

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen

Nr. B3 1990

Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Om NPo-forskningsprogrammet

NPo-forskningsprogrammet skal tilvejebringe viden om, hvordan kvælstof (N), fosfor (P) og organisk stof (o) omsættes i jord og påvirker søer, vandløb, fjorde, hav og grundvand.

Denne rapport er een af de ca. 50, der udsendes som et resultat af NPo-forskningsprogrammet. Med Miljøstyrelsen som ansvarlig for programmets gennemførelse er der sat ca. 70 NPo-projekter i gang ved 25-30 institutioner.

Op gennen 1970'erne og i 80'ernes begyndelse kom der en stigende erkendelse af, at udledninger af næringsstoffer kunne blive en trussel mod livet i vandløb m.v. – og af at der kunne ske en nitratforurening af grundvandet. Den eksisterende viden blev i 1984 samlet af Miljøstyrelsen i den såkaldte NPo-rapport.

Rapporten førte til, at Folketinget i 1985 vedtog de første indgreb for at begrænse forureningen med næringsstoffer – ved at stille krav om, hvordan landbruget skal opbevare og sprede husdyrgødningen.

For at skaffe en større viden om næringsstofferne indvirkning på naturen afsatte Folketinget samtidig 50 mill. kr. til dette forskningsprogram – som løber fra 1985 og frem til udgangen af 1990.

NPo-forskningsprogrammet blev yderligere aktuelt med Folketingets vedtagelse af Vandmiljøplanen i 1987. Her vil NPo-programmets resultater indgå som et vigtigt baggrundsmateriale for vurderingen af Vandmiljøplanens virkninger.

Til at sikre den faglige og økonomiske afvejning af forskningen blev der nedsat en styringsgruppe, som således har haft det øverste ansvar for NPo-programmets gennemførelse. Desuden blev der nedsat tre koordinationsgrupper, som hver har haft det faglige ansvar for deres område: jord og luft, grundvand og overfladevand.

Rapporterne udsendes i serien »NPo-forskning fra Miljøstyrelsen« – som er opdelt i A, B og C publikationer:

- A er rapporter om jord og luft
- B er rapporter om grundvand
- C er rapporter om vandløb, søer og marine områder

Miljøstyrelsen har været sekretariat for arbejdet og har sammen med koordinationsgrupperne stået for redaktionen af denne rapportserie.

Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner

Jørn Kristian Pedersen
Danmarks Tekniske Højskole

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

<u>Indhold</u>	
<u>Sammendrag</u>	5
<u>1 Indledning</u>	7
1.1 Teoretiske nitratreduktionsprocesser	7
1.2 Projektets formål	10
<u>2 Materialer</u>	12
2.1 Aquifermaterialer	13
2.2 Drænvand	14
<u>3 Anvendte metoder</u>	16
3.1 Apparatur og anvendte analysemetoder	17
3.2 Forventet sammenhæng mellem TOC, TRS og TRC	19
3.3 Batchforsøg med aquifermaterialer	20
3.4 Batchforsøg med drænvand	25
<u>4 Resultater</u>	27
4.1 Sammenhæng mellem TOC, TRS og TRC	27
4.2 TRC-profiler	31
4.3 Indledende batchforsøg med jord	41
4.4 Batchforsøg med 37 aquifermaterialer	44
4.5 Reduktionskapacitet i drænvand	57
4.6 Batchforsøg med drænvand.	61
<u>5 Diskussion og konklusion</u>	65
<u>6 Referenceliste</u>	71
Registreringsblad	76

Sammendrag

En analysemetode, der oprindeligt er udviklet med henblik på bestemmelse af organisk C (TOC) i overfladejorde, er modificeret og anvendt til bestemmelse af den totale reduktionskapacitet (TRC) i aquifermaterialer. Metoden er anvendt på 48 jordprøver fra Rabis bæk, og resultaterne er sammenlignet med prøvernes indhold af TOC og reducerede svovlforbindelser (TRS), og det er vist, at både TOC og TRS oxideres i analysen.

Hovedparten af reduktionskapaciteten i jordene fra Rabis bæk udgøres af TOC. Antages dette at være gældende for sandjorde som helhed, kan analysemetoden med fordel anvendes til at estimere TOC-indholdet i disse frem for at anvende traditionelle metoder, idet metoden giver mulighed for at estimere meget lave indhold, mindre end 0.01 % TOC.

TRC-profiler fra et antal sand- og lerjorde er sammenholdt med de tilsvarende ilt- og nitrat-profiler. Der er herved fundet en tydelig stigning i TRC ved overgangen fra den oxiderede zone til den underliggende reducerede zone. Forskellen i TRC mellem den oxiderede og den reducerede zone er sandsynligvis forårsaget af kemiske og biologiske processer, der har udnyttet en del af de reducerede forbindelser til reduktion af ilt og nitrat.

Gennem laboratorieforsøg er det vist, at nitrat-reduktion i aquifermaterialer er en biologisk betinget proces, der ikke er begrænset af næringsstofmangel. Nitratreduktionshastigheden, der sandsynligvis især er begrænset af tilgængeligheden af de reducerede stoffer i

jordene, nåede som gennemsnit over 130 døgn i enkelte jorde op på ca. 10^{-8} g NO_3^- -N/g jord/time.

Forsøgene viser endvidere, at nitratreduktionen i jordene fra Rabis bæk under de givne laboratoriebetingelser skyldes omsætning af organisk C, idet der er observeret en tydelig stigning i indholdet af uorganisk C. Derimod synes den omsætning af reducerede svovlforbindelser, der er konstateret i feltmålinger, ikke at spille nogen rolle i laboratorieforsøgene, da der ikke sker nogen ændringer i sulfatkoncentrationen som følge af nitratreduktionen.

De gennemførte drønvandsundersøgelser har vist, at reduktionskapaciteten heri også udgøres af organisk C. Nitratindholdet i drønvandet overstiger reduktionskapaciteten, hvorfor der sker en nettotilførsel af oxiderede stoffer med det nedsivende vand til de dybere jordlag.

1 Indledning

Litteraturbaggrund

I perioden efterår 1985 til forår 1987 blev der indenfor rammerne af et DTH-finansieret licentiatprojekt med arbejdstitlen "Nitrats reduktion i dybere jordlag" indsamlet litteratur med tilknytning til emnet. Tolkedes "dybere jordlag" som jordlagene beliggende under rodzonen og i grundvandszonen var antallet af publikationer meget begrænset, hvorfor også publikationer omhandlende rodzonen og pløjelaget blev inddraget.

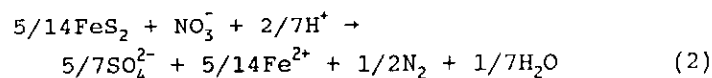
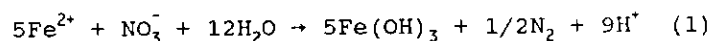
Nitratreduktion med organisk stof

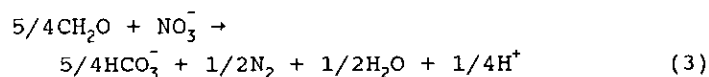
Generelt relateres nitratreduktion i de øvre jordlag til en mikrobiologisk omsætning af organisk kulstof (C). Eksempelvis har både Burford og Bremner (1975) og Stanford et al. (1975) fundet en meget stærk sammenhæng mellem overfladejordens nitratreduktions-kapacitet og indholdet af organisk stof udtrykt dels som total organisk C, dels som forskellige ekstraherbare fraktioner.

1.1 Teoretiske nitratreduktionsprocesser

Nitratreduktionsprocesser

I forbindelse med litteraturstudiet blev det overvejet, hvilke typer af reducerede forbindelser i jordlagene under rodzonen, som teoretisk kunne udnyttes til nitratreduktion, og hvilken oprindelse disse forbindelser måtte have. Følgende tre principielle reaktionstyper blev identificeret som termodynamisk mulige:





Nitratreduktion
med Fe^{2+}

Nitratreduktion med Fe^{2+} er bl.a. foreslået af Lind og Pedersen (1976b) som værende en sandsynlig kemisk proces i dybe jordlag, hvorimod en mikrobiel nitratreduktion svarende til (3) blev fundet usandsynlig ud fra antagelse af utilstrækkeligt indhold af organisk C og ringe mikrobiel aktivitet. Det er dog siden blevet dokumenteret, at der også i de dybere lag findes en varieret og aktiv biomasse, se f. eks. Albrechtsen (1988). Imidlertid må tilstedeværelsen af reaktivt Fe^{2+} i de dybere lag sandsynligvis skyldes den løbende mineralisering af sedimenterne eller en mikrobiel reduktion af Fe^{3+} ved omsætning af organisk C. Reduktionen af Fe^{3+} kan eventuelt forløbe i de overfladenære lag, hvorefter det frigivne Fe^{2+} kan transporteres med det nedsivende vand.

Den kemiske nitratreduktion med Fe^{2+} , der bl.a. er undersøgt i NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B1 (1990), kræver teoretisk ca. 20 mg Fe^{2+} for at omsætte 1 mg NO_3^- -N til frit N_2 , og det er en stærkt forsurende proces. På baggrund af de af Lind og Pedersen (1976a) samt Kristiansen og Hansen (1986) anførte indhold af Fe^{2+} i undergrunden (< 1 %) og reaktionens støkiometri er det skønnet, at reaktion (1), hvis den reelt forløber, kun kan have en meget begrænset indflydelse på undergrundens nitratinhold.

Nitratreduktion
med reducerede
svovlforbindelser

Nitratreduktion med reducerede svovlforbindelser som thiosulfat, frit svovl og svovlbrinte er veldokumenterede mikrobiologiske processer (Baalsrud og Baalsrud, (1954)). Kölle et al. (1983) har imidlertid fremført at også tungtopløselige jernsulfider som f.eks. pyrit, FeS_2 , svarende til reaktion (2) kan udnyttes til ni-

tratreduktion, men der synes dog endnu ikke at foreligge tilstrækkelig dokumentation herfor. Til gengæld besidder selv beskedne mængder reducerede S-forbindelser (Total Reduceret Svovl, TRS) i jorden (størrelsesorden 0.1 % ifølge Kristiansen og Hansen (1986)) en betydelig potentiel nitratreduktionskapacitet. Eksempelvis kan 3.1 mg FeS_2 teoretisk reducere 1 mg NO_3^- -N til frit N_2 .

Tilstedeværelsen af TRS i de dybe jordlag må primært være forårsaget af en mikrobiologisk reduktion af sulfat til eksempelvis frit svovl eller svovlbrinte ved omsætning af organisk C. Er der samtidig Fe^{2+} tilstede, vil jernsulfider kunne udfældes og akkumuleres i jorden.

Nitratreduktion med organisk C

Nitratreduktion med organisk C er som nævnt tidligere velkendt i de øverste jordlag, ligesom processen er veldokumenteret ved kvælstoffjernelse i forbindelse med spildevandsrensning (denitrifikation). Både på dyrkede og udyrkede arealer tilføres der hvert år gennem planternes fotosyntese betydelige mængder organisk C, men normalt vil en akkumulation ikke finde sted i de øverste jordlag, da det organiske C løbende omsættes, primært med ilt. Det er dog sandsynligt, at en lille del af det organiske C bliver transporteret til større dybder med det nedsivende vand, og herefter fastlagt, således at der langsomt bliver opbygget en pulje af organisk C her. En alternativ årsag til at organisk C findes i de dybere jordlag kan være, at det organiske C er blevet fastlagt allerede ved aflejringen af disse lag. Organisk C i de dybere jordlag må som følge af transporttiden (eller opholdstiden) være af ældre oprindelse, og derfor sandsynligvis svært omsætteligt set i relation til det overfladenære organiske C. Desværre findes der i litteraturen kun få angivelser

af, hvor store mængder organisk C, der kan findes i aquifermaterialer. Sandsynligvis er niveauet dog i størrelsesordenen 0.01-0.5 % organisk C, se f. eks. Trudell et al. (1986) samt Starr og Gillham (1989).

Tilstedeværelsen af CH_4 og H_2S i mange vandforsyningsboringer kan tages som udtryk for, at der finder en anaerob omsætning af organisk C sted i de dybere lag. Når nedsivende nitrat møder gammelt organisk C, som ikke tidligere har været påvirket af nitrat eller ilt, er det derfor sandsynligt, at medfølgende eller tilstedeværende mikroorganismer vil begynde at udnytte det organiske C til nitratreduktion, ligesom det er tilfældet i de øvre jordlag.

1.2 Projektets formål

Med udgangspunkt i ovenstående betragtninger blev organisk C identificeret som en meget vigtig parameter ved omsætning af nitrat i dybe jordlag. I de seneste 2-3 år er der endvidere i den internationale litteratur blevet publiceret et antal undersøgelser, hvor nitratreduktion i jordlagene under rodzonen tilskrives omsætning af organisk C, se f.eks. Trudell et al. (1986), Morris et al. (1988), Starr og Gillham (1989). På denne baggrund blev nærværende projekts formål fastlagt.

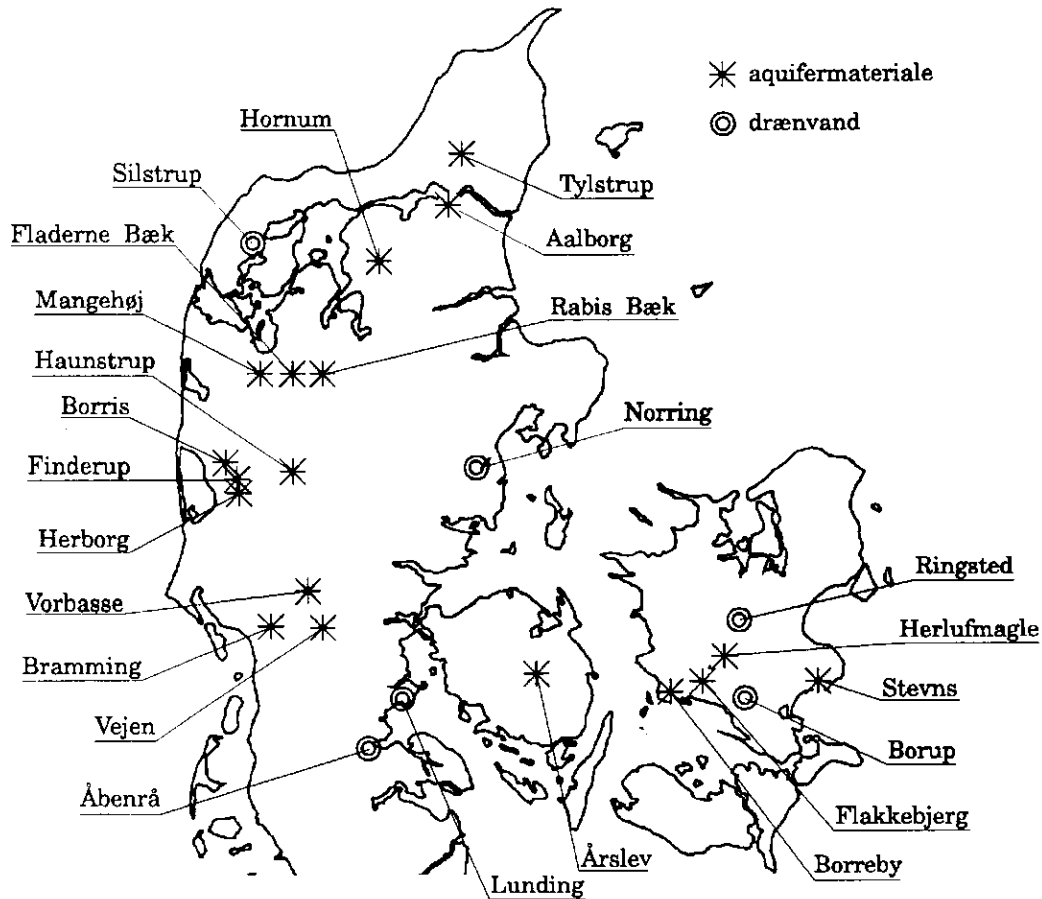
Formål

Projektets formål er at fastlægge af reduktionskapaciteten stammende fra fastsiddende organisk C i dybere jordlag. Hastigheden, hvormed det organiske C kan frigives til nitratreduktion, og andelen af det organiske C, der kan forventes udnyttet til nitratreduktion, søges bestemt gennem batchforsøg i laboratoriet. Endvidere bestemmes mængden af organisk C (og der-

med reduktionskapacitet), der tilføres de dybere jordlag med det nedsivende vand ved undersøgelser af drænvand fra forskellige arealer. Undersøgelsen gennemføres kun på et mindre antal danske jorde, og resultaterne forventes derfor ikke at være alment dækkende for hele landet.

2 Materialer

I denne undersøgelse indgår aquifermaterialer og drænvandsprøver fra henholdsvis 19 og 6 lokaliteter, se figur 1. Det skal fremhæves, at de anvendte materialer repræsenterer de tilgængelige prøver, og de er således ikke udvalgt med henblik på en optimal dækning af landet.



Figur 1: Geografisk placering af de lokaliteter, hvorfra aquifermaterialer og drænvand er indsamlet.

2.1 Aquifermaterialer

Aquifermaterialer	De anvendte aquifermaterialer stammer dels fra boringer, hvor der er udtaget prøver i forskellige dybder, og som derfor anvendes til at fastlægge reduktionskapaciteten i profilerne, dels fra boringer, hvor én prøve fra hver boring repræsenterer et dybdeinterval på 1-3 m, der inddrages for at opnå en større bredde i undersøgelsesmaterialet. Prøver, der ved modtagelsen var våde eller frosne, blev tørret ved 105°C og sigtet, således at kun kornstørrelsesfraktionen < 2 mm indgår i undersøgelsen. Der blev dog gennemført enkelte forsøg med våde jorde.
NPo-jorde	Fra Rabis bæk (se NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)) er der modtaget både våde og frysetørrede prøver fra trace-boringerne T1 til T8, medens prøverne fra boring B1 og B2 ved Fladerne bæk (se NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B10 (1990)) og fra Haunstrup var frosne ved modtagelsen. Af øvrige direkte NPo-relaterede materialer (der alle blev modtaget i våd tilstand) indgår en 62 m dyb boring ved Mangehøj (se NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B16 (1990)) og materialer fra de af Lind og Pedersen (1976a) undersøgte profiler ved henholdsvis Bramming, Herlufmagle og Borreby (tidligere benævnt Skælskør).
Jorde fra Lossepladsprojektet	I samarbejde med Lossepladsprojekt P5 (Larsen og Kjeldsen, 1990) er der indsamlet materiale fra den mættede zone, dels fra boringer udført med eget boreudstyr (ved dybder på 3-5 m), dels fra boringer udført på foranledning af amterne, ved de i tabel 1 nævnte lokaliteter.
Feltundersøgelse ved Vejen	Endvidere indgår aquifermaterialer indsamlet i forbindelse med en feltundersøgelse på "tracer-

Tabel 1: Jorde indsamlet i samarbejde med Lossepladsprojekt P5 (Larsen og Kjeldsen, 1990).

<u>Lokalitet</u>	<u>Dybde (m)</u>	<u>Teksturklasse</u>
Aalborg	3	opsprækket kalk
Borris	3	sandjord
Finderup	83	sandjord
Flakkebjerg	5	lerjord
Herborg	14	sandjord
Hornum	3	lerjord
Stevns	4	lerjord
Tylstrup	3	sandjord (marin)
Vorbasse	86	sandjord
Årslev	3	lerjord

feltet" ved Vejen losseplads, der er gennemført i samarbejde med et DTH-finansieret licentiatprojekt, der har relationer til Lossepladsprojektet. De detaljerede resultater fra denne undersøgelse er publiceret af Pedersen et al. (1990).

2.2 Drænvand

Drænvand

Fra de genoptagne drænvandsundersøgelser er der i perioden efteråret 1986 og frem til sommeren 1988 løbende modtaget drænvandsprøver via Statens Planteavlsforsøg, Landbrugscentret (SPL) fra følgende lokaliteter:

<u>Lokalitet nr.</u>	<u>Beliggenhed</u>
5	Borup, Næstved
12	Lunding, Haderslev
22	Norring, Århus
28	Silstrup, Thisted
39	Åbenrå

Nærmere oplysninger om de undersøgte lokaliteter og om metodikken bag drænvandsundersøgelserne kan søges andetsteds, blandt andet i Hansen og Pedersen (1975).

Vandprøverne er efter indsamling blevet analyseret på Centrallaboratoriet, Foulum. Derefter er prøverne konserveret med svovlsyre og fremsendt til LTH, hvor de blev analyseret for NO_3^- og kemisk iltforbrug (COD) med henblik på at fastlægge nettotilførslen af reduktionskapacitet til de dybere jordlag med det nedsivende vand.

Der blev endvidere anvendt drænvand fra et nydrænet eng/mose-areal ved Ringsted til undersøgelse af NO_3^- -reduktionskapaciteten af det i vandet forekommende organiske C. Andre drænvandstyper blev indsamlet til dette formål, men de indeholdt alle så store NO_3^- -koncentrationer, at prøverne forkastedes.

3 Anvendte metoder

Reduktionskapacitet i aquifermaterialer	En direkte bestemmelse af reduktionskapaciteten stammende fra fastsiddende organisk C i alle undersøgte aquifermaterialer blev med udgangspunkt i de forventede indhold af organisk C (TOC) på forhånd afvist. I stedet bestemtes den totale reduktionskapacitet (TRC), der inkluderer både Fe^{2+} , reducerede S-forbindelser og organisk C. TRC-resultaterne blev for en del af prøverne fra Rabis bæk sammenholdt med de relevante data for TOC og TRS (NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)).
Frigivelse af reduktionskapacitet fra aquifermaterialer	Frigivelseshastigheden af TRS eller organisk C fra aquifermaterialerne (reelt TRC), der kunne udnyttes til NO_3^- -reduktion, blev bestemt gennem simple batchforsøg ved at følge koncentrationen af NO_3^- og de mulige NO_3^- -reduktionsprodukter (nitrit, bicarbonat i form af alkalinitet og sulfat) som funktion af reaktionstiden, idet en sammenhæng mellem NO_3^- -reduktionshastigheden og frigivelseshastigheden af TRS eller organisk C svarende til reaktion (2) og (3) blev antaget.
Reduktionskapacitet i drænvand	Mængden af organisk C, der tilføres de dybere jordlag med det nedsivende vand, blev bestemt dels ved analyse af drænvandets kemiske iltforbrug målt som COD med kaliumdichromat, dels ved en direkte bestemmelse af drænvandets indhold af organisk C (TOC). Ved at sammenholde drænvandets indhold af COD og NO_3^- med de målte afstrømningsmængder blev nettotilførslen af reduktionskapacitet til undergrunden beregnet. Der blev endvidere gennemført en række simple batchforsøg med drænvand for at fastlægge omsætteligheden af det heri indeholdte organiske C.

3.1 Apparaturl og anvendte analysemetoder

pH:	Radiometer Research pH Meter PHM 64 med kombinationsselektrode kalibreret med 2 buffere (pH 4 og pH 6.88). Måles under omrøring.
TAL:	Radiometer Autoburette ABU 11 tilsluttet ovennævnte pH-meter. Titrering med H_2SO_4 til pH 4.5. Resultaterne er anført i meq/l.
NO_2^- -N, NO_3^- -N	Technicon AutoAnalyzer, metoder modificeret efter Technicon Corporation (1969). Resultaterne er anført i mg N/l.
SO_4^{2-} -S	Technicon AutoAnalyzer, methylthymol blå metode efter Standard Methods (1985). Resultaterne er anført i mg SO_4^{2-} -S/l.
COD	Technicon AutoAnalyzer, metode modificeret efter Technicon Industrial Systems (1973). Efter tilsætning af reagenser oxideres prøven ved 170°C i 7 min. Koncentrationsområde 2-50 mg O_2 /l. Udtrykkes COD i stedet som reduktionskapacitet (TRC) gælder $COD \text{ (mg/l)} = 8 \cdot TRC \text{ (meq/l)}.$
TOC	ASTRO 2001 Total Organic Carbon Analyzer, oxidation med persulfat og UV-katalyse, hvorefter mængden af produceret CO_2 bestemmes med IR-detektor. Resultater er anført i mg C/l.
TRC	Aquifermaterialernes totale reduktionskapacitet (TRC) blev bestemt ved modifikation af en metode, der oprindeligt

er udviklet med henblik på bestemmelse af overfladejordens indhold af organisk C af Mebuis (1960). 5-10 g sandjord eller 0.5-1 g lerjord blev tilsat en oxidationsblanding bestående af 0.04 N kaliumdichromat i 60 % (w/w) svovlsyre med sølvsulfat som katalysator og opvarmet til 140°C i 1 time. Den overskydende dichromat-mængde blev derefter bestemt ved titrering med en 0.1 N ferroammonium-sulfat opløsning med Ferroin som redox-indikator.

Ved anvendelse af den af Mebuis (1960) udviklede (eller lignende) metode til bestemmelse af indholdet af organisk C i overfladejorde, er det almindeligvis blevet antaget, at det organiske C udgjorde den overvejende del af de reducerede stoffer i jorden, og at det gennemsnitlige oxidationstrin for organisk C var 0.

Indholdet af organisk C i aquifermaterialer forventedes væsentligt lavere end i overfladejorde, så selv beskedne indhold af reducerede uorganiske forbindelser kunne have væsentlig indflydelse på TRC. Ved analysen oxideres organisk C og reducerede svovlforbindelser til henholdsvis kuldioxid og sulfat. Samtlige TRC-resultater er anført som reduktionsekvivalenter, meq/kg, bestemt som middelværdi af 3 analyser, idet spredningen på middelværdien dog skulle være mindre end 15 %.

3.2 Forventet sammenhæng mellem TOC, TRS og TRC

Sammenhæng mellem
TOC, TRS og TRC

Antages TRC i aquifermaterialer kun at stamme fra TOC, vil den forventede sammenhæng mellem TRC og TOC for en given jordprøve være

$$\text{TRC}(\text{meq/kg}) = a \cdot \text{TOC}(\%) \quad (4)$$

$$\text{hvor } a = \frac{\text{antal red.eq}}{\text{mol C}} \cdot \frac{\text{mol C}}{12 \text{ g C}} \cdot \frac{10 \text{ g C}}{\% \text{ C}}$$

Med et gennemsnitligt oxidationstrin for organisk C i jord på 0 kan faktoren a beregnes til 3333 meq/% C (ved oxidation af organisk C fra oxidationstrin 0 til +4, svarende til CO₂, omsættes 4 reduktionsequivalenter/mol C).

Antages TRC i stedet at stamme fra TRS, vil den forventede sammenhæng mellem TRC og TRS for en given jordprøve være

$$\text{TRC}(\text{meq/kg}) = b \cdot \text{TRS}(\%) \quad (5)$$

$$\text{hvor } b = \frac{\text{antal red.eq}}{\text{mol S}} \cdot \frac{\text{mol S}}{32 \text{ g S}} \cdot \frac{10 \text{ g S}}{\% \text{ S}}$$

Med et gennemsnitligt oxidationstrin for svovl i TRS i jord på et sted imellem -2 (FeS) og 0 (frit S) kan faktoren b beregnes til at være beliggende i intervallet 1875-2500 meq/% S (ved oxidation af TRS til sulfat omsættes således 6 til 8 reduktionsequivalenter/mol S).

Antages det, at TRC i et antal jordprøver stammer fra både TOC og TRS, at TOC og TRS er uafhængige, og at det gennemsnitlige oxidationstrin for henholdsvis TOC og TRS er konstant, vil den forventede sammenhæng mellem TRC, TOC og TRS være

$$\text{TRC (meq/kg)} = a \cdot \text{TOC (\%)} + b \cdot \text{TRS (\%)} + c \quad (6)$$

hvor c ideelt set er lig 0. Denne sammenhæng søges eftervist for en del af prøverne fra Rabis bæk på baggrund af de foreliggende TOC- og TRS-data (NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)).

3.3 Batchforsøg med aquifermaterialer

Baggrund for valg af batchforsøgs-metode

Baggrunden for, at der fra starten blev fokuseret på batchforsøg, var dels et ønske om at kunne inddrage et større antal aquifermaterialer i undersøgelsen end det ville have været muligt ved søjleforsøg, dels at metoden umiddelbart også kunne anvendes til forsøg med drænvand. Samtidig er resultaterne fra batchforsøg med jord ofte lettere at tolke, idet reaktionsbetingelserne ikke ændres væsentligt med tiden, sådan som det kan være tilfældet ved vands transport gennem en søjle. Et andet aspekt er, at batchforsøg kan udføres i enkle materialer, her en glasflaske med skruelåg, medens søjleforsøg ofte involverer pumper etc., hvor bløde plastic- eller gummimaterialer indgår.

Materialeproblemer ved forsøgsopstillinger

Orienterende forsøg gennemført på LTH har vist, at mange plast-og gummimaterialer frigiver forbindelser, der kan optræde som elektrondonorer (substrat) under både aerobe og NO_3^- -reducerende forhold. Ved forsøg med aquifermaterialer (eller drænvand), der har et relativt beskedent indhold af TRC (og organisk C) og dermed af elektrondonorer, er det således særdeles uhenigtsmæssigt, hvis de til forsøget anvendte materialer også kan optræde som elektrondonorer.

"Opløsning"/dis-
pergering af or-
ganisk C ved me-
kanisk behandling

I andre sammenhænge er det ved batchforsøg med jord under forhold, hvor vand udgør størsteparten af batchens volumen, almindeligt at ryste batchene jævnligt for at modvirke koncentrationsgradienter i væsken. Pedersen (1987) har imidlertid vist, at den mekaniske behandling, som jorden derved udsættes for, i visse situationer medfører en "opløsning/dispergering" af organisk C fra jorden, og at mængden af organisk C, der således frigives, er afhængig af den tid jorden udsættes for mekanisk behandling. Da "opløst/dispergeret" organisk C blandt andet som følge af større overflade må forventes at være lettere biologisk tilgængeligt end fastsiddende organisk C, blev det besluttet at begrænse den mekaniske behandling af batchene mest muligt.

Mulige problemer
ved valg af ace-
tylen-inhibe-
ringsmetoden

I batchforsøgene er det valgt at repræsentere omsætningen af organisk C gennem udviklingen i NO_2^- og NO_3^- -koncentrationen. Et alternativ her til kunne have været at anvende acetylen-inhiberingsmetoden for derpå at bestemme udviklingen af N_2O , men dels anvendtes N_2O -analysen ikke rutinemæssigt på LTH, da forsøgene blev planlagt, dels er det tvivlsomt om metoden overhovedet kan anvendes på aquifermaterialer med meget lavt indhold af organisk C (Starr og Gillham, 1989). Ved lange inkubationstider er det endvidere muligt at acetylen vil kunne anvendes som elektrondonor ved NO_3^- -reduktion.

Metode - aquifer-
materialer

Batchforsøg med aquifermaterialer er udført i 100 ml brune medicinflasker med tætsluttende låg af hård polypropylen. I serier på 10-15 flasker er der for hver af de indgående aquifermaterialer afvejet en mængde af den tørrede jord, hvorefter flaskerne er fyldt helt op med NO_3^- -holdigt, podet vand og inkuberet ved 20°C i mørke for at hindre eventuel algevækst og deraf

følgende O_2 -produktion. Vægten af de tomme flasker, flasker + jord og flasker + jord + vand blev noteret, så jord- og vand-mængde kunne beregnes for hver enkelt batch. NO_2^- - og NO_3^- -koncentrationen er derpå fulgt som funktion af reaktionstiden. 2-3 flasker fra hver serie blev steriliseret ved autoklaving 2 dage efter forsøgsstart, hvor den initielt tilsatte glucose forventedes omsat med O_2 eller NO_3^- .

Blindforsøg

Der blev endvidere gennemført en række blindforsøg, hvor serier af flasker uden jord blev inkuberet, for derigennem at kontrollere, om de anvendte materialer gav anledning til NO_3^- -reduktion.

Podemateriale

Da jordene til batchforsøgene enten var frysetørret eller tørret ved $105^\circ C$, blev det valgt at pøde samtlige batch for at sikre ensartede startbetingelser. Det anvendte podemateriale var sammensat af forklaret spildevand, vand fra en opslemning af friskudtaget overfladejord samt fra en laboratoriekultur af sulfidoxiderende, NO_3^- -reducerende bakterier, hvorfor podematerialet må antages at indeholde et meget varieret udvalg af bakterier.

Initial NO_3^- -koncentration og afvejede jordmængde

Den initiale NO_3^- -koncentration var ved de indledende forsøg ca. 10 mg N/l, men blev herefter fastsat til ca. 6 mg N/l, hvorved koncentrationsændringer på ned til 0.3 mg N/l, svarende til ca. 5 % af den tilsatte NO_3^- -mængde, kunne detekteres med tilstrækkelig sikkerhed. Ved at afpasse jordmængden i batchene blev det tilstræbt at opnå et rimeligt forhold mellem den med jordmængden følgende TRC og den med vandet følgende NO_3^- -mængde. Jordmængden blev dermed valgt, så kun en meget lille del af den med jorden følgende TRC skulle omsættes med NO_3^- indenfor forsøgstiden for at opnå en signifikant

	ændring i NO_3^--koncentrationen. Den mindste jordmængde, der blev anvendt var 5 g. For enkelte af de undersøgte aquifermaterialer var den tilrådighedværende jordmængde dog så begrænset, at den i batchene afvejede jordmængde ikke blev optimal.
NO_3^--reduktionshastigheder, forsøgstid og prøvetagningsfrekvens	På baggrund af de i litteraturen fundne NO_3^--reduktionshastigheder for aquifermaterialer på $2 \cdot 10^{-9}$-$3 \cdot 10^{-8}$ g NO_3^--N/g jord/time (Trudell et al. (1986), Morris et al. (1988), Starr og Gillham (1989)), der alle er bestemt ved relativt kortvarige forsøg, blev den nødvendige reaktionstid skønnet til ca. 100 døgn. Prøvetagningsfrekvens og dermed også reaktionstiden blev dog løbende revideret på baggrund af de opnåede resultater.
Indledende batchforsøg	Indledningsvis er der gennemført en række orienterende forsøg med materialer fra Rabis bæk; dels med våde jorde for at undersøge betydningen af tilsætning af podemateriale, dels med tørrede jorde for at undersøge betydningen af næringsstofftilsætning og inkuberingstemperatur.
Batchforsøg med 37 aquifermaterialer	Derpå er der gennemført ensartede batchforsøg med i alt 37 forskellige aquifer-materialer stammende fra 15 lokaliteter, se tabel 3, side 47. For enkelte af disse materialer er undersøgelsen af effekten af næringsstofftilsætning (Flakkebjerg, Finderup, Vorbasse) og inkuberingstemperatur (Flakkebjerg, Finderup) gentaget, ligesom effekten af tilsætning af fosfatbuffer er undersøgt (Vorbasse).
Opløst O_2 og glucosetilsætning	I alle batchforsøg blev det NO_3^--holdige vand tilsat glucose til koncentrationen 5 mg/l, hvorefter blandingen blev gennemluftet med N_2 for at uddrive opløst O_2. Koncentrationen af opløst O_2 i væsken blev efter gennemluftning bestemt til 1-3 mg/l, men det var ved lukning af

en batch ikke muligt at undgå dannelse af en lille luftboble, hvorfor den samlede O_2 -mængde i batchen ikke er kendt. Da væsken var tilsat podemateriale, forventedes denne O_2 -mængde dog hurtigt udnyttet til omsætning af glucose, således at der kunne opnås O_2 -frie forhold i batchene kort tid efter forsøgsstart.

Næringsstofkoncentration

Næringsstofkoncentrationen i det NO_3^- -holdige vand er varieret i 3 typer med udgangspunkt i næringsstof-stamopløsninger, der normalt anvendes i forbindelse med bestemmelse af biologisk iltforbrug i spildevand. Det NO_3^- -holdige vand fik dermed følgende sammensætninger:

1. NO_3^- og glucose, uden næring:

6 mg NO_3^- -N/l	5 mg glucose/l
10 mg Na^+ /l	

2. NO_3^- , glucose, med næring excl. P og K

6 mg NO_3^- -N/l	5 mg glucose/l
10 mg Na^+ /l	10 mg Ca^{2+} /l
19 mg Cl^- /l	0.05 mg Fe^{2+} /l
2.3 mg Mg^{2+} /l	3 mg SO_4^{2-} -S/l
0.5 mg NH_4^+ -N/l	

3. NO_3^- , glucose, med næring incl. P, K og HCO_3^-

6 mg NO_3^- -N/l	5 mg glucose/l
58 mg Na^+ /l	10 mg Ca^{2+} /l
19 mg Cl^- /l	0.05 mg Fe^{2+} /l
2.3 mg Mg^{2+} /l	3 mg SO_4^{2-} -S/l
0.5 mg NH_4^+ -N/l	59 mg K^+ /l
47 mg PO_4^{3-} /l	18 mg HCO_3^-
pH = 7.1	TAL = 2.0 meq/l

Type 1 og 2 er kun anvendt til materialer fra Flakkebjerg, Finderup og Vorbasse, medens type 3 er anvendt til samtlige undersøgte aquifer-materialer. Baggrunden for, at type 3 blev anvendt var, at flere af aquifermaterialerne var

så forsurede, at biologisk omsætning af NO_3^- i batchene sandsynligvis ville være blevet inhiberet som følge af lavt pH, hvis tilsætning af buffer var udeladt. Det bemærkes, at koncentrationen af PO_4^{3-} og K^+ i type 3 er væsentligt højere end normalt for grundvand, men dette forventedes ikke at have afgørende betydning for omsætningen af organisk C.

Udtagning af
batch til analyse

Før udtagning af batch til analyse blev samtlige batch vendt nogle gange for at sikre en homogen koncentrationsfordeling i væsken. 1-2 flasker fra hver serie blev åbnet og væsken blev skilt fra jordpartiklerne ved centrifugering. Prøverne blev umiddelbart herefter analyseret for NO_2^- , NO_3^- , pH og TAL i nævnte rækkefølge, hvorfor konservering af prøverne var unødvendig. En delprøve blev udtaget til senere sulfatanalyse og opbevaret uden konservering ved 5°C. Efter åbning og udtagning af prøve blev batchen kasseret.

Første batch fra hver serie blev udtaget 3-5 dage efter forsøgsstart for at fastlægge NO_3^- -koncentrationen i batchen på et tidspunkt, hvor den tilsatte glucose forventedes omsat med O_2 og eventuelt NO_3^- . 10-14 dage senere blev endnu en batch fra hver serie udtaget og analyseret, hvorefter resultaterne derfra dannede grundlag for fastsættelse af næste prøvetagningstidspunkt.

3.4 Batchforsøg med drænvand

Metode - drænvand

Batchforsøg med det NO_3^- -frie drænvand fra Ringsted er udført efter samme principper som beskrevet under batchforsøg med aquifermaterialer, idet betydningen af tilsætning af podematerialer og næringsstoffer samt inkuberingstem-

peraturen er undersøgt. Drønvandet blev opbevaret ved 10°C, indtil batchforsøgene blev startet 4 dage efter indsamlingen. Der blev af tidsmæssige årsager ikke gennemført blindforsøg, da disse blot ville være en gentagelse af blindforsøgene ved batchforsøg med jord.

Næringsstoffer,
podemateriale og
temperatur

Ved forsøgsstart blev drønvandet efter gennemluftning med N₂ tilsat NO₃⁻ svarende til 10 mg NO₃⁻-N/l og glucose svarende til 5 mg/l, samt eventuelt podemateriale (forklaret spildevand, 1 ml/l) og/eller næringsstoffer svarende til næringsstofblanding type 3 ved forsøg med aquifermaterialer. Drønvandet blev herefter fyldt på 100 ml medicinflasker i serier på 10-15 flasker og inkuberet i mørke ved 10°C eller 30°C.

Udtagning af
batch til analyse

1-2 batch fra hver serie blev udtaget ca. hver 14. dag til analyse, og umiddelbart efter åbning analyseret for NO₂⁻, NO₃⁻, pH og TAL i nævnte rækkefølge.

4 Resultater

I afsnit 4.1 sammenlignes for en del af jordprøverne fra Rabis bæk de målte TRC-værdier med de tilsvarende TOC- og TRS-værdier. Endvidere sammenlignes TRC-værdier målt på våde og tørrede jorde. Resultaterne fra de gennemførte TRC-analyser præsenteres derefter i form af optegnede profiler i afsnit 4.2.

TRC-målingerne danner som nævnt i afsnit 3.3 grundlag for den i batchforsøgene afvejede jordmængde og dermed også for resultaterne heraf, der gengives i afsnit 4.3 og 4.4. Endeligt præsenteres resultaterne af drænvandsanalyserne i afsnit 4.5 og af batchforsøg med drænvand i afsnit 4.6.

4.1 Sammenhæng mellem TOC, TRS og TRC

Indhold af TOC, TRS og TRC i jorde fra Rabis bæk

Indholdet af både TOC og TRS er bestemt i 50 af de frysetørrede jordprøver fra Rabis bæk (NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)). Jordprøverne indeholdt i gennemsnit 0.09 ± 0.05 % TOC og 0.013 ± 0.015 % TRS, hvorfor TOC på forhånd forventedes at have størst indflydelse på størrelsen af TRC. På baggrund af de gennemførte TRC analyser er det gennemsnitlige TRC-indhold beregnet til 211 ± 167 meq/kg.

Sammenhæng mellem TOC, TRS og TRC

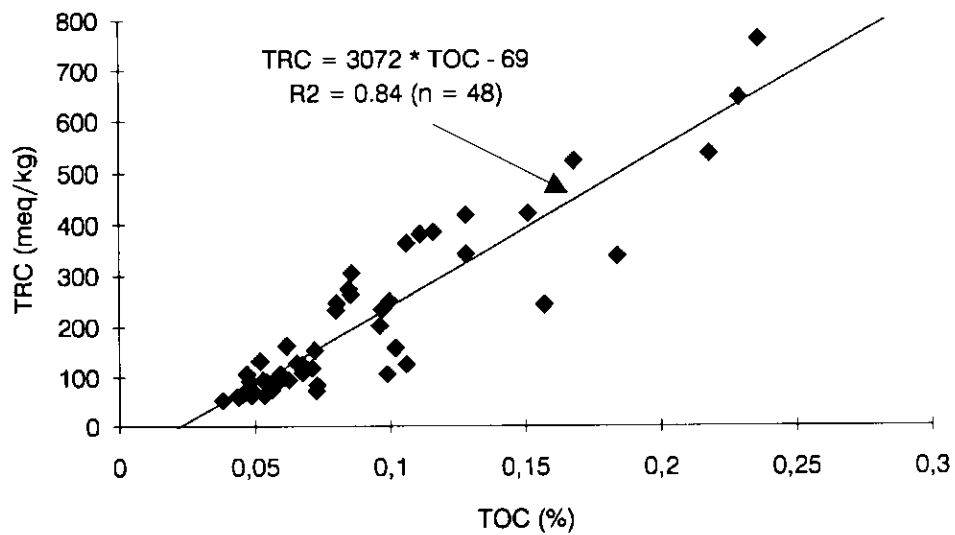
Sammenhængen mellem TOC, TRS og TRC i jordprøverne blev undersøgt med udgangspunkt i (4), (5) og (6) (se side 19) efter kontrol af antagelsen om at TOC og TRS var uafhængige. Undersøgelsen blev gennemført ved hjælp af lineær regressionsanalyse (Freund og Littell (1981)). Resultaterne fra 2 af jordprøverne er dog udeladt i analysen, da de havde et TRC-indhold, der adskilte sig markant fra gennemsnittet

Tabel 2: Resultat af den statistiske analyse af sammenhængen mellem TOC (%), TRS (%) og TRC (meq/kg) for 48 jordprøver fra Rabis bæk. Standardfejlen () og signifikansniveau for de estimerede parametre er angivet.

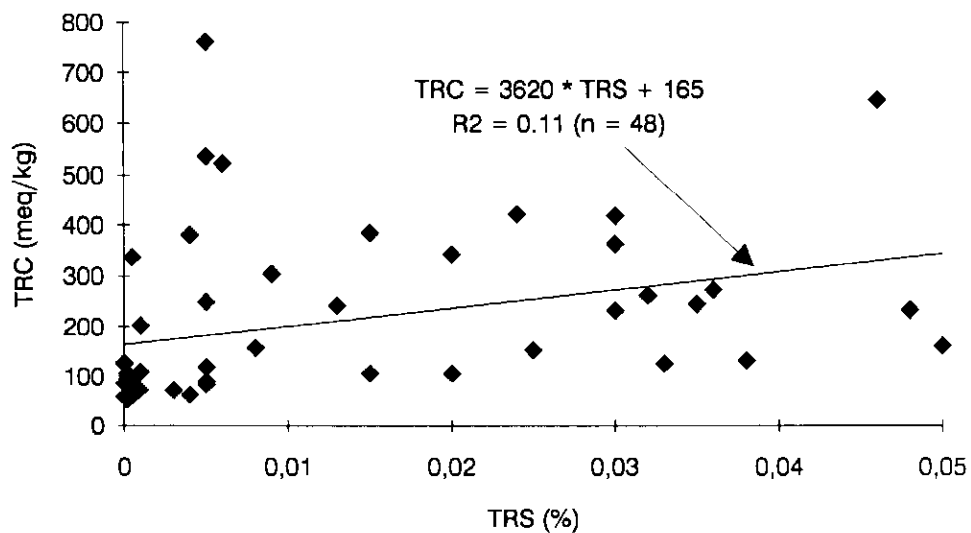
	TRS = c · TOC + k		
Estimerede	c	= 0.0650 (0.0443)	n.s.
parametre:	k	= 0.0068 (0.0046)	n.s.
	R ²	= 0.04	
	TRC = a · TOC + k (4)		
Estimerede	a	= 3072 (201)	***
parametre:	k	= - 69 (21)	***
	R ²	= 0.84	
	TRC = b · TRS + k (5)		
Estimerede	b	= 3620 (1519)	**
parametre:	k	= 165 (30)	***
	R ²	= 0.11	
	TRC = a · TOC + b · TRS + k (6)		
Estimerede	a	= 2970 (194)	***
parametre:	b	= 1581 (632)	**
	k	= - 79 (20)	***
	R ²	= 0.86	
Signifikans-	n.s.	ikke signifikant (< 95%)	
niveauer:	*	95	%
	**	97.5	%
	***	99.0	%

(begge større end 1000 meq/kg), og således vil-
le få uforholdsmæssig stor indflydelse på ana-
lysens resultat. Resultaterne af den statisti-
ske analyse er gengivet i tabel 2 og de esti-
merede regressionslinier svarende til (4) og
(5) er vist sammen med de relevante analysedata
i figur 2 og 3.

Den statistiske analyse viser, at TRS og TOC er
uafhængige. Den lineære model (4) kan beskrive



Figur 2: TRC vist som funktion af TOC for 48 jordprøver fra Rabis bæk.



Figur 3: TRC vist som funktion af TRS for 48 jordprøver fra Rabis bæk.

84 % af TRC-resultaternes variation, og størrelsen af de estimerede parametre a og k er tæt på det forventede. Derimod kan (5) kun beskrive

11 % af variationen, hvilket især hænger sammen med jordprøvernes lave TRS-indhold set i forhold til TOC-indholdet. Af samme årsag bliver estimatet på parameteren b næsten dobbelt så stort som forventet. Når både TOC og TRS indgår svarende til (6), kan modellen beskrive 86 % af variationen. Standardfejlen på parametrene b og k er dog forholdsvis store, hvorfor gevinsten ved at gå fra (4) til (6) er begrænset. Estimatet på parameteren a ændres ikke væsentligt, hvilket kan tages som udtryk for, at størrelsen af TRC især bestemmes af TOC. På baggrund af de estimerede parametre a og b kan de gennemsnitlige oxidationstrin for TOC og TRS beregnes til henholdsvis 0.44 og 0.94, hvilket er lidt højere end forventet, men resultaterne sandsynliggør, at TRC-analysen faktisk medtager både TOC og TRS.

TRC i våde og tørrede jorde

Ud over de frysetørrede jordprøver fra Rabis bæk blev 71 våde jordprøver modtaget til analyse. På 17 af disse prøver blev der målt TRC både før og efter tørring, ligesom prøvernes vandindhold blev bestemt. Analyseresultaterne fra de våde prøver blev omregnet til TRC i tør jord, hvorpå resultaterne fra de to "metoder" blev sammenlignet. Ved anvendelse af en "paired t-Test" (Freund og Littell (1981)) kunne det vises, at metoderne ikke gav signifikant (95 % niveau) forskellige resultater, hvilket illustreres ved nedenstående resultat af lineær regression mellem de to TRC-værdier:

$$\text{TRC}_{(\text{tør jord})} = 0.98 \cdot \text{TRC}_{(\text{våd jord})} + 4.09 \quad R^2=0.98$$

(0.037)*** (2.474)n.s.

hvor standardfejl () og signifikansniveau (svarende til tabel 2) er angivet. Tørringen

giver således ikke væsentlige ændringer af jordenes TRC, hvorfor der i det følgende kun benyttes resultater målt på tørrede jorde.

TRC i tørrede og frysetørrede jorde

En tilsvarende sammenligning af TRC målt på henholdsvis lufttørrede og frysetørrede jorde har desværre ikke været mulig, idet der ikke findes sammenfaldende prøver. Denne sammenligning kunne sandsynligvis have afsløret, om en del af prøvernes TRC-indhold (f.eks. Fe^{2+} -forbindelser og letomsættelige organiske forbindelser) blev omsat under opbevaringen i våd tilstand. I det følgende vil der ikke blive skelnet mellem TRC målt på tørrede eller frysetørrede jorde.

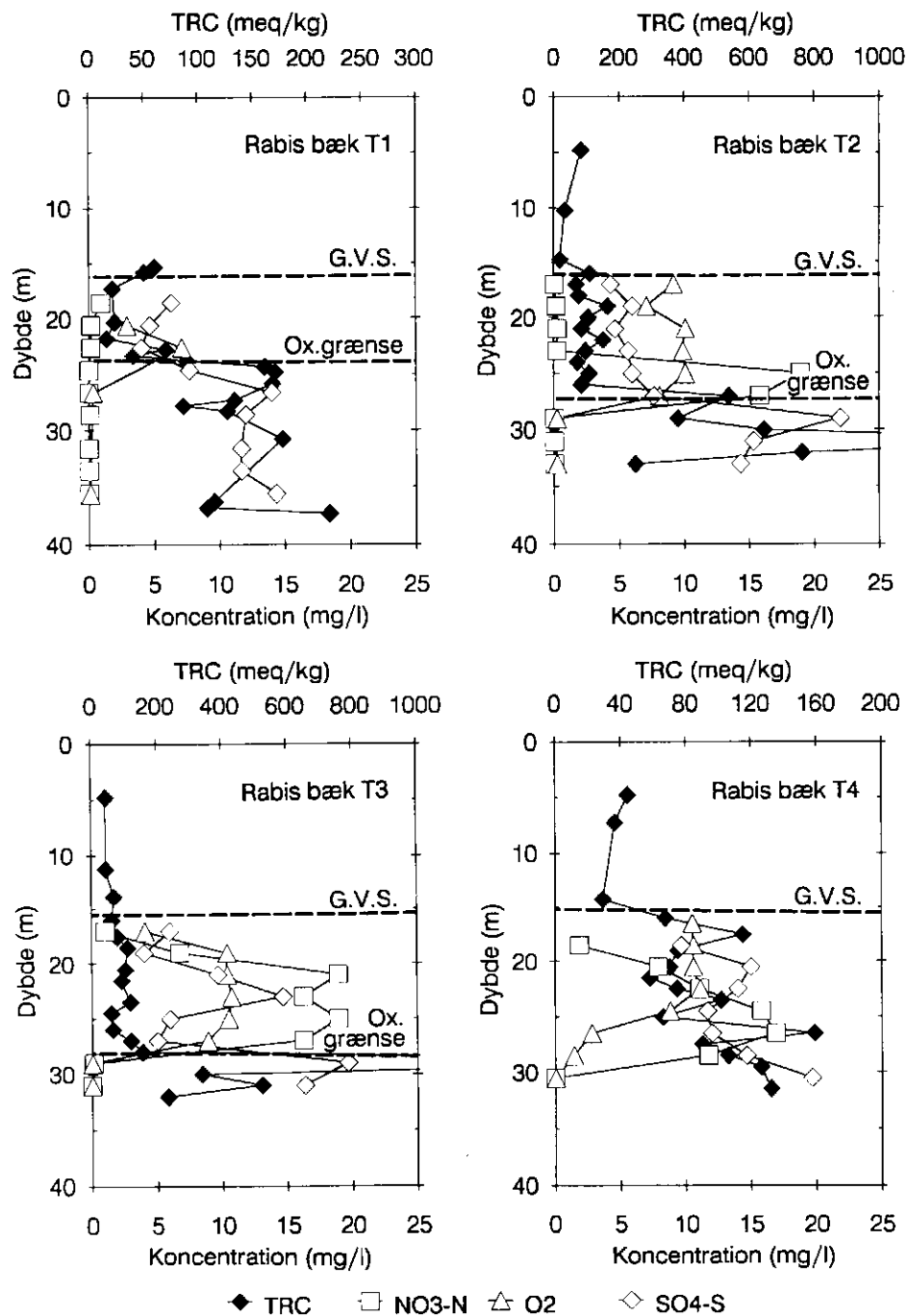
Sammenfatning

På baggrund af de gennemførte statistiske analyser konkluderes det, at TRC-analysen kan anvendes til bestemmelse af den totale reduktionskapacitet i jordene fra Rabis bæk, og at den overvejende del af reduktionskapaciteten stammer fra organisk C. Med dette udgangspunkt antages det rimeligt også at benytte TRC-analysen til at fastlægge den totale reduktionskapacitet i profiler fra andre lokaliteter end Rabis bæk.

4.2 TRC-profiler

Rabis bæk

TRC-profiler for boringerne T1-T8 ved Rabis bæk er sammen med O_2^- , NO_3^- og SO_4^{2-} -profiler (NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)) gengivet i figur 4 - 5. TRC er 20-150 meq/kg i den oxiderede zone, hvor O_2 og/eller NO_3^- er til stede, og større end 150 meq/kg i den underliggende reducerede zone. I boringerne T2 og T3 findes tynde sandlag med indhold af brunkul, der giver meget høje TRC-værdier. Beliggenheden af oxidationsgrænsen, der adskiller den oxiderede og den reducerede zone, er fastlagt på

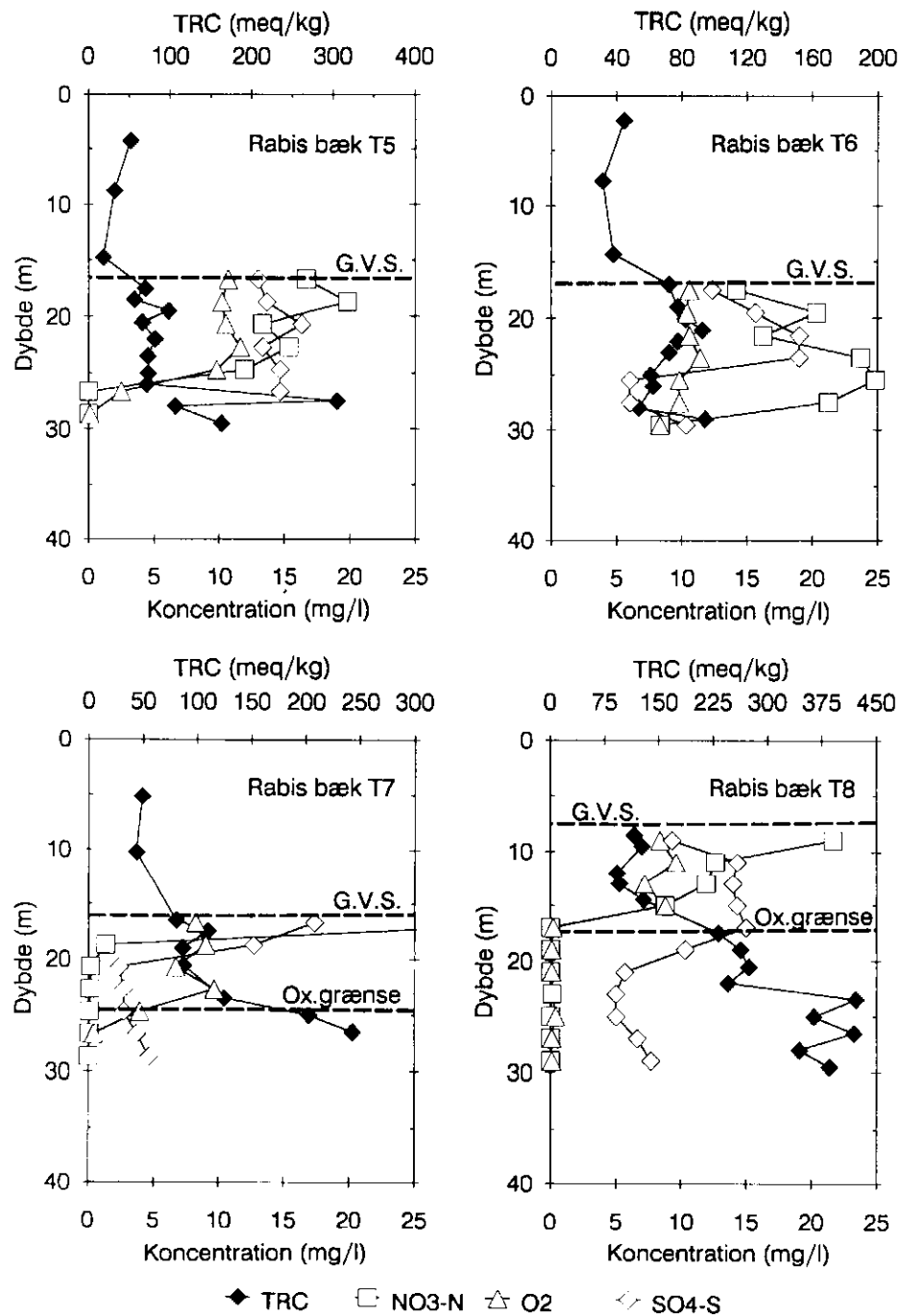


Figur 4: TRC-, ilt-, nitrat- og sulfatprofiler fra borerne T1-T4 ved Rabis bæk.

baggrund af de målte TRC-værdier i T1, T2, T3, T7 og T8. Der er god overensstemmelse mellem oxidationsgrænsens dybde og den dybde, hvor O_2 og NO_3^- ikke længere kan findes i borerne. For borerne T4, T5 og T6 gælder, at de ikke er dybe nok til at oxidationsgrænsen kan fastlægges med sikkerhed på baggrund af de målte TRC-værdier.

I borerne T1-T4 er der tendens til, at de faldende O_2 - og NO_3^- -koncentrationer med stigende dybde fører til stigende SO_4^{2-} -koncentration. Dette kunne antyde, at NO_3^- -reduktionen forløb efter reaktion (2) (se side 7). I de øvrige borer er der tendens til konstante eller faldende SO_4^{2-} -koncentrationer med stigende dybde, på trods af konstante eller faldende O_2 - og NO_3^- -koncentrationer, hvilket er i modstrid med reaktion (2). Det er derfor ikke muligt alene ud fra de optegnede profiler at afklare, hvilken af reaktionerne (2) eller (3), der er dominerende i området, idet både hydrauliske og sedimentkemiske processer kan have afgørende betydning.

De stigende SO_4^{2-} -koncentrationer i grundvandet med dybden i borerne T1-T4 kan sandsynligvis også skyldes, at sedimenter fra den reducerede zone ved mødet med det landbrugspåvirkede og NO_3^- -holdige vand frigiver SO_4^{2-} , for eksempel fra SO_4^{2-} -holdige komplekser eller fra adsorberet SO_4^{2-} . Wood (1978) har undersøgt sand (250-500 μm) fra en aquifer og fundet, at SO_4^{2-} -adsorptionen var ca. 4 mg SO_4^{2-} -S/kg i pH-området 3-7, og at adsorptionen faldt stærkt ved højere pH. Harrison et al. (1989) har undersøgt et antal underjorde og fundet SO_4^{2-} -adsorptionskapaciteter på op til ca. 200 mg SO_4^{2-} -S/kg. Det kan således ikke udelukkes, at SO_4^{2-} -adsorption har afgørende betydning for SO_4^{2-} -koncentrationen i grundvandet

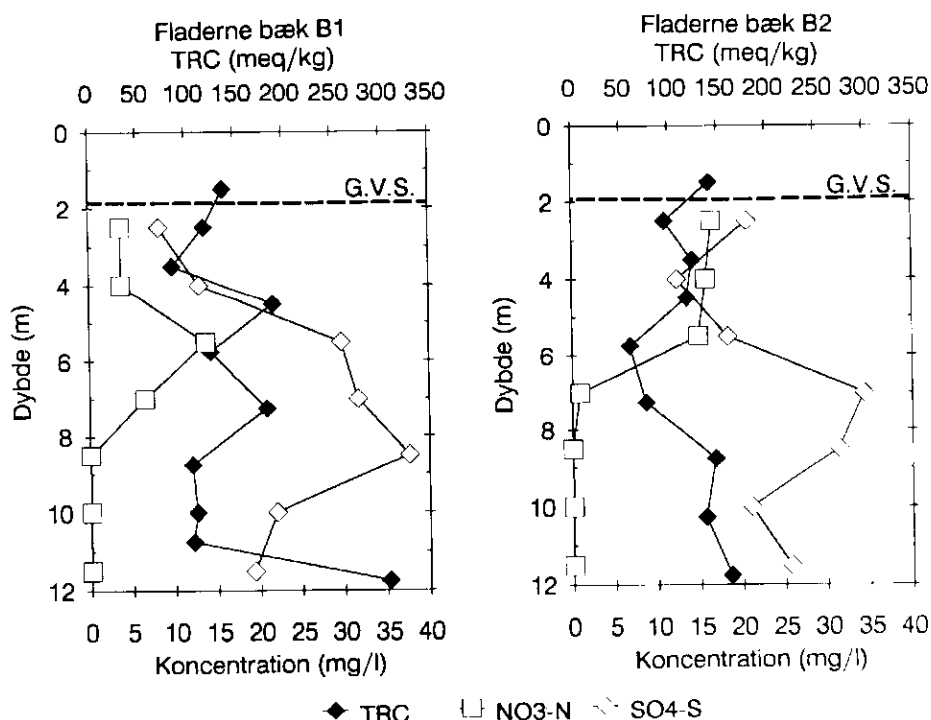


Figur 5: TRC-, ilt-, nitrat- og sulfatprofiler fra borerne T5-T8 ved Rabis bæk.

ved Rabis bæk, idet materialerne herfra ikke behøver at have SO_4^{2-} -adsorptionskapaciteter større end ca. 3 mg SO_4^{2-} -S/kg, før frigivelse af den adsorberede SO_4^{2-} vil kunne ændre SO_4^{2-} -koncentrationen i det landbrugspåvirkede vand betydeligt. I afsnit 4.4 vil der blive givet yderligere indikationer, på at adsorptions-processer ikke kan udelukkes.

Fladerne bæk

I figur 6 er TRC-profiler fra borerne B1 og B2 ved Fladerne bæk vist sammen med NO_3^- - og SO_4^{2-} -profiler (Andreasen og Larsen (1989)). For begge profiler gælder, at TRC er forholdsvis konstant over dybden og i samme niveau som i den oxiderede zone ved Rabis bæk (50-200



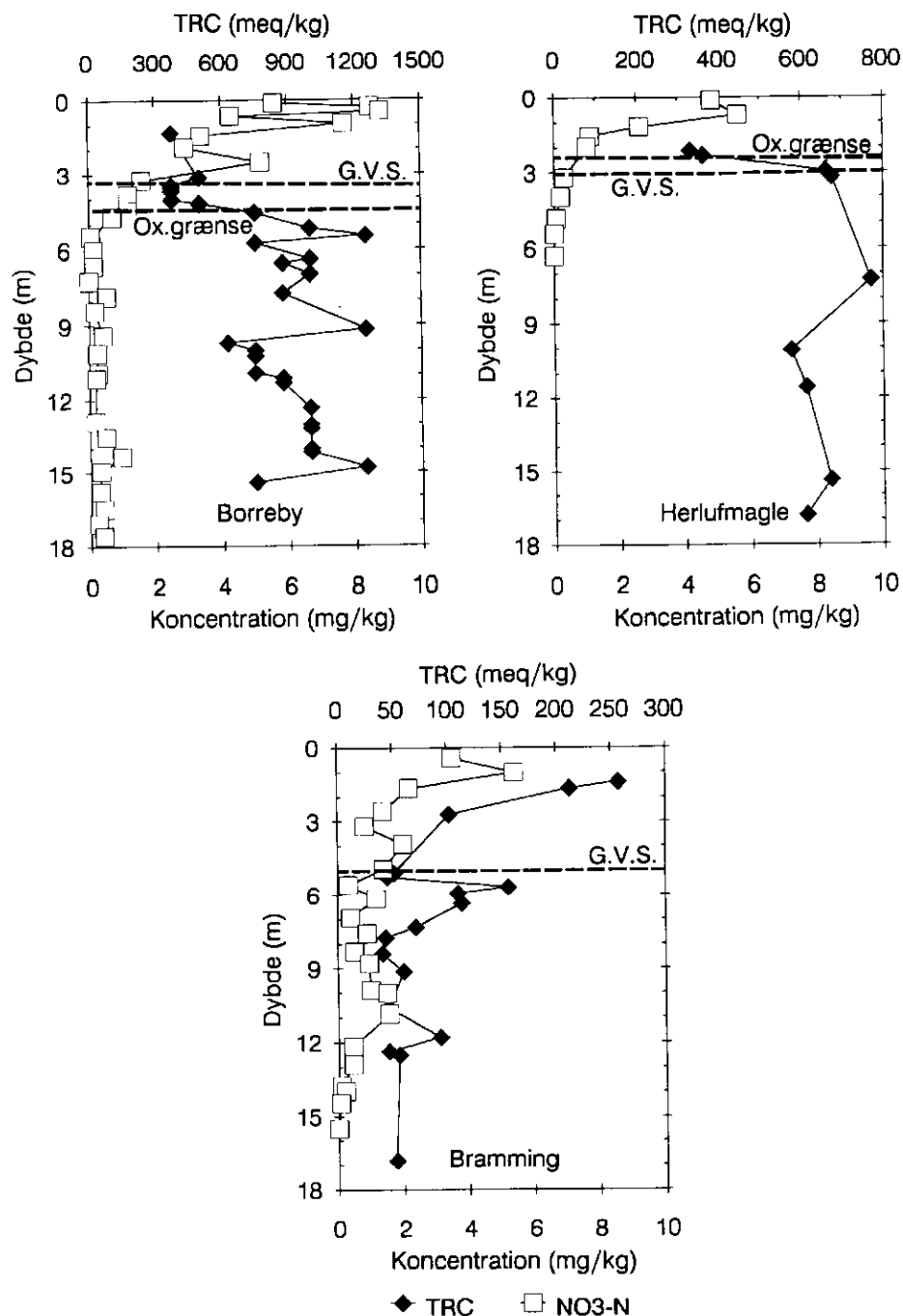
Figur 6: TRC-, nitrat- og sulfatprofiler fra borerne B1 og B2 ved Fladerne bæk. Nitrat- og sulfatdata stammer fra Andreasen og Larsen (1989).

meq/kg). Det er derfor ikke muligt at fastlægge nogen sikker placering af oxidationsgrænsen i disse boringer på baggrund af de målte TRC-værdier, selv om den dybeste prøve i B1 kunne antyde en reel niveauændring. Sandsynligvis er oxidationsgrænsen dog beliggende i større dybder end de undersøgte. NO_3^- - og SO_4^{2-} -profilernes forløb kan således ikke relateres til TRC-profilerne, hvorfor den væsentligste NO_3^- -reducerende proces heller ikke her kan identificeres.

Borreby, Herluf-
magle og Bramming

I figur 7 er TRC-profiler fra henholdsvis Borreby, Herlufmagle og Bramming vist sammen med de NO_3^- -profiler, der blev bestemt af Lind og Pedersen (1976a). For lerjordene Borreby og Herlufmagle kan oxidationsgrænsen fastlægges på baggrund af TRC, og der er god overensstemmelse mellem oxidationsgrænsens placering og den dybde, hvor NO_3^- ikke længere optræder i væsentlige mængder. Det bemærkes, at TRC-niveauet både i den oxiderede (300-500 meq/kg) og i den reducerede (600-1300 meq/kg) zone er betydeligt højere end i de tidligere beskrevne sandjorde. TRC analysen støtter således antagelsen om, at lerjorde skulle have større kapacitet til reduktion af O_2 og NO_3^- end sandjorde.

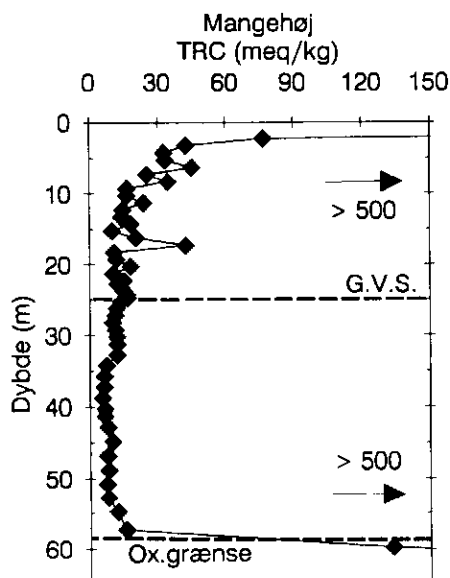
TRC-profilet fra sandjorden ved Bramming viser som ventet et relativt højt TRC-indhold tæt ved jordoverfladen, hvor blandt andet rester af planterødder kan medvirke til at forøge indholdet af organisk C, men i større dybder er TRC-indholdet af samme størrelse (50-150 meq/kg) som i sandjordene fra Rabis bæk og Fladerne bæk. Det er ikke muligt ud fra de foreliggende data at observere en signifikant stigning i TRC med dybden, hvorfor oxidationsgrænsen ikke kan fastlægges på baggrund af TRC. Nitratprofilet sandsynliggør dog, at oxidationsgrænsen skal findes i 13-14 m dybde.



Figur 7: TRC- og nitratprofiler fra boringer ved Borreby, Herlufmagle og Bramming. TRC-data for Borreby er bestemt af Nebel og Andersen (1987).

Mangenhøj

TRC-resultater fra den mere end 60 m dybe boring ved Mangenhøj (NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, B16 (1990)) er vist i figur 8. TRC er lav (mindre end 30 meq/kg) i det meste af profilet, men ligesom i profilet fra Bramming ses et højere niveau tæt ved overfladen. Overgangen mellem den oxiderede og den reducerede zone er meget skarp, og oxidationsgrænsen kan således fastlægges til ca. 60 m dybde. I den reducerede zone udgør brunkul en væsentlig del af TRC.



Figur 8: TRC-profil fra boringen ved Mangenhøj.

Vejen

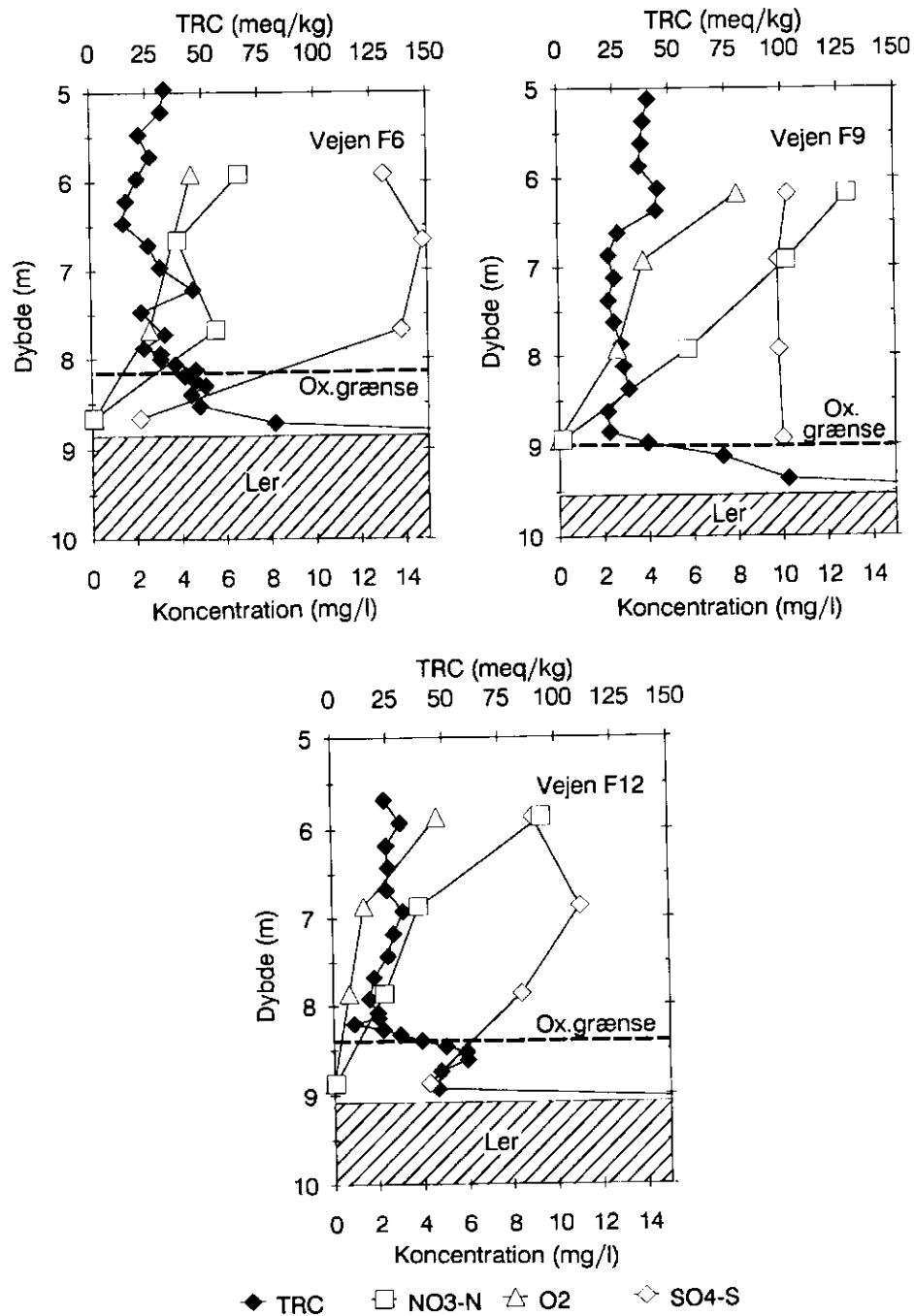
I figur 9 er TRC-, O_2 -, NO_3^- - og SO_4^{2-} -profiler vist for borerne F6, F9 og F12 på "tracerfeltet" ved Vejen losseplads. Resultaterne stammer som tidligere nævnt fra en feltundersøgelse, der findes beskrevet detaljeret i Pedersen et al. (1990). Det skal bemærkes, at grundvandskvaliteten på feltet ikke er påvirket af lossepladsen, men derimod stærkt påvirket af

landbrugsaktiviteter. Grundvandsmagasinet, der udgøres af en meget inhomogen sandjord, afgrænses nedadtil af et lerlag 9-10 m under terræn.

Detaljeret TRC-profil

Ved anvendelse af en speciel teknik var det muligt at optage sammenhængende borekerner på 4-5 m længde i aluminiumsrør, der umiddelbart efter optagningen blev skåret i 25 cm lange stykker. På baggrund af sedimentets farve var det muligt at identificere det 25 cm stykke, hvori oxidationsgrænsen var beliggende. Sedimentet fra dette stykke blev for boring F6 og F12 delt i 4 lige store dele før tørring, således at detaljeringsgraden af TRC-profilet kunne blive væsentlig større end i de tidligere viste profiler.

TRC-indholdet er lavt både i den oxiderede (ca. 30 meq/kg) og i den reducerede zone (ca. 60 meq/kg) af grundvandsmagasinet. Derimod er TRC i det underliggende lerlag meget højt, ca. 1200 meq/kg, svarende til indholdet i lerjordene fra Borreby og Herlufmagle. Overgangen mellem den oxiderede og den reducerede zone har en udstrækning på ca. 0.5 m, og den er således relativt skarp. Detaljerede undersøgelser af det inhomogene sands lerindhold (1-2 % i både den oxiderede og den reducerede zone) har vist, at TRC-profilets forløb ikke er forårsaget af et højere lerindhold i den reducerede zone. O_2 - og NO_3^- -koncentrationen falder med dybden, og der er god overensstemmelse mellem oxidationsgrænsens dybde og den dybde, hvor O_2 og NO_3^- ikke længere findes i boringerne. I boringerne F6 og F12 falder også SO_4^{2-} -koncentrationen med dybden, medens den er konstant i F9. Dette kan skyldes, at vandprøven her, i modsætning til de to andre boringer, er udtaget lige over oxidationsgrænsen.



Figur 9: TRC-, ilt-, nitrat- og sulfatprofiler fra borerne F6, F9 og F12 ved Vejen. Grundvandsspejlet er beliggende i ca. 4 m dybde i alle borer. (Pedersen et al., (1990)).

Sammenfatning

Det er sandsynliggjort, at der er en stærk sammenhæng mellem aquifermaterialernes reduktionskapacitet (TRC) og koncentrationen af O_2 , NO_3^- og til dels SO_4^{2-} i grundvandet, idet der i flere af de viste profiler er god overensstemmelse mellem oxidationsgrænsens placering og den dybde, hvor O_2 og NO_3^- ikke længere optræder.

Overgangen mellem den oxiderede og den reducerede zone har en udstrækning på 0.5-2 m, og den er således relativt skarp. Den TRC, der ved hjælp af TRC-analysen findes i den oxiderede zone af profilerne, antages at stamme fra en ikke biologisk omsættelig fraktion af det organiske stof og eventuelt fra Fe^{2+} i mineralerne. Tages forskellen mellem TRC i den reducerede og den oxiderede zone derfor som udtryk for den del af reduktionskapaciteten, der gennem naturlige processer kan udnyttes til reduktion af O_2 , NO_3^- og SO_4^{2-} , er den tilgængelige reduktionskapacitet i sandjorde betydelig mindre end i de undersøgte lerjorde. Det er sandsynligt, at det organiske stof, der udgør hovedparten af reduktionskapaciteten, er adsorberet til eller udfældet på overfladen af partiklerne. Lerjordenes større TRC kan derfor skyldes, at de har betydeligt større overfladeareal end sandjordenes.

4.3 Indledende batchforsøg med jord

Forsøgstekniske vanskeligheder

De indledende batchforsøg havde til formål at fastlægge betydningen af tilsætning af podematerialer og næringsstoffer, af inkuberingstemperaturen samt af at anvende tørret eller ikke tørret jord til forsøgene. Ved start af flere af de planlagte forsøgsserier blev der imidlertid begået forskellige fejl (for eksempel 50 mg

glucose/l i stedet for 5 mg/l). Dette betyder, at forsøgsplanen ikke er fuldt gennemført, og effekten af de enkelte variable kan derfor ikke adskilles entydigt. Forsøgene blev i øvrigt indledt før samtlige de jordprøver, der indgår i de i afsnit 4.2 viste TRC-profiler fra Rabis bæk var tilgængelige, hvorfor det efterfølgende kan konstateres, at de udvalgte prøver ikke udgjorde et optimalt valg. Eksempelvis stammede hovedparten af prøverne fra den oxiderede zone, ligesom samtlige prøver havde været opbevaret i våd tilstand ved stuetemperatur med tilgang af atmosfærisk luft igennem længere tid. Disse prøvers NO_3^- -reduktionskapacitet måtte selvsagt være begrænset ved forsøgsstart, se eventuelt Breitenbeck og Bremner (1987).

Det er derfor ikke uventet, at det ud fra forsøgenes resultater generelt ikke er muligt at konstatere nogen signifikant tidsafhængig udvikling i NO_3^- -reduktionen på trods af inkuberingstider, der var længere end 1 år. I det følgende vil der således ikke blive gengivet specifikke resultater. Der har dog på trods af den manglende tidsafhængighed været en betydelig biologisk aktivitet i de fleste af batchene set i forhold til sterile kontrolbatch, blandt andet som følge af omsætning af den initialt tilsatte glucose, hvorfor det alligevel giver mening at diskutere resultaterne.

Store variationer
mellem batch

Der er observeret meget store variationer i både NO_2^- - og NO_3^- -koncentrationen mellem batch i en serie, eksempelvis varierede NO_2^- -koncentrationen i flere serier mellem 0 og 5 mg N/l, uafhængig af inkubationstiden. Den store variation kan naturligvis være en del af årsagen til, at en signifikant tidsafhængighed ikke er fundet, men den kan også tages som et udtryk for den store naturlige variation, der ofte ses

ved undersøgelser af NO_3^- -reduktion, se Parkin (1987). Variationen kan eksempelvis skyldes, at biomassen i de enkelte batch udvikler sig forskelligt. Der er endvidere observeret pH-varia-
tioner på mere end 2 pH-enheder mellem batch i en serie. pH har dog næppe været i stand til at inhibere en biologisk omsætning i nogle af serierne.

Effekt af pod-
ning, tørring,
næringsstofftil-
sætning og tem-
peratur

På trods af den store variation i NO_2^- -koncentra-
tionen mellem batchene i en serie, er det alligevel på NO_2^- -koncentrationen, at effekten af de undersøgte variable bedst kan ses. En statistisk sammenligning af NO_2^- -koncentrationen for serier indeholdende upodet, ikke tørret jord uden tilsætning af næringsstoffer med serier indeholdende podet, tørret og næringsberiget jord viste for de 5 undersøgte jorde en signifikant forskel (95 % niveau), således at NO_2^- -koncentrationen var mindst i de førstnævnte serier (= de mindst forstyrrede). Da der i alle serier kunne konstateres en væsentlig NO_2^- -produktion uafhængig af podning og/eller nærings-
tilsætning, må forskellen især tilskrives tørringen af jorden, der ifølge Breitenbeck og Bremner (1987), medfører en stigning både i jordenes indhold af mineraliserbart organisk C og i denitrifikationsaktiviteten. Tørringen af jorden medfører ifølge afsnit 4.1 ikke en signifikant ændring af TRC, hvorfor effekten af tørringen primært må være en omstrukturering af det organiske C. Den store variation i NO_2^- - og NO_3^- -koncentrationen mellem batchene gør det umuligt at påvise, om der reelt er sket en omsætning af det i jordene tilstedeværende organiske stof og dermed af reduktionskapaciteten. Der er dog påvist en signifikant (95 % niveau) effekt af inkuberingstemperaturen, således at NO_2^- -koncentrationen var mindre ved 30°C end ved 10°C,

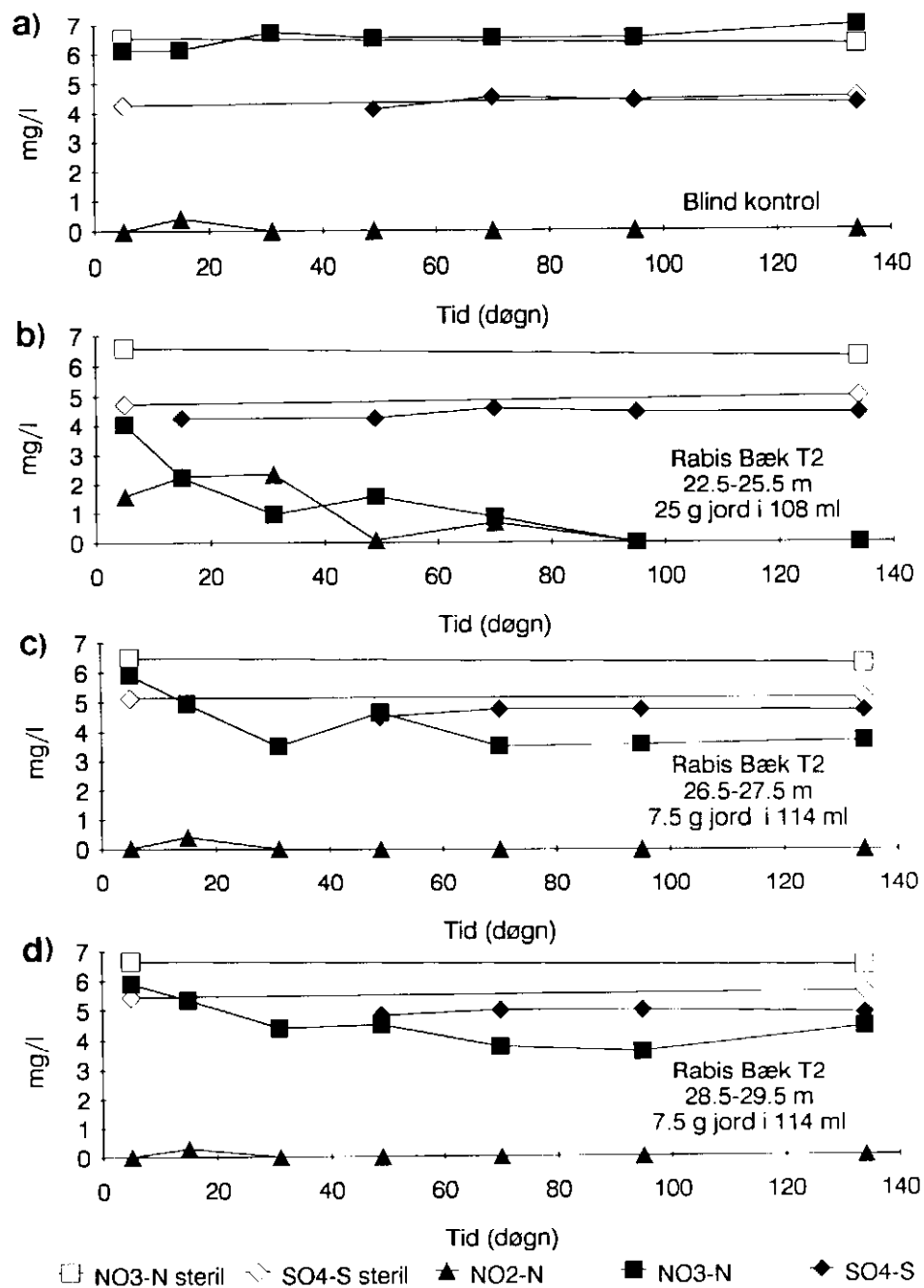
hvilket må være et resultat af den mikrobiologiske omsætning.

Sammenfatning	De indledende forsøg antyder, at NO_3^- -reduktionen i jordene især måtte være styret af tilstedeværelsen af omsættelig reduktionskapacitet, idet tilsætning af næringsstoffer eller podemateriale ikke var afgørende for om processen kunne forløbe.
---------------	--

4.4 Batchforsøg med 37 aquifermaterialer

Udgangspunkt for behandling af forsøgsresultater	Udgangspunktet for de gennemførte forsøg var, at den initiale NO_3^- -koncentration i batchene var den samme i samtlige serier inklusiv blind kontrol, således at den af aquifermaterialerne forårsagede NO_3^- -reduktion kunne fastlægges ved sammenligning med blindforsøget. Der er dog ikke taget hensyn til den NO_3^- -mængde, der kunne være ophobet i aquifermaterialerne før inkuberingen som følge af indtørring af NO_3^- -holdigt porevand, men med de anvendte jord/væske-forhold er denne NO_3^- -mængde uvæsentlig. Batchforsøg med materialerne fra Finderup, Flakkebjerg og Vorbasse, der indgik i undersøgelsen af næringsstofftilsætningens effekt, kan dog ikke sammenlignes med blindforsøget, da de initiale NO_3^- -koncentrationer var forskellige.
--	--

Kontrol af blindforsøg	Med dette udgangspunkt får blindforsøget en meget central rolle. Figur 10 viser udviklingen i NO_2^- -, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ og i SO_4^{2-} -koncentrationen i sterile og i ikke sterile batch som funktion af reaktionstiden i blindforsøget og i 3 aquifermaterialer. Det fremgår af blindforsøget (figur 10a), at der ikke er væsentlige afvigelser mellem sterile og ikke sterile batch, hvilket bekræfter antagelsen om, at den initialt tilsatte glucose blev omsat før autoklaveringen. Samti-
------------------------	--



Figur 10: Udvikling i nitrit-, nitrit- + nitrat- og sulfat-koncentration i sterile og ikke sterile batch som funktion af reaktionstid i blindforsøg og i 3 aquifermaterialer.

dig sandsynliggøres det, at den til forsøgene anvendte flaske med skruelåg ikke frigiver reduktionskapacitet, der kan udnyttes til NO_3^- -reduktion.

Variationer mellem batch

Resultaterne af de 37 serier af batchforsøg med aquifermaterialer viste, ligesom det var tilfældet i de indledende forsøg, betydelige variationer i både pH og i NO_2^- og NO_3^- -koncentrationen mellem batch i en serie. Eksempler på sådanne variationer ses i figur 10b og 10c. Som helhed var variationen dog mindre end i de indledende forsøg, hvilket sandsynligvis kan tilskrives de mere optimerede og kontrollerede forsøgs- og analysebetingelser.

Statistisk behandling af forsøgsresultater

I tabel 3 er de 37 undersøgte aquifermaterialers TRC og oxidationsstatus opgivet sammen med de overordnede NO_3^- -reduktions-resultater fra forsøgene, der blev gennemført med inkuberings-tider på op til ca. 130 døgn. Indledningsvis blev det undersøgt i hvilke af aquifermaterialerne, der reelt blev reduceret NO_3^- ved gennem en t-Test at sammenligne det gennemsnitlige indhold af oxidationsequivalenter ($=3/14 \cdot \text{NO}_2^-$ -koncentration + $5/14 \cdot \text{NO}_3^-$ -koncentration) i serier med jord med indholdet i blindforsøget. Herefter er det for serier med NO_3^- -reduktion gennem lineær regression undersøgt, om der var en tidsafhængig udvikling i NO_3^- -reduktionen, idet en simpel 0'-ordens afhængighed blev anvendt. Det skal bemærkes, at det ikke har været hensigten at fastlægge reduktionens kinetik, men kun at estimere størrelsesordenen af reduktionens gennemsnitlige hastighed. Som følge af den begrænsede opblanding i batchene har den anvendte forsøgsmetode i øvrigt direkte indflydelse på reduktionens kinetik, hvorfor det ikke tjener noget formål at undersøge andre ordener af tidsafhængigheden.

Tabel 3: TRC, anvendt jordmængde og oxidationsstatus for aquifermaterialer anvendt ved batchforsøg samt overordnede resultater af forsøgene.

Lokalitet	TRC meq/kg	Jord- mængde g	Oxida- tions- status ¹	Signifi- kans af reduktion ²	Reduk- tionshastighed ³ meq/kg/døgn
Aalborg	195	15	ox.	n.s.	-
Borris	66	15	ox.	n.s.	-
Finderup	713	5	red.	_a	-
Fladerne Bæk B1 6.5-8	183	15	ox.	n.s.	-
Fladerne Bæk B1 10.5-11	106	15	ox.	n.s.	-
Fladerne Bæk B1 11-12.5	308	15	red.	n.s.	-
Fladerne Bæk B2 6.5-8	76	15	ox.	n.s.	-
Fladerne Bæk B2 8-9.5	147	15	ox.	***	-
Flakkebjerg	675	5	ox.	_a	-
Haunstrup 10/15	2513	5	red.	***	0.103
Haunstrup 10/16	4404	5	red.	***	0.168
Haunstrup 10/18	3470	5	red.	***	0.116
Herborg	713	5	red.	n.s.	-
Korrum	413	7.5	ox.	*	-
Mangehøj 34-34.5	7	50	ox.	n.s.	-
Mangehøj 57-57.5	16	50	ox.	n.s.	-
Mangehøj 59.5-60	134	25	red.	**	-
Mangehøj 62-62.5	1250	5	red.	***	0.020 ^b
Rabis T2 22.5-25.5	92	25	ox.	***	0.079
Rabis T2 26.5-27.5	537	7.5	red.	***	0.080 ^b
Rabis T2 28.5-29.5	381	7.5	red.	***	0.077 ^b
Rabis T2 29.5-30.5	646	7.5	red.	***	0.106 ^b
Rabis T2 30.5-31.5	1707	5	red.	***	0.133
Rabis T3 24-26.5	61	15	ox.	***	0.101
Rabis T3 28.5-29.5	2270	5	red.	***	0.130
Rabis T8 11.5-13.5	93	15	ox.	***	0.075
Rabis T8 18.5-21	268	15	red.	***	0.105
Stevns	400	7.5	ox.	*	-
Tylstrup	525	7.5	ox.	***	-
Vejen 309-3	1280	5	red.	*	-
Vejen 309-4	102	10	red.	n.s.	-
Vejen 309-5	73	10	red.	n.s.	-
Vejen 309-9	29	20	ox.	n.s.	-
Vejen 106-5	46	25	red.	*	-
Vejen 112-16+17	28	20	ox.	n.s.	-
Vorbasse	413	7.5	red.	_a	-
Årslev	163	15	ox.	*	-

1 Angiver om jorden stammer fra den oxiderede (ox.) eller den reducerede (red.) zone.

2 Angiver om det gennemsnitlige indhold af oxidationsequivalenter i serien er signifikant mindre end indholdet i blind kontrol uden jord. Signifikansniveauer svarer til de i tabel 2 anførte.

3 Gennemsnitlige reduktionshastigheder bestemt ved 20°C er kun angivet for serier, hvor der er en signifikant reduktion, og hvor den estimerede hastighed er signifikant (95 % niveau)^b forskellig fra 0.

a Sammenligning med blind kontrol er ikke mulig, da serien indgår i undersøgelsen af reduktionens næringsstof- og temperaturafhængighed, hvor startkoncentrationen af nitrat ikke nødvendigvis var den samme som i blindforsøget.

b Som følge af betydelige variationer i nitrit- og nitratkoncentrationen mellem batchene er de anførte hastigheder kun signifikant forskellige fra 0 på et 90 % niveau.

Biologisk aktivitet

Der er konstateret biologisk aktivitet i de fleste af de gennemførte batchserier, idet væsentlige NO_2^- -mængder kun optræder i ikke sterile batch, og indholdet af oxidationsequivalenter i ikke sterile batch generelt er lavere end i sterile batch. Den biologiske aktivitet har i de gennemførte serier ikke været inhiberet som følge af høje eller lave pH-værdier, idet aktiviteten er konstateret i hele det aktuelle pH-område fra 5.6-8.6. Af tabel 3 fremgår det, at der i 13 ud af 34 serier ikke er sket nogen signifikant reduktion af NO_3^- i forhold til blind kontrol, hvorfor den konstaterede biologiske aktivitet primært må skyldes omsætning af den glucose, der initialt var tilsat både blind kontrol og serier med jord. Ud af de 21 serier, hvori der er signifikans for reduktion af NO_3^- , er reduktionen i 8 af serierne ikke fundet signifikant tidsafhængig. Den observerede reduktion må derfor her primært skyldes en forholdsvis hurtig omsætning af en med jorden følgende letomsættelig reduktionskapacitet, for eksempel organisk C, der er blevet bragt på mineraliserbar form som følge af tørring af jorden.

Ingen sammenhæng mellem NO_3^- -reduktion, TRC og oxidationsstatus

De undersøgte aquifermaterialer spænder over en meget stor variation i TRC, men det er på baggrund af tabel 3 tydeligt, at der ikke er nogen entydig sammenhæng mellem TRC og den estimerede reduktionshastighed, ligesom der heller ikke er nogen entydig relation mellem reduktionshastigheden og jordens oxidationsstatus. Signifikante reduktionshastigheder ses med én undtagelse (Mangehøj 62-62.5) kun i serier med jorde, der havde været opbevaret i frossen tilstand indtil umiddelbart før tørring. Det er derfor sandsynligt, at de øvrige jorde, der havde været opbevaret i våd tilstand med tilgang af atmosfærisk luft indtil tørring, allerede før tørringen har

fået omsat størstedelen af den lettest omsættelige TRC.

NO_3^- -reduktionshastigheder og effekt af frysning af jorde

Frysning af jordene kan ifølge Breitenbeck og Bremner (1987), ligesom tørring føre til en markant stigning i jordenes indhold af mineraliserbart organisk C og i denitrifikationsaktiviteten. De estimerede gennemsnitlige reduktionshastigheder ($0.02-0.17 \text{ meq/kg/døgn}$ svarende til $2.3 \cdot 10^{-9}-2 \cdot 10^{-8} \text{ g NO}_3^- \text{-N/g jord/time}$) er af samme størrelsesorden som de i litteraturen givne (se side 23), og det er således ikke muligt på baggrund af de gennemførte forsøg hverken at påvise eller afvise frysningens betydning. Da de estimerede hastigheder bygger på laboratorieforsøg, kan de ikke umiddelbart overføres til naturlige forhold. De observerede reduktioner kun kan have udnyttet en meget lille del af den i batchene tilstedeværende TRC, og de angivne hastigheder må derfor primært være udtryk for omsætningen af den lettest tilgængelige fraktion af reduktionskapaciteten. Generelt synes reduktions-hastigheden da også at falde betydeligt med stigende inkubationstid. Det er derfor sandsynligt, at der også i de aquifermaterialer, som i de aktuelle forsøg ikke har vist en tidsafhængig reduktion, foreløber en vis omsætning af NO_3^- , som dog er væsentlig langsommere end de ovenfor estimerede hastigheder, og som derfor ikke kan bestemmes med den aktuelle metode.

Forsøg med næringsstofftilsætning og temperaturvariation

Effekten af næringsstofftilsætning er undersøgt for aquifermaterialerne fra Flakkebjerg, Finderup og Vorbasse, medens effekten af inkuberingstemperatur er undersøgt for materialerne fra Flakkebjerg og Finderup. For materialet fra Vorbasse er endvidere undersøgt effekten af fosfat-buffer-tilsætning. Der er på trods af de relativt høje TRC i disse materialer kun en

egentlig reduktion af oxidationsequivalenter set i forhold til sterile batch i serien med materialet fra Vorbasse. Denne reduktion er på grund af store variationer mellem batchene ikke signifikant afhængig af inkuberingstiden. Der er dog en tydelig aktivitet i forsøgsserierne med de 3 materialer, idet NO_2^- optræder i væsentlige mængder i samtlige variationer. Effekten af de nævnte variationer i serierne er undersøgt gennem variansanalyse (Freund og Littell (1981)) på indholdet af oxidationsequivalenter set i relation til den i batchen afvejede jordmængde.

Effekt af næringsstofftilsætning og temperatur

Ingen af de undersøgte variationer viste signifikante effekter i serier med materialet fra Finderup, hvorfor der i det følgende primært ses på signifikante (95 % niveau) effekter for materialerne fra Flakkebjerg og Vorbasse. Tilsætning af næringsstoffer medførte for begge materialer en mindre reduktion af oxidationsequivalenter end i serier uden næringsstofftilsætning. Tilsætning af fosfatbuffer medførte ligesom tilsætning af næringsstoffer en mindre reduktion af oxidationsequivalenter end i serien uden buffertiltsætning, en ændring der næppe kan tilskrives den af buffertiltsætningen forårsagede pH-stigning fra 6.0-6.7 til 6.9-7.4. Reduktionen synes således ikke at være begrænset af næringsstofmangel. Selv om der ikke er observeret nogen tidsafhængighed i reduktionen, havde inkuberingstemperaturen en effekt, således at den totale reduktion af oxidationsequivalenter var 3-4 % større ved 20°C end ved 10°C. Både næringsstoffeffekten og temperatureffekten kunne iøvrigt genfindes i serierne med materialet fra Finderup, selv om disse som nævnt ikke var signifikante her.

Begrænset tilgængelighed af TRC

Da der i samtlige serier var stort overskud af TRC i forhold til den tilsatte NO_3^- -mængde, og da der generelt var en betydelig biologisk aktivitet uanset inkuberingstemperaturen samtidig med, at næringsstofmangel ikke synes at forekomme, må NO_3^- -reduktionen især være begrænset af tilgængeligheden af reduktionskapaciteten. De udtalte forskelle, der er observeret mellem frosne og ikke frosne jorde med hensyn til nitrat-reduktion, støtter denne antagelse, idet den lettest tilgængelige del af reduktionskapaciteten kan være omsat med O_2 allerede inden jorden blev tørret.

Identifikation af den væsentligste NO_3^- -reduktionsproces

Da udviklingen i både NO_2^- -, NO_3^- - og SO_4^{2-} -koncentrationen er fulgt som funktion af reaktionstiden, danner serierne med tidsafhængig NO_3^- -reduktion grundlag for at fastlægge, hvilken af reaktionerne (2) eller (3) der er betydende for omsætningen. Imidlertid indeholdt de reducerede materialer fra Haunstrup og fra Mangehøj så store SO_4^{2-} -mængder ved forsøgsstart, at SO_4^{2-} -koncentrationen i batchene blev meget højere end i den tilsatte væske, og den forventede stigning i SO_4^{2-} -koncentrationen på ca. 1.6 mg SO_4^{2-} -S/mg NO_3^- -N reduceret, der skulle optræde, hvis reduktionen forløb svarende til reaktion (2), kunne derfor hverken på- eller afvises. Materialerne fra Rabis bæk indeholdt væsentligt mindre SO_4^{2-} , hvorfor kun resultaterne herfra omtales i det følgende.

Ingen stigning i SO_4^{2-} -koncentrationen

Der kunne generelt ikke konstateres nogen signifikant tidsudvikling i SO_4^{2-} -koncentrationen i serierne med materialerne fra Rabis bæk, hvilket også fremgår af figur 10b-d. En del af den observerede NO_3^- -reduktion forløber imidlertid i flere af serierne før SO_4^{2-} -analyserne er påbegyndt, men en sammenligning af SO_4^{2-} -koncentrationen i ikke sterile batch med SO_4^{2-} -koncentra-

tionen i blindforsøget og i sterile batch viser ikke forskelle, der er tilstrækkelige til at sandsynliggøre at reaktion (2) skulle være dominerende.

Forventet stigning i uorganisk C-indhold

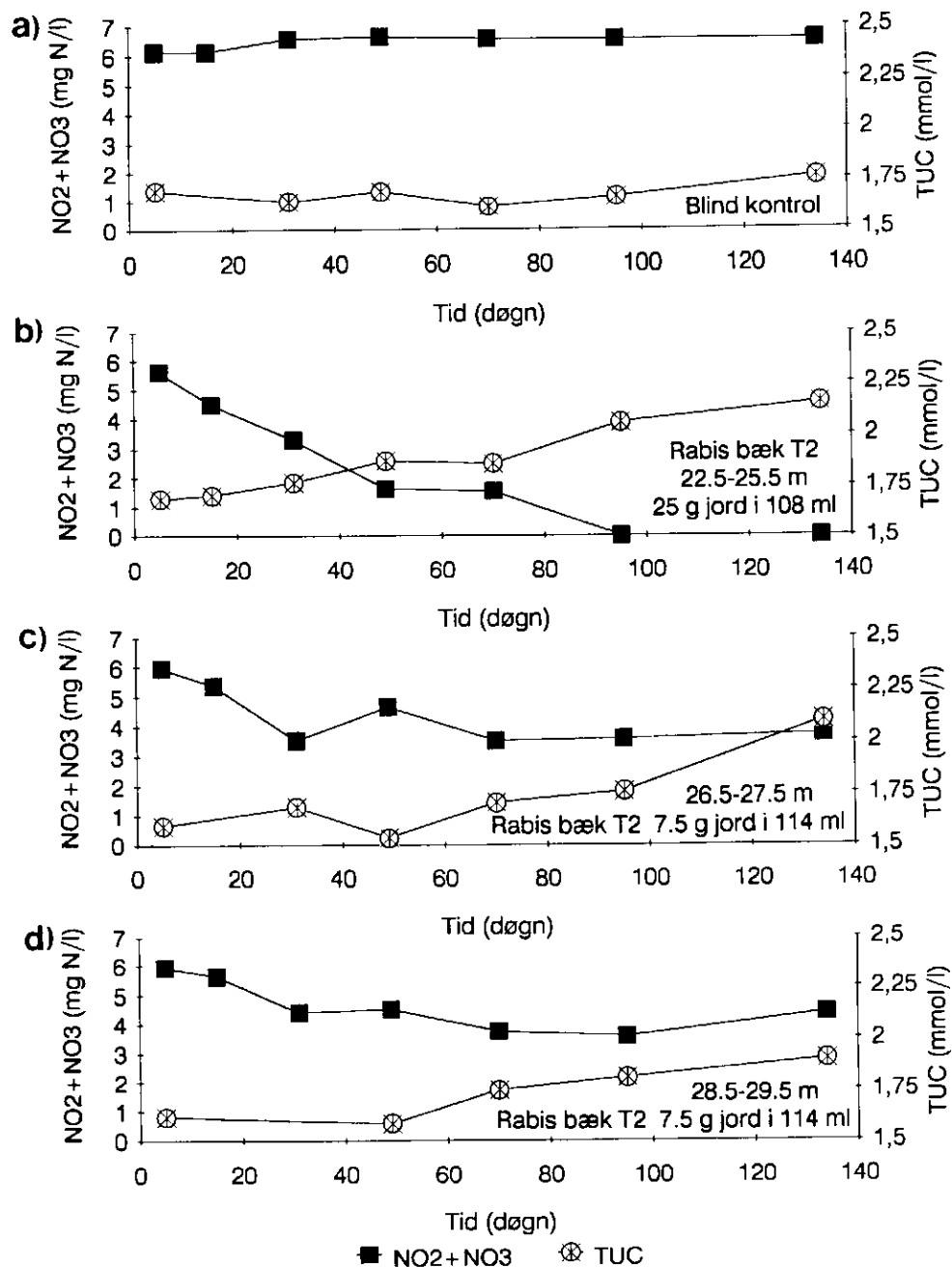
NO_3^- -reduktionen måtte derfor skyldes omsætning af organisk C svarende til reaktion (3), hvorfor en stigning både i alkaliniteten og i uorganisk C i serier med NO_3^- -reduktion skulle kunne påvises i væsken, dog under forudsætning af at opløsning eller udfældning af kalk ikke fandt sted.

Forventet effekt af jordenes CaCO_3 -indhold

Det er herefter undersøgt, om NO_3^- -reduktionen kunne skyldes omsætning af organisk C. Antages reduktionen at have forløbet svarende til reaktion (3), og at der ikke er sket opløsning eller udfældning af CaCO_3 , skulle væskens indhold af uorganisk C (TUC - Total Uorganisk Carbon) stige med ca. 0.09 mmol/mg NO_3^- -N reduceret. Hvis den inkuberede jord indeholdt CaCO_3 , er det sandsynligt, at dette løbende er blevet opløst (uanset NO_3^- -reduktionen) og dermed tilføre væsken TUC, idet væsken ved forsøgsstart var kalkaggressiv. Denne proces kan tænkes at være forstærket som følge af neutralisation af den ved reaktion (3) frigivne H^+ -mængde, således at den anførte stigning i TUC på 0.09 mmol/mg NO_3^- reduceret må opfattes som en minimumsværdi.

Stigende indhold af uorganisk C

Med udgangspunkt i de målte pH og TAL-værdier er TUC beregnet (Harremoës et al. (1980)), idet der er taget hensyn til den tilsatte fosfatbuffers andel af TAL, ligesom det er eftervist, at væsken i alle serier med jord fra Rabis bæk igennem hele forsøget var kalkaggressiv. I figur 11 er udviklingen i TUC og $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ vist som funktion af inkuberingstiden for de samme serier som vist i figur 10. Det fremgår, at TUC stiger med inkuberingstiden, medens $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ af-

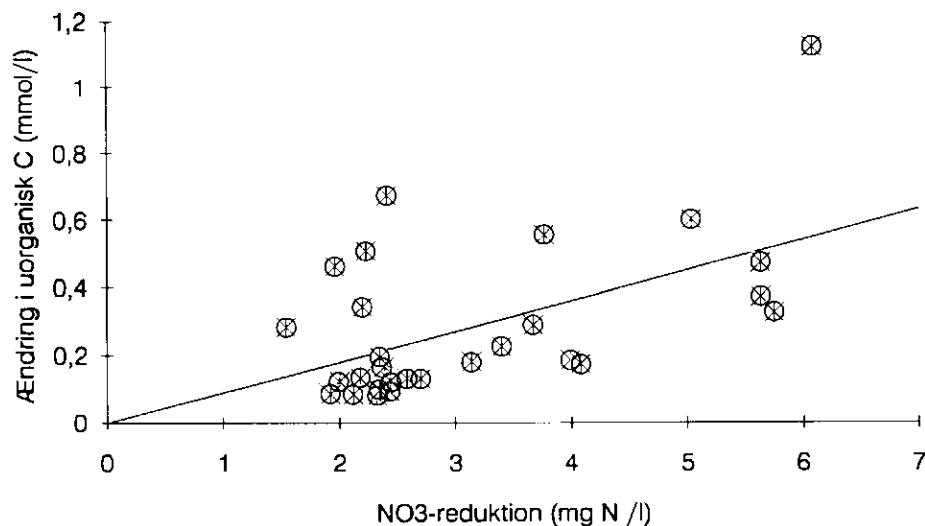


Figur 11: Udvikling i indholdet af nitrit- + nitrat- og uorganisk C i sterile og ikke sterile batch som funktion af reaktionstid i blindforsøg og i 3 aquifermaterialer.

tager. Den tidsmæssige overensstemmelse mellem NO_3^- -reduktionen og stigningen i TUC er ikke fuldstændig, hvilket især skal tilskrives usikkerheden på pH-målingen, for eksempel som følge af udluftning af CO_2 fra væsken før måling, og den deraf følgende usikkerhed på TUC-beregnin-gen. For de 9 serier med jord fra Rabis bæk er den forventede og den ud fra de målte pH- og TAL-værdier beregnede ændring i TUC i figur 12 vist som funktion af den observerede NO_3^- -reduk-tion til tidspunkterne 70, 95 og 130 døgn.

NO_3^- -reduktion med
organisk C

Stigningen i TUC er af samme størrelse som den forventede, hvilket peger på, at NO_3^- -reduktionen skyldes omsætning af organisk C. Da jordene ifølge de sedimentkemiske undersøgelser (NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)) indeholder beskedne mængder CaCO_3 , kan det imid-lertid ikke udelukkes, at en del af stigningen



Figur 12: Ændringen i TUC som funktion af ob-serveret NO_3^- -reduktion i 9 jorde fra Rabis Bæk. Den indtegnede linie angiver den forventede ændring beregnet på baggrund af reaktion (3).

i TUC skyldes opløsning af CaCO_3 . I betragtning af, at der ikke kunne påvises nogen udvikling i SO_4^{2-} -koncentrationen, sandsynliggør de gennemførte forsøg, at NO_3^- -reduktionen i jordene fra Rabis bæk primært skyldes omsætning af organisk C.

Jordens indhold
af adsorberet SO_4^{2-}

Endeligt skal de små, men for de reducerede Rabis bæk-jorde signifikante (99 % niveau), forskelle mellem SO_4^{2-} -koncentrationen i blindforsøget og i de enkelte serier (se figur 10) kommenteres i relation til den på side 33 omtalte mulige SO_4^{2-} -adsorption. I tabel 4 er jordenes SO_4^{2-} -indhold beregnet dels på baggrund af den SO_4^{2-} -mængde, der måtte stamme fra porevandets SO_4^{2-} -indhold før tørring af jorden (se figur 4 og 5), dels på baggrund af forskellen mellem SO_4^{2-} -koncentrationen i forsøg med jord og i blind. Det fremgår her tydeligt, at den fra porevandet stammende SO_4^{2-} -mængde ikke kan forklare de observerede forskelle i de reducerede jorde, hvorfor det er sandsynligt, at den til batchforsøgene anvendte væske som følge af sin sammensætning har givet anledning til en frigivelse af adsorberet SO_4^{2-} . De således adsorberede SO_4^{2-} -mængder i jordene er som omtalt på side 35 tilstrækkelige til at kunne påvirke det landbrugspåvirkede grundvands SO_4^{2-} -indhold i væsentlig grad.

Sammenfatning

Batchforsøgene viser ligesom de indledende forsøg, at NO_3^- -reduktionen i aquifermaterialerne ikke er begrænset af næringsstofmangel. På baggrund af NO_3^- -reduktionens ringe temperaturafhængighed, de markante forskelle mellem frosne og ikke frosne materialer og den med stigende inkuberingstid aftagende omsætningshastighed, er det nærliggende at antage, at NO_3^- -reduktionen primært er styret af tilgængeligheden af den tilstedeværende TRC.

Tabel 4: SO_4^{2-} -indholdet i jordene fra Rabis Bæk beregnet på baggrund af porevandets SO_4^{2-} -indhold og målte SO_4^{2-} -koncentrationer i batchforsøg.

Jord	SO_4^{2-} -s-indhold fra porevand ¹ mg/kg	SO_4^{2-} -s-indhold fra batch ² mg/kg
Rabis T2 22.5-25.5	2	0 (n.s.)
Rabis T2 26.5-27.5	2	6 (***)
Rabis T2 28.5-29.5	5	9 (***)
Rabis T2 29.5-30.5	5	9 (***)
Rabis T2 30.5-31.5	4	15 (***)
Rabis T3 24-26.5	2	1 (n.s.)
Rabis T3 28.5-29.5	5	44 (***)
Rabis T8 11.5-13.5	4	1 (n.s.)
Rabis T8 18.5-21	2	7 (***)

1 SO_4^{2-} -indholdet er beregnet på baggrund af de i figur 4 og 5 givne SO_4^{2-} -koncentrationer. Det antages, at jordens volumenvægt er 1.6 g/cm³, porøsiteten 0.4 og at hele den SO_4^{2-} -mængde, der fandtes i det til den udtagne borekerne hørende porevand, er fastlagt i jorden efter tørring.

2 SO_4^{2-} -indholdet er beregnet på baggrund af jordmængde, væskevolumen og forskellen mellem SO_4^{2-} -koncentrationen i batch med jord og i blind. Signifikansniveauet for koncentrationsforskellen er angivet i () svarende til tabel 2.

I jordene fra Rabis bæk udgør organisk C størstedelen af den målte TRC. I de gennemførte batchforsøg er der påvist en sammenhæng mellem indholdet af uorganisk C og NO_3^- -reduktionen, hvilket sandsynliggør, at NO_3^- -reduktionen skyldes omsætning af organisk C. Derimod er der ikke fundet nogen udvikling i SO_4^{2-} -indholdet, hvorfor omsætning af reducerede svovlforbindelser ikke synes at spille nogen rolle. Til gengæld indeholder jordene fra den reducerede zone tilstrækkelige mængder af adsorberet SO_4^{2-} til, at det landbrugspåvirkede grundvands SO_4^{2-} -indhold vil ændres betydeligt ved mødet med disse jordlag.

4.5 Reduktionskapacitet i drønvand

Datagrundlag

Undersøgelens resultater udgøres dels af data for drønvandsafstrømning og NO_3^- -koncentration i drønvandet (Simmelsgaard (1990)), dels af NO_3^- -N, TOC- og COD-koncentrationer målt ved LTH på de samme drønvandsprøver. Datasættet, der omfatter de på side 14 nævnte lokaliteter i perioden efterår 1986 til sommer 1988, er desværre ikke komplet, hvorfor der i tabel 5 gives en oversigt over fordelingen af antallet af de målte enkeltparametre.

Tabel 5: Fordeling af antallet af målte enkeltparametre i drønvandsdatasættet.

	Afstrømning + NO_3^- (SPL)	TOC	COD
NO_3^- (LTH)	190	52	160
TOC	-	58	39
COD	-	-	181

Sammenligning af NO_3^- -analyser

Da NO_3^- -indholdet således er bestemt ved både SPL og LTH i de samme 190 drønvandsprøver, er det fundet naturligt at undersøge, om der er opnået forskellige analyseresultater, eventuelt som følge af lang opbevaringstid af prøverne før analyse ved LTH. Ved en "paired t-Test" blev der fundet signifikant forskellige resultater (99.99 % signifikansniveau), idet LTH i gennemsnit har fundet 0.57 mg NO_3^- -N/l mindre end SPL. En lineær regression mellem de to NO_3^- -værdier afslører dog, at denne forskel er lille set i forhold til koncentrationsområdet, der spænder fra 0-28 mg NO_3^- -N/l, idet

$$\text{NO}_{3(\text{LTH})}^- = 0.98 \cdot \text{NO}_{3(\text{SPL})}^- - 0.40 \quad R^2=0.99$$

(0.008)*** (0.11)***

hvor standardfejl () og signifikansniveau svarende til tabel 2 er angivet. Den beskedne forskel sandsynliggør, at prøveopbevaringstiden ikke har haft nogen væsentlig betydning, hvorfor der i det følgende udelukkende benyttes NO_3^- -data bestemt ved LTH.

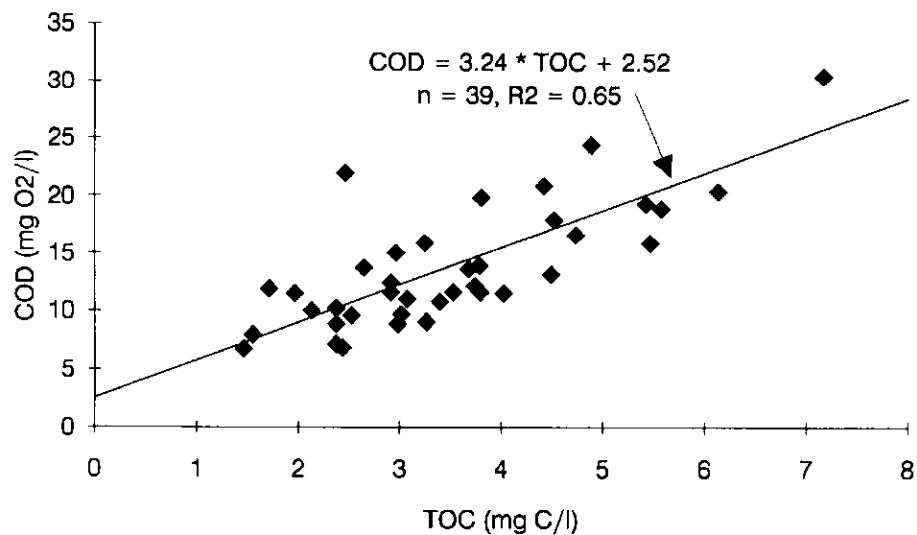
Sammenhæng mellem
COD og TOC

I 39 af de undersøgte drænvandsprøver er der målt både COD og TOC, og ved lineær regression er der fundet følgende sammenhæng mellem COD og TOC;

$$\text{COD} = 3.24 \cdot \text{TOC} + 2.52 \quad R^2 = 0.65$$

(0.39)*** (1.51)n.s.

idet COD- og TOC-indholdet varierede mellem henholdsvis 7-30 mg O_2/l og 1.5-7.2 mg C/l. Regressionslinien er i figur 12 vist sammen med de relevante analysedata. Den fundne sammenhæng



Figur 13: COD vist som funktion af TOC for 39 drænvandsprøver fra 5 forskellige lokaliteter.

mellem COD og TOC sandsynliggør, at størstedelen af den i drønvand et indeholdte reduktionskapacitet stammer fra organisk C. Antages reduktionskapaciteten kun at stamme fra organisk C, kan det gennemsnitlige oxidationstrin for organisk C i drønvand ud fra den estimerede omsætningsfaktor på 3.24 mg O₂/mg C beregnes til ca. -0.94. Oxidationstrinnet for organisk C er således væsentligt lavere i drønvand end i jord, hvor oxidationstrinnet som tidligere nævnt ofte antages at være 0 (i jordene fra Rabis bæk blev oxidationstrinnet beregnet til ca. 0.44, se side 30). Dermed er det organiske C i drønvand mindre omsat (mindre oxideret) end organisk C i jord, og det således forventes, at en del af det organiske C i drønvand kan omsættes med O₂ eller NO₃⁻ under nedsivningen.

Drønvandets indhold af oxidations- og reduktionskapacitet

Der er ikke fundet nogen sammenhæng mellem NO₃⁻-koncentration og COD-koncentration i drønvandet. Da undersøgelsesperioden, der blandt andet omfatter det meget våde år 1987, er forholdsvis kort, er der for de 5 lokaliteter med udgangspunkt i afstrømningstal, målte NO₃⁻ og COD-kon-

Tabel 6: Drønvandets middelindhold af oxidationskapacitet (190 prøver, NO₃⁻ omregnet til meq/l) og reduktionskapacitet (160 prøver, COD omregnet til meq/l) for de 5 undersøgte lokaliteter og som gennemsnit.

Lokalitet	Reduktionskapacitet meq/l	Oxidationskapacitet meq/l
5	3.30	3.53
12	2.05	8.00
22	2.53	3.61
28	2.54	4.59
39	2.16	0.92
Vejet gennemsnit	2.41	3.42

centrationer beregnet de akkumulerede afstrømmede NO_3^- - og COD-mængder, hvorefter drænvandets middelindhold af oxidationskapacitet (NO_3^- omregnet til meq/l) og reduktionskapacitet (COD omregnet til meq/l) er beregnet, se tabel 6. Det fremgår, at for 4 af de 5 undersøgte lokaliteter er drænvandets gennemsnitlige indhold af oxidationskapacitet i form af NO_3^- større end indholdet af reduktionskapacitet. Sandsynligvis kan kun en del af drænvandets reduktionskapacitet udnyttes til NO_3^- -reduktion, og der må derfor ske en væsentlig tilførsel af NO_3^- til de dybere jordlag. Drænvandets indhold af reduktionskapacitet kan dog være underestimeret i forhold til et gennemsnit målt over en længere årrække, idet undersøgelsesperioden har været fattig på perioder med frost, der kan medvirke til en forøget frigivelse af organisk stof fra overfladejorden. På grund af undersøgelsens forholdsvis beskedne omfang med hensyn til lokaliteter vil drænvandets sammensætning ikke her blive forsøgt relateret til hverken afstrømning, jordtype eller afgrødefordeling.

Sammenfatning

Antages drænvands sammensætning generelt at svare til sammensætningen af det vand, der på de undersøgte lokaliteter siver mod grundvandet, synes det klart, at der på de lerede (og derfor dræned) jorde sker en nettotilførsel af oxidationskapacitet til de dybereliggende jordlag. Dette betyder, at der i lerjorde, ligesom under de mere sandede jorde, er en potentiel risiko for, at den i jordene indeholdte reduktionskapacitet opbruges og at NO_3^- -koncentrationen i grundvandet vil stige, omend dette sker med en meget beskedne hastighed.

4.6 Batchforsøg med drænvand.

Store variationer
mellem batch

Det til batchforsøgene anvendte drænvand var før forsøgsstart NO_3^- -frit og havde et COD-indhold på 60 mg O_2 /l svarende til en reduktionskapacitet på 7.5 meq/l, pH=7.8 og TAL=7.5 meq/l. For de gennemførte forsøg (se forsøgsplan i tabel 7) gælder generelt, at der ikke er fundet nogen signifikant udvikling i hverken NO_2^- - eller NO_3^- -koncentration som funktion af inkubationstiden (9-10 analyser fordelt over 160 dage), hvilket blandt andet kan skyldes meget store variationer i NO_2^- - og NO_3^- -koncentration mellem flaskerne i forsøgsserierne. NO_2^- - og NO_3^- -koncentrationer er derfor omregnet til oxidationsequivalenter, hvorefter summen af disse repræsenterer det samlede indhold af oxidationskapacitet i drænvandet, men heller ikke denne beregnede parameter er fundet afhængig af inkubationstiden. I figur 13 er det tidsmæssige forløb af indholdet af NO_2^- , NO_3^- og oxidationskapacitet (udtrykt i meq/l) vist for forsøgsserierne A og B, og i tabel 7 er middelværdi og spredning vist for de samme 3 parametre for alle 5 forsøgsserier.

Der er ligeledes fundet meget store pH- og TAL-variationer mellem batch i en serie, hvilket delvis kan tilskrives deciderede analysefejl. På baggrund af denne variation og det relativt høje TAL-indhold ved forsøgsstart er det ikke fundet relevant at diskutere data for pH og TAL, det konstateres blot, at pH har været i størrelsesordenen 7-8.5.

NO_3^- -reduktion kun
ved 30°C

NO_3^- -koncentrationen var ved forsøgsstart 10 mg NO_3^- -N/l svarende til en oxidationskapacitet på 3.57 meq/l, og ved fuldstændig omsætning af den tilsatte glucose-mængde på 5 mg/l med NO_3^- , skulle restindholdet af oxidationskapacitet, som

Tabel 7: Forsøgsplan for batchforsøg med drænvand og forsøgsresultater i form af middelværdier og spredninger () for $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ og oxidationskapacitet.

<u>Forsøgsplan</u>			
Serie	Temperatur	Næring	Podning
A	10°C	nej	nej
B	30°C	nej	nej
C	10°C	nej	ja
D	10°C	ja	nej
E	10°C	ja	ja

<u>Resultater</u>				
Serie	n	NO ₂ ⁻ -N (mg/l)	NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	Ox.kap. (meq/l)
A	13	1.39(0.70) ^a	6.93(1.79) ^a	2.77(0.50) ^{ac}
B	9	2.74(0.55) ^b	4.54(1.20) ^b	2.21(0.34) ^b
C	10	0.92(0.26) ^{ae}	8.33(0.72) ^a	3.17(0.23) ^c
D	9	0.74(0.39) ^{cef}	7.67(1.09) ^a	2.90(0.34) ^{ac}
E	10	0.48(0.22) ^{df}	7.89(0.40) ^a	2.92(0.12) ^a

NB: Middelværdier efterfulgt af samme bogstav er ikke signifikant forskellige (97.5 % niveau).

kunne udnyttes til omsætning af den i drænvandet indeholdte reduktionskapacitet, blive 2.90 meq/l. Ved en t-Test på forskellen mellem den i batchene beregnede oxidationskapacitet og den teoretisk tilgængelige, er der kun ved serie B (inkubationstemperatur 30°C) fundet en signifikant (99.5 %-niveau) forskel fra 0, medens det for de øvrige forsøgsserier gælder, at det hovedsageligt kun er den tilsatte glucose, der har bidraget til $\text{NO}_3\text{-}$ reduktionen. Da der ikke er konstateret nogen tidsmæssig udvikling i indholdet af oxidationskapacitet, må den konstaterede omsætning være sket inden første analyse (efter 15 dages inkubation). Resultatet sand-

synliggør derfor, at en del af drønvandets reduktionskapacitet er omsættelig under NO_3^- -reducerende forhold ved 30°C , men kun meget langsomt omsættelig ved 10°C , idet tilsvarende temperatursammenhænge er velkendte for biologiske omsætninger. Det bemærkes, at den højere temperatur i serie B fører til en signifikant større NO_2^- -dannelse end det er tilfældet i de øvrige serier. Det er tydeligt, at der også sker en reel reduktion af NO_3^- , sandsynligvis til N_2 , og at reduktionen forløber uden podning eller næringsstofftilsætning.

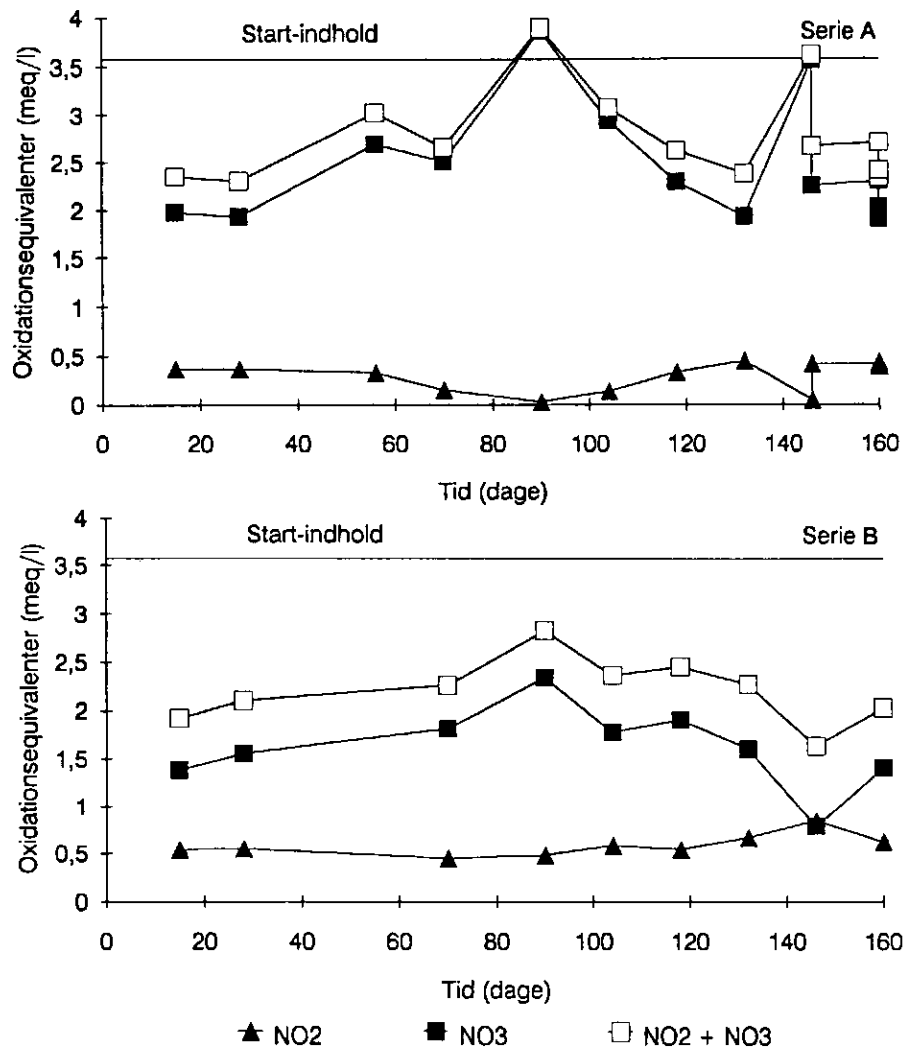
Effekt af podning og næringsstofftilsætning

Det er herefter undersøgt, om næringstilsætning og podning har nogen indflydelse på fordelingen af NO_2^- og NO_3^- ved en inkubationstemperatur på 10°C . En sammenligning af resultaterne i tabel 7 viser, at NO_2^- -koncentrationen falder markant ved forbedrede omsætningsforhold (tilsætning af næring og/eller podemateriale), hvorimod der på grund af den store spredning ikke kan observeres signifikante forskelle i NO_3^- -koncentrationen. En variansanalyse på samtlige resultater fra de 4 forsøgsserier viser ligeledes, at både podning og tilsætning af næringsstoffer har signifikant (95 % niveau) indflydelse på NO_2^- -koncentrationens størrelse, medens der ikke synes at være nogen vekselvirkning mellem podning og næring. NO_3^- -koncentrationen viser sig i denne test at være signifikant (95 % niveau) større ved podning, hvilket kan indikere, at podematerialet har indeholdt væsentlige NO_3^- -mængder, på trods af den anvendte fortynding. Spredningen på resultaterne er for stor til at påvise forskelle i NO_3^- -koncentrationen som følge af næringstilsætning.

Sammenfatning

Batchforsøg gennemført med en drønvandstype viser, at størsteparten af den i drønvandet tilstedeværende reduktionskapacitet er meget

svært omsættelig ved naturlige temperaturer, og at omsætningen ikke synes at være begrænset af næringsstofmangel. Muligheden for NO_3^- -reduktion i det til forsøgene anvendte drænvand var stor set i sammenligning med andre drænvandstyper, idet drænvandet stammede fra et nydrænet eng/mose-areal, hvor indholdet af COD var væsentligt højere end de i afsnit 4.5 undersøgte drænvandstyper.



Figur 14: Indholdet af NO_3^- , NO_2^- og oxidationskapacitet udtrykt i meq/l som funktion af tiden for forsøgsserierne A og B.

5 Diskussion og konklusion

Resultaterne i denne rapport bygger på undersøgelser gennemført på de for arbejdet tilgængelige aquifermaterialer og drænvandstyper. Da disse materialer ikke er dækkende for hele landet, tages der forbehold for en generel anvendelse af de præsenterede resultater.

Kontrol af analysemetode

En analysemetode, der oprindeligt er udviklet med henblik på bestemmelse af overfladejordes indhold af organisk C, er modificeret og anvendt til bestemmelse af den totale reduktionskapacitet (TRC) i aquifermaterialer. Metodens resultater er for 48 jordprøver fra Rabis bæk sammenlignet med prøvernes indhold af organisk C (TOC) og reduceret svovl (TRS) (NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B5 og B8 (1990)), hvorved det er vist, at både TOC og TRS oxideres i analysen, se tabel 2.

TRC-analysens fordele

De undersøgte jordes indhold af TRS er dog betydeligt lavere end indholdet af TOC, hvorfor TRC-analysen her kan anvendes i stedet for den meget apparaturkrævende TOC-analyse. TRC-analysen har endvidere de fordele, at resultatet ikke påvirkes af jordenes karbonatindhold, ligesom det er muligt med god sikkerhed at estimere indhold af organisk C, der er væsentligt lavere end det er muligt med traditionelle TOC-analyser. Eksempelvis har Powell et al. (1989) fundet meget store usikkerheder ved bestemmelse af TOC-indhold på 0.03 % i aquifermaterialer, et niveau, der svarer til de laveste TOC-indhold målt på jordene fra Rabis bæk. Anvendelse af TRC-analysen på sandjorde fra andre lokaliteter som Mangehøj og Vejen viser imidlertid, at TOC-indholdet her i både den oxiderede og den reducerede zone må være endnu lavere, i størrelsesordenen 0.005-0.02 %, hvorfor den

traditionelle TOC-analyse næppe ville kunne anvendes her. TRC-analysen kan på den baggrund også være relevant at anvende ved undersøgelse af forskellige stoffers transport i sandjorde i forbindelse med forureninger fra eksempelvis lossepladser og kemikaliedepoter, se Larsen og Kjeldsen (1990).

Forskel mellem
sand- og lerjorde

Den beskrevne analysemetode er endvidere anvendt til bestemmelse af TRC i nogle lerjorde, og det er vist, at disse jorde som forventet besidder en betydeligt større reduktionskapacitet end sandjorde. Da sammenhængen mellem TRC og TOC kun er eftervist for sandjorde, kan reduktionskapaciteten i lerjorde ikke på det foreliggende grundlag knyttes til organisk C.

Sammenhæng mellem
TRC-, O_2 - og NO_3^- -
profiler

Ved at sammenholde TRC-profiler for et antal sand- og lerjorde med de tilsvarende O_2 - og NO_3^- -profiler er det fundet, at TRC generelt er lavere i den oxiderede zone, hvor O_2 og NO_3^- er til stede, end i den underliggende reducerede zone, hvor O_2 og NO_3^- ikke findes, se figur 4-9. I flere af profilerne fra Rabis bæk og Vejen aftager også SO_4^{2-} -koncentrationen med dybden, og der er således stærke indikationer på, at forskellen i TRC mellem den oxiderede og den reducerede zone er betinget af kemiske/biologiske processer, hvorved O_2 , NO_3^- og SO_4^{2-} udnyttes til oxidation af de reducerede stoffer i aquifermaterialerne. En del af reduktionskapaciteten synes dog ikke at kunne oxideres ved naturlige processer, idet TRC ikke er 0 i den oxiderede zone.

Grundvandets bevægelse vil i de undersøgte profiler primært være horisontal, hvilket kan være forklaringen på den relativt skarpe overgang mellem den oxiderede og den reducerede zone (kaldet oxidationsgrænsen). Imidlertid vil der almindeligvis også være en vis vertikal vandbe-

vægelse fra den oxiderede til den reducerede zone, således at der løbende tilføres O_2 , NO_3^- og SO_4^{2-} hertil, hvorved der som følge af de kemiske/biologiske processer sker en udtøring af den tilstedeværende reduktionskapacitet.

Tilgængelig reduktionskapacitet

I Vejen er den vertikale vandtransport fra den oxiderede til den reducerede zone ved hjælp af en simpel model estimeret til ca. 0.2 m/år (Pedersen et al. (1990)). Antages forskellen i TRC mellem den reducerede og den oxiderede zone at repræsentere den del af reduktionskapaciteten, der totalt kan udnyttes til reduktion af O_2 , NO_3^- og SO_4^{2-} , kan den tilgængelige reduktionskapacitet i Vejen estimeres til ca. 30 meq/kg (se figur 9) svarende til 48 eq/m³. Antages det ned-sivende grundvand samtidig som gennemsnit at indeholde en oxidationskapacitet i form af O_2 , NO_3^- og SO_4^{2-} på 5 meq/l (svarende til 14 mg NO_3^- -N/l eller 1 mmol NO_3^- /l) kan det beregnes, at oxidationsgrænsen vil sænkes med ca. 2 cm/år. På den baggrund synes det klart, at NO_3^- -holdigt vand i løbet af en kortere årrække (10-50 år) vil nå det vandstandsende lerlag, hvorefter aquiferen kun kan levere O_2 - og NO_3^- -holdigt vand.

Tilsvarende beregninger kan naturligvis gennemføres for de øvrige undersøgte lokaliteter. Oxidationsgrænsens placering er i flere af profilerne betinget af tynde jordlag med et betydeligt indhold af brunkul med deraf følgende højt TRC-indhold, og oxidationsgrænsen vil her sænkes ganske ubetydeligt. I disse situationer kan den horisontale udbredelse af det NO_3^- -holdige vand dog være afgørende for udviklingen i grundvandskvaliteten i området.

Biologisk betinget NO_3^- -reduktion

Der er gennemført en række batchforsøg med et større antal aquifermaterialer, og resultaterne

NO₃⁻-reduktions-
hastigheder

viser, at NO₃⁻-reduktionen er en biologisk betinget proces, der ikke synes begrænset af næringsstofmangel. Processen blev kun påvist i en del af de undersøgte jorde, og der er ikke fundet nogen entydig sammenhæng mellem NO₃⁻-reduktionens størrelse og jordens TRC. I en del af jordene med NO₃⁻-reduktion kunne der ikke observeres nogen tidsmæssig udvikling i processen, selv om der var rigelige TRC-mængder til rådighed. Det er derfor nærliggende at antage, at en meget lille del af den tilstedeværende TRC i disse jorde, der alle i en periode havde været opbevaret i våd tilstand med tilgang af atmosfærisk luft før tørring, var let omsættelig, måske netop som følge af tørringen, medens resten var meget svært omsætteligt. Derimod kunne der konstateres en tidsafhængig NO₃⁻-reduktion i jorde, som var blevet nedfrosset umiddelbart efter prøvetagningen. Den gennemsnitlige NO₃⁻-reduktionshastighed i forsøgsperioden på 130 døgn blev her estimeret til 0.02-0.17 meq/kg/døgn svarende til $2.3 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ g NO₃⁻-N/g jord/time, hvilket er hastigheder af samme størrelsesorden som de af Trudell et al. (1986), Morris et al. (1988) og Starr og Gillham (1989) fundne, der alle er bestemt over forholdsvis korte tidsrum (timer til nogle døgn). Imidlertid dækker de estimerede gennemsnitshastigheder over det faktum, at NO₃⁻-reduktionen forløber væsentligt hurtigere i starten af forsøgsperioden (de første 20-30 døgn), hvorefter hastigheden aftager, i nogle jorde så meget, at der ikke kan ses nogen udvikling i NO₃⁻-reduktionen i de sidste 100 døgn af forsøgsperioden. På den baggrund er det sandsynligt, at det også i de frosne jorde kun var en lille del af reduktionskapaciteten, der var letomsættelig, og både frysningen og den efterfølgende tørring kan have påvirket størrelsen af denne fraktion. Dermed er det også sandsynligt, at

den gennemsnitlige hastighed, hvormed NO_3^- - reduceres i grundvand under naturlige forhold kan være meget lavere end de estimerede, hvorfor grundvandets opholdstid i den NO_3^- -reducerende/reducerede del af aquiferen kan blive afgørende for, om nitraten kan nå at blive reduceret, før vandet når vandforsyningsboringer eller overfladerecipienter.

NO_3^- -reduktion med organisk C

NO_3^- -reduktionen i batchforsøg med jordene fra Rabis bæk skyldes sandsynligvis omsætning af organisk C, idet der er observeret en tydelig stigning i indholdet af uorganisk C, se figur 13-14. En del af stigningen i uorganisk C kan dog skyldes opløsning af karbonater. Derimod synes omsætning af reducerede svovlforbindelser ikke at spille nogen rolle i de gennemførte forsøg, da der ikke sker nogen stigning i SO_4^{2-} -koncentrationen som følge af NO_3^- -reduktionen, se figur 11. Selv om omsætning af reducerede svovlforbindelser således ikke kunne påvises i de gennemførte forsøg, kan det dog ikke udelukkes, at processen kan forløbe under naturlige forhold.

Batchforsøgene har endvidere vist, at jordene fra den reducerede zone i Rabis bæk indeholder så store mængder adsorberet SO_4^{2-} , se tabel 7, at SO_4^{2-} -indholdet i det landbrugspåvirkede grundvand vil stige betydeligt ved mødet med disse jordlag.

Det er ikke muligt ud fra de gennemførte forsøg at klarlægge, hvor stor indflydelse behandlingen af jordene (våd opbevaring, frysning og tørring) har på de opnåede NO_3^- -reduktionshastigheder, ligesom forsøgene ikke afgør, hvad der styrer tilgængeligheden af reduktionskapaciteten. På den baggrund er det nærliggende at foreslå gennemførelse af længerevarende og vel-

kontrollerede feltforsøg, hvor også mulighederne for opløsning af karbonbater og frigivelse af adsorberet SO_4^{2-} undersøges nærmere.

Drænvandsundersøgelser

Endeligt har de gennemførte drænvandsundersøgelser vist, at også i drænvand udgøres hovedparten af reduktionskapaciteten af organisk C, samt at indholdet af reduktionskapacitet som gennemsnit for de 5 undersøgte lokaliteter er væsentligt lavere end den oxidationskapacitet, der findes i vandet i form af NO_3^- . Da drænvandet sandsynligvis også som udgangspunkt indeholder O_2 , bliver denne forskel mere udtalt. Tages de undersøgte lokaliteter som repræsentative for lerjorde, må det være klart, at der også i lerjorde tæres på den tilstedeværende reduktionskapacitet, men som følge af, at indholdet er meget større end i sandjordene, vil der gå meget lang tid før grundvandskvaliteten forringes af et større NO_3^- -indhold.

Inkuberingsforsøg gennemført med en drænvands-type har vist, at den i drænvandet indeholdte reduktionskapacitet var meget svært tilgængelig, på trods af, at vandet stammede fra et nydrænet eng/mose-areal, hvor vandet som udgangspunkt var NO_3^- -frit samtidig med at indholdet af reduktionskapacitet var højt set i forhold til de øvrige undersøgte drænvandstyper. På den baggrund synes det klart, at reduktionen af NO_3^- -indholdet i det vand, der transporteres fra rodzonen mod grundvandet primært må skyldes omsætning af den i jordene indeholdte reduktionskapacitet, hvorimod drænvandets eget indhold næppe spiller nogen væsentlig rolle.

6 Referenceliste

- Albrechtsen, H.J., 1988: Grundvandszonens mikrobiologi. Rapport P6.1, Lossepladsprojektet.
- Andreasen, L., Larsen, H.V., 1989: Nitratreducerende processer i grundvandszonen. Fremskridtsrapport. Danmarks Ingeniørakademi, Kemi-afdelingen.
- Baalsrud, K., Baalsrud, K.S., 1954: Studies on *Thiobacillus denitrificans*. Arch. Microbiol., 20, p. 34-62.
- Breitenbeck, G.A., Bremner, J. M., 1987: Effects of storing soils at various temperatures on their capacity for denitrification. Soil Biol. Biochem., 19, p. 377-380.
- Burford, J.R. Bremner, J.N., 1975. Relationships between the denitrification capacities of soils and total, water-soluble and readily decomposable soil organic matter. Soil Biol. Biochem., 7, p. 389-394.
- Freund, R.J., Littell, R.C., 1981: SAS for linear models. A guide to the ANOVA and GLM procedures. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Hansen, L., Pedersen, E.F., 1975: Drånvandsundersøgelser 1971-74. Tidsskr. Planteavl 82, p. 670-688.
- Harremoës, P., Henze, M., Arvin, E., Dahi, E., 1980: Teoretisk Vandhygiejne. 2. udgave. Polyteknisk Forlag, Lyngby.
- Harrison, R.B., Johnson, D.W., Todd, D.E., 1989: Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils. J. Environ. Qual. 18, p. 419-426.
- Kristiansen, H., Hansen, E.Z., 1986: Reducerede stoffer i undergrunden i et hedesletteområde. Intern rapport nr. 13, Sårbarhedsprojektet, Danmarks Geologiske Undersøgelse.
- Kölle, W., Werner, P., Strebel, O. and Böttcher, J., 1983. Denitrifikation in einem reduzierenden grundwasserleiter. Vom Wasser, 61, p. 125-147.
- Larsen, T., Kjeldsen, P., 1990: Sorption af organiske stoffer i akviferer: Laboratorieundersøgelser. Rapport P5-2, Lossepladsprojektet.

Lind, A.-M. and Pedersen, M.B., 1976a. Nitrate reduction in the subsoil II. General description of boring profiles, and chemical investigations on the profile cores. Tidskr. Planteavl, 80, p. 82-99.

Lind, A.-M. and Pedersen, M.B., 1976b. Nitrate reduction in the subsoil III. Nitrate reduction experiments with subsoil samples. Tidskr. Planteavl, 80, p. 100-106.

Mebuis, L.J., 1960. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. Anal. Chem. Acta, 22, p. 120-124.

Morris, J.T., Whiting, G.J. and Chapelle, F.H., 1988. Potential denitrification rates in deep sediments from the southeastern Coastal Plain. Environ. Sci. Technol., 22, p. 832-836.

Nebel, U., Andersen, S.J., 1987: Jordens totale reduktionskapacitet bestemt ved COD. Individuelt kursus, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole.

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B1, 1990: Kemodenitrifikation med Jern(II) forbindelser.

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B5, 1990: Transport og omsætning af N og P i Rabis Bæks opland.

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B8, 1990: Processes of nitrate reduction in a sandy aquifer: Geochemistry and geochemical modelling.

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B10, 1990: Geokemiske processer i et grundvandsmagasin.

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B16, 1990: Kortlægning af potentialet for nitratreduktion. Ulfborgområdet.

Parkin, T.B., 1987: Soil microsites as a source of denitrification variability. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, p. 1194-1199.

Pedersen, J.K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1990: Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer. Journal of Hydrology. In press.

Pedersen, J.K., 1987: "Opløsning" af organisk stof fra jord under batchforsøg. Internt notat. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole.

Powell, R.M., Bledsoe, B.E., Curtis, G.P. and Johnson, R.L., 1989. Interlaboratory methods comparison for the total organic carbon analysis of aquifer materials. Environ. Sci. Technol., 23, p. 1246-1249.

Simmelsgaard, S.E., 1990: Personlig kommunikation. Statens Planteavlfsforsøg, Landbrugscen-tret, Afdelingen for Kulturteknik. Statens For-søgsstation, Jyndevad, Tinglev.

Standard Methods for the examination of water and wastewater, 1985, 16. edition. American Public Health Association, Washington, D.C.

Stanford, G., Vander Pol, R.A. and Dzienia, S., 1975. Denitrification rates in relation to total and extractable soil carbon. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39, p. 284-289.

Starr, R. C. and Gillham, R. W., 1989. Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers. In: Kobus & Kinzelbach (eds.), Contaminant Transport in Groundwater, p. 51-56.

Technicon Corporation, 1969: Technicon AutoAnalyzer methodology: Nitrate + Nitrite in water. Industrial Method 32-69W. Tarrytown, New York 10591.

Technicon Industrial Systems, 1973: Technicon AutoAnalyzer II: COD in water and wastewater. Industrial Method No. 137-71W/Tentative. Tarrytown, New York 10591.

Trudell, M.R., Gillham, R.W. and Cherry, J.A., 1986. An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. J. of Hydrol., 83, p. 251-268.

Wood, W.W., 1978: Use of laboratory data to predict sulfate sorption during artificial ground-water recharge. Ground Water, 16, p. 22-31.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K.

Serietitel, nr.: NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, B3

Udgivelsesår: 1990

Titel:

Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner

Undertitel:

Forfatter(e):

Pedersen, Jørn Kristian

Udførende institution(er):

Danmarks Tekniske Højskole. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne

Resumé:

Undersøgelse af en række boreprofiler har vist, at reduktionskapaciteten især udgøres af organisk stof. Reduktionskapaciteten stiger markant ved overgangen fra den oxiderede til den reducerede zone. Laboratorieforsøg har vist, at nitratreduktionen er begrænset af tilgængeligheden af de reducerede stoffer. I forsøgene med jorder fra Rabis bæk kan nitratreduktionen tilskrives omsætning af organisk stof, medens den omsætning af reducerede svovlforbindelser, der er fundet ved feltmålinger, ikke kan påvises.

Emneord:

omsætning; reduktion; grundvand; denitrifikation; analysemetoder; nedsivning; drænvand; akvifer; mikrobiologisk nedbrydning; nitrogen CAS 7727-37-9

ISBN: 87-503-8813-4

ISSN:

Pris: 75,- (inkl. 22 % moms)

Format: AS5

Sideantal: 76 s.

Md./år for redaktionens afslutning: november 1990

Oplag: 500

Andre oplysninger:

Rapport fra koordinationsgruppe B for grundvand

Tryk: Luna-Tryk ApS, København

NPo-forskning fra Miljøstyrelsen

Rapporter fra koordinationsgruppe B for grundvand

- Nr. B 1 : Kemisk nitratreduktion med jern(II)forbindelser
- Nr. B 2 : Nitratreduktion i moræner
- Nr. B 3 : Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner
- Nr. B 4 : Nitrat og fosfat i grundvand/drikkevand fra områder i Danmark
- Nr. B 5 : Transport og omsætning af N og P i Rabis Bæks opland
- Nr. B 6 : Transport og omsætning af N og P i Langvad Å's opland. I
- Nr. B 7 : Transport og omsætning af N og P i Langvad Å's opland. II
- Nr. B 8 : Nitratreduktionsprocesser i Rabis hedesletteaquifer
- Nr. B 9 : Afstrømning og transport til Rabis og Syv Bæk
- Nr. B10 : Geokemiske processer i et grundvandsmagasin
- Nr. B11 : Grundvandsbelastning fra to landbrug på sandjord
- Nr. B12 : Fluktuationer i grundvandets nitratinhold
- Nr. B13 : Flow and Transport Modelling – Rabis Field Site
- Nr. B14 : Drainage Flow Modelling – Syv Field Site
- Nr. B15 : Regional model for næringssalttransport og -omsætning
- Nr. B16 : Kortlægning af potentialet for nitratreduktion
- Nr. B17 : Klimastationer i NPo-værkstedsområder
- Nr. B18 : Grundvandsmoniteringsnet i Danmark
- Nr. B19 : Field Investigations of Preferential Flow Behaviour

Nr. B8 er tidligere annonceret med titlen:

Processes of nitrate reduction in a sandy aquifer

Nitratreduktion og organisk stof i grundvandsmagasiner

NiPo-forskning nr. B3 1990

Undersøgelse af en række boreprofiler har vist, at reduktionskapaciteten især udgøres af organisk stof. Reduktionskapaciteten stiger markant ved overgangen fra den oxiderede til den reducerede zone. Laboratorieforsøg har vist, at nitratreduktionen er begrænset af tilgængeligheden af de reducerede stoffer. I forsøgene med jorder fra Rabis bæk kan nitratreduktionen tilskrives omsætning af organisk stof, medens den omsætning af reducerede svovlforbindelser, der er fundet ved feltmålinger, ikke kan påvises.



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

Pris kr. 75.- inkl. 22% moms

ISBN nr. 87-503-8813-4

Miljøstyrelsen