W. (1995). Influence of different field sites on pesticide movement into subsurface drains. *Pestic Sci* 43: 121-129.
- Ullum, M. (2001): Effects of Water Content and Soil Structure on Colloid Transport in Porous Media. Series Paper 78. Department of Hydrodynamics and Water Resources (ISVA), Technical University of Denmark, Lyngby.

- van Rijmsdijk, W.H., Boumans, L. og Dehaan, F.A.M. (1984). Phosphate sorption by soils. 1. A model for phosphate reaction with metal-oxides in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 48 (3):537-541.
- Villholth, K.G., Jarvis, N.J., Jacobsen, O.H. og de Jonge, H. (2000): Field Investigations og Modeling of Particle-Facilitated Pesticide Transport in Macroporous Soil. *J. Environ. Qual.* 29, 1298-1309.
- Walker, A. og Bond, W. (1977). Persistence of herbicide AC 92,553, N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine in soils. *Pestic Sci* 8: 359-365.
- Watts, C.W. Dexter A.R., Dumitru, E. og Arvidsson, J. (1996a). An assessment of the vulnerability of soil structure to destabilisation during tillage. Part I: A laboratory test. *Soil and Tillage Research* 37, 161-174.
- Watts, C.W. Dexter A.R., Longstaff, D.J. (1996b). An assessment of the vulnerability of soil structure to destabilisation during tillage. Part II: Field trials. *Soil and Tillage Research* 37, 175-190.
- Wilson, M.J. (1994). *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (M.J. Wilson, ed.).
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E. og Johnson, A.C (1993): Suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters: implications for pesticide transport and lysimeter studies. In: Brighton Crop Protection Conference – Weeds, pp. 899-904. British Crop Protection Council, Farnham.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E. og Johnson, A.C. (1995). A study of suspended og colloidal matter in the leachate from lysimeters: implications for pollution and lysimeter studies. In: *Pesticide Movement to Water* (eds. A.Walker, R.Allen, S.W.Bailey, A.M.Blair, C.D.Brown, P.Günther et al.), pp. 129-134. Monograph No. 62, British Crop Protection Council, Farnham.
- Wösten, J.H.M., Lilly, A., Nemes, A. og Le Bas, C. (1998). Using existing soil data to derive hydraulic parameters for simulation models in environmental studies and land use planning. Report 156, Agricultural Research Department, Wageningen, The Netherlands.
- Yu, Z., Sharma, S. and Huang, W. (2006): Differential roles of humic acid and particulate organic matter in the equilibrium sorption of atrazine by soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (8): 1975-1983.

# 1 Udtagning og karakterisering af intaktkolonner

## 1.1 Udtagning af intaktkolonner

Jordkolonnerne blev udtaget ved KVL's forsøgsgård Rørrendegård i Taastrup i oktober måned 2004. Der blev udtaget kolonner fra både minimalt forstyrret jord, som ikke har været bearbejdet i ca. 1 år, og som ikke er pløjet siden 1996, og fra traditionelt bearbejdet jord, som blev pløjet, harvet og tilsået (med hvede) ca. 1 måned før udtagningen.

Der blev hjemtaget 2x6 kolonner, dvs. 6 kolonner fra det traditionelt bearbejdede (pløjede) areal og 6 fra det minimalt forstyrrede areal. Med en rende-graver blev der indledningsvis lavet to parallelle ca. 70 cm dybe grøfter omsluttende ca. 80 cm uforstyrret jord. Herfra blev kolonnerne ved håndarbejde udgravet og trimmet til en diameter på 30 cm og en længde på ca. 60 cm (brutto) (Figur 1.1 og Figur 1.2). Til dette arbejde blev der brugt spader, murskeer og knive (for fjernelse af de sidste få cm af jorden fra siderne) samt vaterpas. Sten placeret hen over siderne af de cylindriske kolonner blev som hovedregel ikke fjernet under trimningen.

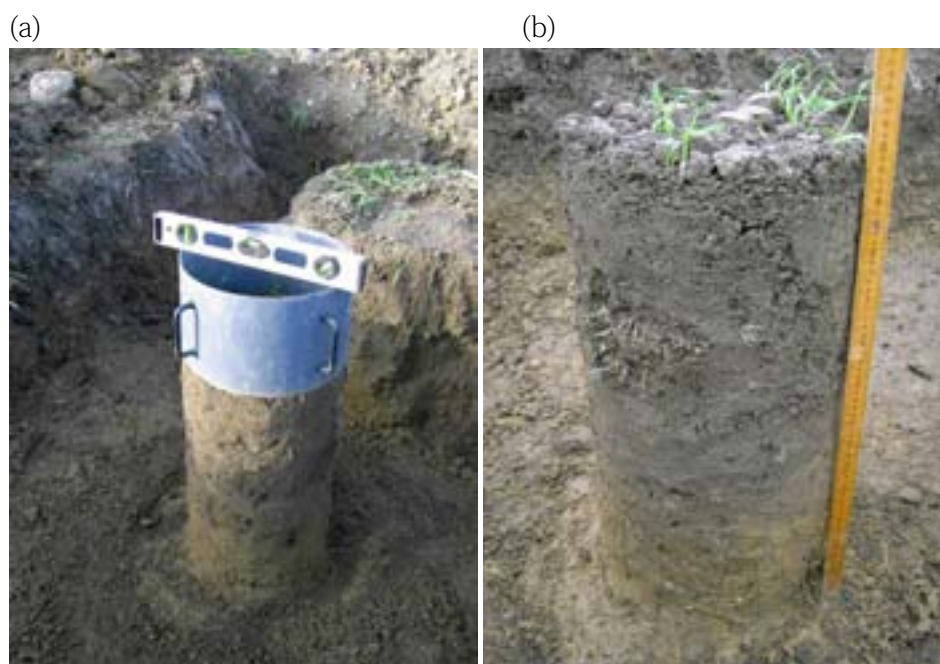


Figur 1.1. Udtagningen af intaktkolonnerne blev forberedt og lettet vha. en rende-graver. Der blev gravet på tværs af agerretningen.

Figure 1.1. The sampling of the soil columns was prepared and eased by a trencher. The excavation was perpendicular to the tillage direction.

På det uforstyrrede areal blev udgravningerne foretaget i en enkelt, ca. 10 m lang transekt lagt på tværs af agerretningen (Figur 1.1). Den bearbejdede jord var for blød til at kunne bære rende-graveren, hvorfor udgravningerne her blev fordelt på to ca. 5 m lange transekter lavet 1-6 m fra parcelgrænsen, ligeledes på tværs af agerretningen. Udgravningerne blev ikke foretaget i drængrøfter, eller hvor der var synlige spor efter landbrugsredskaber, men ellers blev kolonnerne udtaget tilfældige steder i transekternes længderetning. Der blev lavet noter om særlige forhold vedrørende hver enkelt kolonne, herunder kolonnens præcise placering og evt. særlige strukturelle eller teksturelle

forhold. En enkelt kolonne måtte kasseres i marken pga. forekomsten af store sten. Der blev taget prøver af den umiddelbart tilgrænsende jord med henblik på en nøjere tekstur-karakterisering.



Figur 1.2. Færdigtrimmede jordkolonner i (a) den minimalt forstyrrede jord og (b) den pløjede jord. Bemærk de nedmuldede stubrester i pløjelaget i (b). De ca. 60 cm høje søjler (brutto) er klar til indstøbning i polyuretancelleplast. Figure 1.2. Prepared soil column in (A) the minimally tilled soil and (B) the ploughed soil. Note the incorporated stubble in the plough layer in (B). The approximately 60 cm high columns are ready for fixation in polyurethane.

De trimmede jordkolonner blev indstøbt i polyurethancelleplast (Handelsnavn: Desmodur 44 V 40). Formålet med denne indstøbning var at stabilisere den intakte jordstruktur under al videre håndtering samt at forsegle kolonnernes sider, så der ikke her kunne foregå nogen makroporestrømning. Indstøbningen foregik løbende efterhånden som jordkolonnerne blev udgravet og trimmet. Støbeforme (40 cm i diameter og foret indvendig med plastfilm) blev placeret uden om søjlerne (Figur 1.3).

Udgangsmaterialerne for celleplasten, som består af to flydende komponenter, blev blandet og hældt i formen. Celleplasten bruste op i løbet af få minutter og dannede en skum, som udfyldte hele hulrummet mellem støbeformen (plastfilmen) og jordkolonnen. Indstøbningen af den enkelte kolonne blev gennemført i en sammenhængende proces. Toppen blev også forseglet med skum, idet der blev udlagt plastfilm på overfladen for at forhindre direkte kontakt mellem skum og overflade. Søjlerne blev stående i marken i nogle dage efter indstøbningen for at sikre fuldstændig afhærdning af celleplasten inden hjemtagning.





Figur 1.3. Indstøbning af intakt jordkolonne i polyurethancelplast.  
Figure 1.3. Fixation of naturally layered soil column in polyurethane.

Hjemtagningen foregik så skånsomt som muligt. **Figur 1.4** viser, hvorledes kolonnerne blev hejst op fra udgravningen med rende-graveren. Derefter blev de lagt på paller og kørt på køl i kølerum ved ca. 2 °C.



Figur 1.4. Hjemtagning af kolonne fra marken.  
Figure 1.4. Collection of the soil column from the field.

## 1.2 Visuel karakterisering af udtagne kolonner

Tabel 1.1. Visuel karakterisering af kolonnerne fra den minimalt behandlede mark og den pløjede mark.

Table 1.1. Visual characterisation of the columns from the minimally tilled and the ploughed field.

Kolonne	Minimalt bearbejdet jord	Pløjet jord
1	Kolonnebunden gik i stykker under trimningen hvilket resulterede i at den kun er 40 cm høj.	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er bar med blottede aggregater.
2	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er dækket af mos, stub og en del ukrudt. Overfladen er beskadiget en anelse under trimningen idet bar jord blev blottet.	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er bar og en smule trykket på enkelte store aggregater.
3	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er dækket af mos, stub og lidt ukrudt.	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er bar og en smule trykket på enkelte store aggregater.
4	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er dækket af mos, lidt ukrudt og gammel stub der ligger løst oven på jorden.	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer dog en del mindre sten. Overfladen er bar med blottede aggregater.
5	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er dækket af lidt mos og ukrudt samt en del gammel stub der ligger løst oven på jorden. Overfladen blev beskadiget under trimningen idet bar jord blev blottet.	En stor sten forårsagede at der kom et relativt stort hulrum (3-4 cm dybt) i bunden. Overfladen er bar med blottede aggregater.
6	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er dækket af en del gammel stub der ligger løst oven på jorden samt en enkelt ukrudts plante.	Bunden er fin jævn trimmet med mange porer. Overfladen er bar med blottede aggregater og synlige makroporer.



# 1 Sporstofforsøg med bromid

Indledningsvis blev der udført sporstofforsøg med bromid på alle kolonner, dels for at sikre ens randbetingelser i kolonnerne, dels for at få et estimat for, hvornår den første puls af partikler og opløst stof ville nå udløbet under gennemstrømningsforsøgene med radioaktivt mærket pesticid, samt dels for at sikre tilstedeværelsen af gennemgående makroporer i de kolonner som skulle bruges til gennemstrømningsforsøg med pesticid. Inden udførsel af sporstofforsøgene med bromid blev der først tilført gennemstrømningsvand for at opnå fri afdræning ved bunden og en tilstand, der kunne reproduceres ved de efterfølgende forsøg med bromid og pesticider.

## 1.1 Opfugtning med vandingsvand

Kolonnerne blev tilført vandingsvand ( $15 \text{ mm time}^{-1}$ ) til der begyndte at komme afdræning ved bunden. Vandtilførslen blev fortsat i yderligere ca. 35 minutter. Derpå henstod kolonnerne i 5 døgn med henblik på at opnå hydraulisk ligevægt (med fri afdræning ved bunden) og en tilstand, der kunne reproduceres. Kolonnerne blev i de 5 dage ikke overdækket med plast da mængden af partikler i effluenter blev reduceret væsentligt, hvis kolonnerne var overdækket, se Tabel 1.2. Derpå blev sporstofforsøgene med bromid gennemført.

## 1.2 Sporstofforsøg med Bromid

Bromid ( $37,8 \text{ mmol bromid i KBr}$ ) blev tilført som en puls i vandingsvandet ved forsøgets start ved at indsprøjte  $37 \text{ ml } 1 \text{ M KBr}$  ind i trykudligningskammeret over nålene. Efterfølgende blev der tilført  $30 \text{ mm vand}$  i løbet af 2 timer. Mængden af sporstof var afpasset således, at det var let detekterbart i effluenter (Shipitalo and Edwards, 1993).

Effluenter blev opsamlet i plastbeholdere fordelt i volumener á  $30\text{-}60 \text{ ml}$ . I starten af gennemstrømningen blev der udtaget mindre prøver (ca.  $30\text{-}40 \text{ ml}$ ) for at få en bedre opløsning over tid. Senere i forløbet blev der udtaget større volumener ( $40\text{-}60 \text{ ml}$ ). I sporstofforsøgene med bromid målt turbiditeten, pH, og ledningsevnen som beskrevet i afsnit 3.14.1. Derudover målt bromidkoncentrationen. Bromidkoncentrationen blev målt vha. en bromidelektrode (Radiometer ISE25Br) og en referenceelektrode (Radiometer, ref251). Alle bromidstandarder og prøver blev tilsat  $0,02 \text{ M KNO}_3$  for at få en høj baggrundsledningsevne, hvorved signalet stabiliseredes.

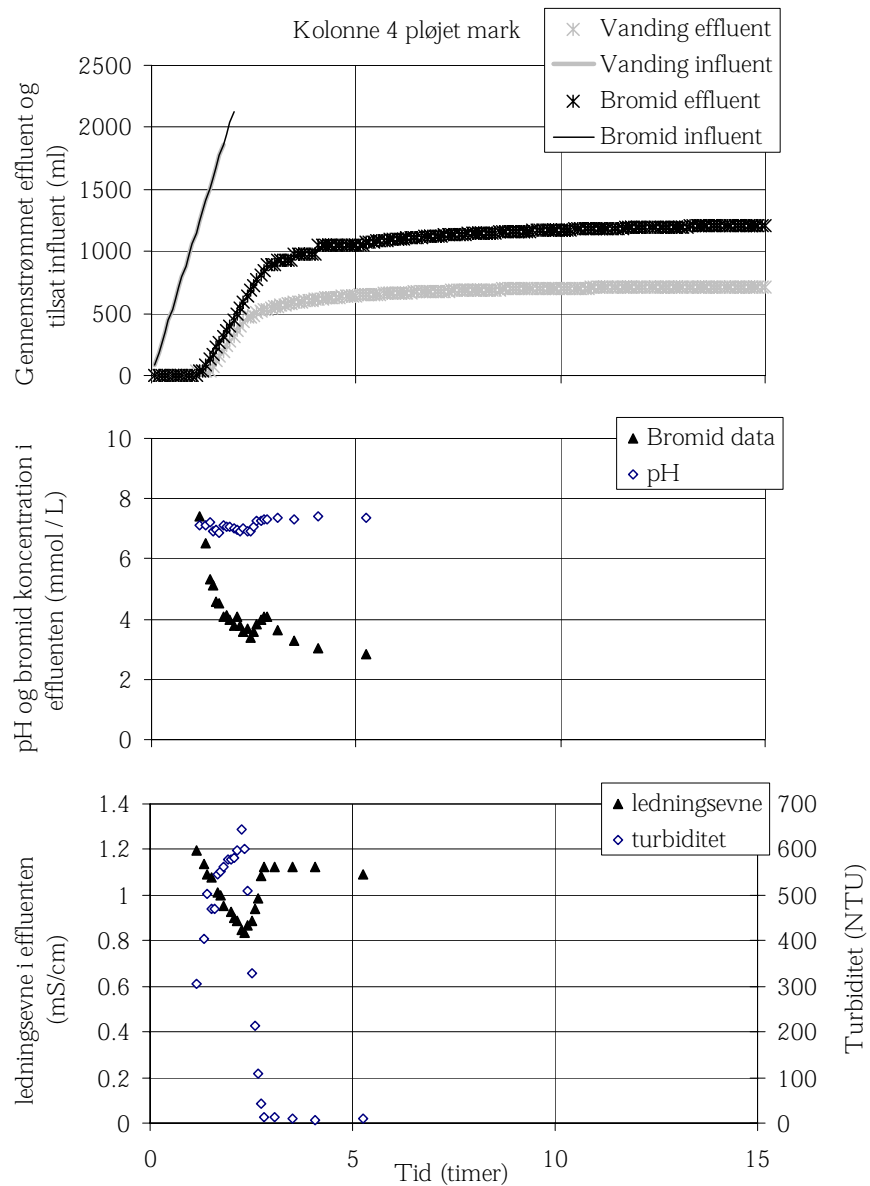
## 1.3 Resultater af bromid sporstofforsøgene

Resultaterne for de enkelte sporstofforsøg med bromid er ikke vist, men i Figur 1.1 er vist et eksempel på opnåede resultater. Mængden af afdrænet

effluent var højere efter bromid-sporstofforsøgene end efter opvandingen (Figur 1.1 øverst). For den minimalt bearbejdede jord blev der i bromidforsøgene samlet set afdrænet  $46 \pm 3\%$  af det tilførte vandingsvand mod  $53 \pm 3\%$  i kolonnerne fra den pløjede mark. Efter de tre første sporstofforsøg blev det forsøgt at reducere fordampningen i de 5 dage kolonnerne henstod mellem opfugning og sporstofforsøg, hvorfor nogle kolonner fra den pløjede mark blev overdækket med plast i perioden (kolonne 1, 2 og 3). I disse kolonner blev der efterfølgende afdrænet ca.  $58 \pm 6\%$  af det tilførte vandingsvand. Dette indikerer, at det er vanskeligt fuldt ud at forhindre vandtab ved fordampning, at omfordelingen af vandet i kolonnen efter den foregående vanding ikke er forløbet fuldt ud således, at der ikke fuldt ud er opnået hydraulisk ligevægt i kolonnerne. At omfordelingen af vandet er begrænset, skyldes sandsynligvis, at makroporestrømning er en vigtig strømningsvej i kolonnerne.

Bromid- og turbiditetskurverne var generelt venstredrejede (Figur 1.1), dvs. at de største koncentrationer af partikler og bromid kom ud i starten, hvorefter koncentrationerne aftog med tiden. Sådanne gennembrudskurver tyder på omfattende makroporestrømning. I tre af kolonnerne forblev bromidkoncentrationen lav (kolonne 3 fra den pløjede mark og kolonne 2 og 5 fra den minimalt bearbejdede mark).

I Tabel 1.1 er der angivet procentdelen af bromid der var opsamlet efter, at der var afdrænet 5% af porevolumenet. For kolonnerne i den pløjede mark blev der i gennemsnit opsamlet  $7,0 \pm 2,8\%$  af det tilførte bromid mod kun  $4,3 \pm 3,9\%$  i kolonner fra den minimalt bearbejdede mark.



Figur 1.1. Eksempel på sporstofforsøg med bromid på en kolonne fra den pløjede mark.

Figure 1.1. Example of tracer experiment with bromide on a column from the ploughed field.

Tabel 1.1. Procent af tilsat bromid opsamlet efter at ca. 5% porevolumenet (=700 ml) er gennemstrømmet.

Table 1.1. Percent of added bromide collected after approximately 5 % of the porevolume (=700 mm) has flown through.

Kolonne	Minimalt bearbejdet mark	
	(%)	Pløjet mark (%)
1	-	8,6
2	0,6	10,4
3	2,2	1,6
4	8,4	8,7
5	0,6	6,4
6	9,6	6,2
Middel +- std.afv.	4,3 ± 3,9	7,0 ± 2,8

Der blev altså indledningsvis udvasket lidt mere bromid i kolonnerne fra den pløjede mark i forhold til kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark. At makroporestrømning var dominerende, blev bl.a. afspejlet i, at en relativt stor procentdel af det tilsatte bromid blev opsamlet i effluenten, og at bromidkoncentrationen var høj i starten for derefter at aftage med tiden.

Samme generelle mønster gjorde sig gældende for turbiditeten. I Tabel 1.2 er der angivet maksimum og middelværdier af turbiditeten målt i effluenten. For kolonnerne fra den pløjede mark var turbiditeten i gennemsnit  $122 \pm 130$  NTU mod kun  $63 \pm 45$  NTU for kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark. Der blev altså udvasket flere partikler fra kolonnerne fra den pløjede mark i forhold til kolonnerne fra den minimalt bearbejdede mark. Der var to kolonner fra den minimalt bearbejdede mark, hvor maksimum afveg meget fra de øvrige. I begge tilfælde var jordoverfladen beskadiget under trimningen, og den blev synligt eroderet under opfugtningen og sporstofforsøget.

Tabel 1.2. Maksimum og middelværdi af turbiditet (NTU) i effluenten.

Table 1.2. Maximum and average value for turbidity (NTU) in the effluent.

Kolonne	Minimalt bearbejdet mark		Pløjet mark	
	Maximum	Middel	Maximum	Middel
1	-	-	26 <sup>†</sup>	17 <sup>†</sup>
2	374	121	46 <sup>†</sup>	26 <sup>†</sup>
3	68	23	65 <sup>†</sup>	16 <sup>†</sup>
4	41	28	643	360
5	> 1000	117	257	86
6	62	26	481	228
Middel ± std.afv.	309 ± 366	63 ± 45	253 ± 236	122 ± 130

†: Kolonner der var overdækket imellem opfugtning og sporstofforsøg.

De målte turbiditetsniveauer svarer til de niveauer der er målt i drænvand i forbindelse med kraftige nedbørshændelser (Petersen et al. (2004)). I de tre kolonner fra den pløjede mark, der blev overdækket med plast, blev der opsamlet meget få kolloider i forhold til de tre kolonner fra den pløjede mark, der ikke var overdækket, Tabel 1.2. Dette indikerer, at overdækningen havde en effekt på kolloidgenereringen, og dermed at fugtighedsforholdene ved regnhændelsernes start spiller en rolle for mængden af kolloider, der dannes.

Niveauet for ledningsevnen fulgte generelt niveauet i bromidkoncentrationen, og effluentens pH var svagt stigende over tid (Figur 1.1). Generelt var pH i starten omkring 7,1 og den steg svagt til ca. 7,4.

Der var relativt lille variation imellem kolonnerne, og det vurderes på det grundlag, at alle kolonnerne havde gennemgående makroporer. I langt størstedelen af kolonnerne (8 kolonner ud af 11) var der indikationer på, at makroporerne havde en meget betydelig indflydelse på strømningsmønsteret.

#### 1.4 Referencer

Miljøstyrelsen, 1996. Vurdering af regnvands anvendelighed i husholdning. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 18.

Shipitalo, M.J. and Edwards, W.M., 1993. Seasonal Patterns of Water and Chemical Movement in Tilled and No-Till Column Lysimeters. Soil Science Society of America Journal, 57(1): 218-223.



# 1 Test med $^3\text{H}$ -pendimethalin

## 1.1 Sporstofforsøg med pesticider – 1. testforsøg

### 1.1.1 Formål

Bestemmelse af gennembrudskurver for  $^3\text{H}$ -pendimethalin og  $^{14}\text{C}$ -glyphosat på intakt jordkolonne. Bestemmelsen udføres bl.a. for at sikre at tilført aktivitetsniveau af de to pesticider er over detektionsgrænserne i effluenten.

### 1.1.2 Fremgangsmåde

Kolonnen opfugtedes med vandingsvand som beskrevet i afsnit 3.5, hvorefter den henstod udækket til dagen efter, hvor pesticiderne tilførtes. Opfugtningen skete ved at tilføre vandingsvand (15 mm/time) med vandingsapparatet, til der blev observeret afdræning ved bunden. Vandtilførslen fortsatte i yderligere 40 minutter.

Dagen efter opfugtningen tilførtes pesticiderne jordoverfladen med en forstøver. Der tilførtes 8,906 mg glyphosat og 14,137 mg pendimethalin (jf. normaldoseringen) til kolonnen, hvilket svarer til hhv. 1260 g/hektar og 2000 g/hektar. 10% af glyphosaten blev tilsat som  $^{14}\text{C}$ -glyphosat, mens resten af glyphosaten (90%) blev tilsat sammen med umærket stof i RoundupBio. 100% af pendimethalinen blev tilsat som  $^3\text{H}$ -pendimethalin. Derudover blev der tilsat 100% umærket pendimethalin med Stomp for at tage højde for en eventuel mobilitetseffekt af Stomp formuleringen. Pendimethalin blev således tilsat i mængder svarende til 2 x normaldoseringen.

Stamopløsningerne tilførtes kolonnen med en forstøver.  $^3\text{H}$ -pendimethalin sprøjtedes ud alene, da den er opløst i acetone. Derefter udsprøjtedes de tre vandige stamopløsninger i en blanding. Der overførtes flg. stamopløsninger til forstøveren:

Først alene:

- 3,11 ml  $^3\text{H}$ -pendimethalin stamopløsning der indeholdt 4,5 g pendimethalin pr L med en aktivitet på 0,29 MBq/mg.

Derefter blandet (omrørt):

- 1,74 ml  $^{14}\text{C}$ -glyphosat stamopløsning, indeholdende 0,479 g glyphosat pr L med en specifik koncentrationsaktivitet på 10,8 MBq/mg.
- 2,25 mL RoundupBio stamopløsning, indeholdende 3,60 g glyphosat pr L opløsning.
- 3,53 ml Stomp stamopløsning, indeholdende 4,00 g pendimethalin pr L.

Derefter sprøjtedes med 2x1 ml vandingsvand for at få evt. pesticidrester ud.

Kolonnen påførtes herefter en vandingshændelse 5 dage efter opfugtningen. Alt effluenter opsamledes i prøver á ca. 40 ml. Hver prøve fraktioneredes (i opløst og kolloid materiale) straks efter udtagningen for at minimere den mulige omfordeling af pesticider fra kolloid-bunden til opløst form. I de udtagne vandprøver blev totalindholdet af pesticid bestemt i både de udtagne og de filtrerede vandprøver ved hjælp af væske-scintillations-analyse (LSC). Endvidere måltet turbiditet, pH og ledningsevne i de ufiltrerede prøver.

### 1.1.3 Resultater

I tabel 1.1 ses målte data af aktivitet, turbiditet, pH, ledningsevne og de beregnede koncentrationer og partikkelkoncentrationer i effluent prøverne. På baggrund af de specifikke aktivitetskoncentrationer omregnes aktiviteterne til koncentrationer af  $^3\text{H}$ -pendimethalin og  $^{14}\text{C}$ -glyphosat i hhv. de totale og filtrerede prøver (tabel 1.1). De opløste koncentrationer beregnes som differencen mellem totale og filtrerede koncentrationer.

#### 1.1.3.1 Massebalancer

Der opsamles i alt 587 ml effluent, hvilket svarer til at 28% af tilsat vand opsamles.

Jf. tabel 1.1 opsamles der i alt  $58 \mu\text{g}$   $^3\text{H}$ -pendimethalin og  $0,08 \mu\text{g}$   $^{14}\text{C}$ -glyphosat (sum af opløst og kolloid, tabel 1.1). Der tilsættes i alt 14 mg  $^3\text{H}$ -pendimethalin og 0,83 mg  $^{14}\text{C}$ -glyphosat til kolonnen. Det svarer til, at der genfindes 0,41% af  $^3\text{H}$ -pendimethalin og 0,01% af  $^{14}\text{C}$ -glyphosat under opsamlingen ved søjlens bund.

En kemisk analyse af den første effluentprøve, hvor man erfaringsmæssigt finder de højeste koncentrationer, viste, at koncentrationen af umærket pendimethalin er  $< 2 \mu\text{g/l}$ . Ved 587 ml effluent er den samlede, opsamlede mængde pendimethalin derfor antageligvis  $< 1,17 \mu\text{g}$ . I alt er der tilsat ca. 13,4 mg pendimethalin med det mærkede pendimethalin og 14,1 mg pendimethalin med Stomp formuleringen, dvs. der i alt er tilsat 27,5 mg pendimethalin til kolonnen. Det svarer til, at der antageligvis maksimalt er opsamles 0,0043% af tilført pendimethalin.

Til sammenligning er der i markforsøget udvasket 0,0013% af tilsat pendimethalin til drænen efter 2 år (Petersen et al. (2003)).



Tabel 1.1. Prøvevolumen, aktivitet, turbiditet samt omregning til koncentration og partikelkoncentration for udtagne effluent prøver.  
Table 1.1. Sample volume, activity, turbidity and calculation of concentration and particle concentration for the selected effluent samples.

Prøve nr.	Prøvevolumen ml	Aktivitet†				Koncentration				Turbiditet NTU	Partikelkonc. mg/l
		DPM/ml				g/l					
		<sup>3</sup> H-pendimethalin		<sup>14</sup> C-glyphosat		<sup>3</sup> H-pendimethalin		<sup>14</sup> C-glyphosat			
		total	filtreret	total	filtreret	opløst	kolloid	opløst	Kolloid		
1	38,49	1987	1928	147	63	109,9	3,40	0,10	0,13	110	275
2	41,52	1696	1670	123	50	95,2	1,48	0,08	0,11	82	242
3	38,68	1643	1659	135	56	94,6	-0,95	0,09	0,12	68	222
4	43,55	1720	1684	101	32	96,0	2,04	0,05	0,11	67	221
5	48,38	1766	1739	102	30	99,1	1,57	0,05	0,11	74	231
6	40,65	1777	1751	117	35	99,9	1,49	0,05	0,13	82	243
7	42,66	1859	1843	109	32	105,1	0,90	0,05	0,12	79	239
8	42,01	1856	1838	105	28	104,8	1,05	0,04	0,12	94	258
9	43,01	1817	1886	91	28	107,6	-3,94	0,04	0,10	74	231
10	41,74	1859	1842	78	24	105,1	1,01	0,04	0,08	64	215
11	40,61	1726	1704	56	20	97,2	1,23	0,03	0,06	47	182
12	42,84	1612	1634	42	18	93,2	-1,28	0,03	0,04	37	157
13	38,41	1507	1511	26	14	86,2	-0,23	0,02	0,02	26	114
14	26,83	1405	1374	17	10	78,4	1,76	0,01	0,01	19	83
15	14		1408		11	80,3		0,02			

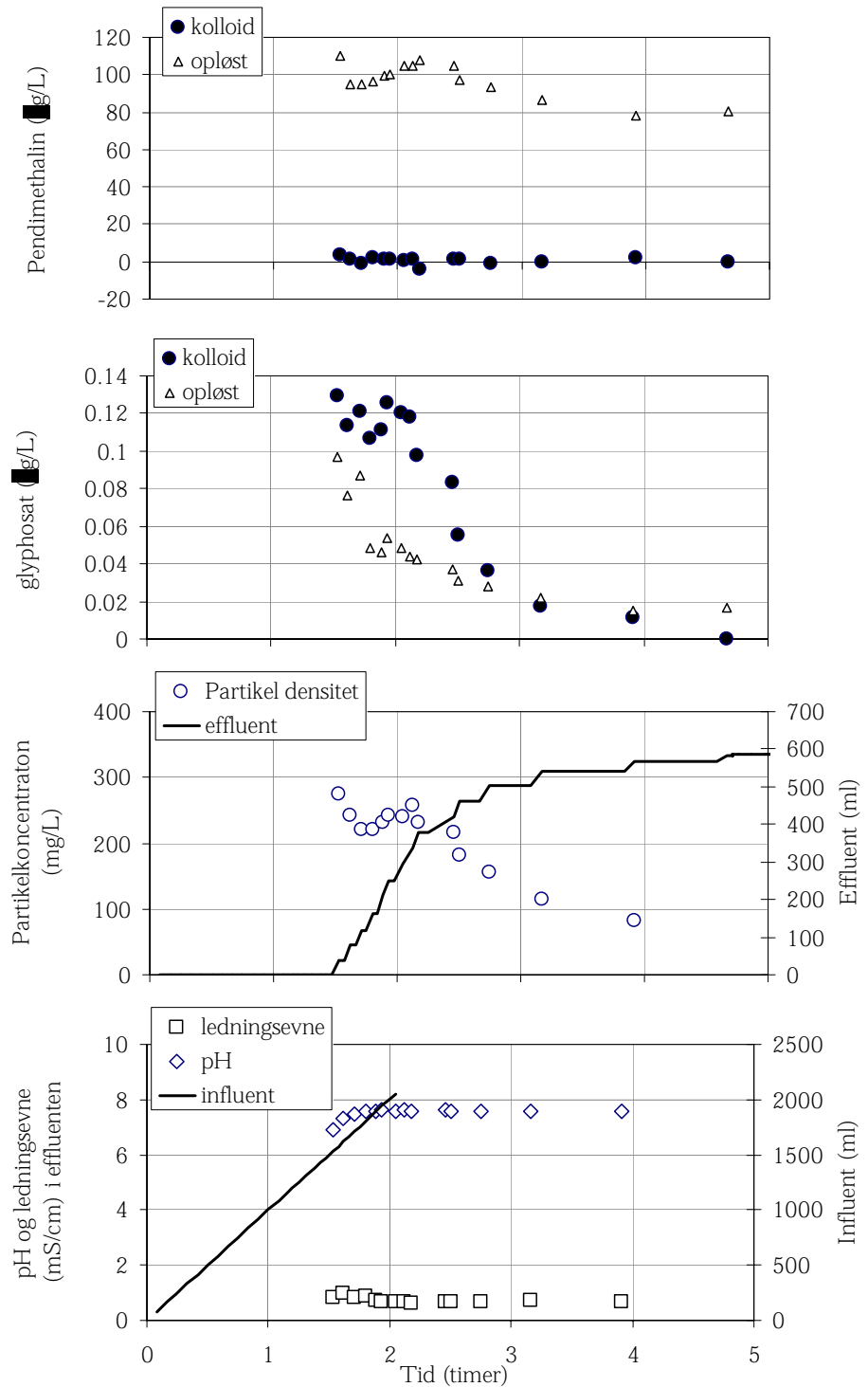
†: De angivne aktiviteter er korrigeret for baggrundsaktiviteten.

Resultatet af det første sporstofforsøg kan ses i Figur 1.1.

### 1.1.3.2 Glyphosat

Gennembrudskurven for <sup>14</sup>C-glyphosat er klart venstredrejet, hvilket betyder, at den første nedbørshændelse forårsager, at glyphosat bliver transporteret (sandsynligvis via makroporer) igennem kolonnen. Der tilsættes kun 10% af glyphosaten som <sup>14</sup>C-glyphosat og den maksimale total koncentration er 0,23 µg/l. Hvis vi tager højde for fortyndingen med umærket glyphosat, forventes en total glyphosatkonzentration på 2,3 µg/l.

Generelt ses det, at på prøveudtagningstidspunktet er en stor del af glyphosaten (50-60%) bundet til kolloider i effluenten. Det tyder på, at en meget væsentlig del af glyphosat transporteres gennem jorden bundet til jordpartikler.



Figur 1.1. Første sporstofforsøg med pesticiderne, kolonne 6, pløjet mark.  
 Figure 1.1. First tracer experiment with the pesticides, column 6, ploughed field.

Aktivitetsniveauet er på 1300-100 DPM for  $^{14}\text{C}$ -glyphosat (Tabel 1.1), hvilket er over detektionsgrænsen (17 DPM). Det vil sige, at det tilførte aktivitetsniveau af  $^{14}\text{C}$ -glyphosat er over detektionsgrænsen i effluenten.

### 1.1.3.3 Pendimethalin

Gennembrudskurven for  $^3\text{H}$ -pendimethalin er meget atypisk på flere punkter. Dels ligger kurven meget højt i koncentrationsniveau (over 100  $\mu\text{g/l}$  total), og dels aftager koncentrationen ikke over tid. I markforsøget (Petersen et al. (2003)) blev der maksimalt observeret koncentrationer på ca. 13  $\mu\text{g/l}$  af pendimethalin i drænvand og pendimethalin-koncentrationen aftog, ligesom indholdet af jordpartikler, meget kraftigt efter nedbørshændelser. I kolonneforsøget er der næsten 10 gange så meget pendimethalin (max 113  $\mu\text{g/l}$  total).

Endvidere ses det at  $^3\text{H}$ -pendimethalin ikke er bundet til kolloider i effluenten. Dog følger transporten af pendimethalin tilsyneladende i nogen grad transporten af partikler, idet koncentrationen i opløsningen følger partikkelkoncentrationen. Men det stemmer ikke overens med de forventede  $K_d$ -værdier (se bilag D), at  $^3\text{H}$ -pendimethalin overhovedet ikke binder sig til partiklerne, da pendimethalin generelt er karakteriseret ved at være stærkt adsorberende til jord. Det kunne derfor tyde på at  $^3\text{H}$ -mærkningen på pendimethalin er ustabil og ombyttes med vand.

Hvis det er  $^3\text{H}$ -pendimethalin, der måles på i scintillationstælleren, ville det forventes, at der er lige så meget  $^3\text{H}$ -pendimethalin som umærket pendimethalin, idet der er tilsat lige store mængder. Indholdet af umærket pendimethalin er bestemt i den første effluentprøve (kemisk analyse baseret på masse, Eurofins). Resultatet af denne prøve viste at der er under 2% umærket pendimethalin af estimeret  $^3\text{H}$ -pendimethalin. Det vil sige, at den registrerede aktivitet af  $^3\text{H}$  stemmer ikke overens med indholdet af pendimethalin.

### 1.1.4 Konklusion

En stor del af glyphosat (ca. 50-60%) var bundet til kolloider i effluenten, hvilket tyder på, at en meget væsentlig del af glyphosat transporteres gennem jorden bundet til jordpartikler. Endvidere tyder den estimerede mængde glyphosat, der er bundet til partiklerne på jordoverfladen, på, at der er sket en desorption af glyphosat fra partiklerne under transporten gennem kolonnen eller umiddelbart efter udvaskningen ved kolonnens bund.

Det tilførte aktivitetsniveau af  $^{14}\text{C}$ -glyphosat er passende, da de målte aktiviteter i effluenten er over detektionsgrænsen for  $^{14}\text{C}$ -glyphosat.

Gennembrudskurven for  $^3\text{H}$ -pendimethalin er utroværdig, idet koncentrationsniveauet er for højt, og der ikke er noget der er bundet til partiklerne. Den kemiske analyse og det supplerende forsøg (se Afsnit 1.2) bekræfter, at det sandsynligvis er vand vi måler på.

Som konsekvens blev forsøget ændret, sådan at pendimethalin blev mærket med  $^{14}\text{C}$ . Intaktkolonnerne måtte derefter opdeles, sådan at 2 pløjede og 2 upløjede blev anvendt til glyphosat og to pløjede og 2 upløjede blev anvendt til gennemstrømningsforsøg med pendimethalin.

### 1.1.5 Referencer

Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B., Jensen, H.E. and Hansen, S., 2003. Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science*, 59(1): 85-96.



## 1.2 Bestemmelse af $^3\text{H}$ -Pendimethalin-adsorption til jord

### 1.2.1 Formål

Bestemmelse af ligevægts fordelingskoefficienter ( $K_d$  og  $K_{oc}$ -værdier) for  $^3\text{H}$ -Pendimethalin adsorption til jord. Bestemmelsen foretages for at teste om  $^3\text{H}$ -Pendimethalin adsorberes til jord på samme måde som almindelig, umærket pendimethalin.

### 1.2.2 Reagenser og materialer

- 14 stk. 100 ml Pyrex flasker med sort skrue låg.
- 14 stk. Anotop, anapore membran 25 plus med forfilter,  $0.02\ \mu\text{m}$ , aluminiumoxid, engangsfiltre fra Frisenette.
- 14 stk. engangsplastsprøjter fra Apoteket (KVL).

$^3\text{H}$ -pendimethalin stamopløsning indeholder ca. 0,045 g pendimethalin pr L. og har en specifik koncentrationsaktivitet på 17.001.038 DPM/mg.

Elektrolytopløsning: Vandingsvand.

### 1.2.3 Fremgangsmåde

Jordprøver rystes med forskellige  $^3\text{H}$ -pendimethalin koncentrationer ved et jord:væske-forhold på 1:10 med en elektrolyt sammensætning som benyttet til gennemstrømningsforsøgene. pH-værdien noteres før tilsætning af  $^3\text{H}$ -pendimethalin. Der udtages prøver efter 24 timer. Der bruges relativt høje koncentrationer for at sikre, at aktivitetsniveauet er højt og langt over detektionsgrænsen.

10 gram jord (fugtig) afvejes til hver af 7 stk. 100 ml Pyrexflasker. Vær meget opmærksom på, at jordprøven, der udtages, er repræsentativ. Fra samme klump jord udtages ca. 10 g jord til bestemmelse af vandindhold (trippelbestemmelse).

Før tilsætning af  $^3\text{H}$ -pendimethalin tilsættes hver flaske 100 ml elektrolytopløsning. Til yderligere 7 stk. 100 ml Pyrexflasker uden jord tilsættes hver flaske 100 ml elektrolytopløsning. Disse flasker uden jord er kontrolprøver. De 2x7 flasker (flasker med og uden jord) nummereres med nr. 1-7.

Inden tilsætning af  $^3\text{H}$ -pendimethalin måles pH i prøverne (ekvilibrering i ca. 1 time). Der tilsættes  $^3\text{H}$ -pendimethalin til flaskerne med automatpipette efter skemaet i Tabel 1.2.

Tabel 1.2. Koncentration, aktivitet og volumen af stamopløsning tilsat til flaskerne med og uden jord.  
Table 1.2. Concentration, activity and volume of the stock solution added to the bottles with and without soil.

Flaske nr.:	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g/L}$ $^3\text{H}$ -pendimethalin start:	45	99	203	401	990	1980	2926
$\text{Mg/L}$ $^3\text{H}$ -pendimethalin start:	0,045	0,099	0,203	0,401	0,990	1,980	2,926
ca. startaktivitet i 2 ml prøve: (DPM)	1.530	3.367	6.887	13.621	33.669	67.338	99.477
(Bq)	26	56	115	227	561	1122	1658
ml $^3\text{H}$ -pendimethalin stamopløsning:	0,10	0,22	0,45	0,89	2,20	4,40	6,50

Efter tilsætning af  $^3\text{H}$ -pendimethalin til flaskerne med og uden jord placeres flaskerne på rystebord.

24 timer efter tilsætning af  $^3\text{H}$ -pendimethalin bestemmes  $^3\text{H}$ -pendimethalin aktiviteten på filtrat udtaget fra rysteflaskerne. Der udtages med pipette 10,00 ml suspension fra midten af flasken der centrifugeres (plastrør, 10000 omdr./min i 10 minutter) og filtreres igennem 0,02  $\mu\text{m}$  filter (engangsfilter) ned i et glas-tælleglas. Der udtages 2 ml filtrat som overføres til et nyt glas-tælleglas med 10 ml scintillationscocktail, og aktiviteten tælles på scintillationstælleren. I scintillationstælleren måles ligeledes på to baggrundsprøver, der udgøres af 2 ml elektrolytopløsning. Stamopløsningens aktivitetsniveau kontrolleres ved at afpipettere 0,5 ml  $^3\text{H}$ -pendimethalin Stam2 og 1,5 ml elektrolytopløsning til tælleglas med scintillationscocktail.

#### 1.2.4 Resultater

Mængden af våd jord tilsat flaskerne 1-7 er angivet i Tabel 1.3. Vandindholdet i jorden er ud fra tre jordprøver (tørret ved 105 °C til konstant vægt) bestemt til at være 11,86 $\pm$ 0,03%.

Tabel 1.3. Afvejnet mængde våd jord og anslået mængde tør jord tilsat flaskerne 1-7.  
Table 1.3. Weighed amount of wet soil and estimated amount of dry soil added to bottle 1-7.

Flaske:	1	2	3	4	5	6	7
fugtig jord (g)	10,1	10,2	10	10,5	10,1	10,4	10,3
tør jord (g)	8,9	9,0	8,8	9,3	8,9	9,2	9,1

Stamopløsningen  $^3\text{H}$ -pendimethalin har en specifik koncentrationsaktivitet på 17.001.038 DPM/mg. På baggrund af den specifikke koncentrationsaktivitet beregnes koncentrationen af  $^3\text{H}$ -pendimethalin i opløsning efter 24 timer som er angivet i Tabel 1.4. Differencen mellem tilsat og målt efter 24 timer angiver den mængde der er adsorberet til jord eller fjernet fra opløsningen (f.eks. ved sorption til centrifugerør eller filtre). Denne mængde er angivet i Tabel 1.5.

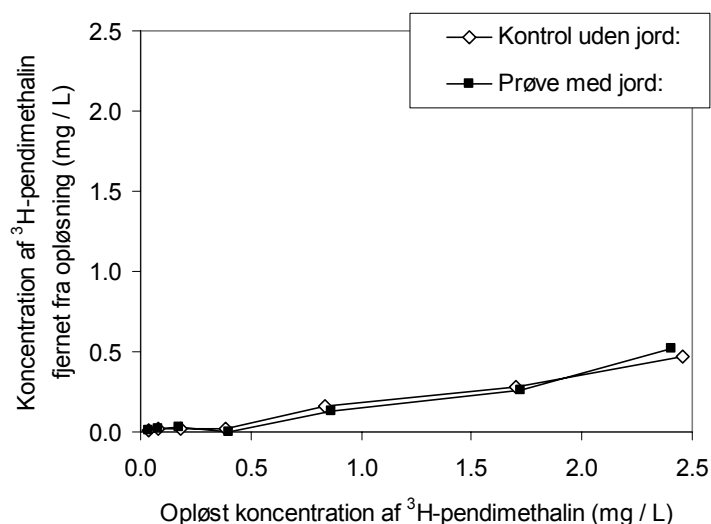
Tabel 1.4. Opløst koncentration af  $^3\text{H}$ -pendimethalin efter 24 timer (mg/l).  
Table 1.4. Concentration of  $^3\text{H}$ -pendimethalin in solution after 24 hours (mg/l).

Flaske:	1	2	3	4	5	6	7
Kontrol uden jord:	0,034	0,081	0,184	0,382	0,835	1,698	2,459
Prøve med jord:	0,033	0,079	0,176	0,397	0,864	1,721	2,403

Tabel 1.5. Adsorberet / fjernet mængde af  $^3\text{H}$ -pendimethalin fra opløsningen efter 24 timer (mg/L).

Table 1.5. Adsorbed/removed amount of  $^3\text{H}$ -pendimethalin from the solution after 24 hours (mg/L).

Flaske:	1	2	3	4	5	6	7
Kontrol uden jord:	0,011	0,018	0,018	0,019	0,155	0,283	0,467
Prøve med jord:	0,012	0,020	0,026	0,004	0,126	0,259	0,523



Figur 1.2. Ændring i  $^3\text{H}$ -pendimethalin koncentration i opløsning som funktion af tilsat  $^3\text{H}$ -pendimethalin efter 24 timer.

Figure 1.2. Change in  $^3\text{H}$ -pendimethalin concentration in the solution as function of added  $^3\text{H}$ -pendimethalin after 24 hours.

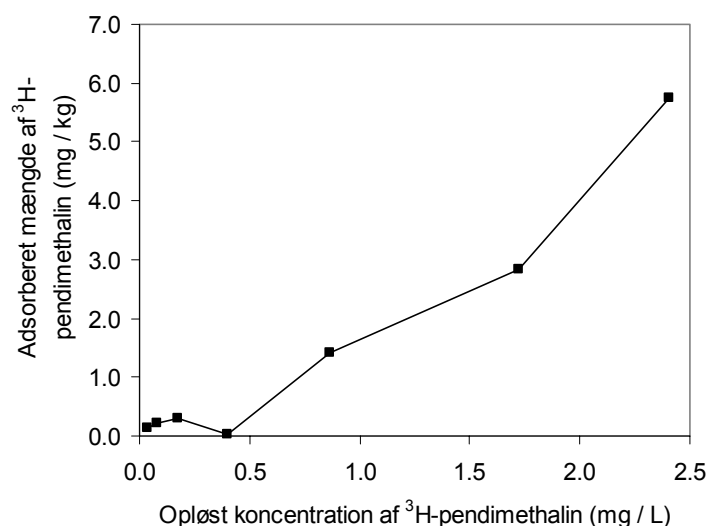
Figur 1.2 viser ændringen af  $^3\text{H}$ -pendimethalin koncentration i opløsningen efter 24 timer. Det ses tydeligt at der ikke er nogen forskel mellem prøver med jord og kontrolprøverne uden jord. Dvs. fjernelsen af  $^3\text{H}$ -pendimethalin fra opløsningen skyldes formentlig adsorption til centrifugerør samt sprøjte og/eller sprøjtefilter.

Under antagelse af, at fjernelsen af  $^3\text{H}$ -pendimethalin skyldes, at der rent faktisk sker en adsorption til jorden er mængden af adsorberet  $^3\text{H}$ -pendimethalin beregnet, Tabel 1.6 og adsorptionsisotermen vist i Figur 1.3.

Tabel 1.6. Adsorberet mængde  $^3\text{H}$ -pendimethalin (mg/kg). Bl indprøverne er ikke medtaget.

Table 1.6. Adsorbed amount of  $^3\text{H}$ -pendimethalin (mg/kg). Blanks are not included.

Flaske:	1	2	3	4	5	6	7
Prøve med jord (mg/kg):	0,14	0,22	0,30	0,04	1,42	2,82	5,76



Figur 1.3. Adsorptionsisoterm af <sup>3</sup>H-pendimethalin til jord.  
Figure 1.3. Adsorption isotherm of <sup>3</sup>H-pendimethalin to soil.

Ud fra Tabel 1.4 og Tabel 1.6 er fordelingskoefficienten ( $K_d$ ) mellem fast (adsorberet) fase og opløst fase beregnet, tabel 1.7.  $K_d$ -værdien er meget lille, hvilket ikke stemmer overens med andre undersøgelser for normale jorde i Danmark (Pedersen et al. (1995)).

Tabel 1.7. Fordelingskoefficient ( $K_d$ ) mellem fast (adsorberet) og opløst fase samt fordelingskoefficienten mellem organisk og opløst fase ( $K_{oc}$ ).  
Table 1.7. Distribution coefficient ( $K_d$ ) between the adsorbed phase and the phase in solution as well as the distribution coefficient between the organic and phase and the phase in solution ( $K_{oc}$ ).

Flaske:	1	2	3	4	5	6	7
K <sub>d</sub> -værdi (L/kg):	4	3	2	0	2	2	2
K <sub>oc</sub> -værdi (L/kg):	258	174	103	6	100	100	146

Under antagelse af at <sup>3</sup>H-pendimethalin adsorberes til den organiske fraktion i jorden (jorden indeholder 1,64% organisk materiale) er fordelingskoefficienten mellem organisk stof og opløst fase ( $K_{oc}$ ) beregnet, tabel 1.7.  $K_{oc}$ -værdien er også meget lille i forhold til litteraturlister, hvor den er opgivet til at være 5000 L/kg (Flury (1996)).

### 1.2.5 Konklusion

Fjernelsen af <sup>3</sup>H-pendimethalin fra opløsningen skyldes formentlig sorption til centrifugerør samt sprøjte og/eller sprøjtefilter. Dvs. der sker ikke nogen adsorption af <sup>3</sup>H-pendimethalin til jord, hvilket ellers er karakteristisk for pendimethalin!

De meget lave  $K_d$  og  $K_{oc}$  værdier for <sup>3</sup>H-pendimethalin bekræfter, at adsorptionsforløbet afviger meget fra umærket pendimethalin.

Hvis stoffet, som er påført, er <sup>3</sup>H-pendimethalin tyder resultatet på at <sup>3</sup>H-mærkningen ombyttes fuldstændig med vand! Hvis dette er tilfældet, er det <sup>3</sup>H-mærket vand vi måler på og ikke <sup>3</sup>H-mærket pendimethalin!



### 1.2.6 Referencer

Flury, M. (1996). Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *J. Environ. Qual.*; 25:25-45.

Pedersen, H.J., Kudsk, K., Helweg, A. (1995). Adsorption and ED<sub>50</sub> values of five soil-applied herbicides. *Pesticides Science*, 44:131-136.

Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B., Jensen, H.E. and Hansen, S. (2003). Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science*, 59(1): 85-96.



# 1 Bestemmelse af pesticidernes fordelingskoefficient ( $K_d$ og $K_{oc}$ )

## 1.1 Formål

Bestemmelse af ligevægts fordelingskoefficienter ( $K_d$  og  $K_{oc}$ -værdier) for  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin,  $^{14}\text{C}$ -glyphosat og AMPA adsorption til jord og halm. Bestemmelsen af adsorptionsisotermerne og fordelingskoefficienterne blev udført i henhold til OECD Guideline 106 (OECD 2000).

## 1.2 Metoder

Der blev lavet isotermer for de rene aktivstoffer af glyphosat, AMPA og pendimethalin og for aktivstoffer tilsat formulering for pendimethalin og glyphosat tilsat hhv. Stomp formulering og RoundupBio. For pendimethalin og glyphosat med formulering, blev der lavet adsorptions isotermer til jord, halm og til en blanding af jord og halm.

Jord- og halm prøver blev rystet med varierende pesticidkoncentrationer ved et jord/halm:væske-forhold på 1:100 for pendimethalin og 1:25 for glyphosat og AMPA i en 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  elektrolyt opløsning. pH-værdien blev noteret før og efter tilsætning af pesticid. Der blev udtaget prøver efter 44-48 timer.

For hver isoterm blev der tilført glyphosat, AMPA og pendimethalin i tre koncentrationsniveauer (0, 50, 100 og 250 g/L) og der blev lavet dobbeltbestemmelse. Derudover blev der lavet blindprøver (jord uden pesticid) og kontrolprøver (pesticid uden jord) for hhv. glyphosat, AMPA og pendimethalin.

Prøverne blev centrifugeret til separering af 0,2 m (diameter) partikler fra væsken. Dvs. det er en anden afgrænsning end kolloidfraktionen defineret i dette projekt. Centrifugeringstiden beregnes ud fra formlen:

$$t = \frac{3,7}{(\text{rpm})^2 r_p^2 (\rho_s - 1)} \ln \frac{R_b}{R_t}$$

$R_b$ : Radius fra bunden af prøven til midten af rotoren (15.5 cm).

$R_t$ : Radius fra toppen af prøven til midten af rotoren (10 cm).

$r_p$ : Radius af partikler (0,00001 cm) = 0,1  $\mu\text{m}$ .

Rpm: Omdrejninger pr minut (3000 rpm).

t: Centrifugeringstid (s).

$\rho_s$ : Volumenvægt af partikler (1.6 g  $\text{cm}^{-3}$ ).

For de brugte centrifugerør og aktuelle prøvemængde giver det en centrifugerings tid på 50 minutter. Volumenvægten af halm 'partikler' kendes ikke. Derfor er halmprøverne centrifugeret på samme måde som jordprøverne hvor partikeldensiteten er antaget at være  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 1.2.1 Databehandling

Adsorptionsisotermerne blev beskrevet med en lineær sammenhæng mellem indholdet af pesticid i den faste fase og koncentrationen af pesticid i væsken ved ligevægt. Hvis isotermerne er lineære og skærer x-aksen i 0 punkt, er fordelingskoefficienten  $K_d$  givet ved hældningskoefficienten og bestemt ved lineær regressionsanalyse.

$$K_d = \frac{C_{\text{fastfase}}}{C_{\text{vandfase}}}$$

Hvor  $C_{\text{fastfase, eq}}$  er pesticidkoncentrationen der er adsorberet til den fastefase og  $C_{\text{vandfase, eq}}$  er pesticid koncentrationen i væskefasen ved ligevægt.

$K_{oc}$  relaterer fordelingskoefficienten  $K_d$  til indholdet af organisk kulstof i prøven:

$$K_{oc} = K_d \frac{100\%}{\%OC}$$

hvor OC er indholdet af organisk kulstof i prøven. Jordens indhold af organisk kulstof var 1,27%. Indholdet af organisk kulstof i halm var 88,98%.

## 1.3 Resultater

Tabel 1.1 viser de estimerede fordelingskoefficienter for hhv. pendimethalin og glyphosat, med og uden formulering, samt til forskellige adsorbenter (jord og halm).

Litteraturværdier for glyphosats  $K_d$ -værdi til andre overjorde er meget varierende ( $72-423 \text{ l kg}^{-1}$ ) (Aamond et al. (2004; Sorensen et al. (2006); Mamy and Barriuso, (2005)) og der er fundet flere jordspecifikke parametre, der korrelerer med glyphosat adsorption til jord, f.eks. pH og indhold af jern- og aluminium-oxider (Gimsing et al. (2004; Gerritse et al. (1996)).

For glyphosat havde formuleringen en lille effekt på  $K_d$ -værdien, hvilket afspejledes i en reduktion i  $K_d$  med 11% i forhold til hvis der ikke var formulering. Om det er jord eller halm der var adsorbenten havde stor betydning. Glyphosat blev stort set ikke bundet til halmstykker. Ca. 95% af det tilsatte glyphosat blev bundet til jorden mens under 5% af det tilsatte glyphosat blev bundet til halm.

AMPA bliver jf. Tabel 1.1 ikke bundet lige så meget som glyphosat idet  $K_d$ -værdien er 12% lavere end for glyphosat. Det stemmer godt overens med kolonnestudier udført af Landry et al. (2005) hvor de finder at AMPA er mere mobil end glyphosat.

Pedersen et al., fandt  $K_d$ -værdier for pendimethalin der varierede mellem 99,8-331 i fire danske jorde der havde et organisk kulstofindhold på 0,59-2,3%. Jorden ved Rørendegaard har et organisk kulstofindhold på 1,27% og resulterer i en fordelingskoefficient på 242 l kg<sup>-1</sup> for pendimethalin. Formuleringen havde ingen effekt på  $K_{oc}$ -værdien.

Tabel 1.1. Oversigt over fordelingskoefficienterne  $K_d$  og  $K_{oc}$ , lineær korrelations koefficient  $R^2$  og den maksimale procentvise mængde af tilsat pesticid adsorberet i kontrolprøverne (uden jord) i de forskellige adsorptionsisotermer.

Table 1.1. Overview of the distribution coefficients  $K_d$  and  $K_{oc}$ , linear correlation coefficient  $R^2$  and the largest percentage of added pesticide adsorbed in the controls (without soil) in the different adsorption isotherms.

	Adsorbent	$R^2$	Fordelingskoefficient	
			$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	$K_{oc}$ (l kg <sup>-1</sup> )
AMPA uden formulering				
	jord	0,989	496	
<sup>14</sup> C-Glyphosat uden formulering:				
	jord	0,996	566	
<sup>14</sup> C-Glyphosat med RoundupBio:				
	jord	0,998	503	
	halm	0,070	0	
<sup>14</sup> C-Pendimethalin uden formulering:				
	jord	0,997	243	19162
<sup>14</sup> C-Pendimethalin med Stomp:				
	jord	0,998	242	19088
	halm	0,999	1884	2118
	jord/halm	0,981	185	

§: Kontrolprøver uden jord. Pesticid adsorberes til beholder og låg.

S: Bestemt vha. lineær regressions analyse.

Om det er jord eller halm der var adsorbenten havde en stor effekt på  $K_{oc}$ -værdien.  $K_{oc}$ -værdien er større for jord end for halm, da det organiske indhold i halm (88,98%) er betydelig større end i jorden (1,27%), og der sandsynligvis ikke opnås samme mætningsgrad i halmen ved de lave pendimethalinkoncentrationer.

#### 1.4 Referencer

Aamand, J., Rasmussen, J.J., Jacobsen, O.S. 2004. Opdeling af pesticider i forhold til deres sorptions- og nedbrydningsegenskaber. Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA.

Gerritse, R.G., Beltran, J. and Hernandez, F., 1996. Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia. Australian Journal of Soil Research, 34(4): 599-607.

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K. and Bang, M., 2004. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. Eur J Soil Science, 55(1): 183-191.

Landry,D., Dousset,S., Fournier,J.C. and Andreux,F., 2005. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romane'e, 21-France). *Environmental Pollution*, 138(2): 191-200.

Mamy,L. and Barriuso,E., 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere*, 61(6): 844-855.

Sorensen,S.R., Schultz,A., Jacobsen,O.S. and Aamand,J., 2006. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution*, 141(1): 184-194.

OECD 2000. OECD Guideline for the testing of chemicals 106. Adsorption-desorption using batch equilibrium method. Adopted 21<sup>st</sup> January 2000.

# 1 Sammenhæng mellem partikelkoncentration og NTU

## 1.1 Formål

Formålet er at bestemme sammenhængen mellem partikelkoncentration og turbiditet (NTU) ud fra en gravimetisk metode.

## 1.2 Materialer og metoder

- 32 stk. vejglas med tætsluttende låg (tørret ved 105 grader).
- 30 ml centrifugeglas.
- Effluentprøver fra kolonne-sporstofforsøgene med bromid.

## 1.3 Fremgangsmetode

### Måling af turbiditet

Mindst 20 ml effluent overførtes til måleglasset i turbidimeteret. Glasset rystedes, og efter et minut (hvor de grove sandkorn er sedimenterede) aflæstes turbiditeten.

### Koncentration af partiklerne

Prøven rystedes og efter et minut (for at undgå at de grove sandkorn indgår i den gravimetiske analyse) blev prøven hældt forsigtigt over i et 30 ml centrifugeglas uden de sedimenterede sandkorn. Volumen af prøven, der blev overført til centrifugerøret bestemmes vha. massen. Massen blev noteret med 4 decimaler. Prøven centrifugeredes i 30 minutter ved 4100 g.

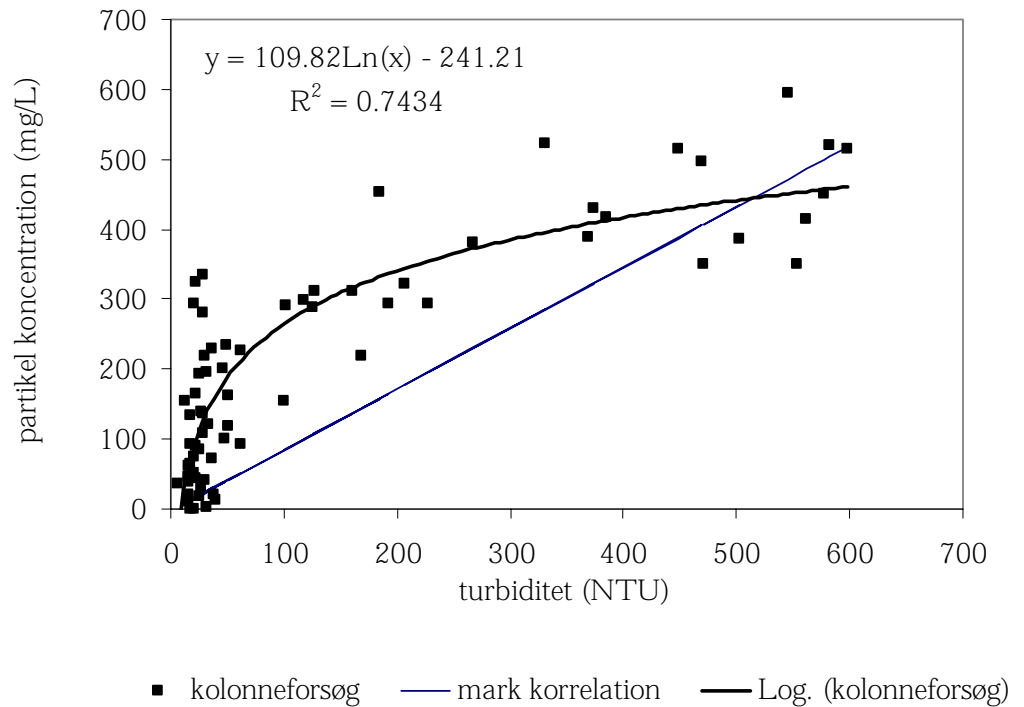
Der tilførtes ca. 30 ml demineraliseret vand og prøven omrystedes grundig og centrifugeredes. Supernatanten blev hældt bort og vaskningen blev gentaget. Prøven overførtes til vejglas og tørredes ved 105 grader i mindst to dage. Efter prøverne var tørret, blev de sat i eksikator til afkøling og vejret med 4 decimalers nøjagtighed.

## 1.4 Resultater

I alt 71 effluentprøver indgår i analysen. Sammenhængen mellem partikelkoncentration ( $y$ ) og NTU ( $x$ ) fremgår af **Figur 1.1**. For kolonneforsøgene er partikelkoncentrationen givet ved en logaritmisk korrelation,  $y = 109,82 \ln(x) - 241$ , med en korrelationsfaktor ( $R^2$ ) på 0,74.

Som det fremgår af **Figur 1.1**, er korrelationen i kolonneforsøget ikke lineær som i markforsøget. I markforsøget er partikelkoncentrationen givet ved  $y =$

0.87x-2.6 med en korrelationsfaktor ( $R^2$ ) på 0,95. Denne korrelation er lavet vha. samme metode, dog blev der benyttet et andet turbidimeter, og prøvevolumenet var væsentlig større (>150 ml), hvilket mindsker måleusikkerheden betydeligt.



Figur 1.1. Sammenhæng mellem partikel koncentrationen og NTU for effluentprøver fra kolonneforsøgene og de estimerede korrelationer for hhv. markforsøget (jf. Petersen et al., 2003) og kolonneforsøgene.  
 Figure 1.1. Relationship between particle concentration and NTU for effluent samples from the column experiments and the estimated correlations from the field trial (Petersen et al., 2003) and the column experiments.

Det bemærkes, at der ikke er farveændring i effluentprøverne fra kolonnerne. I markforsøget var der visuelle indikationer på, at nogle kolloider var mere humusberigede eller jernholdige end andre, idet der var forskel på farven. Kolonnerne repræsenterer Ap-horisonten og den øverste del af E-horisonten i modsætning til markforsøget, hvor underjordshorisonterne kan have bidraget med mere jernholdige kolloider, eller de mere humusrige kolloider er filtreret fra i jordmatricen. Dette kan også ligge til grund for, at de to forskellige korrelation fra hhv. mark- og kolonneforsøgene er forskellige.

### 1.5 Referencer

Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B., Jensen, H.E. and Hansen, S., 2003. Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science*, 59(1): 85-96.



# 1 Dispergering af aggregater med varierende længde af omrystning

## 1.1 Formål

Formålet med dispergeringsforsøget var at bestemme mængden og størrelsesfordelingen af partikler, der blev frigivet under forskellige varigheder af omrystning. Partikelstørrelsesfordelingen blev bestemt ved brug af hydrometometermetoden, hvor der lægges vægt på ændringer i fraktionerne mindre end 20  $\mu\text{m}$ .

## 1.2 Fremgangsmåde

Der blev udført dispergeringsforsøg efter en modificeret metode af Seta og Karathanasis (1997), hvor blandinger af topjord og simuleret regnvand (vandingsvand, samme som i kolonneforsøgene) blev rystet end-over-end i en periode varierende fra ½ time til 10 dage. Der blev målt efter 12 forskellige tider med dobbeltbestemmelse af hver tidsperiode, og der blev udført forsøg med begge jordbehandlinger (pløjet og minimalt bearbejdet mark). Til bestemmelse af den maksimalt dispergerbare mængde kolloider blev anvendt en høj-energi-ultralydsbehandling.

Kornstørrelsesfordelingen i væskefasen efter dispergeringsforsøget blev bestemt ved anvendelse af hydrometometermetoden. Hydrometometermetoden er baseret på, at partiklernes faldhastighed afhænger af kornstørrelsen, og det antages at små partikler sedimenterer langsommere end større partikler. Ved metoden måles på jordopslemningens vægtfylde efter forskellige henstandstider, hvorved det er muligt at bestemme de fine jordfraktioner (ler og silt). De større jordfraktioner som finsand og grovsand bestemmes ved efterfølgende vådsigtning af jordopslemningen.

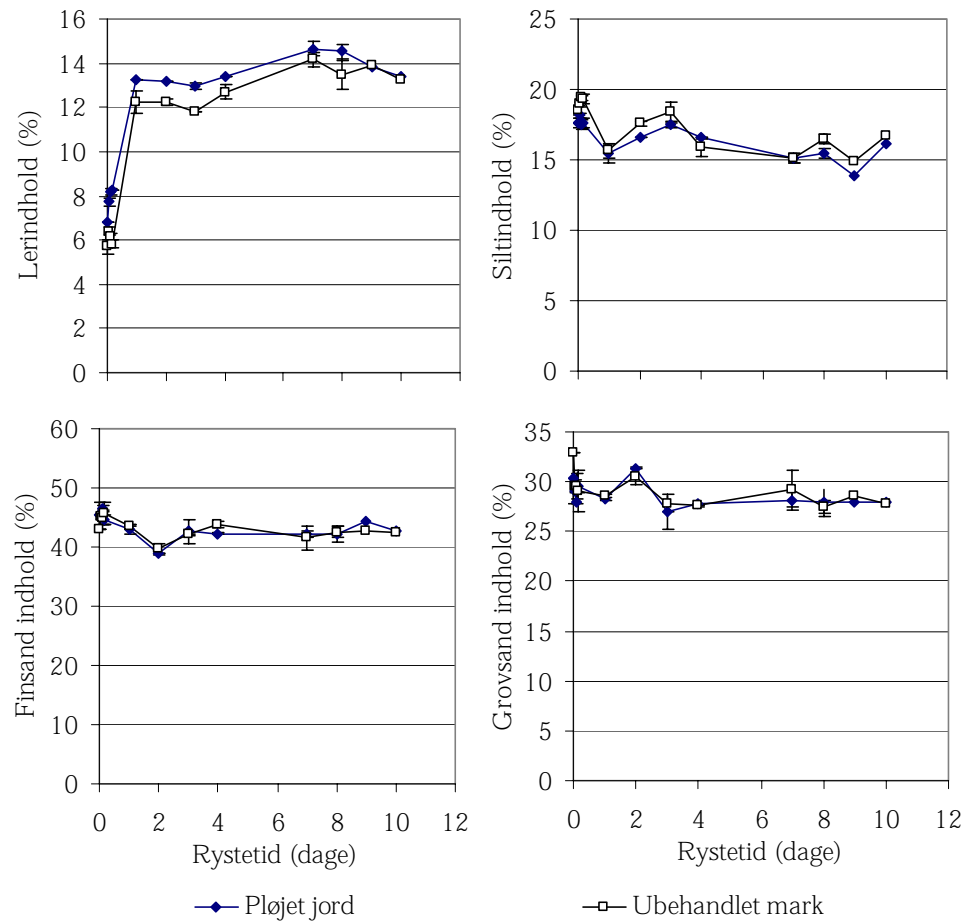
Ved kornstørrelsesfordeling blev anvendt følgende partikelfraktioner:

Ler: < 2  $\mu\text{m}$   
Silt: 2-20  $\mu\text{m}$   
Finsand: 20-200  $\mu\text{m}$   
Grovsand: 200-2000  $\mu\text{m}$

## 1.3 Resultater

Resultaterne af dispergeringsforsøget ses i **Figur 1.1**. Rystetiden har en umiddelbar effekt på lerindholdet, der stiger med 3-5% i løbet af de første 3 dages rystning. Siltindholdet falder lidt (ca. 3% i løbet af forsøgets varighed)

dog med større udsving/usikkerhed. Fin- og grovsands fraktionerne er svagt faldende, næsten konstante med rystetiden.

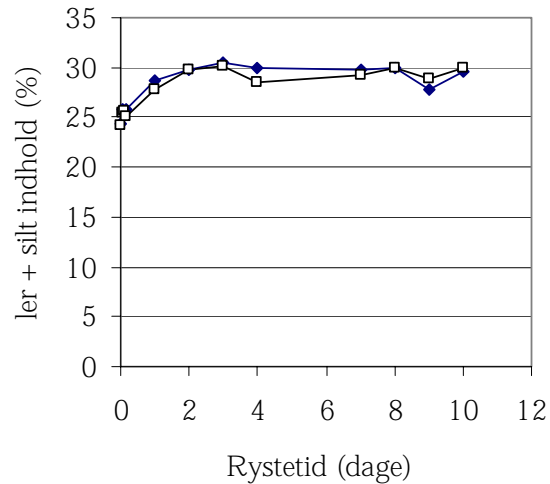


Figur 1.1. Indhold af ler ( $< 2 \mu\text{m}$ ), silt ( $2-20 \mu\text{m}$ ), finsand ( $20-200 \mu\text{m}$ ) og grovsand ( $200-2000 \mu\text{m}$ ) som funktion af rystetiden.  
 Figure 1.1. Content of clay ( $< 2 \mu\text{m}$ ), silt ( $2-20 \mu\text{m}$ ), fine sand ( $20-200 \mu\text{m}$ ) and coarse sand ( $200-2000 \mu\text{m}$ ) as a function of time of shaking.

Umiddelbart er der lidt forskel i de to jordes dispergering af lerpartikler, mens der ikke er nogen entydig forskel mellem jordene for de øvrige kornstørrelsesfraktioner. Forskellen i lerindhold skyldes formentlig, at den pløjede jord har et lidt større lerindhold end den minimalt bearbejdede jord.

Den samlede mængde af ler- og siltindholdet, dvs. partikler mindre end  $20 \mu\text{m}$ , er afbildet i **Figur 1.2**. Fraktionen af partikler  $< 20 \mu\text{m}$  stiger ved stigende rystetid, dog mest i løbet af de første 2-3 dage. Stigningen skyldes ifølge **Figur 1.1** stigningen i lerpartikler.

Ud fra de første resultater blev et nyt dispergeringsforsøg sat op for at finde ud af, hvor meget ultralyd jorden skulle behandles med, før mængden af maksimalt dispergerbare kolloider oversteg mængden af kolloider, der blev dispergeret ved rystning efter 1 døgn.

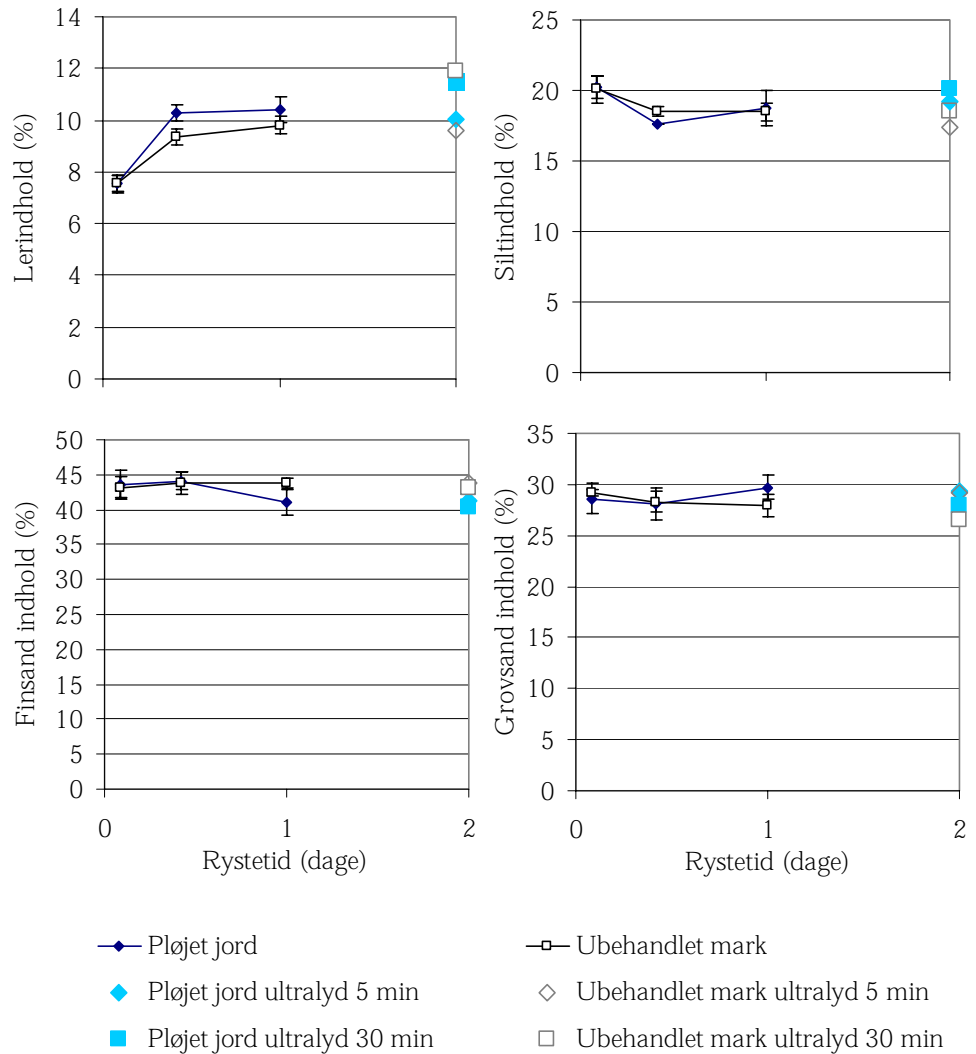


—◆— Pløjet jord —□— Ubehandlet mark

Figur 1.2. Samlet indhold af ler og silt fraktionen (< 20 μm) som funktion af rystetiden.  
 Figure 1.2. Total content of the clay and silt-fractions (< 20 μm) as a function of time of shaking.

Figur 1.3 viser, hvilken effekt to forskellige behandlingstider med ultralyd har på partikelstørrelsesfordelingen sammenlignet med forskellige varigheder af rystning. Fem minutters ultralydsbehandling resulterer i, at den samme mængde kolloider bliver dispergerbare som ved rystning, hvorimod mængden af dispergerbare kolloider ved 30 minutters ultralydsbehandling overstiger den mængde af kolloider/lerpartikler, der blev dispergeret ved rystning.

Hvis det antages at den øverste 0,5 cm af jordoverfladen udsættes for en mekanisk påvirkning (evt. regndråbers erosion) er den maksimale mængde kolloider, der potentielt kan blive mobiliseret på en intaktsøjle anslået til 37 g ( $0,5 \text{ cm's dybde} * \pi * (15 \text{ cm})^2 * 1,5 \text{ g/cm}^3 * 7\%$ ) - hvis det antages, at kun de umiddelbart dispergerbare partikler af lerstørrelse medregnes.



Figur 1.3. Effekt af ultralydsbehandling og rystetid på mængde af dispergerbare kolloider.  
 Figure 1.3. Effect of ultrasound treatment and time of shaking on the amount of dispersible colloids.

#### 1.4 Konklusion

Rystetiden har en umiddelbar effekt på dispergeringen af lerpartikler, idet denne stiger med varigheden af rystningen indtil et givent niveau. Det vil sige, at graden af mekanisk påvirkning influerer på mængden af dispergerbare lerpartikler/kolloider indtil et vist niveau.

#### 1.5 Referencer

Seta, A.K. and Karathanasis, A.D. (1997) Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, pp. 604-611.

# 1 Sammenligning mellem kemiske og radioaktive analyser

## 1.1 Glyphosat/AMPA

Tabel 1.1. Glyphosat/AMPA koncentration i sorptionsforsøg uden formulering estimeret ud fra hhv. radioaktive og kemiske analysemetoder.  
Table 1.1. Glyphosate/AMPA concentration in sorption experiments without formulation estimated from radio-active and chemical methods of analysis, respectively.

	Kemisk analyse	Radioaktiv analyse	forhold radioaktiv/kemisk
Glas med jordsuspension			
Tilsat glyphosat = 0 µg/L	0,17	0,00	
Tilsat glyphosat = 0 µg/L	0,16	0,00	
Tilsat glyphosat = 50 µg/L	1,22	1,82	1,5
Tilsat glyphosat = 50 µg/L	1,31	1,76	1,3
Tilsat glyphosat = 100 µg/L	2,71	3,80	1,4
Tilsat glyphosat = 100 µg/L	2,82	3,91	1,4
Tilsat glyphosat = 250 µg/L	7,64	11,60	1,5
Tilsat glyphosat = 250 µg/L	7,34	10,31	1,4
glas uden jord (kontrolprøver)			
Tilsat glyphosat = 0 µg/L	0,00	0,00	
Tilsat glyphosat = 0 µg/L	0,00	0,00	
Tilsat glyphosat = 50 µg/L	26,00	51,99	2,0
Tilsat glyphosat = 50 µg/L	27,00	51,18	1,9
Tilsat glyphosat = 100 µg/L	52,00	105,52	2,0
Tilsat glyphosat = 100 µg/L	49,00	103,79	2,1
Tilsat glyphosat = 250 µg/L	180,00	266,54	1,5
Tilsat glyphosat = 250 µg/L	118,00	263,25	2,2

De kemiske analyser af glas uden jord gav forholdsvis lave værdier sammenlignet med de radioaktive analyser, hvilket kan skyldes, at der opstod interferensproblemer mellem  $^{14}\text{C}$ -glyphosat, og den tilsatte  $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -glyphosat, da den radioaktive glyphosat-fraktion var usædvanlig høj.

Tabel 1.2. Glyphosat/AMPA koncentration i effluent fra kolonneforsøg estimeret ud fra hhv. radioaktive og kemiske analysemetoder.

Table 1.2. Glyphosate/AMPA concentrations in effluent from column experiments estimated from radio-active and chemical methods of analysis, respectively.

	Kemisk analyse	Radioaktiv analyse	forhold radioaktiv/kemisk
Glyphosat/AMPA kolonne 4p.1.hændelse	0,76	0,88	1,2
Glyphosat/AMPA kolonne 4p.3.hændelse	1,05	1,57	1,5
Glyphosat/AMPA kolonne 5p.1.hændelse	0,17	0,11	0,7
Glyphosat/AMPA kolonne 6u.3.hændelse	0,47	0,58	1,2

## 1.2 Pendimethalin

Tabel 1.3. Pendimethalin koncentration med Stomp formulering i sorptionsforsøg estimeret ud fra hhv. radioaktive og kemiske analysemetoder.

Table 1.3. Pendimethalin concentration with Stomp formulation in the sorption experiments estimated from radio-active and chemical methods of analysis, respectively.

	Kemisk analyse	Radioaktiv analyse	forhold radioaktiv/kemisk
Glas med jordsuspension			
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	0,0	0,9	
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	0,0	0,0	
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	12,8	14,9	1,2
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	8,6	14,7	1,7
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	30,2	30,1	1,0
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	26,3	30,6	1,2
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	31,2	71,6	2,3
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	57,9	76,3	1,3
Glas med halmsuspension			
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	9,9	12,66	1,3
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	12,4	13,58	1,1
glas uden jord (kontrolprøver)			
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	0,0	0,0	
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	0,0	0,4	
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	27,0	49,4	1,8
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	26,0	49,5	1,9
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	39,0	92,5	2,4
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	38,0	92,7	2,4
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	143,0	210,3	1,5
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	147,0	210,0	1,4

Tabel 1.4. Pendimethalin koncentration uden formulering i sorptionsforsøg estimeret ud fra hhv. radioaktive og kemiske analysemetoder.

Table 1.4. Pendimethalin concentration without formulation in sorption experiments estimated from radio-active and chemical methods of analysis, respectively.

	Kemisk analyse	Radioaktiv analyse	forhold radioaktiv/kemisk
Glas med jordsuspension			
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	1,0	0,0	
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	1,0	0,0	
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	7,0	6,1	0,9
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	7,0	6,6	0,9
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	14,0	14,6	1,0
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	14,0	13,9	1,0
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	37,0	35,4	1,0
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	38,0	36,8	1,0
glas uden jord (kontrolprøver)			
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	2,0	0,1	
Tilsat pendimethalin = 0 µg/L	1,0	0,1	
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	20,0	20,8	1,0
Tilsat pendimethalin = 50 µg/L	34,0	23,4	0,7
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	50,0	45,7	0,9
Tilsat pendimethalin = 100 µg/L	45,0	42,4	0,9
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	99,0	99,5	1,0
Tilsat pendimethalin = 250 µg/L	97,0	99,0	1,0

Tabel 1.5. Pendimethalin koncentration i effluent fra kolonneforsøg estimeret ud fra hhv. radioaktive og kemiske analysemetoder.

Table 1.5. Pendimethalin concentration in effluent from column experiments estimated from radio-active and chemical methods of analysis, respectively.

	Kemisk analyse	Radioaktiv analyse	forhold radioaktiv/kemisk
pendimethalin kolonne 1p. 1. Hændelse	0,89	4,71	5,3
pendimethalin kolonne 1p. 3. Hændelse	0,76	8,31	11,0
pendimethalin kolonne 3u. 1. Hændelse	1,62	1,89	1,2
pendimethalin kolonne 3u. 3. Hændelse	0,61	5,05	8,3

Det lavere indhold af pendimethalin ved den kemiske analyse kan skyldes, at der kun måles på pendimethalin, mens de radioaktive analyser også medtager eventuelle radioaktive urenheder.





# 1 Tilførsel af pendimethalin til kolonneoverflade og størrelsesfraktionering af kolonne-effluent med pendimethalin

## 1.1 Formål

Formålet med forsøgene var

- A. At forklare hvorfor forholdet mellem de kemiske og radioaktive analyser af effluenter fra gennemstrømningsforsøg med pendimethalin varierede meget (se Bilag G). Den dårlige sammenhæng mellem de to analyseformer kan skyldes:
- 1) Udbringningsmetoden
  - 2) Nedbrydning af pendimethalin i kolonnen
  - 3) Forekomst af  $^{14}\text{C}$ -mærkede urenheder i den anvendte standard
- B. At søge en forklaring på at transport af pendimethalin i kolonnerne følger partikeltransporten, men befinder sig i opløsning jf. afsnit 4.5. Hypotesen kunne være, at pendimethalin er associeret til organiske makromolekyler, er udfældet som krystaller, der transporteres som partikler, eller findes i miceller i formulering og på jordoverfladen, og at disse "associationer" transporteres. Enten kan "associationerne" være så små at de passerer gennem filteret ved filtreringen af eluenten, eller de kan eventuelt dissocieres/opløses under transporten, sådan at stoffet findes opløst i effluenten.

## 1.2 Forsøgsbeskrivelse

### 1.2.1 Gennemstrømningsforsøg med to udbringningsmetoder af pendimethalin

Formålet var at undersøge, om den relativt dårlige sammenhæng mellem de kemiske analyser og de radioaktive tællinger af effluenter fra gennemstrømningsforsøg med pendimethalin skyldes tilførselsesmetoden af pendimethalin til kolonnen. På grund af pendimethalins lave opløselighed i vand blev aktivstoffet  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin udsprøjtet først i en acetoneopløsning til kolonneoverfladen. Derefter blev Stompformuleringen udsprøjtet i vandig opløsning.

### 1.2.1.1 Fremgangsmåde

Gennemstrømningsforsøgene blev udført som traditionelle gennemstrømningsforsøg jf. metodeafsnit 3.5, dog kun med én vandingshændelse per kolonne. Afprøvningen blev foretaget ved afslutningen på projektet, og det var kun muligt at foretage enkeltbestemmelse med to forskellige kolonner, så resultaterne kan kun give et fingerpeg om størrelsesfordeling og betydningen af tilførselsmetoden.

To kolonner, (kolonne 5 minimalt behandlet jord og kolonne 3 pløjet jord) blev opfugtet med vandingsvand, hvorefter de henstod udækket til dagen efter, hvor pendimethalin blev tilført. Opfugtningen skete ved at der blev tilført vandingsvand ( $15 \text{ mm time}^{-1}$ ) med vandingsapparatet, til der observeres afdræning ved bunden. Vandtilførslen fortsatte yderligere i 40 minutter.

Dagen efter opfugtningen blev der tilført pendimethalin til kolonnerne ved to forskellige metoder, som beskrevet i Afsnit 1.2.1.1.

Fem dage efter opfugtningen blev kolonnerne påført én vandingshændelse hver ved at tilføre vandingsvand ( $15 \text{ mm time}^{-1}$ ) med vandingsapparatet i 2 timer. De første 500 ml effluent blev opsamlet i et 2 l bægerglas, der var placeret under hver kolonne. De 500 ml effluent fra hver kolonne blev overført til en 500 ml Bluecap-flaske med teflon indlæg i låg. Den resterende effluent blev ligeledes opsamlet i et 2 l bægerglas.

Der blev straks udtaget 125 ml effluent fra hver kolonne ved at ryste Bluecap flasken grundigt og dekantere 125 ml over i en 250 ml Bluecap-flaske. Effluentprøverne (en fra hver kolonne) (total fraktion) i de to 250 ml Bluecap-flasker blev straks sat på køl og sent til DJF for kemisk analyse. Derefter blev der udtaget  $2 \times 9,0$  ml prøve (under magnetomrøring) fra hver af effluentprøverne fra de 2 kolonner til to stk. glas-tælleglas med scintillationscocktail, og aktiviteten blev målt.

Derefter blev der yderligere udtaget  $2 \times 9,0$  ml prøve (under magnetomrøring) af effluentprøverne til hvert sit glas-tælleglas. Der blev tilsat 1 ml 1M HCl, og prøverne henstod i 1 time. Der blev tilsat 10 ml scintillationscocktail og aktiviteten blev målt. Disse prøver blev brugt til en vurdering af, i hvilket omfang der er sket fuldstændig nedbrydning af pendimethalin til  $\text{CO}_2$ .

Resteffluenterne i de to 500 ml Bluecap-flasker blev behandlet og analyseret efterfølgende som beskrevet i Afsnit 1.2.2.

#### *Udbringningsmetode nr.1:*

- 1) Der blev overført flg. stamopløsninger til forstøveren:
  - 2,0 ml  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin stamopløsning
  - 5,0 ml acetone (udtaget med alm. Pipette, der først var opfugtet med acetone)

Parfume flasken med magnet i, blev sat på en magnetomrører (uden varme) i stinkskab. Under omrøring blev der udtaget 150 l opløsning (udtaget i siderne af 'tunnelen i væsken' der skyldtes magnetomrøringen med en Carlsberg pipette). De 150 l  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin-acetone-opløsning (koncentration =  $2 \times 1,023/7 = 0,29 \text{ g pendimethalin/l}$  (sum af

mærket og umærket), aktivitet =  $2 \cdot 4,66/7 = 1,33 \text{ MBq/ml}$ ) blev overført til 500 ml målekolbe og der blev fyldt op med MilliQ vand til stregen (koncentration =  $0,29 \text{ g/l} \cdot 0,150 \text{ ml}/500 \text{ ml} \cdot 1000 \cdot 1000 = 87 \text{ g/l}$ , aktivitet =  $1,33 \text{ MBq/ml} \cdot 0,15 \text{ ml}/500 \text{ ml} \cdot 1000 = 0,399 \text{ kBq/ml} = 23940 \text{ DPM/ml}$ ). Radioaktivitet blev målt ved at udtage  $2 \cdot 9,0 \text{ ml}$  prøve til glas-tælleglas med hver 10 ml Instagel som scintillationscocktail. Resten af opløsningen blev overført til Bluecap og sat på køl, hvorefter den blev sendt til DJF til kemisk analyse for pendimethalin (både mærket og umærket pendimethalin).

- 2)  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin-acetone-opløsningen blev udsprøjtet på kolonneoverfladen af kolonne 3 fra den pløjede jord. Der blev eftersprøjtet med  $2 \cdot 1,0 \text{ ml}$  acetone for at få resterne ud.
- 3) Parfumeflaske og magnet blev skyllet grundigt med acetone. Derefter blev der tilføjes flg. stamopløsninger til parfume flasken:
  - 3,9 ml Stomp stamopløsning
  - 5,0 ml vandingsvand

Parfume flasken med magnet i blev sat på en magnetomrører (uden varme) i stinkskaab. Under omrøring blev der udtaget 150 l opløsning med Carlsberg-pipette (udtaget i siderne af 'tunnelen i væsken', der skyldtes magnetomrøringen). De 150 l Stomp-vandingsvand-opløsning (koncentration =  $3,9 \cdot 2,6/8,9 = 1,14 \text{ g/L}$ ) blev overført til 500 ml målekolbe og der blev fyldt op med milliQ vand til stregen (koncentration =  $0,15 \cdot 1,14/500 \cdot 1000 \cdot 1000 = 342 \text{ g/L}$ ). Opløsningen blev overført til Bluecap med teflonindlæg i låg og sættes på køl, hvorefter den blev sendt til DJF til kemisk analyse for pendimethalin (umærket pendimethalin).

- 4) Stomp-vandingsvand-opløsning blev udsprøjtet på kolonneoverfladen af kolonne 3 fra den pløjede jord (så hurtigt som muligt). Der blev eftersprøjtet med  $2 \cdot 1 \text{ ml}$  vandingsvand for at få resterne ud.

#### *Udbringningsmetode nr.2:*

- 1) Der blev overført flg. stamopløsninger til forstøveren:
  - 1,8 ml  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin stamopløsning (der er ikke mere tilbage)

Parfume flasken blev placeret i stinkskaab så acetonen i  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin stamopløsning kunne fordampe. Da der var max  $\frac{1}{4}$  væske (0,5 ml) tilbage i parfume flasken blev der tilsat flg. til parfume flasken:

- 3,9 ml Stomp stamopløsning
- 5,0 ml vandingsvand

Parfume flasken med en magnet i blev sat på en magnetomrører (uden varme) i stinkskaab. Opløsningen var under omrøring i mindst 1 time.

- 2) Efter 1 time blev der udtaget 150 l opløsning (udtaget i siderne af 'tunnelen i væsken' der skyldtes magnetomrøringen med en Carlsberg pipette). De 150 l  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin-Stomp-opløsning (koncentration =  $(1,8 \cdot 1,023 + 3,9 \cdot 2,6) / (0,5 + 3,9 + 5,0) = 1,27 \text{ g/l}$ , aktivitet =  $1,8 \cdot 4,66 / (0,5 + 3,9 + 5,0) = 0,89 \text{ MBq/ml}$ ) overførtes til 500 ml målekolbe, og der blev fyldt op med milliQ vand til stregen (koncentration =  $0,15 \cdot 1,27 / 500 \cdot 1000 \cdot 1000 = 387 \text{ g/l}$ , aktivitet =  $0,15 \cdot 0,89/500 \cdot 1000 \cdot 1000 = 267 \text{ Bq/l}$ )

ml = 16062 DPM/ml). Radioaktivitet blev målt ved at udtage 2\*9,0 ml til glas-tælleglas med 10 ml Instagel som scintillationscocktail (dobbelbestemmelse). Resten af opløsningen blev overført til Bluecap med teflonindlæg i låg og sat på køl, hvorefter den blev sendt til DJF, til kemisk analyse af pendimethalin (både mærket og umærket pendimethalin).

- 3) <sup>14</sup>C-pendimethalin-Stomp-opløsning blev udsprøjtet på kolonneoverfladen af kolonne 5 fra den minimalt behandlede jord. Der blev eftersprøjtet med 2 \* 1,0 ml vandingsvand for at få resterne ud.

### 1.2.2 Størrelsesfraktionering af kolonneeffluent med pendimethalin

Formålet var at opdele effluenterne fra de to ovenstående gennemstrømningsforsøg med de to tilførselsesmetoder i tre molekylære størrelsesfraktioner:

- 1) Molekyler større end 500.000 Dalton (svarer til 0,02 m Anotop filter), der repræsenterer pendimethalin bundet til jordpartikler, store krystaller og pendimethalin bundet til meget store organiske molekyler.
- 2) Molekyler større end 500 Dalton og mindre end 500.000 Dalton, der repræsenterer små pendimethalinkrystaller, pendimethalin i miceller og pendimethalin bundet til organiske makromolekyler.
- 3) Molekyler mindre end 500 Dalton, der repræsenterer aktivstoffet i ren opløsning.

Fraktioneringen af effluenterne i de tre størrelsesfraktioner udførtes ved hjælp af nanofiltrering (500 Dalton) ved anvendelse af en "stirred cell" og filtrering igennem 0,02 m sprøjtefilter.

#### 1.2.2.1 Fremgangsmetode

Filtreringerne blev foretaget dagen efter gennemstrømningsforsøgene (beskrevet ovenfor).

##### 0,02 µm filtrering

125 ml effluent (fra hver udbringningsmetode) blev udtaget ved at omryste effluenterne i de to 500 ml Bluecap flasker og derefter dekantere væsken over i 2 stk. bægerglas, der står på en vægt.

De 125 ml effluent i bægerglassene filtreredes manuelt igennem 0,02 m sprøjtefilter. Hvert filter kunne bruges to gange, dvs. 20 ml effluent pr filter (minimum 7 filtre pr. effluent). Samme engangssprøjte er brugt til alle filtrene, dog én sprøjte til hver effluent.

Filtratet fra hver effluent blev opsamlet i hver sin 250 ml Bluecap-flaske. Derefter blev der udtaget 2\* 9,0 ml prøve af filtratet til to stk. glas-tælleglas med scintillationscocktail og aktiviteten blev målt. Resten af filtratet blev sat på køl og sendt til DJF for kemisk analyse.

##### 500 Dalton, nanofiltrering

Membranfiltrene YC05 blev lagt i blød i milliQ vand natten. Inden brug blev filtrene skyllet ved nanofiltrering af 3\*10 ml milliQ vand. Af hensyn til

massebalancen er det vigtigt, at der vandmængder og prøvemængder ind og ud af systemet er kendt. Alt skyllevand blev derfor vejet.

Nanofiltreringsapparatet afprøvedes på effluent fra opfugtningen inden det egentlige forsøg.

- 1) 250 ml effluent (fra hver udbringningsmetode) blev udtaget ved at omryste effluenten i de to 500 ml Bluecap-flasker grundigt og derefter at dekantere effluenten over i 2 stk. forvejede bægerglas. Vægten af effluent plus bægerglas blev noteret.
- 2) Effluenten tilsættes nanofiltreringsapparatet Permeatet blev opsamlet i en 250 ml Bluecap-flaske.
- 3) Da ca. halvdelen af effluenten var filtreret (125 ml), blev filtreringen afsluttet, og den ufiltrerede effluent (retentat) blev opsamlet i en ren, forvejet 250 ml Bluecap-flaske. Det blev kontrolleret, at volumen af filtrat plus volumen af retentat var lig med påfyldt effluent og vand, der stod i apparatet.
- 4) Membranfilteret blev udtaget, og alle partikler blev medtaget. Filteret blev skåret i kvarte, og 2 kvarte blev skåret i små stykker og anbragt i hver sit tælleglas med 5 ml acetone. Der tilsættes 10 ml scintillationscocktail. De sidste to kvarte blev lagt i et lille glas med låg, sat på køl og sendt til DJF til kemisk analyse.
- 5) Der blev udtaget 2\*9,0 ml prøve af både filtrat og retentat til glas-tælleglas med scintillationscocktail, og aktiviteten blev målt. Resten af filtrat og retentat blev sat på køl og sendt til DJF for kemisk analyse.

### 1.2.3 Prøveoversigt

I alt 15 prøver blev sendt til kemisk analyse, Tabel 1.1. Der blev foretaget dobbeltbestemmelser.

Tabel 1.1. Prøveoversigt over kemiske analyser.

Table 1.1. Overview of chemical analyses of different samples.

Prøve antal		Umærket pendimethalin	Mærket pendimethalin
Udbringningsmetode 1			
1	<sup>14</sup> C-pendimethalin-acetone opløsning	X	X
1	Stomp-vandingsvand opløsning	X	
Udbringningsmetode 2			
1	<sup>14</sup> C-pendimethalin-Stomp opløsning	X	X
Fraktioner:			
2	total fraktion af effluent	X	X
2	Nanofiltrering: Retentat	X	X
2	Nanofiltrering: Filtrat < 500 Dalton	X	X
2	Filtrat < 0,02 µm	X	X
4	Membranfilter (500 Dalton)	X	X

### 1.3 Resultater

#### 1.3.1 Vandbalance for nanofiltrering

For udbringningsmetode nr. 1 blev der tilført 237 ml effluent (total fraktion) fra kolonne 3, pløjet mark. Der blev i alt opsamlet 130,1 ml filtrat og 105,2 ml retentat. Det vil sige, at der blev tabt 1,7 ml i systemet. For udbringningsmetode nr. 2 blev der tilført 225 ml effluent (total fraktion) fra kolonne 5, minimalt behandlet mark. Der blev i alt opsamlet 122,0 ml filtrat og 101,0 ml retentat. Der blev tabt 2,0 ml i systemet. Tabel 1.2 opsummerer volumener af hhv. tilført totalfraktion, filtreret volumen (filtrat) og volumen der ikke er filtreret (retentat) for de to udbringningsmetoder.

Tabel 1.2. Volumen (ml) af de enkelte fraktioner i nanofiltrerings-systemet.  
Table 1.2. Volume (ml) of different fractions in the nanofiltration system.

	Total fraktion	Filtrat < 500 Dalton	Retentat > 500 Dalton	Tabt i systemet
Udbringningsmetode 1	237	130,1	105,2	1,7
udbringningsmetode 2	225	122	101	2

#### 1.3.2 Kemisk analyse af pendimethalin-stamopløsninger

Tabel 1.3 viser resultat af kemisk analyse af stamopløsningerne. Alle stamopløsningerne er fortyndet med en faktor 500/0,150 inden de kemiske og radioaktive analyser. Derudover er <sup>14</sup>C-Pendimethalin-acetone-opløsningen fortyndet med en faktor 7/2, <sup>14</sup>C-Pendimethalin-stomp-opløsningen med en faktor (0.5+3.9+5) / (1.8+3.9) og Stomp-vandingsvandet er fortyndet med en faktor 8,9/3,9 jf. afsnit 1.2.1.1.

Tabel 1.3. Kemisk analyse af pendimethalin stamopløsninger.  
Table 1.3. Chemical analysis of the pendimethalin stock solution

	Kemisk analyse af stamopløsning (g/L)
<sup>14</sup> C-Pendimethalin-acetone opløsning	0,737
<sup>14</sup> C-Pendimethalin-stomp opløsning	0,840
Stomp-vandingsvand opløsning	1,442

For at omregne <sup>14</sup>C-aktivitet til pendimethalin koncentration divideres aktiviteterne pr. volumen prøve med den specifikke koncentrations aktivitet. Tabel 1.4 viser den specifikke koncentrationsaktivitet for stamopløsningerne i hhv. udbringningsmetode 1 og 2.

Tabel 1.4. Specifik koncentrationsaktivitet af pendimethalin stamopløsningerne i udbringningsmetode 1 og 2.  
Table 1.4- Specific concentration activity of pendimethalin stock solutions used in application method 1 and 2.

	Specifik aktivitets-koncentration (DPM/ug)
--	--

udbringningsmetode 1	78785
udbringningsmetode 2	72410

### 1.3.3 Produktion af $^{14}\text{C-CO}_2$

Tabel 1.5 viser den procentvise andel af  $^{14}\text{C}$ -aktivitet der skyldes omdannelsen af  $^{14}\text{C}$ -pendimethalin til  $^{14}\text{C-CO}_2$ . Der er ikke noget  $^{14}\text{C-CO}_2$  i effluenten. Det kan ikke afgøres, om effluenten indeholder nedbrydningsprodukter, men den indeholder ikke  $^{14}\text{C-CO}_2$  af betydning.

Tabel 1.5. Procentandel af  $^{14}\text{C}$ -aktivitet, der er omdannet til  $\text{CO}_2$ .  
Table 1.5. Percent of  $^{14}\text{C}$ -activity that has been transformed to  $\text{CO}_2$ .

	% $\text{CO}_2$
Udbringningsmetode 1	0,4
Udbringningsmetode 2	(-4,3)

### 1.3.4 Effekt af udbringningsmetode

Tabel 1.6 viser de radioaktive og kemiske analyser af pendimethalin på de forskellige størrelsesfraktioner. De radioaktive analyser er beregnet ud fra den nye specifikke aktivitetskoncentration jf. Tabel 1.4.

De kemiske og de radioaktive analyser giver sammenlignelige resultater for udbringningsmetode 2, og udbringningsmetode 1 for de kemiske analyser, mens de radioaktive analyser for udbringningsmetode 1 giver afvigende resultater, med 10 gange højere indhold. Forholdet mellem de radioaktive og kemiske analyser i viser tilsyneladende, at udbringningsmetoden havde betydning for forholdet mellem de radioaktive og kemiske analyser. Udbringningsmetode nr. 1, hvor pendimethalin blev tilsat som i de andre gennemstrømningsforsøg med pendimethalin, gav den dårligste sammenhæng mellem kemiske og radioaktive analyser.

Tabel 1.6. Pendimethalin koncentration ( $\mu\text{g/l}$ ) i forskellige effluent-størrelsesfraktioner estimeret ud fra radioaktive tællinger og kemiske analyser.

Table 1.6. Pendimethalin concentration ( $\mu\text{g/l}$ ) in different effluent size fractions estimated from radio active counts and chemical analysis.

	Radioaktive <sup>§</sup> analyser	Kemiske analyser	Forhold radioaktive/kemiske analyser
Udbringningsmetode 1			
Total fraktion af effluent	2,93	0,27	11,0
Filtrat < 500.000 Dalton (0,02 $\mu\text{m}$ )	2,29	0,10	21,8
Nanofiltrering: Retentat <sup>†</sup> > 500 Dalton	5,23	3,42	1,5
Nanofiltrering: Filtrat < 500 Dalton	0,52	0,06	8,6
Udbringningsmetode 2			
Total fraktion af effluent	0,26	0,33	0,8
Filtrat < 500.000 Dalton (0,02 $\mu\text{m}$ )	0,30	0,11	2,9
Nanofiltrering: Retentat <sup>†</sup> > 500 Dalton	0,33	0,59	0,6
Nanofiltrering: Filtrat < 500 Dalton	0,11	0,09	1,3

<sup>§</sup>Estimeret ud fra den specifikke koncentrationsaktivitet angivet i tabel 1.4.

<sup>†</sup>Retentatet bliver opkoncentreret under nano-filtreringen.

Af Tabel 1.6 kan udledes, at en tredjedel eller mindre af pendimethalin er til stede som opløst ubundet pendimethalin. De kemiske analyser viser, at to tredjedele af pendimethalin er bundet til partikler over 0,02 µm, mens de radioaktive analyser viser, at pendimethalin er bundet til materiale, der er mellem 500 og 500.000 Dalton (0,02 µm). De kemiske analyser giver et afvigende resultat for nanofiltreringen i forhold til de øvrige kemiske analyser.

### 1.3.5 Størrelsesfraktionering af pendimethalin

Tabel 1.7 viser de radioaktive og kemiske analyser af pendimethalin på kvarte filtre fra nanofiltreringssystemet. Der var stor forskel på resultatet af de to analysemetoder. Filteret vil primært indeholde partikelbundet pendimethalin, da det opløste og det opløste pendimethalin sorberet til organisk opløst materiale vil befinde sig i retentatfraktionen, som er fjernet. Det må derfor forventes, at der kun vil være minimalt indhold af pendimethalin på filteret, hvilket de kemiske analyser også viser.

Tabel 1.7. Mængde (µg) pendimethalin på 1/4 filter.

Table 1.7. Amount (µg) of pendimethalin on ¼ filter.

	Radioaktive analyser	Kemiske analyser	Forhold radioaktive/kemiske analyser
Udbringningsmetode 1	11.2	0.08	143
Udbringningsmetode 2	243.1	0.05	4520

Massebalancen for nanofiltreringssystemet er udregnet således:

$$\text{Balance} = \text{total fraktion} - \text{filtrat} - \text{retentat} - \text{filter.}$$

Tabel 1.8 viser massebalancen for nanofiltrerings-systemet for hhv. de radioaktive og kemiske pendimethalinanalyser for de to udbringningsmetoder. Massebalancen for udbringningsmetode nr. 1. er bedst for de radioaktive analyser og giver en balance på +31 µg pendimethalin hvilket svarer til < 5% afvigelse. I udbringningsmetode nr. 2 bliver der estimeret et meget højt indhold af pendimethalin på filtret ved de radioaktive analyser. Men værdierne af indholdet på membranfiltrene skal sandsynligvis ikke tillægges den store værdi, da filtrene ikke blev suget tørre, hvilket betyder at der stadig var en væskefase oven på filtrene, som indeholder molekyler over og under 500 Dalton.



Tabel 1.8. Massebalance af pendimethalin ( $\mu\text{g}$ ) i nanofiltrerings-systemet for hhv. radioaktive og kemiske pendimethalin analyser samt de to udbringningsmetoder.

Table 1.8. Mass balance of pendimethalin ( $\mu\text{g}$ ) in the nano filtration system for the radio active and chemical analyses respectively and the two methods of application.

	Total fraktion	Filtrat < 500 Dalton	Retentat	Filter	Balance
Radioaktive analyser					
udbringningsmetode 1	695	68	551	45	31
udbringningsmetode 2	59	14	34	<b>973</b>	-961
Kemiske analyser					
udbringningsmetode 1	63	8	359	0	-304
udbringningsmetode 2	74	11	60	0	4

Massebalancen for udbringningsmetode nr. 2. var bedst for de kemiske analyser og gav en balance på +4  $\mu\text{g}$  pendimethalin. Den radioaktive analyse udført på filteret gav en meget høj værdi. Det skal dog bemærkes at massebalancerne for udbringningsmetode 2 var ret ens, hvis filteret ikke blev medtaget.

På grund af det afvigende resultat for retentatet i udbringningsmetode 1 for de kemiske analyser stemte massebalancen ikke her.

Tabel 1.9 og Tabel 1.10 viser den procentvise fordeling af pendimethalin i de to fraktioneringsmetoder, hhv. nanofiltrering og manuel filtrering gennem sprøjtfiltere.

Tabel 1.9. Mængde ( $\mu\text{g}$ ) og procentvis fordeling (i parentes) af pendimethalin i størrelsesfraktioner fra nanofiltreringssystemet.

Table 1.9. Amount ( $\mu\text{g}$ ) and percentwise distribution (in parenthesis) of pendimethalin in size fractions from the nano filtration system.

	Opløst (< 500 Dalton) <sup>S</sup> I filtratet		> 500 Dalton <sup>E</sup> I retentatet	
Radioaktive analyser				
udbringningsmetode 1	68	(10 %)	627	(90 %)
udbringningsmetode 2	14	(23 %)	45	(77 %)
Kemiske analyser				
udbringningsmetode 1	8	(13 %)	55	(87 %)
udbringningsmetode 2	11	(15 %)	64	(85 %)

S: % opløst =  $\mu\text{g}$  pendimethalin i filtrat /  $\mu\text{g}$  pendimethalin i total fraktion \*100%.

E: % > 500 Dalton = 100% - % opløst.

Tabel 1.10. Mængde ( $\mu\text{g}$ ) og procentvis fordeling (i parentes) af pendimethalin i størrelsesfraktioner fra manuel filtrering igennem sprøjtefiltre.  
 Table 1.10. Amount ( $\mu\text{g}$ ) and percentwise distribution (in parenthesis) of pendimethalin in size fractions from manual filtration through syringe filters.

	< 500.000 Dalton <sup>§</sup>		> 500.000 Dalton <sup>£</sup>	
Radioaktive analyser				
udbringningsmetode 1	286	(78%)	81	(22%)
udbringningsmetode 2	38	(116%)	-5	(-16%)
Kemiske analyser				
udbringningsmetode 1	13	(37%)	21	(63%)
udbringningsmetode 2	14	(33%)	28	(67%)

<sup>§</sup>: % opløst = ( $\mu\text{g}$  pendimethalin i filtrat < 500.000 Dalton) / ( $\mu\text{g}$  pendimethalin i total fraktion) \* 100 %.

<sup>£</sup>: % > 500.000 Dalton = 100% - % < 500.000 Dalton.

Tabel 1.11 viser den samlede procentvise fordeling af pendimethalin bestemt ved de to filtreringsmetoder for hhv. kemiske og radioaktive analyser af de to udbringningsmetoder. Molekylstørrelsen < 500 Dalton er korrigeret fra tabel 1.9, da retentatet også indeholder molekyler < 500 Dalton. Det blev antaget at der var samme koncentration af små molekyler i både filtratet og retentatet.

Tabel 1.11. Procentvis fordeling af pendimethalin i størrelsesfraktioner for hhv. radioaktive og kemiske pendimethalin analyser samt de to udbringningsmetoder.

Table 1.11. Percentwise distribution of pendimethalin in size fractions for radioactive and chemical analysis of pendimethalin, respectively, and for the two methods of application.

	< 500 Dalton <sup>#</sup>	500.000 - 500 Dalton <sup>§</sup>	> 500.000 Dalton <sup>£</sup>
Radioaktive analyser			
udbringningsmetode 1	18%	60%	22%
udbringningsmetode 2*	42%	74%	(-16%)
Kemiske analyser			
udbringningsmetode 1	23%	14%	63%
udbringningsmetode 2	27%	7%	67%

<sup>#</sup> Det antages at der i retentatet er samme % fordeling af molekyler < 500 Dalton som der er i filtratet.

<sup>§</sup>: % 500.000 - 500 Dalton = % < 500.000 Dalton - % < 500 Dalton.

<sup>£</sup>: % > 500.000 Dalton = 100% - % 500.000 - 500 Dalton - % < 500 Dalton.

\* Indholdet i den største fraktion er 0, hvilket giver en 57% i fraktionen 500.000-500 Dalton.

Tilsyneladende havde udbringningsmetoden ikke nogen effekt på pendimethalins fordeling i de tre størrelsesfraktioner. For de radioaktive analyser blev der estimeret mest pendimethalin i fraktionen 500.000 - 500 Dalton. Hvis der ses bort fra udbringningsmetode 1 blev der i de kemiske analyser estimeret mest pendimethalin i fraktionen > 500.000 Dalton. I den

'opløste' pendimethalin fraktion, < 500 Dalton, estimerede de radioaktive og kemiske analyser næsten ligelig fordeling af pendimethalin (18-23%), Tabel 1.11. Derimod viste de kemiske analyser set i forhold til de radioaktive, at en meget større del af pendimethalin var > 500.000 dalton i effluenten (63-67%). De kemiske analyser viste derfor i højere grad end de radioaktive, at pendimethalin følger partiklerne.

Tallene kan være en indikation af at den kemiske analyse måske ikke estimerede alt organisk bundet pendimethalin. Tallene kunne også være en indikation af at der radioaktivt mærkede urenheder til stede, som bundet befinder sig i fraktionen fra 500 til 500.000 Dalton – men hvis det skal være hele forklaringen, skal der være stor forskel mellem indholdet af urenheder i effluenten fra de to søjler. Tallene kunne også være en indikation af at de to typer pendimethalin (mærket og umærket) ikke opfører sig helt ens bindingsmæssigt. Men i begge tilfælde viste analyserne at en væsentlig del af pendimethalinen <500.000 Dalton ikke var opløst (< 500 Dalton) og kan derfor transporteres kolloidalt, Tabel 1.12.

Tabel 1.12. Størrelsesfraktioner af pendimethalin i kolonneeffluent ved de to udbringningsmetoder.

Table 1.12. Size fractions of pendimethalin in column effluent for the two application methods.

	Udbringningsmetode nr. 1	Udbringningsmetode nr. 2
Mineraliseret*	<5%	<5%
Lavmolekylært / opløst	18-23%	27-42%
Højmolekylært eller partikulært	77-82%	58-73%

\*Estimeret. CO<sub>2</sub>-dannelsen er fundet til <1 %.

Hypotesen om at pendimethalin var associeret til organiske makromolekyler, eller udfældet som krystaller, der transporteres som partikler, eller findes i miceller i formulering og på jordoverfladen, under transport og i effluenten kan derfor ikke forkastes.

#### 1.4 Konklusion

Pendimethalin blev transporteret fortrinsvis partikulært eller højmolekylært. Det viste både de radioaktive tællinger og de kemiske analyser for begge udbringningsmetoder.

Data tillod ikke at afgøre, hvordan fordelingen mellem højmolekylært og partikulært pendimethalin var. De konstaterede forskelle imellem resultater opnået med radioaktiv tælling og med kemiske analyser kan til dels skyldes at de kemiske analyser alene måler pendimethalin, mens de radioaktive analyser også medtager eventuelle radioaktive urenheder eller nedbrydningsprodukter. Desuden er der tale om vidt forskellige detektionsteknikker. Endelig må det understreges, at der er tale om analyser, hvor de to udbringningsmetoder er udført på kolonner med forskellige jordbearbejdningsmetoder, så det kan være vanskeligt at fortolke resultaterne.

Resultaterne viser, at fortyndingsfaktorerne ikke kan regnes for konstante, ved den anvendte udbringningsmetode.



MIKE SHE AG – Brugermanual

Kolloidmodul

## Contents

1	TECHNICAL REFERENCE MANUAL	223
1.1	GENERATION OF COLLOIDAL PARTICLES	223
1.1.1	Kinetic Energy Model	223
1.1.2	Rainfall Momentum Model	225
1.1.3	MACRO-Model	227
1.2	GENERATION OF BOUNDARY CONDITION	227
1.3	MODIFICATION OF MACROPORE MODULE FOR MIKE SHE	228
1.4	TRANSPORT OF COLLOIDS	228
1.5	TRANSPORT OF COMPOUNDS ACCOUNTED FOR IN THE MODEL	228
1.6	REACTIONS ACCOUNTED FOR IN THE SOLVER	229
1.7	PROCESS TYPE 3: SORPTION (INCLUDES COLLOID-SORPTION, - FILTRATION AND -SOURCE)	231
1.7.1	Sorption together with dual porosity	231
1.7.2	Sorption type 1 & 2: Soil- or colloid-sorption	231
1.7.3	Sorption type 3: Clogging	232
1.7.4	Sorption type 4: Filtration of colloid (and species sorbed to colloid)	232
1.7.5	Sorption type 5: Colloid source (detachment of colloid with sorbed species), only UZ matrix and/or SZ mobile phase	233
1.8	MASS BALANCE VARIABLES USED FOR "SPECIAL" PROCESSES	234
2	USER GUIDE	235
2.1	THE FLOW SETUP FILE (<SETUP>.SHE)	235
2.2	THE TRANSPORT SETUP FILE (<SETUP>.TSF)	236
2.3	THE EXTRA TRANSPORT SETUP FILE (<SETUP>.XTSF)	237
2.4	THE COLLOID SETUP FILE (<SETUP>.COLLOID)	238
3	REFERENCES	243

# 1 Technical Reference Manual

This manual presents the theoretical basis for modelling transport of colloids and colloid-facilitated transport in matrix and macropores. The incorporation of colloidal transport in the model includes description of the production of colloidal particles, the transport of these particles through the unsaturated zone, the saturated zone and drains. The module(s) presented herein have been developed for a specific project and therefore may lack some generality.

## 1.1 Generation of colloidal particles

There are two ways colloids can be generated: 1) colloids can be mobilised at the soil surface in response to rainfall and 2) colloids may be generated through desorption in the soil matrix. Mobilization of colloids in deeper soil structures is usually a smaller amount compared to the mobilization at the soil surface. The actual description of particle mobilization is comparable to erosion modelling. The mobilization of particles from a time-variant pool of potentially mobile soil particles at the surface is proportional to the kinetic energy or squared momentum of the rainwater and a parameter describing the ease with which, particles are detached from the particular soil-type.

Three approaches to modelling of colloid generation can be used:

- a kinetic energy model
- a raindrop momentum model
- A kinetic energy model similar to that of the MACRO-model (Jarvis & Larsson, 1998)

### 1.1.1 Kinetic Energy Model

Soil detachment by raindrop impact is described based on a kinetic energy model also used in the EUROSEM model by Morgan et al. 1998c given by:

$$DET = k \cdot KH \cdot KE_T \quad (1)$$

where  $DET$  is the detachment [ $ML^{-2}T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )  
 $KE_T$  is the total kinetic “energy” of the rainfall [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ )  
 $k$  is an index of detachability of the soil [ $T^2L^{-2}$ ], ( $s^2/m^2$ ) and  
 $KH$  is a water depth factor [-].

The total kinetic energy of rainfall can be divided into energy by raindrop impact on the bare ground and energy from rain reaching the surface as leaf drainage:

$$KE_T = KE_{DT} + KE_{LD} \quad (2)$$

where  $KE_{DT}$  is kinetic energy from direct throughfall [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ ) and

$KE_{LD}$  is kinetic energy from leaf drainage [ $MT^{-3}$ ], ( $g/s^3$ ).

The rainfall energy reaching the ground surface as direct throughfall is estimated as a function of rainfall intensity from an equation derived by Brandt (1989) relating energy to precipitation:

$$KE_{DT} = (8.95 + (8.44 \log P))DT \quad (3)$$

where  $P$  is rainfall intensity [ $LT^{-1}$ ], (notice: mm/hour!)  
 $DT$  is direct throughfall [ $LT^{-1}$ ], (notice: mm/s!)

The energy of leaf drainage is estimated using the following relationship developed experimentally by Brandt (1990):

$$KE_{LD} = ((15.8 \cdot PH^{0.5}) - 5.87)LD \quad (4)$$

where  $PH$  is effective plant height [ $L$ ], (m)  
 $LD$  is leaf drainage [ $LT^{-1}$ ], (notice: mm/s!)

The model sets the kinetic energy by leaf drainage to zero when the height of the plant canopy is less than 14 cm in order to avoid the otherwise negative values predicted by Equation (4).

The water depth factor  $KH$  expresses a decrease in soil detachment with increasing water depth,  $h$  (m), due to absorption of energy by the ponding water instead of the soil and a decrease in lateral water jets occurring within the splash crater. Several exponential and power functions have been proposed by Park et al. (1982), Hairsine and Rose (1991) and in EUROSEM by Morgan et al. (1998c), of which three have been incorporated into this model.

The model by EUROSEM assumes an exponential relationship given by:

$$KH = \exp[-bh] \quad (5)$$

where  $b$  is an experimentally derived coefficient [ $L^{-1}$ ], (1/mm).

The model by Parks relates the water depth factor to median drop size by:

$$KH = 2.7183 \exp[-h / dds] \quad (6)$$

where  $dds$  is median drop size [ $L$ ], (m), and is computed by an empirical relation ( $dds = 1,238 \cdot P^{0.182}$ ).



The water depth factor by Hairsine and Rose is similarly to Park's expression related to median drop size, however using a power function instead:

$$KH = [h / dds]^{-0.8} \quad (7)$$

The three models are depicted in **Figure 1.1** below as a function of water depth and apart from the shape the curves are clearly very different. The function by EUROSEM decreases very steeply compared to the other two since no account for drop size is made in this formula.

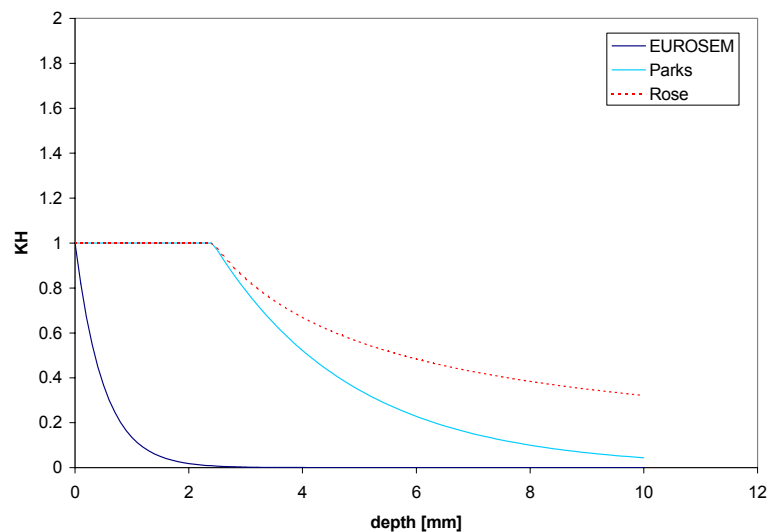


Figure 1.1. Water depth factor functions used in MIKE SHE SE computed for a rainfall intensity of  $P=40$  mm/h.

Figur 1.1. Vanddybdefaktor-funtioner anvendt I MIKE SHE SE beregnet for en nedbørsintensitet på  $P=40$  mm/time.

### 1.1.2 Rainfall Momentum Model

The description of splash erosion using rainfall momentum is based on a model developed by Styczen and Høegh-Schmidt (1988). The method describes detachment of soil by the momentum of raindrops reaching the bare soil as well as by the momentum of drops falling from the canopy. The expression for soil detachment is given by:

$$DET = A(e)(1 - MA)K_H C_M M_R \quad (8)$$

where  $A(e)$  is a soil resistance factor [ $T^2 M^{-1} L^{-2}$ ], ( $s^2/g/m^2$ )  
 $MA$  is a mulch factor [-]  
 $C_M$  is the ratio of the total squared momentum of drops relative to the squared momentum of drops on bare soil [-]  
 $M_R$  is the squared momentum of drops on bare soil [ $M^2 T^{-3}$ ], ( $g^2/s^3$ ).

The resistance factor  $A(e)$  comprises the soil factors related to the resistance of the soil to erosion such as average energy required to detach one micro-aggregate and the probability that the detached aggregate retains energy for

lifting to a water layer. The probability is assumed constant for all sizes of particles for a given soil and  $A(e)$  is thus a constant value. The mulch factor is the fraction of soil, which is covered by either mulch, stone and close growing vegetation and thus constitutes areas that are never reached by rainfall. This evidently implies that no erosion due to splash can occur here. The momentum of rainfall  $M_R$  on bare soil depends on the drop size distribution of the rainfall. For rainfall following the Marshall Palmer distribution, the rainfall momentum is approximately proportional to the intensity of the rainfall lifted to a power given by:

$$\begin{aligned} M_R &= (2.04 \cdot 10^{-8}) \cdot P^{1.63} \quad \text{for } P \leq 75 \text{ mm/hrs} \\ M_R &= (4.83 \cdot 10^{-8}) \cdot P^{1.43} \quad \text{for } P > 75 \text{ mm/hrs} \end{aligned} \quad (9)$$

The canopy momentum factor  $C_M$  is a factor expressing the relative effect of vegetation on soil detachment and is actual rain drop momentum from bare soil and vegetated soil given relative to rainfall momentum, i.e.

$$C_M = \frac{(1 - f_{cov})M_R + LD \cdot DH}{M_R} \quad (10)$$

where  $DH$  is the momentum of drops from the canopy [ $M^2L^{-1}T^{-2}$ ], ( $g^2/m/s^2$ )  
 $LD$  is leaf drip [ $L/T$ ], (m/s)

The momentum factor for canopy  $DH$  depends on drop velocity, which again depends on drop size and fall height. Velocities have been measured by Epema and Riezebos (1983) for various combinations of drop sizes and water heights and based on this set of data the following relationship is proposed for drop sizes between 4.5 – 6 mm:

$$DH = a + bh + ch^2 + dh^3 \quad (11)$$

where the constants  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d$  are given in Table 1.1 below.

Table 1.1. Constants used in computation of the vegetation factor  $DH$ .  
 Tabel 1.1. Konstanter anvendt i beregningen af vegetationsfaktoren  $DH$ .

Plant Height	Drop sizes (mm)			
	4.5	5.0	5.5	6.0
< 2 m	a	-	-	-
	b	0.7954	1.1058	1.4916
	c	-	-	-
	d	-	-	-
2-13 m	a	-0.5	-0.5	-0.5
	b	1.2031	1.5930	2.0692
	c	-0.12416	-0.15954	-0.20184
	d	4.33E-3	5.44E-3	6.70E-3
> 13 m	a	3.8647	5.4080	7.2934
	b	-	-	-
	c	-	-	-
	d	-	-	-

The water depth factor  $K_H$  in equation (8) was defined in equations (5)-(7) and is identical to the formulation used in the kinetic energy model.

### 1.1.3 MACRO-Model

The original formulation of detachment in the MACRO model is given by:

$$DET = k_{d1} \cdot KE_T \cdot M_s \quad (12)$$

where  $DET$  is the particle detachment rate [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )  
 $k_{d1}$  is an index of detachability of the soil [ $T^2 L^{-2}$ ], ( $s^2/m^2$ )  
 $M_s$  is the mass fraction of dispersible (movable) particles ( $g/g$  soil)  
 $KE_T$  is the kinetic energy from Equation (2).

The pool of detachable particle  $M_s$  is time-variant according to:

$$\rho_s \cdot z_i \frac{dM_s}{dt} = -\alpha \cdot DET + R_{rep} \quad (13)$$

where  $\rho_s$  is the soil bulk density [ $ML^{-3}$ ], ( $g/m^3$ )  
 $z_i$  is the depth of top-soil influenced by detachment and dispersion, [ $L$ ], (m)  
 $\alpha$  is the share of the detached particles that are actually transported away from the soil surface ( $0 \leq \alpha \leq 1$ )  
 $R_{rep}$  is the rate of replenishment of the pool of particles [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )

The process of replenishment is not well known (or described) and therefore a simple functional relationship is used to describe the replenishment towards a maximum value  $M_{max}$  ( $g/g$  soil):

$$R_{rep} = k_r \left(1 - \frac{M_s}{M_{max}}\right) \quad (14)$$

where  $k_r$  is the replenishment rate coefficient [ $ML^{-2} T^{-1}$ ], ( $g/m^2/s$ )

The temporal development in the pool of dispersible particles is calculated by analytical integration of (13) leading to:

$$M_s = \frac{k_r}{b} \cdot \exp\left(\frac{b}{a} \cdot t\right) - \frac{k_r}{b} \quad (15)$$

where  $a = \rho_s \cdot z_i$

$$b = -k_d \cdot KE_T \cdot KH \cdot \alpha - \frac{k_r}{M_{max}}$$

## 1.2 Generation of boundary condition

The output from the subroutine for calculating detachment is 'DET' given in units of mass/area/time. The detachment is then automatically added to the overland component as a source and may pond, infiltrate or run off on the surface.

## 1.3 Modification of Macropore Module for MIKE SHE

Research showed that it was necessary to perform an adjustment in the code of the Macropore Module for MIKE SHE. The physical water exchange between macropores and matrix was previously only allowed to transport water from the matrix to the macropores and not to uptake water from the macropores into the matrix. Now, water can exchange between both domains defined by empirical first-order linear water transfer coefficients.

## 1.4 Transport of colloids

Colloid transport is handled as transport of any other species in MIKE SHE Advection-Dispersion (AD). Readers are referred to the manual for MIKE SHE AD for further explanation of the principles applied in the transport algorithm. Apart from the general advective-dispersive transport, specific sink terms for filtration of colloidal particles will apply. Filtration of colloids in macropores is described in Jarvis, 1994 as:

$$F_{macro} = f_{ref} \cdot v_{ref}^{nf} \cdot v^{(1-nf)} \cdot c \cdot \theta \quad (16)$$

where  $F_{macro}$  is the filtering rate [ $M L^{-3} T^{-1}$ ], ( $g/m^3/s$ ).  
 $f_{ref}$  is the reference filter coefficient [ $L^{-1}$ ], (1/m)  
 $v_{ref}$  is the pore water velocity where  $f_{ref}$  is measured [ $L/T$ ], (m/s)  
 $v$  is the pore water velocity [ $L/T$ ], (m/s)  
 $nf$  is an empirical constant  
 $c$  is the colloid concentration [ $M/L^3$ ], ( $g/m^3$ )  
 $\theta$  is the water content [ $L^3/L^3$ ], (-)

For filtration of colloids in the matrix the same type of expression is used, but the filter coefficient is expected to be significantly higher:

$$F_{matrix} = f_c \cdot v \cdot c \cdot \theta \quad (17)$$

where  $f_c$  is the reference filtering coefficient [ $L^{-1}$ ], (1/m)

## 1.5 Transport of compounds accounted for in the model

The colloids, pesticide, and its metabolite can exist in various states (names in parenthesis indicate the names used in the code) in the four domains – the matrix and macropores (UZ) and mobile and immobile water (SZ):

- pesticide dissolved (PDis)
- metabolite dissolved (MDis)
- colloids dissolved (Col)

- pesticide EQ-sorbed to colloids (PEqCol)
- pesticide Kin-sorbed to colloids (PKnCol)
- metabolite EQ-sorbed to colloids (MEqCol)
- metabolite Kin-sorbed to colloids (MKnCol)
- pesticide EQ-sorbed to soil (PEqSrb)
- pesticide Kin-sorbed to soil (PKnSrb)
- metabolite EQ-sorbed to soil (MEqSrb)
- metabolite Kin-sorbed to soil (MKnSrb)
- colloid source of colloids (ColSrc) – only matrix and mobile water!

For the macropores and immobile water the list is the same – except the last state “colloid source sorbed to soil”.

Each of these states is defined as a species in the setup for MIKE SHE AD. The distribution of the pesticide and the metabolite between the various states is handled by a special version of the Sorption-Degradation (SD) module of MIKE SHE. Also the degradation of the pesticide and following formation of the metabolite is handled by that module. The exchange of solute between matrix and macropore is handled by the AD-module for macropore transport as for any other species (see manual for macropore transport).

#### 1.6 Reactions accounted for in the solver

The reactions listed below are solved in four domains:

- unsaturated zone matrix (domain A-UZ)
- unsaturated zone macropores (domain B-UZ)
- saturated mobile zone (domain A-SZ)
- saturated immobile zone (domain B-SZ)

The reactions are shown in **Figure 1.2** below.

Decay:  
 Decay of dissolved pesticide to dissolved metabolite  
 Decay of pesticide on colloid to metabolite on colloid  
 Decay of pesticide on soil to metabolite on soil  
 Decay of dissolved metabolite  
 Decay of metabolite on colloid  
 Decay of metabolite on soil

Sorption/desorption:  
 Sorption of dissolved pesticide to colloid / desorption of pesticide on colloid to dissolved pesticide  
 Sorption of dissolved pesticide to soil / desorption of pesticide on soil to dissolved pesticide  
 Sorption of dissolved metabolite to colloid / desorption of metabolite on colloid to dissolved metabolite  
 Sorption of dissolved metabolite to soil / desorption of metabolite on soil to dissolved metabolite

Colloid filtration and source:  
 Filtration of colloid  
 Transition of pesticide from filtered colloid to soil  
 Transition of metabolite from filtered colloid to soil

Colloid source (only domain A):  
 Liberation of colloid from source  
 Transition of pesticide from soil to colloid liberated from source  
 Transition of metabolite from soil to colloid liberated from source

Figure 1.2. Overview of reactions solved in domain A (UZ matrix / SZ mobile zone) – similar reactions occur in domain B (UZ macropores / SZ immobile zone).

Figur 1.2. Oversigt over reaktioner beregnet i domæne A (UZ-matrice/SZ mobil zone) – lignende reaktioner sker i domæne B (UZ makroporer/ SZ immobil zone).

Each sorption reaction is defined as two reactions; a sorption and a desorption reaction. An equilibrium constant is specified and the correct proportion between the two rates is chosen from a forward rate and the relation  $K_d = k_{\text{forward}}/k_{\text{backward}}$ . The smallest value of  $k_{\text{forward}}$  or  $k_{\text{backward}}$  is defined as:

Maximum [ $10 \times \max$  (other reaction constants); MinEqSorpRC]

where  $\text{MinEqSorpRC} = 1.9254 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $T_{1/2} = 1 \text{ hour}$ )

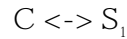
The filtration processes are only directed from the aqueous phase towards the solid phase. The filtration processes are defined so that:

- filtrated colloids become soil and cannot re-enter the aqueous phase as colloids
- filtrated colloids carrying pesticide or metabolite is converted to pesticide/metabolite sorbed to soil, and hence the pesticide can re-enter the aqueous solution

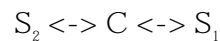
The degradation reactions are first-order reactions which can be made dependent upon water content and temperature (see the MIKE SHE SD-manual). The total system is solved using an L-stable Rosenbruck with a strongly embedded formula for error control.

### 1.7 Process type 3: Sorption (includes colloid-sorption, -filtration and -source)

Sorption of dissolved species to soil or colloid can be described as equilibrium (EQ) sorption:



or combined equilibrium- and kinetic (EQ/Kin) sorption:



where  $C$  : concentration of dissolved species ( $M/L^3$ )  
 $S_1$ : EQ-sorbed concentration of sorbed species ( $M/M_{soil}$  or  $M/M_{colloid}$ )  
 $S_2$ : Kin-sorbed concentration of sorbed species ( $M/M_{soil}$  or  $M/M_{colloid}$ )

In this case the EQ-sorption Fraction (0-1) specifies the fraction of the soil mass allocated for EQ-sorption. The rest  $(1-Frac) \cdot SoilMass$  is allocated to Kin-sorption. Setting the fraction to 0 results in a pure kinetic sorption process  $C \leftrightarrow S_2$ .

#### 1.7.1 Sorption together with dual porosity

In this case the soil mass is divided in two parts, available for sorption from the two domains. The Sorption Bias Factor ( $F_b$ , range from -1 to +1) is used to control this division:

Bias factor = 0:

Division proportional to porosities,  $M_1 = M \cdot Por_1 / (Por_1 + Por_2)$

Bias factor [0;1]:

More soil is allocated to domain A:  $M_1 = M \cdot (Por_1 + F_b \cdot Por_2) / (Por_1 + Por_2)$

Bias factor [-1;0]:

Less soil is allocated to domain A:  $M_1 = M \cdot Por_1 \cdot (1 + F_b) / (Por_1 + Por_2)$

Please notice the definition in UZ and SZ, respectively:

UZ: Domain A = matrix, domain B = macropores

SZ: Domain A = fractures (mobile phase), domain B = matrix (immobile phase)

#### 1.7.2 Sorption type 1 & 2: Soil- or colloid-sorption

Sorption type 1: Equilibrium sorption

Sorption type 2: Combined equilibrium- and kinetic sorption

Linear sorption isotherm (Type of Equilibrium-sorption = 1):  $S = K_d \cdot C$ .

Variable	Description	Data type	Unit for global value
K1	Distribution coefficient (Kd)	First Order Grazing Rate Dependence	m <sup>3</sup> /g

K2	Not used	-	-
K3	Time constant for kinetic sorption	1st order rate WQ model	per day
K4	Time constant for kinetic de-sorption if Hysteresis is included	1st order rate WQ model	per day

Freundlich sorption isotherm (Type of Equilibrium-sorption = 2):  $S=K_d * C^K$ .

Variable	Description	Data type	Unit for global value
K1	Distribution coefficient ( $K_d$ )	First Order Grazing Rate Dependence	m <sup>3</sup> /g
K2	Freundlich sorption isotherm exponent	Dimensionless exponent	( )
K3	Time constant for kinetic sorption	1st order rate WQ model	per day
K4	Time constant for kinetic de-sorption if Hysteresis is included	1st order rate WQ model	per day

Langmuir sorption isotherm (Type of Equilibrium-sorption = 3):  
 $S=K_1 * K_2 * C / (1 + K_1 * C)$ .

Variable	Description	Data type	Unit for global value
K1	Distribution coefficient ( $K_d$ )	First Order Grazing Rate Dependence	m <sup>3</sup> /g
K2	Langmuir K2 factor	Dimensionless exponent	( )
K3	Time constant for kinetic sorption	1st order rate WQ model	per day
K4	Time constant for kinetic de-sorption if Hysteresis is included	1st order rate WQ model	per day

### 1.7.3 Sorption type 3: Clogging

Not described here.

### 1.7.4 Sorption type 4: Filtration of colloid (and species sorbed to colloid)

Notice: In the "Species definition" for the filtration process in the \*.xtsf file, both the "Dissolved species" and the "Sorbed species" lines must refer to the name of the colloid species:

#### GENERAL PROCESS PARAMETERS

----- Species definitions

Dissolved species : Colloid

Sorbed species : Colloid

Filtration in UZ matrix was defined in Eq. (17):

$$F = f_c v c \theta$$

where F: the filtration [M L<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]



$f_c$ : reference filter coefficient, [L<sup>-1</sup>]  
 $c$ : concentration of dissolved colloid [M L<sup>-3</sup>]  
 $\theta$ : water content [-]  
 $v$ : pore water velocity [L T<sup>-1</sup>]

Filtration in UZ macropores and SZ fractures was defined in Eq. (16):

$$F = f_{ref} v_{ref}^{nf} v^{(1-nf)} c \theta$$

where  $F$ : the filtration [M L<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]  
 $f_{ref}$ : reference filter coefficient, [L<sup>-1</sup>]  
 $nf$ : empirical exponent [-]  
 $v_{ref}$ : the pore velocity at which  $f_{ref}$  has been measured [L T<sup>-1</sup>]  
 $v$ : pore water velocity [L T<sup>-1</sup>]

Variable	Description	Data type	Unit for global value
K1	Reference filter coefficient, $f_c$ (UZ matrix). Not used for SZ.	Attenuation	m <sup>-1</sup>
K2	Reference filter coefficient, $f_{ref}$ (macropores & SZ mobile phase).	Attenuation	m <sup>-1</sup>
K3	Reference pore velocity, $v_{ref}$ (macropores & SZ mobile phase).	Flow velocity	m/s
K4	Filter exponent, $nf$ (macropores & SZ mobile phase).	Dimensionless exponent	( )

### 1.7.5 Sorption type 5: Colloid source (detachment of colloid with sorbed species), only UZ matrix and/or SZ mobile phase

Notice: In the “Species definition” for the filtration process in the \*.xtsf file, both the “Dissolved species” and the “Sorbed species” lines must refer to the name of the colloid species:

#### GENERAL PROCESS PARAMETERS

----- Species definitions

Dissolved species : Colloid

Sorbed species : Colloid

The source is defined by means of an equilibrium concentration of dissolved colloid and a rate constant:

$$dCol/dt = K_{src} * (C_{eq} - Col)$$

where  $Col$ : concentration of dissolved colloid (M L<sup>-3</sup>)  
 $K_{src}$ : source time constant (T<sup>-1</sup>)  
 $C_{eq}$ : Equilibrium concentration (M L<sup>-3</sup>)

Detachment of sorbed pesticide and/or metabolite from soil:

The concentration of pesticide and/or metabolite sorbed on the detached colloid is determined as a specified “soil enrichment factor” multiplied with the corresponding sorbed concentrations.

Notice: The source process is one-way. The time constant is automatically set to 0 if the actual concentration of colloid is higher than the specified equilibrium concentration.

Variable	Description	Data type	Unit for global value
K1	Source time constant, $K_{src}$	1 <sup>st</sup> order rate WQ model	per day
K2	Equilibrium concentration, $C_{eq}$	Concentration	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
K3	Soil enrichment factor for detachment of sorbed pesticide and/or metabolite from soil.	Dimensionless factor	( )
K4	Not used		

### 1.8 Mass balance variables used for "special " processes

Sorption of sprayed Pesticide (moving sprayed pesticide to upper node in UZ):

- Sources -> OL (Dissolved Pesticide) (spraying defined as an OL source with Pesticide)
- OL -> Sorp/DeSorp (Dissolved Pesticide)
- OL -> UZ (Sorbed Pesticide)

Colloid detachment from ground surface, including sorbed pesticide and/or metabolite from upper node in UZ:

- Sources -> OL (Colloid)
- UZ -> OL (Sorbed Pesticide and/or Metabolite)
- Colloid-Sorp/DeSorp -> OL (Colloid-sorbed pesticide and/or metabolite)

Colloid filtration, including moving colloid-sorbed pesticide and/or metabolite to soil (listed below for UZ, same for SZ):

- UZ -> Sorp/DeSorp (Colloid)
- UZ -> Sorp/DeSorp (Colloid-sorbed Pesticide and/or Metabolite)
- Colloid-Sorp/DeSorp -> UZ (Sorbed Pesticide and/or Metabolite)

Colloid source (detachment), including moving sorbed pesticide and/or metabolite from soil to detached colloid (listed below for UZ, same for SZ):

- Sorp/DeSorp -> UZ (Colloid)
- Sorp/DeSorp -> UZ (Colloid-sorbed Pesticide and/or Metabolite)
- UZ -> Colloid-Sorp/DeSorp (Sorbed Pesticide and/or Metabolite)

## 2 User Guide

### 2.1 The Flow Setup File (<setup>.SHE)

In addition to the usual MIKE SHE parameters, two lines need to be specified in the "Extra Parameters" menu if macropores are included:

Extra Parameters			
	Name	Type	Value
1	macropore flow	Bool	<input checked="" type="checkbox"/>
2	macropore file	Filename	C:\Data\...\ColloidExample\Final01_macropores.pfs

Figure 2.1. Extra Parameters menu in MIKE SHE.

Figur 2.1. Menu for ekstra parameter I MIKE SHE.

For each soil type in the \*.pfs file (see Figure 2.2) specified in the "Extra Parameters" menu, a number of additional parameters regarding macropores need to be specified:

Max\_MP\_infiltration: Maximum infiltration to macropores to be allowed within a time step. Recommended value is 1 mm or less.

Max\_Node\_Exchange: Maximum exchange between macropore and matrix to be allowed within a time step for a single UZ-compartment. Recommended value is 0.5 mm or less.

Max\_Column\_Exchange: Maximum exchange between macropore and matrix to be allowed within a time step for the entire uz-column. Recommended value is 2.0 mm or less.

CloseToWaterTableCorrection: 1:none, 2:Matrix pressure, 3:Hydrostatic pressure.

NO\_SOILS: Number of soils included in the \*.pfs file.

SoilName: A text string to identify the soil type.

MacroPores: 0: no macropores, 1: macropores.

Porosity: Macroporosity of the soil (-). If the total porosity of the soil is e.g. 0.40 and the macroporosity is 0.02, then the remaining 0.38 is the porosity of the matrix. Please, remember to adjust the matrix porosity of the uz soil property database when including macroporosity.

Ksat: Saturated hydraulic conductivity of the macropores of the soil (m/s).

ConExpo: Exponent in the hydraulic conductivity function for the macropores (-), see manual for Macropore Module. Expected to vary from 2.0 to 6.0.

Psi\_Threshold: Matrix threshold pressure at which macropore flow is initiated (m). The value may be below zero as e.g. the air entry point on the retention curve. Expected values could vary from 0.0 m to -0.15 m.

Beta\_Mp\_Matrix: Water transfer coefficient accounting for water exchange from the macropores to the matrix (m<sup>-2</sup>).

Beta\_Matrix\_Mp: Water transfer coefficient accounting for water exchange from the matrix to the macropores (m<sup>-2</sup>).

```
[MIKESHE_MacroPore_File]

FileVersion = 1

[MacroPore_Parameters]
Max_MP_Infiltration = 1.0 // [mm/dt]
Max_Node_Exchange = 0.5 // [mm/dt]
Max_Column_Exchange = 2.0 // [mm/dt]
CloseToWaterTable_Correction = 3 // 1:none, 2:Matrix pressure, 3:Hydrostatic pressure
EndSect // MacroPore_Parameters

[SOILSETUP]
NO_SOILS = 2

[SoilNo_1]
SOILNAME = 'Fine Sand'
MacroPores = 0
EndSect // SoilNo_1

[SoilNo_2]
SOILNAME = 'Fine Sand with MPs'
MacroPores = 1
[MacroPoreData]
Porosity = 0.05 // [-]
Ksat = 1.0e-03 // [m/s]
ConExpo = 2.0 // [-]
Psi_Threshold = -0.1 // [m]
Beta_Mp_Matrix = 0.1 // [m-2]
Beta_Matrix_Mp = 1.0 // [m-2]
EndSect // MacroPoreData
EndSect // SoilNo_2

EndSect // SOILSETUP

EndSect // MIKESHE_MacroPore_File
```

Figure 2.2. The macropore \*.pfs file can be edited in a text editor.  
Figure 2.2. Makropore\*.pfs-filen kan editeres i en tekst-editor.

## 2.2 The Transport Setup File (<setup>.tsf)

The following parameters should be set to true:



Process #	Name	Process type <sup>1)</sup>	Sorption type <sup>2)</sup>	Bias factor <sup>3)</sup>	K1, K2, K3, K4 <sup>4)</sup>
1	Colloid source	3	5		
2	Colloid filtration	3	4		
3	Kin-sorption of pesticide	3	2		
4	Kin-sorption of metabolite	3	2		
5	Colloid-sorption of pesticide	3	2		
6	Colloid-sorption of metabolite	3	2		
7	Decay of dissolved pesticide	4	n/a		
8	Decay of dissolved metabolite	4	n/a		
9	Decay of sorbed pesticide	4	n/a		
10	Decay of sorbed metabolite	4	n/a		
11	Decay of col-sorbed pesticide	4	n/a		
12	Decay of col-sorbed metabolite	4	n/a		

1) Process type: 1=not used, 2=not used, 3=sorption og 4=degradation

2) Sorption type: 1=Eq, 2=Eq+Kin, 3=clogging, 4=filtration, 5=source

3) Bias type is further described in the Technical Reference Manual.

4) The constants K1-K4 have different meaning depending on the process and/or sorption type, and are further described in the Technical Reference Manual.

Species dependent unsaturated zone (UZ) data:

Species #	Name	Matrix-Macropore Mass Transfer coeff. (Beta-MP)
1	Colloid	0.5
2	Pesticide	0.5
3	Metabolite	0.5
4	Sorbed-Pesticide	Not specified
5	Sorbed-Metabolite	Not specified
6	Col-Sorbed-Pesticide	Not specified
7	Col-Sorbed-Metabolite	Not specified

#### 2.4 The Colloid Setup File (<setup>.colloid)

If “Colloid Module” is set to true in the <setup>.tsf file, a file containing colloid input data needs to be specified:

```

Species name, colloid      : Colloid
Species name, dissolved pesticide : Pesticide
Species name, dissolved metabolite : Metabolite
Species name, col-sorbed pesticide : Col-Sorbed-Pesticide
Species name, col-sorbed metabolite : Col-Sorbed-Metabolite
Species name, sorbed pesticide : Sorbed-Pesticide
Species name, sorbed metabolite : Sorbed-Metabolite
Conversion factor (g met / g pest) : 0.7
Sorption of sprayed pesticide : T
MaxPrecDepthPerTimeStep [mm] : 1
PrecThresholdRate [mm/h] : 0.1
Precipitation distribution : 1
No. precipitation codes : 1
Precipitation time series (1-noprec): Rain.dfs0, 1
Code for detachment model : 3
Waterdepth correction, b [1/mm] : 1.0
Alpha [-] : 1.0
Parks/Rose/Eurosem : 3
Soil type distribution : 1
No. soil types : 1
Soil counter (1-nosoil) : 1
Detachability, k [g/J] : 1.6
A(e) [1/J] : 0.0
Mulchfactor, MA [-] : 0.0
Replenishment rate, kr [g/m2/s] : 1.0
Dry bulk density, rhos [kg/m3] : 1.6e+3
Influence depth, zi [m] : 0.01
Maximum detachable soil, Mmax [g/g] : 0.05
Sorption enrichment factor [-] : 1000.
Vegetation distribution : 1
No. veg types : 1
Veg counter (1-noveg) : 1
Cover (0-1) : 0.0
lCmax [mm] : 0.0
Plant height [m] : 0.0
Plant angle [deg] : 0.0
Plant shape code : 1
Canopy raindrop size [m] : 0.1

```

Figure 2.3. Example of the \*.colloid input file .

Figure 2.3. Eksempel på \*.colloid-inputfilen.

Species name: The first seven lines must be included in the input file, however, only species actually included in the simulation need to be specified after the colon “:”.

Conversion factor (g met / g pest): Refers to the amount of g metabolite that is created from each g of pesticide.

Sorption of sprayed pesticide: A logical T/F to determine whether sprayed pesticide (defined as an OL source) should sorb to the soil of the upper node of the unsaturated zone (UZ).

MaxPrecDepthPerTimeStep: Maximum precipitation depth per time step (mm). Controlling the time step of the detachment calculation.

PrecThresholdRate: Precipitation rate requiring its own time step (mm/hour). Controlling the time step of the detachment calculation.

Precipitation distribution: Spatial distribution of the precipitation. Can refer to a dfs2-file or be an integer number.

No. precipitation codes: Number of different precipitation stations in the setup.

Precipitation time series (1-noprec): Temporal variation of the precipitation. Can refer to a dfs0-file or be an integer number. This line is repeated noprec times.

Code for detachment model: Refers to the three options for determining the detachment rates:

- 1: Kinetic Energy Model
- 2: Raindrop Momentum Model
- 3: MACRO-Model

Waterdepth correction: Exponential factor  $b$  (1/mm) in Equation (5) in the Technical Reference Manual.

Alpha: Coefficient ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ), which determines the fraction of detached particles that infiltrate (See Equation (13) in the Technical Reference Manual).

Parks/Rose/Eurosem: Determines which of the models to be used for calculating the water depth correction.

- 1: Parks
- 2: Rose
- 3: Eurosem

Soil type distribution: Spatial distribution of soil types. Can refer to a dfs2-file or be an integer number.

No. of soil types: Number of different soil types in the setup.

Soil counter (1-nosoil): Soil code used in the soil distribution file. This line is repeated nosoil times.

Detachability,  $k$ : Parameter  $k$  (g/J) in Equation (1) in the Technical Reference Manual.

$A(e)$ : Soil resistance factor  $A(e)$  (1/J) in Equation (8) in the Technical Reference Manual. Only relevant for detachment model 2.

Mulch factor,  $MA$ : Mulch factor  $MA$  (-) in Equation (8) in the Technical Reference Manual. Only relevant for detachment model 2.

Replenishment rate,  $k_r$ : Replenishment rate coefficient  $k_r$  (g/m<sup>2</sup>/s) in Equation (14) in the Technical Reference Manual.

Dry bulk density,  $\rho_s$ : Dry bulk density of top soil  $\rho_s$  (kg/m<sup>3</sup>) in Equation (14) in the Technical Reference Manual.



Influence depth,  $z_i$ : Depth of top-soil influenced by detachment  $z_i$  (m) in Equation (13) in the Technical Reference Manual.

Maximum detachable soil,  $M_{\max}$ : The maximum amount of detachable soil particles  $M_{\max}$  (g/g soil) in Equation (14) in the Technical Reference Manual.

Sorption enrichment factor: For calculation of concentration of pesticide and metabolite sorbed to detached colloid (surface or soil source) = factor  $\times$  concentration of pesticide and metabolite sorbed on soil.

Vegetation distribution: The distribution of vegetation in the model area is either specified with a single grid code value, if the same vegetation is present in the entire model area or by a dfs2-file containing a number of grid codes, each one representing a specific vegetation type. Each vegetation type is characterised by a number of different properties such as plant cover, plant height, angle and shape. The different plant properties are described in the following sections and must all be specified for each vegetation type.

No. veg types: The total number of plant types in the model.

Veg counter (1-noveg): The vegetation type code is an integer value representing a specific vegetation type, which is initially specified in the before mentioned map file. NB: Must be numbered 1, 2, ..., No. veg types.

Cover: The density of vegetation is expressed by the spatial fraction of plant cover, which is dimensionless ( $0 < \text{cover} < 1$ ). Can refer to a dfs0-file or be an integer number.

ICmax: ICmax is the maximum volume of interception by plant cover and is given as a water depth in [mm]. Can refer to a dfs0-file or be an integer number.

Plant height: Effective plant height is used for computing the energy of leaf drainage in Equation (4) [m]. Can refer to a dfs0-file or be an integer number.

Plant angle: The plant angle is given in degrees.

Plant shape: Two different shapes of vegetation have been incorporated into the model. One type (1) represents grass or grass like vegetation and the other type (2) covers all other kinds of vegetation. The shape of the plants is of importance in computing stemflow. For grasses or vegetation with mean diameters smaller than the mean diameter of the drops, gravity plays an important role as opposed to other types of vegetation.

Canopy raindrop size: Canopy raindrop size is important in computing detachment by splash in relation to the computation of the water depth factor, see chapter 3.1.9. The unit is [m].



### 3 References

- Brandt, C. J. (1989). The size distribution of throughfall drops under vegetation canopies. *Catena* 16, pp. 507-524.
- Brandt, C. J. (1990). Simulation of the size distribution and erosivity of raindrops and throughfall drops. *Earth Surf. Proc. Landf.*, 15, 687-98.
- Epema, G.F. and Riezebos, H.Th. (1983). Fall velocity of waterdrops at different heights as a factor influencing erosivity of simulated rain. In: de Ploey, J. (Ed.): *Rainfall simulation, runoff and soil erosion*. *Catena Supplement 4*, Braunschweig 1983, 1-18.
- Hairsine, P.B. and Rose, C.W. (1991): *Rainfall Detachment and Deposition: Sediment Transport in the Absence of Flow-Driven Processes*. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol 55: 320-324.
- Hairsine, P.B. and Rose, C.W. (1992). *Water Erosion Due to Overland Flow Using Physical Principles*. 1. Sheet Flow. *Water Resources Research*, Vol 28 (1): 237-243.
- Hansen, S., Jensen, H.E., Nielsen, N.E., and Svendsen, H. (1990). Daisy-soil plant atmosphere system model. Technical Report A10, Miljøstyrelsen.
- Jarvis, N. (1994). The MACRO model – Technical description and sample simulations. Reports and Dissertations, Vol, 19, 51 pp. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Jarvis, N, and Larsson, M. (1998). The MACRO Model (Version 4.1), Technical Description, SLU, Dep. of Soil Sciences, Uppsala.
- Morgan, R.P.C., Quinton, J.N., Smith, R.E., Govers, G., Poesen, J.W.A., Auerswald, K., Chisci, G., Torri, D., Styczen, M.E. (1998). The European Soil Erosion Model (EUROSEM): Documentation and user guide. Cranfield university, version 3.6.
- Park, S.W, Mitchell, J.K., and Scarborough, J.N. (1982). Soil Erosion Simulation on Small Watersheds: A modified ANSWERS Model. *Transactions of the ASAE*, 25(6):1581-1588.
- Styczen, M. og Høeg-Schmidt, K. (1988). A new description of splash erosion in relation to raindrop sizes and vegetation. In: Morgan, R.P.C. and Rickson, J. (Eds) *Erosion assessment and modelling*. Proceedings of a workshop held in Brussels, Belgium, 2-3 Dec. 1986. Commission of the European Communities, EUR 10860.
- Wösten, J.H.M., Lilly, A., Nemes, A., and Le Bas, C. (1998). Using existing soil data to derive hydraulic parameters for simulation models in

environmental studies and land use planning. Report 156, Agricultural Research Department, Wageningen, The Netherlands.

# 1 Testning af modelkomponenter

Der er foretaget dels en videreudvikling af eksisterende moduler og dels udvikling af nye modelkomponenter til MIKE SHE modellen, som kan simulere den kolloid-faciliterede transport af pesticider i den umættede zone.

Først er makroporemodulet, der er et videreudviklet modul til MIKE SHE WM (Water Movement), dvs. strømningsmodulet, beskrevet ved en række tests i Kapitel 1.1.

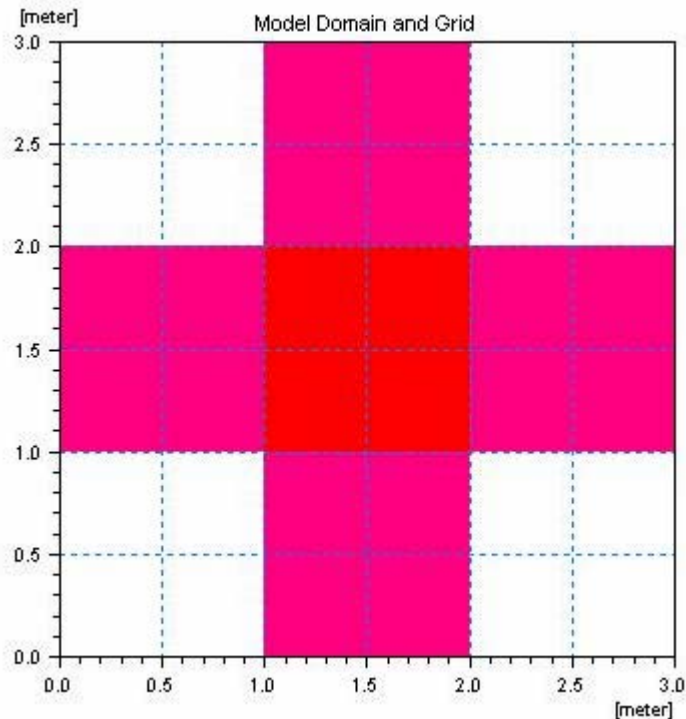
Dernæst er kolloidmodulet, der er et videreudviklet modul til MIKE SHE AD (Advection Dispersion), dvs. stoftransportmodulet, beskrevet ved en række tests. I Kapitel 1.2 er kolloid-genereringen og -filtreringen testet, og i Kapitel 1.3 er nedbrydning testet. I Kapitel 1.4 testes associeringen mellem pesticid og kolloider på jordoverfladen, hvor associeringen mellem pesticid og kolloider er beskrevet som en ikke-ligevægtsproces. Modelkomponenten indeholder desuden en beskrivelse af transporten af det kolloid-faciliterede pesticid gennem jordkolonnen og den kinetiske frigivelse af pesticid fra kolloid-bundne tilstand. Den udviklede modelkomponent er nærmere beskrevet i Bilag 5.

## 1.1 Test af makroporemodulet

Makroporemodulet er et modul til MIKE SHE WM (Water Movement), dvs. beskrivelsen af vandstrømningen. Modulet beskriver makroporestrømning i den umættede zone.

### 1.1.1 Generelt setup

Der laves en søjle med én aktiv beregningscelle omgivet af impermeable celler, som vist i **Figur 1.1**. Simuleringsperioden er tilfældig valgt til ni dage (1/1-2000 til 10/1-2000).

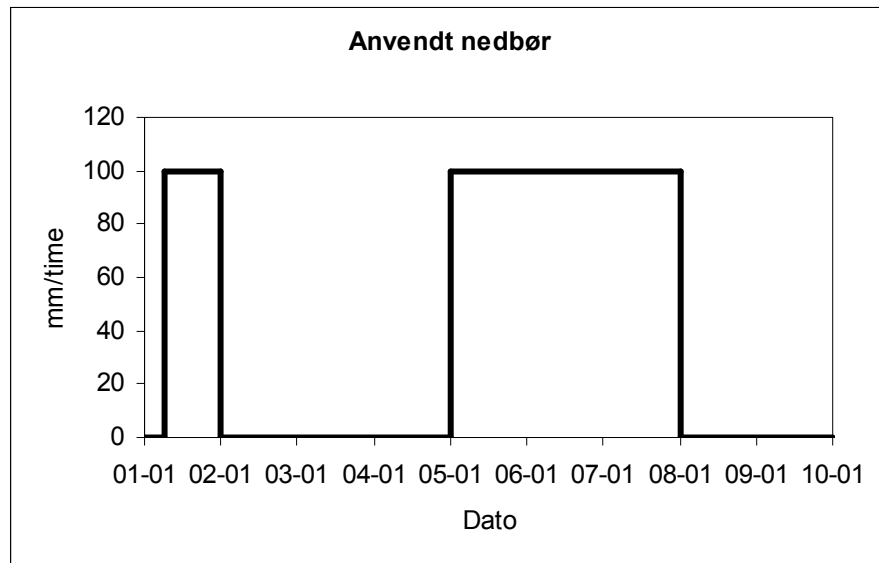


Figur 1.1. Model setup – en aktiv beregningscelle i alle lag. Omkringliggende celler impermeable. Midtercellen er den aktive beregningscelle (rød), mens de øvrige farvede celler er randceller (pink).

Figure 1.1. Model setup. One active calculation cell in each layer. The surrounding cells are impermeable. The centre cell is the active cell (red), while the other coloured cells are boundary cells.

Søjlen er tilfældigt valgt til at være 2 meter lang, og der indlægges i bunden en General Head Boundary (GHB), således at vandspejlet konstant holdes 1,5 meter under terræn. I de øverste 20 cm af søjlen anvendes beregningslag af 2,5 og 5 cm tykkelse, mens resten af søjlen deles op i 10 cm tykke beregningslag. Da det er i de øverste beregningslag, at der sker de største ændringer i vandindhold, trykforhold osv., er der anvendt mindre beregningslag i toppen af søjlen for at sikre, at modellen er numerisk stabil, dvs. giver fornuftige resultater.

Der påføres regnhændelser som vist i nedenstående **Figur 1.2**, dvs. to hændelser med en intensitet på 2400 mm/dag svarende til 100 mm/time eller  $2,78 \cdot 10^{-5}$  m/s. Den første hændelse har en varighed på 18 timer, mens den anden hændelse har en varighed på 3 gange 24 timer. De kraftige regnhændelser er valgt for at sikre, at der sker en stor gennemstrømning af kolonnen. Der anvendes en tilfældigt valgt konstant evapotranspiration på 5 mm/dag.



Figur 1.2. Regnhændelser, som påføres søjlen.  
Figure 1.2. The rainfall events that are added to the column.

Der anvendes forskellige forsøgs-setup til testning af makroporemoduliet. Dels anvendes en grov sand med gennemgående makroporer og dels anvendes en "Danish Till" (moræne) ligeledes med gennemgående makroporer, se Tabel 1.1. Forsøgs-setup'ene og opnåede resultater er nærmere beskrevet i det følgende.

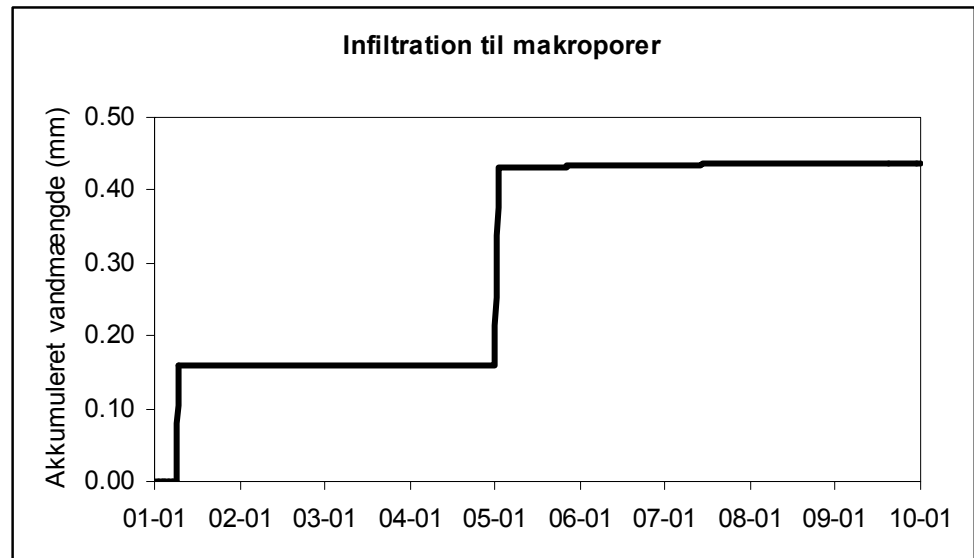
Tabel 1.1. Jordtyper benyttet i model testning.  
Table 1.1. The soil types used for model testing.

Parameter	Grov Sand	Danish Till
Mættet ledningsevne i matrix, $K_{sat,mat}$ (m/s)	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$
Mættet ledningsevne i makroporer, $K_{sat,mp}$ (m/s)	0,002	$2,64 \cdot 10^{-5}$
Makroporeporøsitet (-)	0,01	0,01
ConExpo (-)	2	2
Psi_threshold (m)	0,05	0,05
Beta_Mp_Matrix (m <sup>-2</sup> )	0,1	0,1
Beta_Matrix_Mp (m <sup>-2</sup> )	10,0	10,0

Der henvises til Bilag 5, kapitel 2 (User Guide) for nærmere beskrivelse af parametrene.

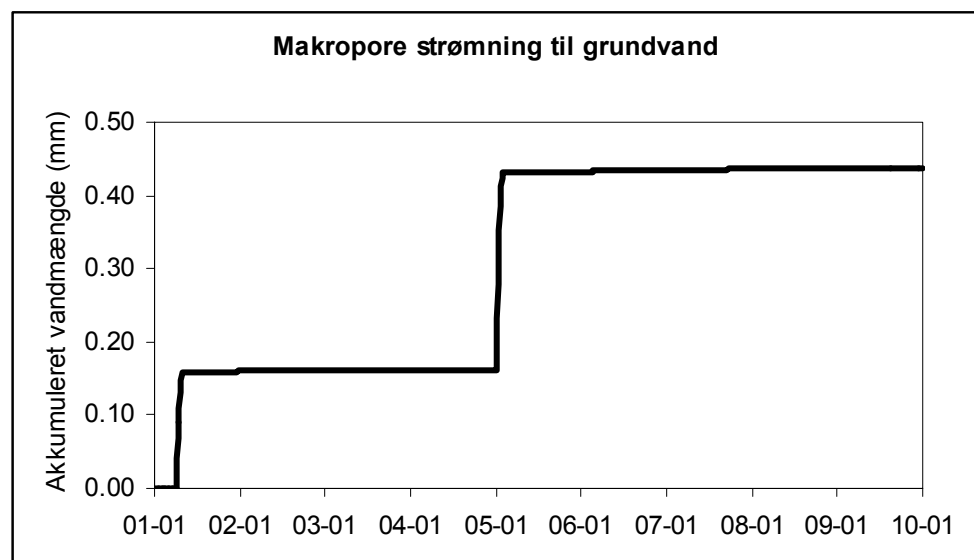
### 1.1.2 Setup no. 1: Grov sand med makroporer

I første setup anvendes en grov sand med en mættet hydraulisk ledningsevne på  $2,0 \cdot 10^{-4}$  m/s og makroporer hele vejen gennem søjlen til grundvandsspejlet. De øvrige parametre for makroporerne fremgår af Tabel 1.1. Beregningerne med denne opsætning viser (Figur 1.3), at der kun i den absolutte begyndelse af hver af de to hændelser sker en infiltration til makroporerne, altså i det tidrum hvor den hydrauliske ledningsevne af matricen er så lav, at der sker en tilstrækkelig 'ophobning' af vand til, at der ledes vand til makroporen.



Figur 1.3. Akkumuleret infiltration til makroporer fra overfladen (for setup no. 1).  
 Figure 1.3. Accumulated infiltration to macropores from the surface (setup no. 1)

Med det givne setup og parameterværdier løber alt vand fra makroporen og ud i matricen, før grundvandsspejlet nås; der sker altså ingen vandtransport gennem makroporerne til grundvandet. Det vand, som infiltrerer til makroporerne, bliver 'hevet' ud af makroporerne igen pga. den lave mætning og dermed hydrauliske ledningsevne af matricen på dette tidlige tidspunkt. Når udveksling mellem makroporer og matrix (beta-værdien) i stedet sættes til 0, infiltrerer samme mængde vand til den mættede zone i stedet for ud i matricen, som vist i **Figur 1.4**. De opnåede resultater er endvidere vist i **Tabel 1.2**.



Figur 1.4. Akkumuleret strømning til mættet zone (SZ) fra makroporer når udveksling mellem makroporer og matrix sættes til 0 (for setup no. 1).  
 Figure 1.4. Accumulated flow to the saturated zone (SZ) from macropores when the exchange between macropores and matrix is set to 0 (For setup no. 1).



Tabel 1.2. Resultater af testkørsel med setup no 1 til testning af makroporemodul et.

Table 1.2. Results of test run with setup no. 1 for testing of the macropore module.

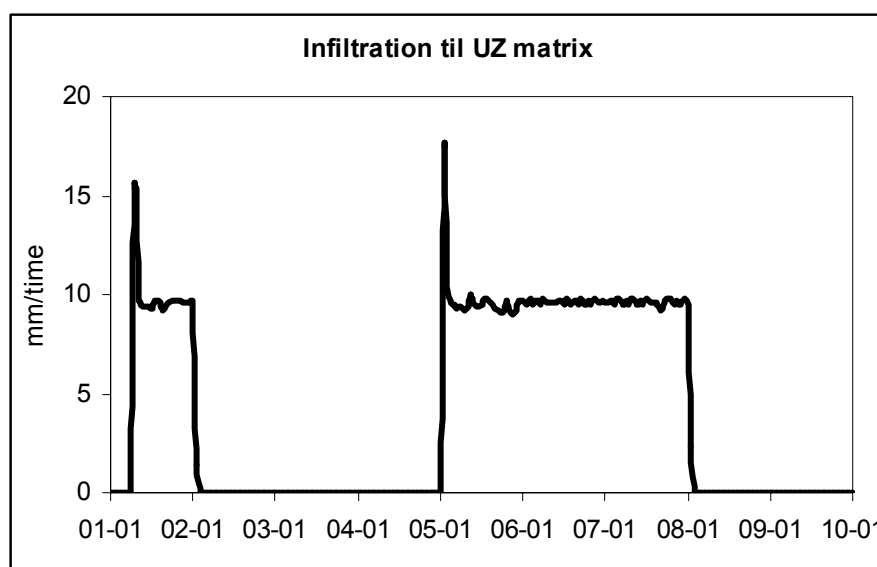
	Regnhændelse	Infiltration til makroporer (mm)	Udveksling til grundvand (mm)
Vandudveksling mellem makroporer og matrix	1. hændelse	0,160	0,099
	2. hændelse	0,277	0,204
Ingen vandudveksling mellem makroporer og matrix	1. hændelse	0,160	0,160
	2. hændelse	0,276	0,276

Udvekslingen fra matrix til makroporer er i begge tilfælde lig nul hele vejen igennem, da den hydrauliske ledningsevne af sandet generelt er stor nok til at lede vandet.

### 1.1.3 Setup no. 2: Danish Till med makroporer

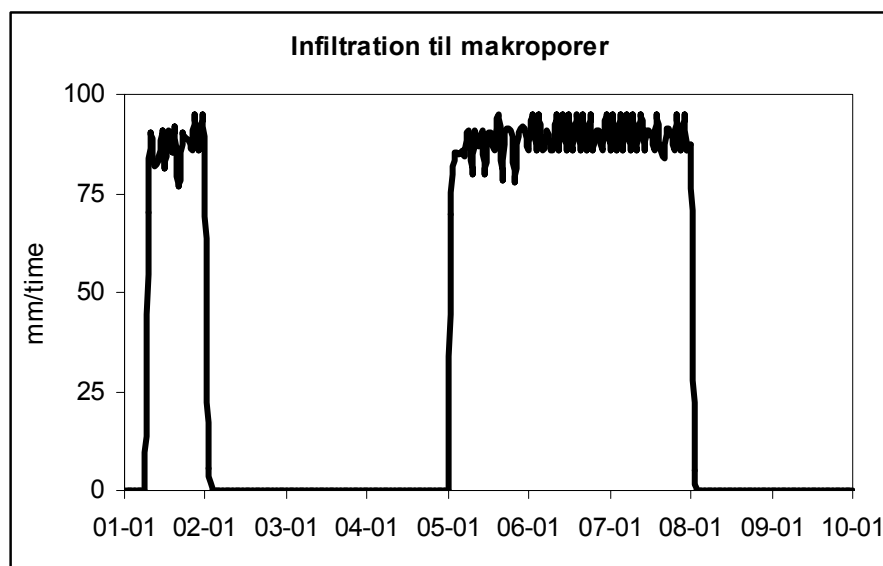
I stedet for den grove sand anvendes nu en "Danish Till" (morænejord), med en mættet ledningsevne på  $2,64 \cdot 10^{-6}$  m/s, hvilket er mindre end intensiteten i regnhændelserne, og med gennemgående makroporer i søjlen til grundvandsspejlet. De anvendte inputparametre for Danish Till med makroporer er vist i Tabel 1.1.

Ved anvendelse af dette setup ser man nu, at der sker en fordeling af vandet mellem makroporer (Figur 1.6) og matrix (Figur 1.5), således at matrixen transporterer vandet indtil  $K_{sat}$  nås, hvorefter makroporerne transporterer resten af det infiltrerede vand. I begyndelsen er matrixen så tør, at  $K_{sat}$  på  $2,64 \cdot 10^{-5}$  m/s kan overskrides som følge af kapillarkræfter, men herefter stabiliseres infiltrationen gennem matrixen i resten af regnhændelsen til et niveau svarende til  $K_{sat}$ .



Figur 1.5. Infiltration til matrix for setup no 2 (Danish Till).  $K_{sat}$  for Danish Till ligger på ca. 9,5 mm/time.

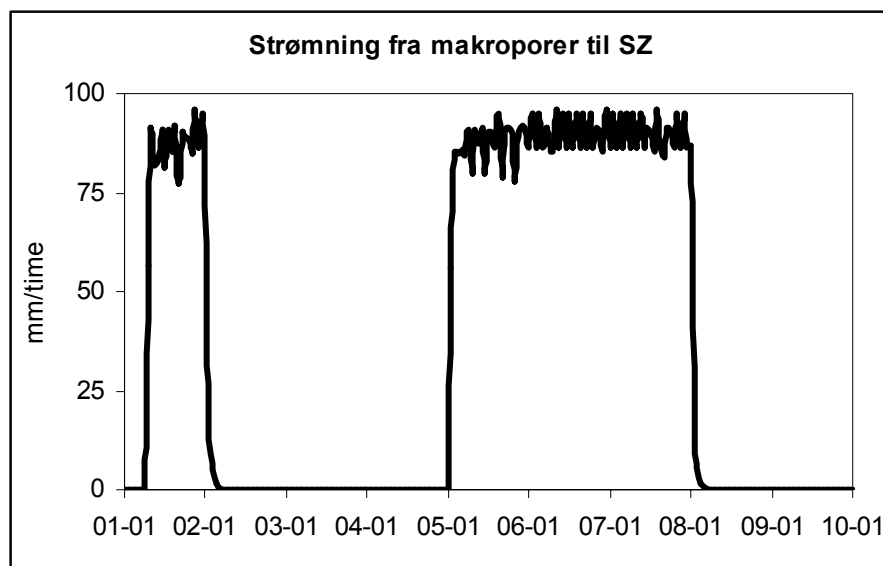
Figure 1.5. Infiltration to matrix for setup no. 2 (Danish Till).  $K_{sat}$  for Danish Till is approximately 9.5 mm/hour.



Figur 1.6. Infiltration til makroporer for setup no.2 (Danish Till). Den mængde vand, som ikke infiltrerer til matrix (Figur 1.5), løber i makroporerne.

Figure 1.6. Infiltration to macropores for setup no.2 (Danish Till). The amount of water that does not infiltrate in the matrix (Figure 1.5) runs in the macropores.

Stort set alt det vand, der løber i makroporerne fra toppen, forbliver i makroporerne helt til mættet zone (grundvand). Dette ses af **Figur 1.6** og **Figur 1.7**, der viser, at infiltrationen til makroporer fra toppen (**Figur 1.6**) svarer til strømningen fra makroporer til grundvandet (**Figur 1.7**).

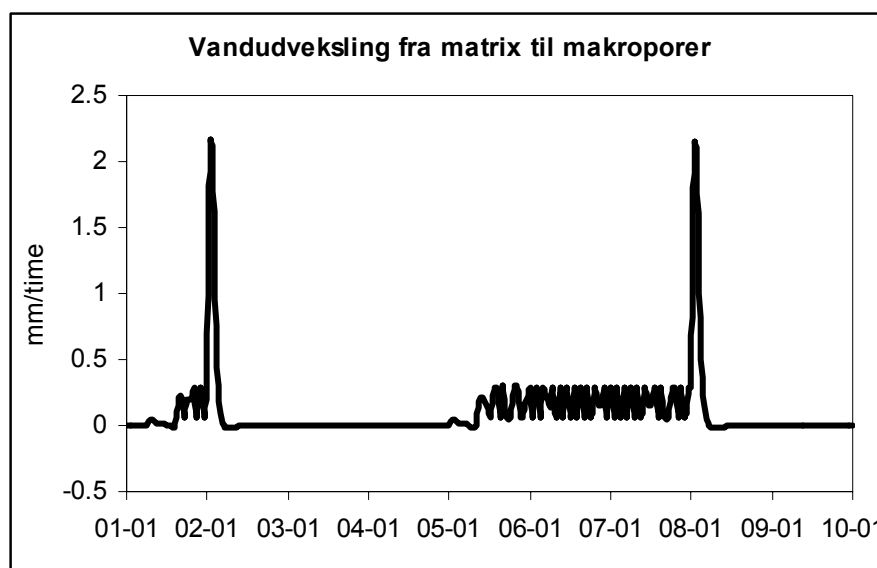


Figur 1.7. Strømning fra makroporer til mættet zone (SZ) for setup no. 2.

Figure 1.7. Flow from the macropores to the saturated zone (SZ) for setup no. 2.

Der er dog en vis interaktion mellem matrix og makroporer – op til ca. 2 mm/time ved afslutningen af regnhændelserne, ellers ca. 0,2 mm/time. Dette kan ses ud fra afbildningen af vandudvekslingen fra matrix til makroporer på **Figur 1.8**. Ved ophør af regn sker der en lille afgivelse af vand fra makroporer

til matrix (0,014 mm/time). Denne vandudveksling sker over det meste af udstrækningen af makroporerne.



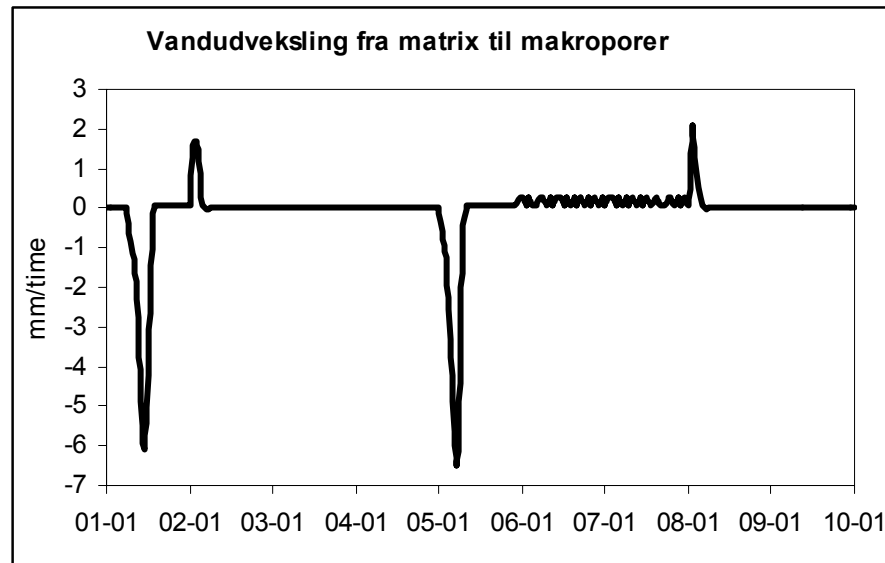
Figur 1.8. Vandudvekslingen fra matrix til makroporer for setup no 2 (Danish Till).

Figure 1.8. The exchange of water from matrix to macropores for setup no. 2 (Danish Till).

#### 1.1.3.1 Ændring af vandudvekslingen mellem makroporer og matrix

I setup no. 2 er der anvendt makropore-parametre som tidligere angivet, dvs. med beta-værdien til beskrivelse af udvekslingen fra makroporer til matrix ( $\text{Beta\_MP\_Matrix}$ ) en faktor 100 mindre end beta-værdien til beskrivelse af udvekslingen den modsatte vej ( $\text{Beta\_Matrix\_MP}$ ). Dette ændres nu således, at beta-værdien er den samme for udveksling både fra matrix til makroporer og den modsatte vej (begge beta-værdier sættes lig 10).

I Figur 1.9 er afbildet samme plot som i Figur 1.8, men med den nye værdi for vandudvekslingen fra makroporer til matrix ( $\text{Beta\_Mp\_Matrix}$ ). Som man kan se af Figur 1.9, har ændringen af beta-værdien en stor effekt på vandudvekslingen mellem makroporer og matrix, idet vandudvekslingen nu overvejende går i retning fra makroporer til matrix (vist med negative værdier i figuren) og med betydeligt større værdier end før. Dette betyder, at beta-værdierne har stor betydning for vandstrømningen i kolonner, og at beta-værdierne skal bestemmes ud fra kalibrering mod målte data. Det vil i praksis sige, at et strømningsmønster beregnes på basis af bl.a. beta-værdierne. Dernæst beregnes en (konservativ) stoftransport baseret på strømningsmønstret, hvorefter f.eks. en simuleret gennembrudskurve sammenlignes med en observeret gennembrudskurve. For at matche den observerede gennembrudskurve, skal der således skrues på bl.a. beta-værdierne.



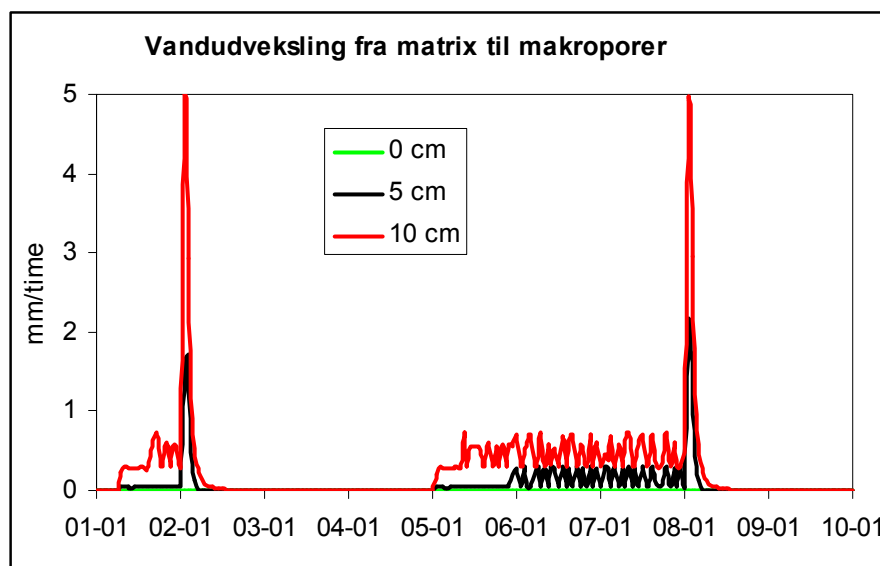
Figur 1.9. Vandudveksling fra matrix til makroporer for setup no 2 for ens beta-værdier ( $\text{Beta\_Mp\_Matrix} = \text{Beta\_Matrix\_Mp} = 10 \text{ m}^2$ ).

Figure 1.9. Exchange of water from matrix to macropores for setup no. 2. with equal beta-values ( $\text{Beta\_Mp\_Matrix} = \text{Beta\_Matrix\_Mp} = 10 \text{ m}^2$ ).

Som en yderligere testning af modellen gennemføres to kørsler, hvor hver af de to beta-værdier på skift sættes til nul. I begge tilfælde reagerer modellen korrekt ved at give en nul-udveksling af vand fra hhv. makroporer til matrix ( $\text{Beta\_MP\_Matrix} = 0$ ) eller fra matrix til makroporer ( $\text{Beta\_Matrix\_MP} = 0$ ).

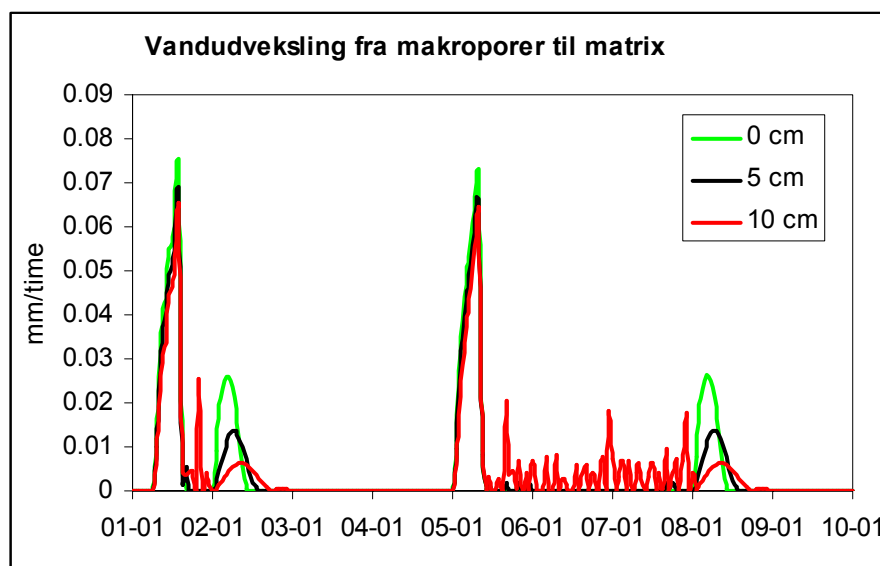
### 1.1.3.2 Ændring af $\psi$ -threshold

I de hidtidige simuleringer har  $\psi$ -threshold (trykket i matricen, som skal overskrides for at makropore strømning kan forekomme), været sat til -0,05 m. Ved testning af modellen sættes denne nu lig med henholdsvis 0 og -0,10 m for at se effekten på vandudvekslingen. Resultatet af dette er vist på **Figur 1.10** i form af vandudvekslingen fra matrix til makroporer for  $\psi$ -threshold = henholdsvis 0 m (grøn), -0,05 m (sort) og -0,10 m (rød).  $\psi$ -threshold = 0 giver stort set ingen vandudveksling fra matrix til makroporer, og falder derfor sammen med x-aksen.  $\psi$ -threshold = -0,10 m giver derimod en meget betragtelig stigning i vandudvekslingen fra matrix til makroporer.



Figur 1.10. Vandudveksling fra matrix til makroporer for  $\psi_{\text{threshold}} = 0$  m (grøn),  $-0,05$  m (sort) og  $-0,10$  (rød).  
 Figure 1.10. Exchange of water from matrix to macropores for  $\psi_{\text{threshold}} = 0$  m (green),  $-0,05$  m (black) og  $-0,10$  (red).

Til sammenligning med Figur 1.10 er på Figur 1.11 vist vandudvekslingen fra makroporer til matrix. Det ses, at vandudvekslingen forøges, jo mindre  $\psi_{\text{threshold}}$  er, men reaktionen på ændringen af  $\psi_{\text{threshold}}$  er mindre kraftig end for den modsat rettede transport. Samtidig er raterne for vandudvekslingen ca. to størrelsesordner mindre, hvilket skyldes, at beta-værdien for vandudveksling fra makroporer til matrix er en faktor 100 mindre end beta-værdien for vandudveksling fra matrix til makroporer.



Figur 1.11. Vandudveksling fra makroporer til matrix for  $\psi_{\text{threshold}} = 0$  m (grøn),  $-0,05$  m (sort) og  $-0,10$  m (rød).  
 Figure 1.11. Exchange of water from macropores to matrix for  $\psi_{\text{threshold}} = 0$  m (green),  $-0,05$  m (black) og  $-0,10$  m (red).

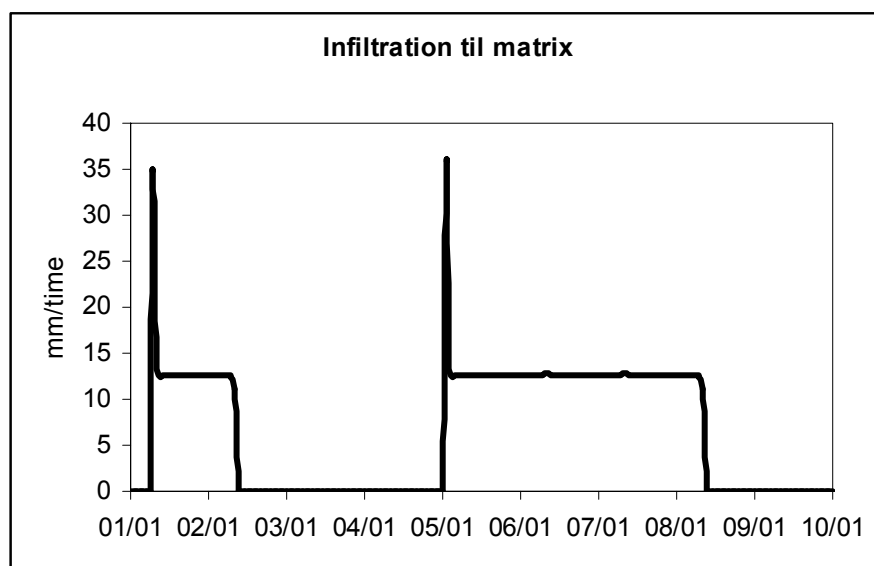
Samlet er den totale ændring i vandudvekslingen mellem makroporer og matrix (nettoudvekslingen) følsom ved ændringer af  $\psi_{\text{threshold}}$ . Dette skyldes, at den samlede vandudveksling domineres af udvekslingen fra matrix

til makroporer, hvor ændringer i psi\_threshold resulterer i store ændringer. Psi\_threshold vil derfor ofte være en vigtig parameter at bestemme i simuleringer af kolonneforsøg, og typisk ligger psi\_threshold i intervallet 0 til -0,15 m.

#### 1.1.4 Setup no 3: Danish Till med dæklag af sand

Dette setup er det samme som Setup no. 2, men morænen ("Danish Till") med makroporer er nu overlejret af et 5 cm lag af groft sand uden makroporer, således at morænen med makroporer først begynder i celle nr.3 (under overfladen). Parameterværdierne for denne opsætning er i øvrigt som for setup no 2, dog med beta-værdier =  $10 \text{ m}^{-2}$  for udveksling begge veje.

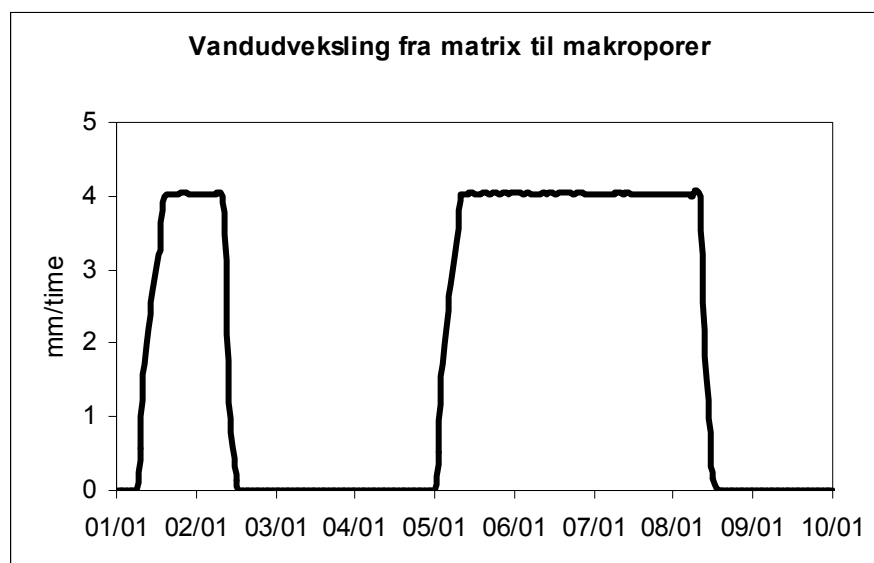
Infiltrationen af vand til matrix med denne opsætning er vist på **Figur 1.12**. Med denne opsætning bliver infiltrationen fra overfladen til makroporer lig nul, som den skal, da der ikke er makroporer i de øverste 5 cm.



Figur 1.12. Infiltration til matrix for setup no. 3. Bemærk, at infiltrationens varer længere end regnhændelserne.

Figure 1.12. Infiltration to matrix for setup no. 3. Note that the infiltration lasts longer than the rain events.

Da regnhændelserne har en intensitet på  $100 \text{ mm/time}$  og morænen har en mættet hydraulisk ledningsevne på  $5,64 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  (eller ca.  $20 \text{ mm/time}$ ) kan makroporerne ikke aftage de resterende ca.  $80 \text{ mm/time}$ . Dette skyldes, at vandudvekslingen fra matrix til makroporer er begrænset til ca.  $4 \text{ mm/time}$  (se Figur 1.13). Derfor afdrænes al nedbøren ikke, men bygger i stedet op oven på jorden og løber bort ved overfladisk afstrømning, når vanddybden overstiger  $0,1 \text{ m}$ , som magasineringen på overfladen er sat til. Man ser også, at infiltrationen af vand til den umættede zone (UZ) fortsætter efter ophør af regnhændelserne (se Figur 1.12), hvilket netop skyldes opbygningen af vand oven på jorden.



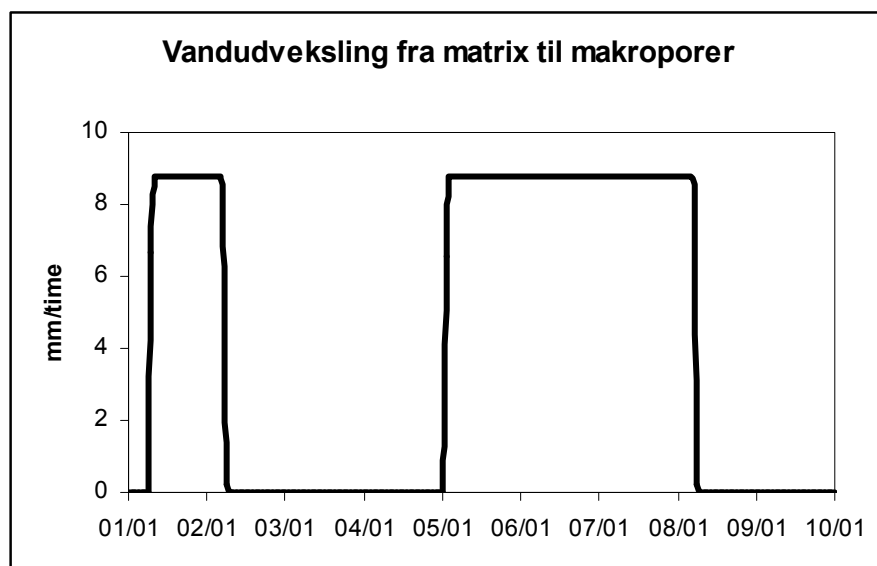
Figur 1.13. Udveksling fra matrix til makroporer for setup no. 3. Makroporerne kan ikke aftage den resterende del af infiltrationen.  
 Figure 1.13. Exchange from matrix to macropores for setup no. 3. The macropores cannot conduct the rest of the infiltration.

Det har ingen betydning, at man forøger længden af sandsøjlen til 0,5 meter eller ændrer på parameterværdierne for tilførsel af vand til makroporerne. Der opnås stadig en ligevægt, hvor der bygges vand op på jordoverfladen. Præcis den samme effekt opnås ved at lægge sandlaget i bunden af søjlen, således at makroporerne ikke når vandspejlet. Makroporerne kan nu ikke komme af med vandet, og samme effekt opstår. Det er med andre ord kun i tilfældet med gennemgående makroporer, at der ikke bygges vand op på jordoverfladen, og den begrænsende faktor er vandudvekslingen fra matrix til makroporer (Beta\_Matrix\_MP).

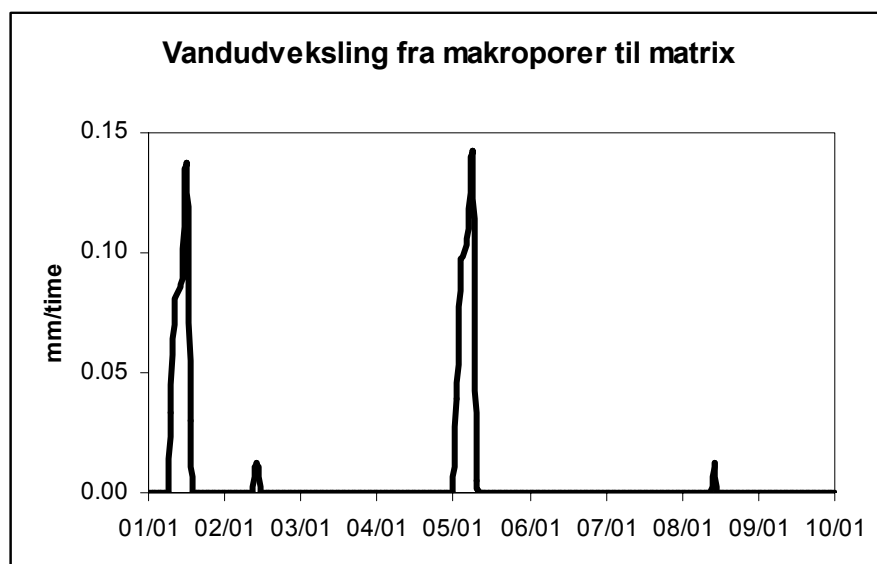
### 1.1.5 Setup no 4: Danish Till med dæklag af sand med ændret beskrivelse af makroporer

For at undersøge den kraftige effekt af indførelsen af et sandlag hhv. over og under moræne-laget med makroporer, laves nu simuleringer med samme setup som anvendt i foregående kapitel, men hvor makroporerne i moræne-laget forlænges opad, så de rækker op i det nærmestliggende sandlag. Dvs. de øverste 2,5 cm af kolonnen består af groft sand uden makroporer, herunder kommer 2,5 cm groft sand med makroporer, og herunder Danish Till (moræne) i resten af kolonnen. Parametrene for den grove sand er vist i Tabel 1.1, dog er Beta\_MP\_matrix sat til 0.

Ved anvendelse af dette setup sker der ingen infiltration af vand til makroporerne, da de øverste 2,5 cm sand ikke indeholder makroporer. Til gengæld sker der en strømning fra matrixen til makroporerne i sandlaget umiddelbart over moræne-laget, da dette sandlag indeholder makroporer (se Figur 1.14). I moræne-laget strømmer vandet så fra makroporerne tilbage til matrixen (se Figur 1.15). Da den hydrauliske ledningsevne af moræne-laget er mindre end regnintensiteten, sker der en opstuvning af vand på terræn, på trods af at makroporerne har en ledningsevne, der er højere end regnintensiteten.



Figur 1.14. Vandudveksling fra matrix til makroporer umiddelbart over moræne-laget (5 cm dybde) for setup no. 4.  
 Figure 1.14. The exchange of water from matrix to macropores just above the moraine layer (5 cm depth) for setup no. 4.



Figur 1.15. Vandudveksling fra makroporer til matrix i morænelaget i 105 cm dybde (dvs. 45 cm over grundvandsspejlet) for setup no. 4.  
 Figure 1.15. The exchange of water from macropores to matrix in the moraine layer in 105 cm depth (45 cm above the groundwater level) for setup no. 4.

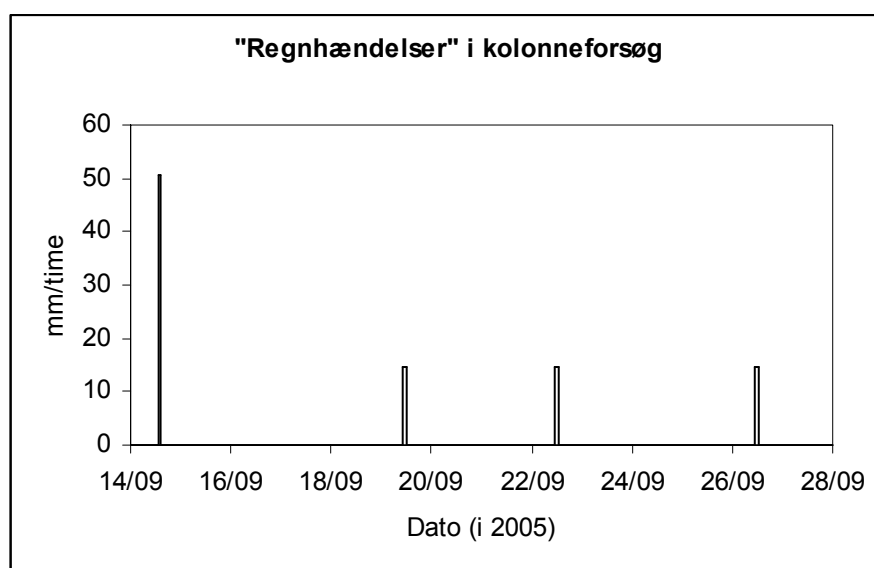
## 1.2 Test af kolloidgenerering

De følgende tests omhandler stoftransportmodulet i MIKE SHE og i modsætning til testning af makroporemodulet, der er en del af vandtransportmodulet MIKE SHE, vil der i det følgende blive taget udgangspunkt i setups, der beskriver kolonneforsøgene udført i dette projekt. Dette betyder bl.a. at kolonnen har den rigtige længde (50 cm), at der simuleres fri afdræning i bunden af kolonnen, og at start- og sluttidspunktet for simuleringsperioden svarer til laboratorie-forsøgene.



## 1.2.1 Generelt setup

I denne test regnes der kun med frigivelse og filtrering af kolloider, dvs. der tilføres ikke pesticid, som i de rigtige kolonneforsøg. Der regnes på kolonne 6 (minimalt bearbejdet) – se Kapitel 3.4.3. Nedbøren ses af **Figur 1.16**, og viser dels en opfugtning ved høj intensitet (ca. 50 mm/time) og dels de tre regnhændelser med en intensitet på 14,5 mm/time (se Kapitel 3.5). Det antages, at fordampningen er 1 mm/dag, når udsugningen er slukket, og 5 mm/dag når den er tændt (hverdage kl. 8-17). Foreløbige erfaringer fra laboratorieforsøgene viser, at der i alt udvaskes ca. 75 g kolloid/m<sup>2</sup>, dvs. fra en kolonne med et areal på 0,0707 m<sup>2</sup>, udvaskes der i alt ca. 5 g kolloid i løbet af de tre regnhændelser.



Figur 1.16. "Nedbør" på kolonne 6 (minimalt bearbejdet) under forsøget.  
Figure 1.16. "Rainfall" on column 6 (minimally tilled) during the experiment.

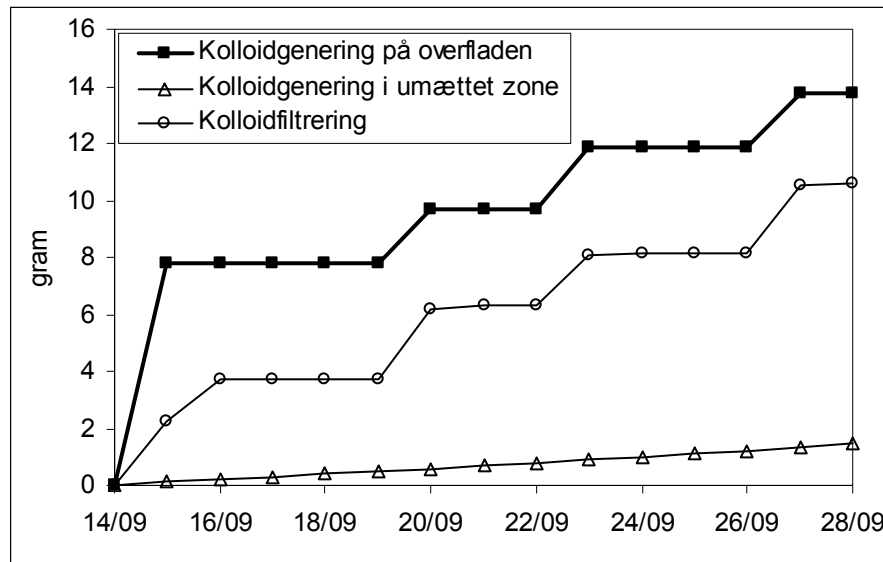
Udvalgte inputparametre til denne test er vist i **Tabel 1.3**. Som kolloidgenereringsmodel benyttes en model baseret på kinetisk energi svarende til den, som benyttes af modellen MACRO, og med en Eurosem model til at udregne vanddybde-korrektionen, se Bilag 5.

Af **Figur 1.17** ses en test af kolloidgenerering og filtrering af kolloider. Som det ses af figuren er genereringen af kolloider på overfladen (sorte firkanter) i dette eksempel af størrelsesordenen 14 g, mens der genereres ca. 1,5 g i den umættede zone (hvide trekanten). Der fjernes godt 10 g kolloider ved kolloidfiltrering (hvide cirkler). Som det fremgår af figuren er genereringen af kolloider i kolonnen i dette eksempel lille i forhold til den mængde kolloider, der dannes på overfladen, hvilket også ofte vil være tilfældet i praksis. Dette ses også ved, at der er sammenfald mellem stigningen i kolloidgenereringen og regnhændelserne, idet opfugtningen genererer ca. 8 g kolloider, og de tre efterfølgende regnhændelser genererer hver ca. 2 g kolloider. Det skal bemærkes, at de valgte parameterverdier ikke nødvendigvis er repræsentative for de aktuelle kolonneforsøg, men blot er vist som et eksempel.

Tabel 1.3. Udvalgte inputvariable til test af kolloidgenerering.  
Table 1.3 Selected input variables for the test of colloid generation.

Parameter	Værdi	Enhed	Input fil
Source rate	0,1	d <sup>-1</sup>	*.xtsf
Source EQ conc.	10	mg/m <sup>3</sup>	*.xtsf
Soil enrichment factor	1000	-	*.xtsf
Filter coefficient, f <sub>c</sub>	50	m <sup>-1</sup>	*.xtsf
Filter coefficient, f <sub>ref</sub>	1,5	m <sup>-1</sup>	*.xtsf
Reference velocity	2,78·10 <sup>-4</sup>	m/s	*.xtsf
Filter exponent	2	-	*.xtsf
Detachability, k	1,6	g/J	*.colloid
Replenishment rate, k <sub>r</sub>	0,01	g/m <sup>2</sup> /s	*.colloid
Dry bulk density	1600	kg/m <sup>3</sup>	*.colloid
Influence depth, z <sub>i</sub>	0,01	m	*.colloid
Maximum detachable soil, M <sub>max</sub>	0,005	g/g	*.colloid
Canopy raindrop size	0,0023	m	*.colloid

For en mere udførlig beskrivelse af parametrene henvises til Bilag 5.

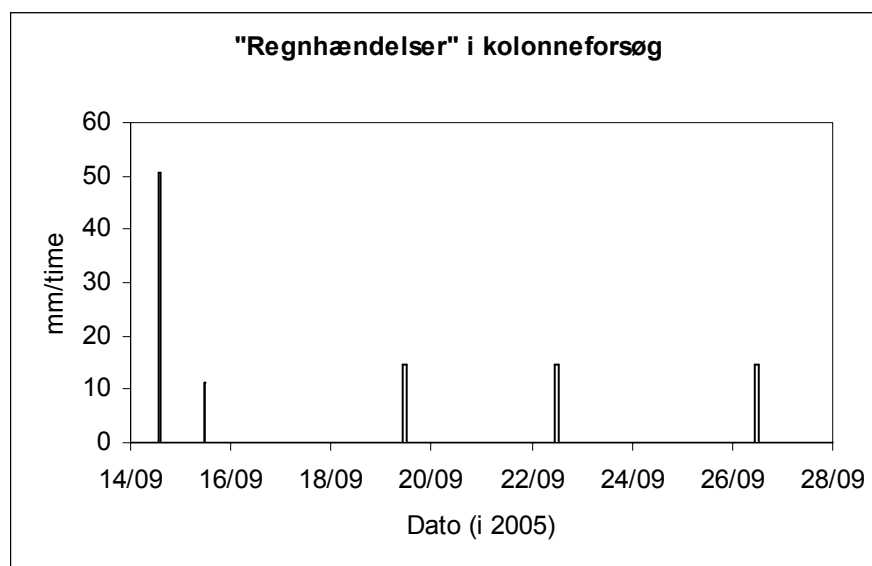


Figur 1.17. Test af kolloidgenerering og -filtrering. Akkumulerede værdier.  
Figure 1.17. Test of colloid generation and -filtration. Accumulated values.

### 1.3 Test af nedbrydning

I denne test regnes der på to stoffer (pesticid og metabolit) og to processer: Nedbrydning af pesticid til metabolit og nedbrydning af metabolit. Dvs. der regnes ikke med kolloider og/eller sorption/desorption. Der udsprøjtes 12,25 mg pesticid (Glyphosat) dagen efter opfugtningen, dvs. den 15/9 2005, da kolonne 6U (minimalt bearbejdet jordtype) også benyttes i denne test. Udsprøjtningen af pesticid antages at vare 1 minut, og medfører en "regnhændelse" med en intensitet på 11,16 mm/time, idet blandingen indeholder i alt 13,25 ml (inklusive rensning af sprøjte), og da arealet af kolonnen er 0,0707 m<sup>2</sup>. Pesticid-udsprøjtningen er inkluderet i strømningsberegningen som et ekstra bidrag til nedbøren, men har ingen betydning for vandbalancen eller strømmingen. Derimod er pesticid-udsprøjtningen den eneste tilførsel af stof i denne test. Hvis det antages, at udsprøjtningen varer 1 minut, bliver det til 0,01764 kg pesticid pr. dag,

hvilket er enheden der benyttes i modelberegningerne. I **Figur 1.18** ses opfugtningen, pesticidudsprøjtningen og de tre regnhændelser.



Figur 1.18. "Nedbør" på kolonne 6 (minimalt bearbejdet) under glyphosatforsøget.

Figure 1.18. "Rainfall" on column 6 (minimally tillled) during the glyphosate experiment.

Udvalgte inputparametre til denne test er vist i **Tabel 1.4**. Som nedbrydning benyttes en 1. ordens nedbrydning, se Bilag 5.

Tabel 1.4. Udvalgte inputvariable til test af nedbrydning.

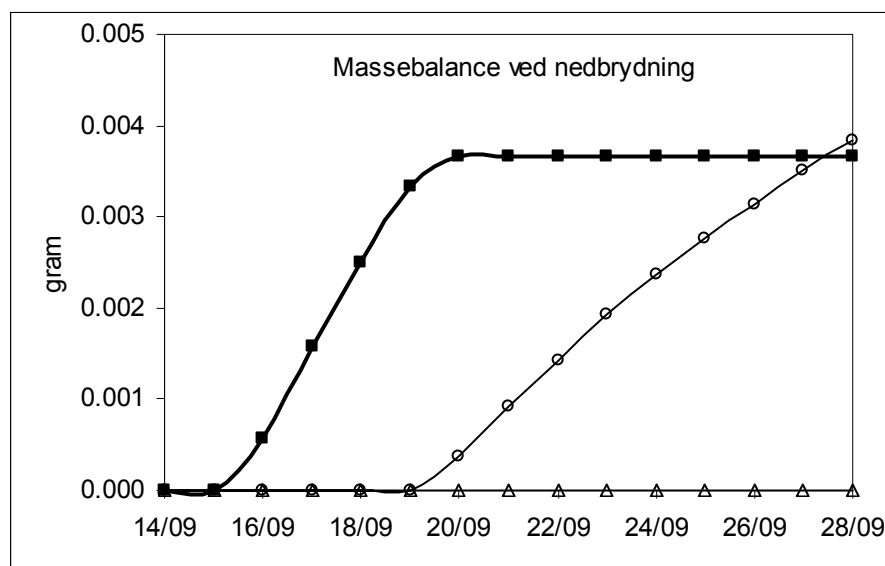
Table 1.4. Selected input variable for test of degradation.

Parameter	Værdi	Enhed	Input fil
Matrix-Macropore Mass Transfer Coeff. (pesticid)	0,5	-	*.xtsf
Matrix-Macropore Mass Transfer Coeff. (metabolit)	0,5	-	*.xtsf
Halveringstid, makroporer (pesticid)	1,728·10 <sup>6</sup>	s	*.xtsf
Halveringstid, matrix (pesticid)	1,728·10 <sup>6</sup>	s	*.xtsf
Halveringstid, makroporer (metabolit)	3,456·10 <sup>6</sup>	s	*.xtsf
Halveringstid, matrix (metabolit)	3,456·10 <sup>6</sup>	s	*.xtsf
Conversion factor (g met / g pest)	0,7	g/g	*.colloid

For en mere udførlig beskrivelse af parametrene henvises til Bilag 5.

I **Figur 1.19** ses nedbrydningen af pesticid på henholdsvis overfladen, i matricen og i makroporerne. Med de valgte parametre ses det, at der på jordoverfladen nedbrydes ca. 4 mg ud af de i alt 12,25 mg, der blev udsprøjtet, men at nedbrydningen stopper omkring den 20/9 2005, dvs. kort tid efter den første regnhændelse. Herefter sker nedbrydningen primært i den umættede zone (matricen), mens nedbrydningen i makroporerne, i dette tilfælde, er forsvindende lille. Dette skyldes, at strømmingen er betydelig hurtigere i makroporerne end i matricen, hvorved der ikke når at nedbrydes så meget pesticid.

En tilsvarende figur kan optegnes for metabolitten, hvilket ikke er vist for dette eksempel.



Figur 1.19. Test af pesticid-nedbrydning: På overfladen (sorte firkanter), i matricen (hvide cirkler) og i makroporerne (hvide trekanter, ligger på x-aksen). Figuren viser akkumuleret nedbrydning.  
 Figure 1.19. Test of pesticide breakdown: On the surface (black squares), in the matrix (white circles) and in the macropores (white triangles on the x-axis). The figure shows accumulated breakdown.

#### 1.4 Test af sorption/desorption

I denne test regnes der med fire stoffer:

- Pesticid
- Metabolit
- Sorberet pesticid
- Sorberet metabolit

og seks processer:

- Kinetikstyret sorption af pesticid
- Kinetikstyret sorption af metabolit
- Nedbrydning af opløst pesticid
- Nedbrydning af opløst metabolit
- Nedbrydning af sorberet pesticid
- Nedbrydning af sorberet metabolit

Pesticid og metabolit antages kun at kunne sorbere til den faste jordfase, dvs. der regnes på en kolonne uden kolloider. Nedbøren er den samme som for test af nedbrydning (Kapitel 1.3), og er vist i **Figur 1.18**. Tilførsel af pesticid (i dette eksempel ligeledes Glyphosat) sker på samme måde som for test af nedbrydning, dvs. der udsprøjtes 12,25 mg Glyphosat på toppen af kolonnen i løbet af 1 minut, svarende til 0,01764 kg/dag.

Udvalgte parametre til sorption/desorptions-testen er vist i **Tabel 1.5**. Der regnes på ren kinetikstyret sorption/desorption inklusiv hysteresis, dvs. ingen ligevægtssorption.

Tabel 1.5. Udvalgte inputvariable til test af sorption/desorption.  
 Table 1.5. Selected input variable for test of sorption/desorption.

Parameter	Værdi	Enhed	Input fil
-----------	-------	-------	-----------

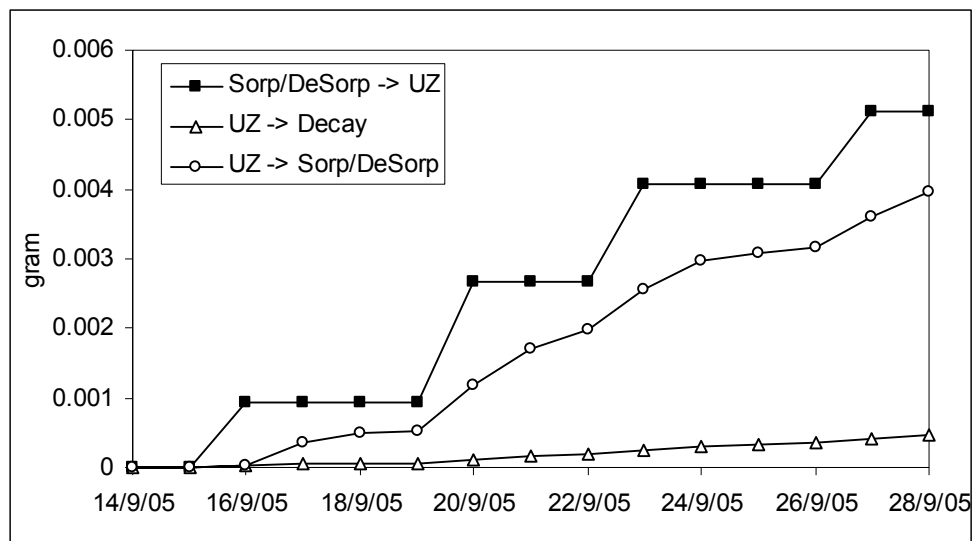
Beta-MP <sup>1)</sup> (pesticid)	0,5	-	*.xtsf
Beta-MP <sup>1)</sup> (metabolit)	0,5	-	*.xtsf
Beta-MP <sup>1)</sup> (sorbed-pesticid)	-	-	*.xtsf
Beta-MP <sup>1)</sup> (sorbed-metabolit)	-	-	*.xtsf
Distributionskoefficient, Kd (pesticide)	1,0·10 <sup>-6</sup>	m <sup>3</sup> /g	*.xtsf
Tidskonstant for kinetisk sorption (pesticide)	0,5	d <sup>-1</sup>	*.xtsf
Tidskonstant for kinetisk desorption (pesticide)	1,0	d <sup>-1</sup>	*.xtsf
Distributionskoefficient, Kd (metabolit)	1,0·10 <sup>-6</sup>	m <sup>3</sup> /g	*.xtsf
Tidskonstant for kinetisk sorption (metabolit)	0,5	d <sup>-1</sup>	*.xtsf
Tidskonstant for kinetisk desorption (metabolit)	1,0	d <sup>-1</sup>	*.xtsf
Halveringstid <sup>2)</sup> (opløst pesticid)	1,728·10 <sup>6</sup>	S	*.xtsf
Halveringstid <sup>2)</sup> (opløst metabolit)	3,456·10 <sup>6</sup>	S	*.xtsf
Halveringstid <sup>2)</sup> (sorberet pesticid)	1,728·10 <sup>6</sup>	S	*.xtsf
Halveringstid <sup>2)</sup> (sorberet metabolit)	3,456·10 <sup>6</sup>	S	*.xtsf
Conversion factor (g met / g pest)	0,7	g/g	*.colloid

1) Beta-MP = Matrix-Macropore Mass Transfer Coefficient

2) Halveringstiden gælder for både matrice og makroporer

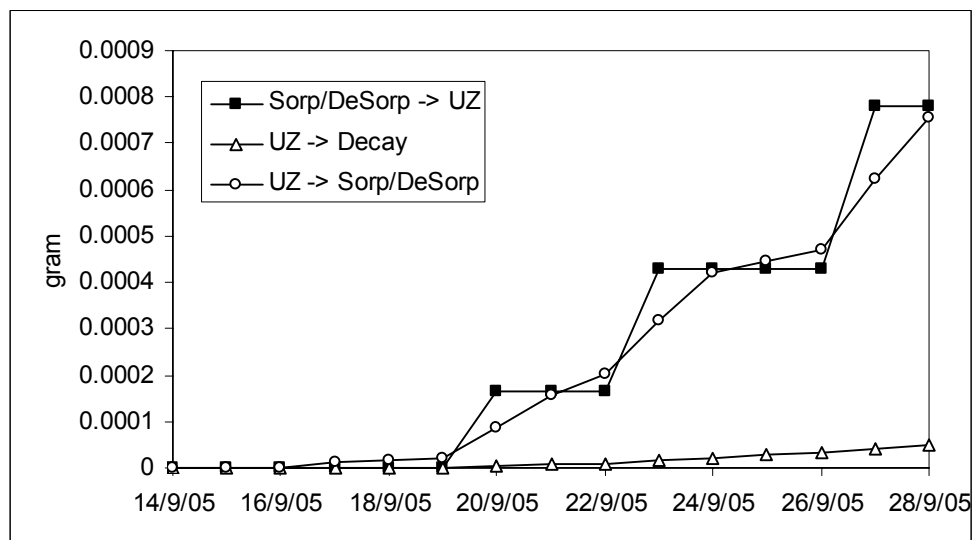
Da der regnes på fire stoffer og seks processer, bliver det meget hurtigt uoverskueligt at præsentere data grafisk, så i stedet er der udvalgt nogle få parametre som vist i **Figur 1.20** og **Figur 1.21**. Det ses at nedbrydningen er nogenlunde konstant (stiger lineært som funktion af tiden), mens desorptionen fra jordbundet stof til opløst stof kommer i spring svarende til regnhændelserne. Grunden til at der frigives mere stof fra jordbundet til opløst end omvendt skyldes, at stoffet sprøjtes ud på jorden, og dermed som udgangspunkt er bundet til jorden.

Nedbrydningen af pesticid/metabolit kan gøres afhængig af temperatur og/eller vandindhold. Hvis nedbrydningen antages at være temperaturafhængig, skal der gives en initial jordtemperatur (evt. varierende med dybden) samt en tidsserie for lufttemperaturen. Herved bliver jordtemperaturen udregnet for en given dybde som funktion af tiden til brug i beregningen af nedbrydningen. Metoden er dog ikke så egnet til kolonneforsøg, hvor det må formodes at omgivelsernes temperatur påvirker kolonnen fra alle sider, og ikke blot toppen af jorden, som det er tilfældet i markforsøg. Temperaturafhængig nedbrydning er testet, men da optionen ikke er relevant for dette projekt, er resultaterne er ikke vist.



Figur 1.20. Test af sorption/desorption: Sorp/DeSorp -> UZ er pesticid der frigives fra jord og bliver opløst i vand, UZ -> Sorp/DeSorp er pesticid, der sorberes på jord, og UZ -> Decay er pesticid, der bliver nedbrudt (i dette tilfælde til "Metabolit").

Figure 1.20. Test of sorption/desorption: Sorp/DeSorp -> UZ is pesticide that is released from soil to the solution, UZ -> Sorp/DeSorp is pesticide, which is sorbed on the soil and UZ -> Decay is pesticide that is degraded (here to "Metabolite").



Figur 1.21. Test af sorption/desorption: Sorp/DeSorp -> UZ er metabolit, der frigives fra jord og bliver opløst i vand, UZ -> Sorp/DeSorp er metabolit, der sorberes på jord, og UZ -> Decay er metabolit, der bliver nedbrudt.

Figure 1.21. Test of sorption/desorption: Sorp/DeSorp -> UZ is metabolite that is released from soil to the solution, UZ -> Sorp/DeSorp is metabolite, which is sorbed on the soil and UZ -> Decay is metabolite that is degraded.

## 2 Simuleringsresultater

Simuleringen af kolonneforsøgene består dels af konservative stoftransport-simuleringer af en tracer (bromid) samt reaktive stoftransport-simuleringer af to pesticider (Glyphosat og Pendimethalin). De reaktive simuleringer inkluderer nedbrydning og sorption/desorption af pesticid samt generering og filtrering af kolloider, se yderligere beskrivelse i Bilag 5 (Technical Reference Manual). Forud for alle simuleringer ligger en testning af de nyudviklede moduler. Disse testninger er nærmere beskrevet i Kapitel 1.

### 2.1 Hydrauliske egenskaber af forsøgskolonnerne

Den pløjede og minimalt bearbejdede jord antages at have forskellig vægtfylde, andel af makroporer samt andre jordparametre afhængig af dybden under terræn. Generelt er andelen af (gennemgående) makroporer større i den minimalt bearbejdede jord end i den pløjede jord. De hydrauliske parametre er udregnet ved hjælp af Hypress-funktioner (Wösten et al. (1998)) på basis af indholdet af ler, silt og organisk materiale samt jordens vægtfylde. I Tabel 2.1 ses de benyttede hydrauliske input-parametre til den numeriske model.

Tabel 2.1. Hydrauliske inputparametre til numerisk model.

Tabel 2.2. Hydraulic input parameters for the numerical model.

Lag	Pløjet 0-20 cm	Pløjet 20-30 cm	Pløjet 30-50 cm	Minimalt bearbejdet 0-38 cm	Minimalt bearbejdet 38-50 cm
Ler (%)	13,4	14,4	24,2	11,2	10,0
Silt (%)	18,4	17,6	18,4	18,8	17,4
Organisk kulstof (%)	1,27	0,72	0,36	1,18	0,42
Organisk stof (%) *)	2,19	1,24	0,62	2,03	0,72
Vægtfylde (kg/m <sup>3</sup> )	1550	1670	1670	1600	1670
Mættet vandindhold, $\theta_s$ (-)	0,3786	0,3472	0,3548	0,3630	0,3466
Alpha (cm <sup>-1</sup> ) **)	0,0555	0,0586	0,0601	0,0500	0,0581
n (-) **)	1,2482	1,2125	1,1430	1,2667	1,2791
Lambda (-) **)	-2,661	-2,7798	-3,8064	-2,2709	-1,4561
$K_{sat,matrix}$ (m/s)	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$
Porøsitet, makroporer (-)	0,001	0,005	0,01	0,01	0,01
$K_{sat,makroporer}$ (m/s)	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$

\*) Organisk stof = Organisk kulstof / 0,58

\*\*) Van Genuchten parametre

I virkeligheden vil der naturligvis være forskel på de enkelte kolonnens hydrauliske egenskaber, men i simuleringerne betragtes kolonnerne kun som henholdsvis pløjet og minimalt bearbejdet jord. Efter forsøgene er udført kan kolonnerne evt. skæres op, og deres kornstørrelsesfordeling, porøsitet, andel

af makroporer osv. undersøges nærmere, hvilket vil give større viden om de enkelte kolonner. Dette vil delvist ske ved de planlagte farvestofforsøg.

## 2.2 Konservative simuleringer: Bromid

De konservative simuleringer omfatter simulering af en tracer (bromid) i forsøg på 11 kolonner (seks pløjede og fem minimalt bearbejdede jorde). Sporstofforsøgene med bromid er nærmere beskrevet i Bilag 2.

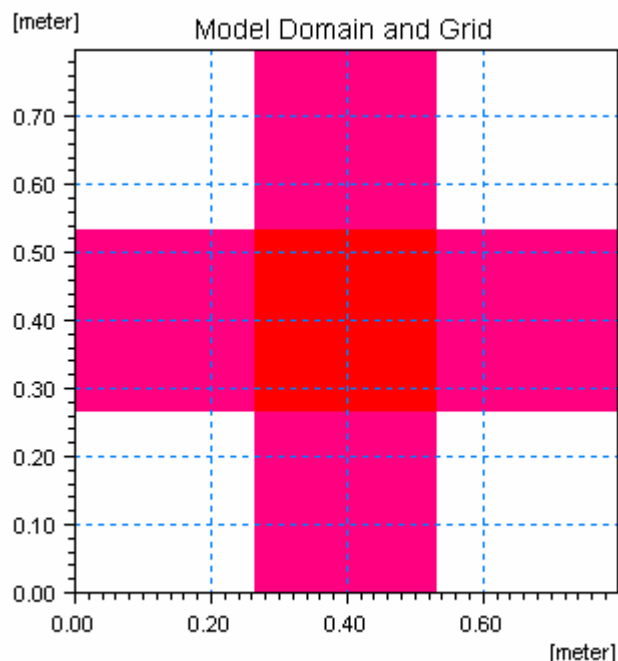
### 2.2.1 Beskrivelse af setup

Simuleringen af bromid-forsøgene er udført med følgende MIKE SHE setup:

Simuleringsperiode: 9 dage. De enkelte simuleringer benytter de aktuelle start-og slutdatoer for forsøgene.

Tidsskridt: Der anvendes et maksimum tidsskridt på 0,1 time = 6 minutter for både evapotranspiration (ET), overfladeafstrømning (OL), umættet zone (UZ) og mættet zone (SZ). Hvis et af stabilitetskravene – en maksimum nedbør eller infiltration på 1 mm per tidsskridt overskrides, skrues MIKE SHE automatisk ned for tidsskridtet.

Modeldomæne: En enkelt beregningscelle omgivet af impermeable celler, se **Figur 2.1**. Beregningscellen har en sidelængde på 0,2659 m, hvilket giver samme areal ( $0,0707 \text{ m}^2$ ) som de cylindriske kolonner med en diameter på 30 cm. Søjlen er 0,51 m høj, og der indlægges et dræn 1 cm over bunden af kolonnen til at simulere fri dræning. I vertikal retning er kolonnen inddelt i 51 beregningselementer hver med en tykkelse på 1 cm. Beregningspunktet er placeret i midten af en celle, så hvis bunden af nederste beregningscelle havde været 50 cm fra toppen, ville beregningspunktet have været placeret en halv cellehøjde over bunden (svarende til 49,5 cm dybde).



Figur 2.1. Model domæne for en beregningscelle.



Figure 2.1. Model domain for a calculation cell.

Nedbør: Nedbøren består af to hændelser: opfugtning af kolonnen og selve bromidforsøget. Hver hændelse har en intensitet på 15 mm/time og en varighed på 2 timer. Der er fem dage imellem de to hændelser – første hændelse indtræffer 24 timer efter start på simulering.

Fordampning: Fordampningen er sat til en konstant værdi (1 mm/dag) i hele simuleringsperioden. Da der ikke er udsugning under bromid-forsøgene, vil fordampningen derfor være af en beskedent størrelse.

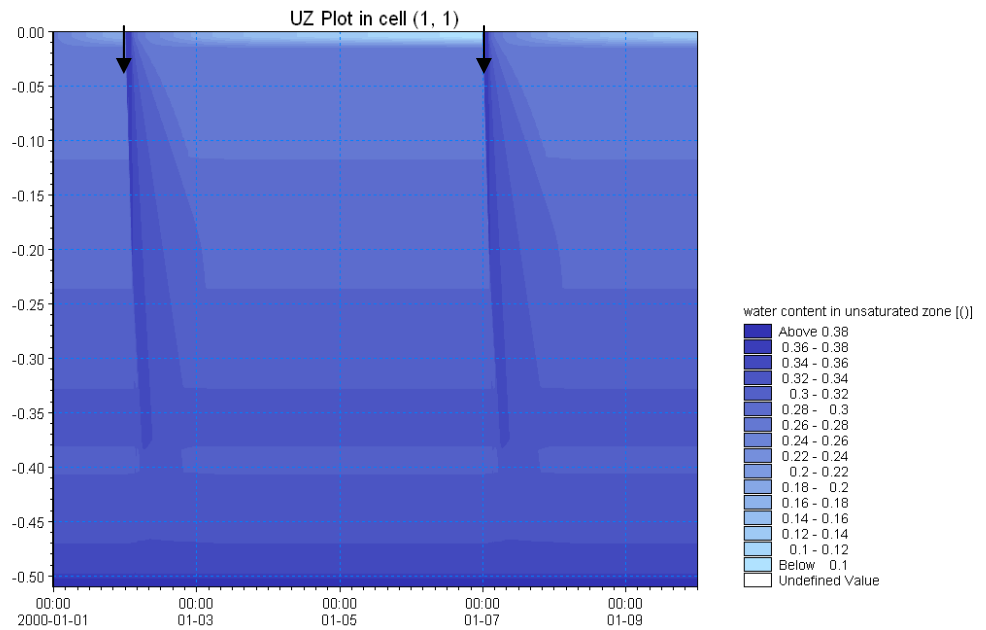
Vegetation: Da der ikke er nævneværdig vegetation på overfladen af kolonnerne, er både rodtybde og blad-areal-indeks (LAI) sat til 0.

Makroporer: Det antages, at andelen af makroporer er som vist i Tabel 8.1, dvs. stigende fra 0,1% til 1% i kolonnerne med pløjet jord og 1% i de minimalt bearbejdede jorde.

Bromid-tilførsel: Der tilføres 37,8 mmol bromid med molekylvægten 79,9 g/mol, hvilket giver i alt ca. 3,02 g bromid. Tilførslen sker i praksis nærmest momentant, men i modellen antages tilførslen at ske i løbet af 1 minut. Dette giver en bromidtilførsel på ca.  $5,03 \cdot 10^{-5}$  kg/s.

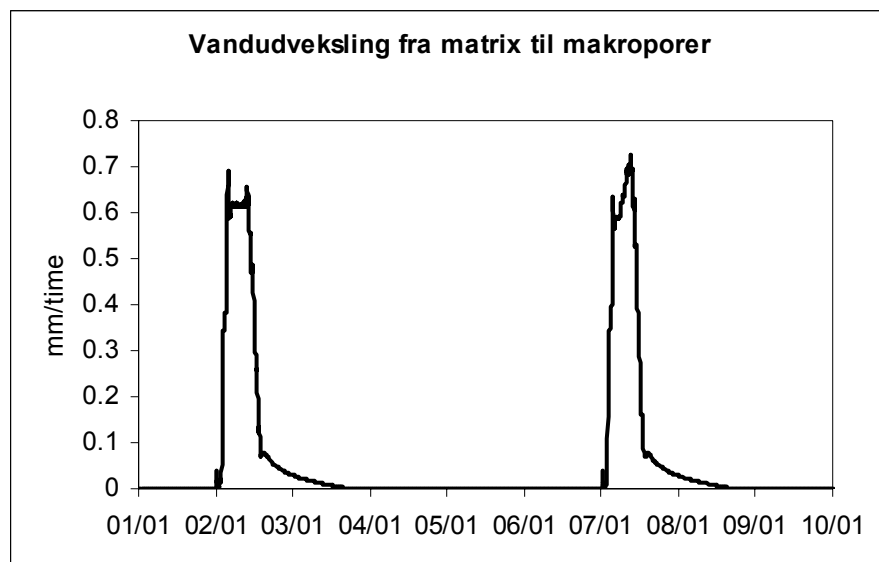
### 2.2.2 Resultater

I alt er der mulighed for at udtrække ca. 40 forskellige resultatparametre. F.eks. kan vandindholdet i den umættede zone vises som funktion af tiden (x-aksen) og dybden (y-aksen), hvilket er illustreret på Figur 2.2. Af figuren ses, at de to regnhændelser får vandindholdet i kolonnen med den minimalt bearbejdede jord til at stige, hvorefter vandet gradvist dels afdræner via bunden og dels forsvinder som følge af fordampning. Det forhøjede vandindhold i 38 cm's dybde i forhold 40 cm's dybde skyldes, at den øverste jordhorisont netop har en nedre grænse i 38 cm's dybde.



Figur 2.2. Vandindholdet i den umættede zone (minimalt behandlet jord). Regnhændelserne er vist med pile.  
 Figure 2.2. Water content in the unsaturated zone (minimally tilled soil). The rain events are shown with arrows.

I Figur 2.3 ses nettoudvekslingen af vand fra matrixen til makroporerne i kolonnen med den pløjede jord. Af figuren fremgår det, at vandet primært strømmer fra matrixen til makroporerne, mens kun en meget lille vandmængde strømmer fra makroporerne til matrixen, hvilket stemmer fint overens med virkeligheden. Vandudveksling fra makroporer til matrix kan med den valgte skala ikke vises på figuren.



Figur 2.3. Nettoudveksling af vand fra matrix til makroporer i kolonnen med den pløjede jord.  
 Figure 2.3. Netto exchange of water from matrix to macropores in the column with ploughed soil.

Resultatet af bromidsimuleringerne viser, at der udvaskes ca. 0,27 g bromid (svarende til knap 9% af den tilsatte mængde) fra de pløjede jorde, mens der udvaskes ca. 0,67 g (svarende til ca. 22% af den tilsatte mængde) fra de minimalt bearbejdede jorde. Dette stemmer ikke så godt overens med forsøgene, hvor der blev udvasket mere bromid fra de pløjede jorde (ca. 7-9%) end fra de minimalt bearbejdede jorde (ca. 4-5%). Det vil derfor blive undersøgt, om der kan opnås bedre bromidsimuleringer, hvilket der pt. arbejdes på.

Til gengæld er det tydeligt, at en overvejende del af strømmingen (og dermed stoftransporten) foregår i makroporerne, idet beregninger uden makroporer ikke udvasker bromid overhovedet. Dette stemmer med det forventede, idet nedbøren i forbindelsen med bromidtilførslen kun udgør ca. 30 mm. Med en antaget porøsitet i jordkolonnerne på 0,38 vil bromidfronten kun være kommet ca. 80 mm ned i kolonnen, hvis der udelukkende ses på advektion (ingen makropore-transport). Gennembrud af bromidfronten i de 50 cm lange jordkolonner er således først forventeligt efter ca. 55 dage, mens simuleringsperioden som nævnt er sat til på 9 dage.

### 2.3 Reaktive simuleringer: Pesticid

De reaktive stoftransportsimuleringer omfatter to pesticider, nemlig glyphosat og pendimethalin. Forsøgene med glyphosat er udført på i alt fire kolonner, to pløjede og to minimalt bearbejdede jorde (hhv. 4P, 5P, 2U, 6U). Forsøgene med pendimethalin er endnu ikke færdigbearbejdet, og er således heller ikke simuleret endnu.

Til forskel fra bromid-forsøgene, er der udsugning i laboratoriet under pesticid-forsøgene. Udsugningen styres automatisk og finder sted på hverdage mellem kl. 8 og 17. Det betyder, at fordampningen ikke kan forventes at være konstant, hvilket uden tvivl vil have en effekt på forsøgene.

Der er blevet oplyst et luftskifte på ca. 300 m<sup>3</sup>/time ved udsugning, hvilket betyder, at fordampningen forsøges estimeret i forhold til "normalt" luftskifte, der er på ca. 100 m<sup>3</sup>/time. Foreløbige resultater viser, at den varierende udsugning har nogen betydning for strømningsberegningerne.

Temperaturen i jordkolonnen vil også have betydning for forsøgene, idet bl.a. nedbrydningsrater ofte er temperaturafhængige. Kolonnerne opbevares på køl ved 2-5 °C, mens forsøgene foregår ved stuetemperatur 20-25 °C. Dette betyder, at kolonnerne initielt vil være koldere end i slutningen af forsøgene. Det er vanskeligt at sige, hvor hurtigt kolonnerne får samme temperatur som omgivelserne, og om det har nogen betydning for forsøgene. I simuleringerne antages det, at jord- og lufttemperaturen er konstant 22 °C, hvilken bør være en rimelig antagelse, da kolonnerne efter første opfugtning har ca. et døgn til at indstille sig inden pesticid-tilførsel og efterfølgende udvaskningsforsøg (efter yderligere fire døgn).

Mønsteret for pesticid-forsøgene er som følger:

- Dag 0: opfugtning
- Dag 1: pesticidudsprøjtning
- Dag 5: 1. vandingshændelse
- Dag 8: 2. vandingshændelse

## Dag12: 3. vandingshændelse

Samme mønster anvendes i modelsimuleringerne. Bl.a. er klokkeslæt for start og slut på vandingen anført i tidsseriefilerne for nedbør, da denne varierer en anelse fra kolonne til kolonne. Tidspunktet for pesticidudsprøjtningen er dog ikke fastlagt mere præcist end +/- 1 time, så i simuleringerne er dette sat til kl. 11:00 til 11:01 dagen efter opfugtningen.

I de pløjede jorde observeres der ponding (vandpyt-dannelse) et stykke tid efter regnhændelsens begyndelse, og der er tendens til øget ponding ved 2. og 3. regnhændelse. Dette kan tolkes som om makroporerne stopper til, hvilket kan være svært at modellere, idet det antages, at jordens hydrauliske egenskaber er konstante gennem hele forsøget. Det bør derfor overvejes, om der i stedet skal laves beregninger med varierende hydraulisk ledningsevne, hvilket kan ske ved brug af opdeling/hotstart af simuleringen.

### 2.3.1 Glyphosat

Ved udsprøjtning af pesticid tilføres i alt 12,25 mg glyphosat i en 13,25 ml blanding (inklusive rensning af sprøjte). Hvis det antages, at udsprøjtningen varer 1 minut, bliver det til 0,01764 kg pesticid pr. dag og en "regnhændelse" på 11,16 mm/time (da arealet er 0,0707 m<sup>2</sup>).

Simuleringerne af glyphosat er beskrevet i hovedrapporten.