



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

TRANSPORER

Sorberende pesticiders mobilisering, tilbageholdelse og transport i makroporer

Bekæmpelsesmiddel-
forskning nr. 187

Maj 2020

OBS. Layout er revideret 13. Januar 2022 pga. store mellemrum mellem figurer

Redaktion: Anders R. Johnsen, GEUS

Tekst:

Anders R. Johnsen,
Christian N. Albers,
Annette E. Rosenbom,
Vibeke Ernstsén,
Eline B. Haarder,
De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS)

Fotos:

GEUS

ISBN: 978-87-7038-187-1

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	5
2.	Sammenfatning	6
3.	Summary	8
4.	Baggrund og projektets formål	10
4.1	Baggrund	10
4.2	Projektformulering	12
5.	Feltlokalitet, prøvetagning og karakterisering af jordprofilets forskellige domæner på Stevns	14
5.1	Feltlokaliteter og hydrogeologi	14
5.2	Gjorslev - jordprofil og prøvetagning	15
5.3	Fysiske og kemiske egenskaber i de 8 domæner.	20
5.3.1	Analysemetoder	20
5.3.2	Beskrivelse af de 8 domæner	20
6.	Sorptionskinetik og metodeudvikling	24
6.1	Introduktion til sorptionsforsøgene	24
6.2	Glyphosat: optimering og kinetik	26
6.3	Andre optimeringsforsøg og den endelige sorptionsprotokol.	28
7.	Sorption i jordprofilets otte domæner	31
7.1	Introduktion til sorptionsisotermer	31
7.2	Tebuconazols sorption i jordprofilets otte domæner	33
7.3	Glyphosats sorption i jordprofilets otte domæner	36
8.	Hvordan påvirkes sorp-tionen af pesticid-formulering, humus fra pløjelaget og gylle?	39
8.1	Introduktion til de forskellige typer vandfase i sorptionsforsøgene	39
8.2	Tebuconazolsorption: effekt af forskellige typer vandfase	42
8.3	Glyphosat – effekt af effekt af de forskellige typer vandfase	46
8.4	Sorption af glyphosat ved tilsætning af humusstoffer, divalente metalioner og fosfat	51
8.5	Kombineret effekt af gyllevæske og jordekstrakt	57
8.6	Kinetik – effekt af gylle	57
9.	Hvad sker der, hvis det nederste af de oxiderede sprækker reduceres?	59
9.1	Baggrund og metode	59
9.2	Resultater	60
10.	Sammenligning med en anden lokalitet	63
10.1	Lokalitetsbeskrivelse, ny lokalitet "Lund"	63
10.2	Sorptionsforsøg med jord fra Lund-lokaliteten	64

11.	Matematisk simulering af tebuconazol og glyphosats sorption og udvaskning	72
11.1	Introduktion til modellen	72
11.2	Valg af nedbørsdata, grundvandsdata og landbrugspraksis til modellen	75
11.3	Model for gylle-afhængige Freundlich parametre	77
11.4	Teknisk beskrivelse af COMSOL model setup	82
11.5	Modelresultater – tebuconazol	84
11.6	Modelresultater - glyphosat	88
11.7	Diskussion af modelresultaterne	92
12.	Samlet diskussion og konklusion	96
12.1	Diskussion	96
12.2	Konklusion	99
Bilag 1.	De otte Gjorslev-domæners geokemiske egenskaber	106
Bilag 2.	Glyphosat sorption	108
Bilag 3.	Karakterisering af gylle og DOC	109
Bilag 4.	Tebuconazol, effekt af forskellige vandfaser	110
Bilag 5.	Tebuconazol, forskellige gylle-koncentrationer	111
Bilag 6.	Glyphosat – effekt af forskellige vandfaser	112
Bilag 7.	Glyphosat, effekt af gyllekoncentration	113
Bilag 8.	De otte Lund domæners fysiske og geokemiske egenskaber	114
Bilag 9.	Glyphosat, sorption til de otte domæner på Lund-lokaliteten	117
Bilag 10.	Glyphosat, effekt af gyllevæskens koncentration i de otte domæner i Lund	118
Bilag 11.	Tebuconazol, Freundlich parametrenes afhængighed af gyllevæskens koncentration	119
Bilag 12.	Tebuconazol, test af parameter-funktioner	121
Bilag 13.	Glyphosat, Freundlich parametrenes afhængighed af gyllevæskens koncentration	122
Bilag 14.	Glyphosat, test af parameterfunktioner	124
Bilag 15.	Nedbør på VAP-marken i Estrup i juli 2009	125
Bilag 16.	Lithologisk beskrivelse af VAP-marken ved Estrup	126
Bilag 17.	Modelparametre	127

1. Forord

Projektet "TRANSPORER - Sorberende pesticiders mobilisering, tilbageholdelse og transport i makroporer" er finansieret af Miljøstyrelsens program for Bekæmpelsesmiddelforskning (J.nr. 667-00177). Projektet er gennemført ved De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS), Geokemisk Afdeling.

I den oprindelige projektbeskrivelse indgik prøvetagning af jordprofiler, som allerede er blottede fx ved Gedser Odde. Efter inspektion af adskillige potentielle lokaliteter, stod det klart, at vi måtte foretage en egentlig udgravning for at få repræsentativt og tilstrækkeligt prøvemateriale. Genbrug af laboratorieudstyr og ^{14}C -mærkede pesticider fra forskningsprojektet PEST-GOLF (også under Miljøstyrelsens program for Bekæmpelsesmiddelforskning) muliggjorde, at vi kunne finansiere en udgravning ved Gjorslev Gods (Stevns), hvor sprækkesystemet blev karakteriseret i et tidligere forskningsprojekt. Vi ønsker derfor at takke ejeren Peter Henrik Tesdorpf for tilladelse til at grave på marken ved Gjorslev Gods og for godt samarbejde.

Vi gentog de vigtigste eksperimenter med prøver fra en lignende lokalitet ved Lund (Stevns) for at dokumentere Gjorslevprofilets repræsentativitet. Prøvetagningen ved Lund kunne kun lade sig gøre, fordi det var i samarbejde med Varslingsprogrammet for udvaskning af Pesticider (VAP), som etablerede en ny overvågningslokalitet på denne mark, hvorfor vi uden beregning kunne prøvetage profilet i deres udgravning.

Vi ønsket også at takke Preben Olsen (Aarhus Universitet, Institut for Agroøkologi - Jordfysik og Hydropedologi), der uden beregning har bidraget med formulerede pesticider og gylle og bistået med rådgivning om dyrkningsscenarier.

Projektet har været fulgt og kommenteret af en følgegruppe under Miljøstyrelsen. Følgende medlemmer af følgegruppen har reviewet første udkast af rapporten: Anne Louise Gimsing (Miljøstyrelsen), Peter Jørgensen (PJ-Bluetech ApS), Merete Styczen (Københavns Universitet), Walter Brusch (Danmarks Naturfredningsforening) og Niels Lindemark (Dansk Planteværn).

Anders R. Johnsen

2. Sammenfatning

Formål og hypoteser. Sorberende pesticider som tebuconazol og glyphosat er påvist i grundvandet under moræner. Dette er pesticider, som normalt forventes at binde til jorden og derfor ikke udvaskes gennem sprækker i moræneleret. Pesticidernes sorption og transport styres af fysisk-kemiske effekter, der i nogle kombinationer tilbageholder pesticiderne i makroporer og den nærliggende jord, mens de i andre kombinationer forventes at medføre en øget transport gennem makroporer til grundvandet. Projektets formål kan opsummeres i følgende hypoteser:

1. Det hydrofobe stof tebuconazol forventes at sorbere mest i jord med højt indhold af organisk stof, det vil sige jord fra pløjelaget. Det hydrofile stof glyphosat forventes at sorbere mest i jord med højt indhold af metaloxider, det vil sige til udfældninger af jern- og manganoxider på sprækkeflader.
2. Opløst organisk stof fra humus og gylle kan danne mobile komplekser med sorberende pesticider, så sorptionen mindskes, og risikoen for udvaskning via makroporer øges. Denne effekt forventes at være størst for hydrofobe stoffer som tebuconazol.
3. Hjelpestoffer og vandbehandlingsmidler i kommercielle pesticidformuleringer kan danne mobile komplekser med sorberende pesticider, så sorptionen mindskes og risikoen for udvaskning via makroporer øges.
4. Redoxstatus vil påvirke jordens og makroporerens sorptionskapacitet, således at sorptionen mindskes under reducerede forhold. Hvis pesticid bindes i den nedre del af oxiderede sprækker, som efterfølgende reduceres, øges risikoen for udvaskning via makroporer. Denne effekt forventes at være størst for stoffer som glyphosat, der forventes at binde til redox-følsomme metaloxider.

Jordprofil. Vi udgravede et jordprofil ned til 4,5 meter under terræn på en opsprækket morænelersflade aflejret ovenpå kalk ved Gjorslev Gods (Stevns). Vi prøvetog jordprofilet fra otte domæner, som var klart adskilte baseret på forskellige jordhorisonter og tilstedeværelse eller fravær af bioporer og sprækker. Pløjelaget var forbundet med dybere horisonter via ormegange, som ofte var udgravet i højtliggende sprækker og derfor sandsynligvis veldrænede som følge af kontakt med dybere sprækkesystemer. Sprækkefladerne i den dybere del af profilet var cementerede som følge af kraftige udfældninger af jern- og manganoxider.

Sorption i forskellige jorddomæner. Det hydrofobe pesticid tebuconazol binder til organisk stof, og sorptionen var derfor størst i pløjelaget, der har størst indhold af organisk kulstof, og også stor i materiale fra ormegangene, som også har stort indhold af organisk stof. Resultaterne bekræftede delvis hypotese 1 for tebuconazol, men jord fra den reducerede zone udviste også overraskende høj tebuconazolsorption, selvom indholdet af organisk stof var lavt. Vi havde forventet, at glyphosat ville udvise stor sorption i domæner med højt indhold af jernoxider og lav sorption i domæner med lavt indhold af jernoxider (hypotese 1). Det viste sig at være forkert, der var ikke nogen generel sammenhæng mellem ekstraherbare jernoxider og sorptionen. Tebuconazols og glyphosats varierende sorption i de forskellige domæner viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere domæner for disse pesticider.

Gylle, jordekstrakt og formulering. Vi undersøgte derefter hvordan forskellige sammensætninger af vandfasen påvirker tebuconazols og glyphosats sorption. Vi testede effekterne af jordekstrakt fra pløjelaget og gyllevæske (hypotese 2), og vandbehandlingsmiddel og pesticidformulering (hypotese 3). Gyllevæske mindskede som forventet tebuconazols sorption i flere domæner, men mod forventning forøgedes tebuconazolsorptionen i enkelte domæner (grå biopo-

rer og sprækker i 105-200 cm u.t. og rødbrune sprækkeflader i 200-390 cm u.t.). De øvrige typer vandfase havde kun ubetydelig effekt på tebuconazols sorption i de testede doser. Gyllevæske havde mod forventning en stor effekt på glyphosats sorption, som blev kraftigt mindsket af gylle i syv ud af otte domæner. Glyphosats sorption mindskedes af opløst organisk stof og fosfat i gyllen. Divalente metalioner såsom Cu(II) og Zn(II) kan påvirke glyphosats sorption, men de var ikke årsag til de observerede gylleeffekter på trods af, at ionerne findes i gyllevæsken. Glyphosats sorption blev også, men i mindre grad, mindsket af jordekstrakt fra pløjelaget. Ved lav gyllekoncentration var effekten af gylle og jordekstrakt additiv. Formulering og vandbehandlingsmiddel påvirkede ikke glyphosats sorption i de testede doser.

Sammenligning med en anden lokalitet. Vi genfandt Gjorslev-profilets otte domæner på en anden lokalitet med opsprækket moræneler ved Lund (Stevns). På næsten alle kemiske og fysiske parametre lignede domænerne i Lund-profilet dem fra Gjorslev-profilet. Både tebuconazol og glyphosat udviste varierende sorption i de otte domæner, svarende til de effekter vi observerede for Gjorslevdomænerne, ligesom gyllevæske havde samme effekt som ved Gjorslev.

Varierende redoxforhold. Teoretisk vil glyphosat kunne nedvaskes til bunden af en oxideret sprække, og her bindes til de mange jernoxider (hypotese 4). Hvis der nedvaskes organisk stof, og sprækken er vandmættet med ringe flow, vil forholdene lokalt i bunden af sprækken kunne skifte fra oxideret til reduceret. Vi testede derfor glyphosats sorption til jord fra domæne 7 (rødbrune sprækkeflader fra 200-390 cm u.t.) under reducerede forhold, for at undersøge om sorptionen var mindre. Mod forventning var glyphosats sorption øget under reducerede forhold ved tilsætning af glucose. Der er således ikke noget, der tyder på, at glyphosat sorberet i bunden af en oxideret sprække, vil frigives, hvis der kortvarigt opstår reducerede forhold.

Simuleret udvaskning i modellen COMSOL Multiphysics. Jordprofilets domæner og deres sorption af tebuconazol og glyphosat blev indbygget i en matematisk model for strømning og pesticidtransport i opsprækket moræneler i en række scenarier med realistiske nedbør- og grundvandsdata. Vi simulerede en sensommer/vinter-situationen, hvor kraftig nedbør, kort tid efter at pesticid og gylle er udbragt på marken, kan føre til pesticid-mobilisering og hurtig strømning i makroporer. Simuleringerne viste en markant udvaskning af tebuconazol til både 1 meters dybde og 4,5 meters dybde. Udvasningen skyldtes lav sorption og lav nedbrydning i samtlige domæner kombineret med det meget svingende grundvandsspejl i moræneler. Simuleringerne viste, at også glyphosat udvaskede til 1 meters dybde på trods af de kraftigt sorberende jorddomæner, og også til 4,5 meters dybde i scenarier med reduceret sorption og manglende nedbrydning. I begge dybder ses dog betydeligt lavere koncentrationer end for tebuconazol. Den lavere sorption og hurtigere vandstrømning i ormegangen og sprækken sammenlignet med den omgivende jord var udslagsgivende.

Konklusion. Vores studium viser, at sorberende pesticiders udvaskning til det øvre grundvand kan skyldes en kombination af hurtig strømning i makroporer til det øvre grundvand på grund af kraftige nedbørshændelser og svingende grundvandsstand, lav sorption i mineralske jordhorisonter, samt pesticid-mobilisering i tilstedeværelse af gyllevæske, som kan mindske sorptionen for stoffer, der normalt anses for sorberende.

3. Summary

Aims and hypotheses. Sorbing pesticides such as tebuconazol and glyphosate have been detected in groundwater below glacial till. These are pesticides that are expected to bind to soil and consequently should not leach through fractures in the till. Their sorption and transport are controlled by physico-chemical effects, which in some combination will retain the pesticides in pores and the matrix soil, whereas they in other combinations are expected to facilitate a strongly increased transport through macropores to the groundwater. The aims of our project can be summarized in the following hypotheses:

1. The hydrophobic compound tebuconazol is expected to show strong sorption only in soil of high organic carbon content, that is, soil from the plough layer. The hydrophilic compound glyphosate is expected to show strong sorption only in soil of high metal-oxide content, that is, precipitates of iron- and manganese oxides on fracture surfaces.
2. Dissolved organic matter from humus and liquid manure may form mobile complexes with sorbing pesticides so that the sorption is reduced and the risk of leaching through macropores increased. This effect is expected to be larger for hydrophobic compounds such as tebuconazol.
3. Additives in commercial pesticide formulations and water treatment additives may form mobile complexes with sorbing pesticides so that the sorption is reduced and the risk of leaching through macropores increased.
4. The redox status will influence the sorption capacity of matrix soil and material from macropores so that sorption is reduced under chemically reducing conditions. Pesticides sorbed in the lower parts of oxidized fractures may be released and leach if the fractures are later reduced. This effect is expected to be larger for compounds such as glyphosate that are expected to bind to redox-sensitive iron oxides.

Soil profile. We excavated a soil profile down to 4.5 meters below ground on fractured, glacial, clay till on top of chalk at Gjorslev Gods (Stevns, Denmark). We sampled soil from eight domains clearly separated on the basis of different soil horizons and the presence or absence of biopores and fractures. The plough layer was connected to deeper horizons through worm holes that were often present in fractures in the upper soil horizon and therefore probably well-connected and drained by contact to deeper fractures. Fracture surfaces in the deeper parts of the profile were cemented by heavy deposits of iron- and manganese oxides.

Sorption in the different soil domains. The hydrophobic pesticide tebuconazol binds to organic matter, and the sorption was therefore most pronounced in the plough layer soil that had the highest organic matter content, but also considerable in material from worm holes that were also high in organic matter, which partly confirmed hypothesis 1 for tebuconazol. But soil from the reduced zone also showed a surprisingly high tebuconazol sorption, though the organic matter content was low. We had expected that glyphosate would show strong sorption in domains of high iron oxide content, and low sorption in domains of low iron oxide content (hypothesis 1). This turned out to be wrong; there was no general correlation between extractable iron oxides and sorption. The variable sorption of tebuconazol and glyphosate in the different domains shows that general sorption data determined from plough layer soil is not representative of the sorption in deeper domains for these pesticides.

Liquid manure, soil extract and pesticide formulation. We then determined how different water matrices changed the sorption of tebuconazol and glyphosate. We tested the effects of soil extracts from plough layer soil and liquid from liquid manure (hypothesis 2), and water treatment additive and additives in pesticide formulations (hypothesis 3). Liquid manure decreased,

as expected, the sorption of tebuconazol in several domains, but tebuconazol sorption was also, contrary to our expectations, increased in a few domains (grey biopores and fractures at 105-200 cm depth and reddish-brown fracture surfaces at 200-390 cm depth). The other matrices showed only insignificant effects at the tested doses. Liquid manure had, contrary to our expectation, a great effect on glyphosate sorption, which was strongly decreased by dissolved organic carbon and phosphate in the manure. Divalent metal ions such as Cu(II) and Zn(II) may also affect glyphosate sorption, but they did not cause the observed effects even though the ions were present in the liquid manure. Glyphosate sorption was also, albeit to a smaller extent, reduced by soil extract from the plough layer. The effects of soil extract and liquid manure were additive at low liquid manure concentration. Pesticide formulation additives and water treatment additives had no effect on glyphosate sorption at the tested doses.

Comparison to another station. The eight Gjorslev domains were confirmed at another station on fractured clay till at Lund (Stevns, Denmark). Almost all chemical and physical parameters of the Lund-profile were in line with those of the Gjorslev-profile. Both tebuconazol and glyphosate showed varying sorption in the eight domains, similar to the effects observed for the Gjorslev domains, and liquid manure also had the same effects as seen for Gjorslev.

Varying redox conditions. Glyphosate may theoretically leach to the bottom of oxidized fractures and sorb to the abundant iron oxides (hypothesis 4). The local redox conditions at the bottom of the oxidized fracture may change from oxidized to reduced if organic matter later is also leached. We therefore tested the sorption of glyphosate to soil from domain 7 (reddish-brown fracture surfaces from 200-390 cm depth) under reducing conditions to determine whether the sorption was reduced. The glyphosate sorption was, contrary to our expectation, increased under reduced conditions. There is consequently no indication that glyphosate sorbed at the bottom of an oxidized fracture will be released if the conditions are reduced for a while.

Leaching simulated by the model COMSOL Multiphysics. The domains of the soil profile and their sorption of tebuconazol and glyphosate was built into a mathematical model for water flow and pesticide transport in fractured till in a number of scenarios with realistic precipitation- and groundwater data. We simulated a late summer/winter situation, where strong precipitation shortly after pesticide and manure application, may lead to pesticide mobilization and fast flow in macropores. The simulations showed a distinct leaching of tebuconazol to both 1 meters depth and 4.5 meters depth. The leaching was caused by low sorption and degradation in all domains combined with a highly fluctuating water table in clayey till. The simulations also showed that glyphosate leached to 1 meters depth in spite of the strongly sorbing soil domains, and also to 4.5 meters depth in scenarios with reduced sorption and no degradation. The concentrations were, however, much lower than for tebuconazol. The low sorption and the fast water flow in the wormhole and the fracture compared to the matrix soil were the cause.

Conclusion. Our study shows that leaching of sorbing pesticides to the upper groundwater, may be caused by a combination of fast flow in macropores to the upper groundwater due to strong precipitation incidents and a fluctuating water table, low sorption in mineral soil horizons, and pesticide mobilization in the presence of liquid manure that may reduce the sorption of pesticides that generally considered immobile.

4. Baggrund og projektets formål

Til stor overraskelse for mange, udvaskes sorberende pesticider som tebuconazol og glyphosat fra moræneler til drænvand og grundvand (Rosenbom et al., 2016). Dette er pesticider, som normalt forventes at binde til jorden og derfor ikke udvaskes gennem sprækker i moræneleret. Pesticidernes sorption og transport styres af en række fysisk-kemiske effekter, der i nogle kombinationer forventes at tilbageholde pesticiderne i makroporer og den nærliggende jord, mens de i andre kombinationer forventes at kunne medføre en kraftigt forøget transport gennem makroporer til grundvandet; det er denne problemstilling vi har undersøgt.

4.1 Baggrund

I den tidlige litteratur om pesticiders transport og skæbne beskrev man pesticiderne som simple opløste molekyler, der eventuelt kunne udvise større eller mindre grad af sorption og som hovedsageligt bevægede sig i jordmatricen via simpelt og forholdsvis homogent stempel-flow. Formodningen om simpelt flow er grundigt tilbagevist. Makroporer i form af bioporer og sprækker er hyppige i moræneler (Fredericia, 1990). I starten af 90'erne blev det påvist, at makroporerne i denne type jorde kunne facilitere en fuldstændig uforudset udvaskning af pesticider til grundvandet (Jørgensen, 1990; Jørgensen & Fredericia, 1992). Udvasningen via makroporer udgør typisk omkring 1% af den udbragte pesticidmængde, men kan udgøre helt op til 5% (Jarvis, 2007). Den gængse beskrivelse af pesticider som simple sorberende molekyler har også vist sig at være ufuldstændig. Man forventede at kraftigt sorberende pesticider som glyphosat og til dels tebuconazol ville bindes til jorden og derfor være fuldstændig immobile, men det er nu vel-dokumenteret, at begge stoffer kan udvaskes (Kjær et al., 2011; Rosenbom et al., 2016). I dette projekt vil vi fokusere på effekten af en-dimensionelle lodrette ormegange og to-dimensionelle tektoniske sprækker. Ormegangene er en af de hyppigste typer makroporer i de øverste lag af opsprækket ler og er ofte drænede i bunden som følge af kontakt med dybere sprækker (Rosenbom et al., 2008; Klint og Gravesen, 1999, Klint, 2004).

Det antages ofte, at kraftigt sorberende stoffer, specielt glyphosat, binder til kolloider, der efterfølgende kan mobiliseres af kraftige nedbørshændelser og udvaskes gennem makroporer. Forsøg med simulering af kraftig nedbør og udvaskning gennem jordsøjler med sandjord viste fx at 68% af det udvaskede glyphosat var bundet til kolloider for nypløjet jord, hvorimod kun 16% var partikelbundet for uforstyrret jord (Gjettermann et al., 2009). Et fuld-skala forsøg på et af Pesticidvarslingsprogrammets ler-lokaliteter viste, at glyphosatudvaskning til 1 meters dybde over en 8-måneders periode hovedsagelig var på opløst form, idet kun 13-16% var partikelbunpartikelbundet (Kjær et al., 2011a). Forsøget viste lignende resultater for det hydrofobe pesticid pendimethalin, hvor kun 16-31% var partikelbundet (Kjær et al., 2011a). Der er dog ikke enighed i det faglige miljø om sorptions/desorptionskinetikken bag disse resultater (Petersen og Hansen, 2011; Kjær et al., 2011b).

Man kan undre sig over, at kraftigt sorberende pesticider tilsyneladende transporteres på opløst form i jorden. En mulig forklaring, som vi gerne vil undersøge nærmere, kunne være at sorberende pesticider i topjorden danner mobile komplekser med forskellige former for opløst organisk stof og pesticidhjelpestoffer. Organisk stof formodes ofte at immobilisere pesticider ved sorption, men dette er kun tilfældet hvis det organiske stof i sig selv er immobilt. I den fysisk-kemiske litteratur har man påvist, at hydrofobe stoffer meget ofte danner komplekser med opløst organisk stof (van Oss, 1995), hvorved hydrofobe stoffer kan forblive i opløsning. Sorption af glyphosat til humusstof med polyvalente kationer fra jord, og sorption af diuron til opløste humusstoffer fra jord er ligeledes påvist under laboratorieforhold (Albers et al., 2008, 2009). For nylig blev det vist, at pyrethroiders sorption til sediment mindskedes op til 39 gange ved tilstedeværelse af 38 mg/L opløst organisk stof, og mindsket sorption kunne observeres allerede ved 5 mg/L opløst organisk stof (Delgado-Moreno et al., 2010). Vi forventer derfor, at opløst organisk stof fra f.eks. humus og gylle vil have en lignende effekt i jord, således at sorberende pesticider kan mobiliseres og efterfølgende transporteres ved strømning i makroporer. Surfactanter og andre sprøjtemiddel-hjelpestoffer kan have samme effekt som opløst organisk stof. Surfactanter er en speciel gruppe overfladeaktive stoffer, der er designet til at mobilisere hydrofobe stoffer ved pseudoopløsning i miceller. Surfactanter blandes derfor med hydrofobe pesticider i kommercielle formuleringer for at øge pesticidets aktivitet. Rapporter om pesticidformuleringers effekt er sparsomme, men et specialeprojekt om udvaskning af det hydrofobe pesticid diflufenican viste fx, at formuleringen reducerede sorptionen og øgede udvaskningen fra jordkolonner (Jensen, 2010). Endvidere viste et nyligt studie med tebuconazol en mindsket sorption til jord og humussyre, når sorptioneksperimentet udførtes med kommerciel formulering sammenlignet med analyserent pesticid, især ved lave koncentrationer (Cadkova et al. 2012; 2013). Omvendt sås en kraftigt øget sorption af tebuconazole til jernoxidet ferrihydrit, når der anvendtes en kommerciel formulering (Cadkova et al., 2012).

Vi forventer, at jordmiljøets redoxstatus også vil have en betydelig effekt på pesticidernes sorption, men betydningen af redoxforhold for pesticidsorption er ikke belyst i den videnskabelige litteratur og indgår ikke i den nuværende godkendelsesordning, hvor der kun anvendes oxiderede jordprøver ved bestemmelse af sorptionen. Ved oxiderede forhold udfælder jern og mangan som uopløselige oxider med høj sorptionsevne. Under reducerede forhold derimod opløses jern- og manganoxider, sandsynligvis med det resultat, at jordens sorptionsevne mindskes. Vi vil derfor bestemme sorptionsegenskaber separat for jord fra over og under redoxgrænsen. Forholdene kompliceres yderligere i ler med makroporer, idet disse porer kan virke som oxiderede kanaler ned i den reducerede zone. Vi forventer derfor, at makroporerens overflade kan virke immobiliserende på sorberende pesticider, således at pesticiderne opkoncentreres på makroporerens overflader. Så længe redoxforholdene er stabile, vil de sorberede pesticider være stationære, men undersøgelser af makroporemiljøer i dansk moræneler har vist, at redoxprocesser er aktive i makroporerne (Rasmussen et al., 2001). Da bunden af makroporerne er omgivet af et reduceret jordmiljø, er der derfor risiko for tidvis reducerede forhold i poren, hvorved sorberet pesticid kan frigives og mobiliseres til udvaskning. Denne risiko øges ved nedslemning af organisk materiale og gylle, der er kraftigt iltforbrugende og derved kan give reducerede forhold i makroporen.

Da glyphosat er et lille molekyle, som indeholder en fosfat-lignende fosfongruppe, er bindingen af glyphosat til jordminerale i nogen grad sammenlignelig med bindingen af uorganisk fosfat. Der er fx påvist konkurrence mellem fosfat og glyphosat om mineralske bindingssites (Gimsing og Borggaard, 2002). Størst binding ses til oxider som for eksempel det redoxfølsomme goethit, hvorimod potentialet for binding af både fosfat og glyphosat til lersilikater er begrænset (Gimsing og Borggaard, 2002). Det skal dog bemærkes at lerminerale udgør en langt større del af bulkjorden end metaloxiderne. Fosfat kan frigives under reducerede forhold, hvis det er bundet til redoxfølsomme minerale (Li et al., 1972; Nürnberg, 1988; Szilas et al., 1998), det er derfor rimeligt at formode, at glyphosat kan udvise tilsvarende frigivelse under reducerede forhold. Fosfat udfælder desuden ved reaktion med calciumioner, en reaktion der ikke er

redoxfølsom. Selvom glyphosat på visse måder ligner fosfat, udfælder det dog ikke ved en lignende reaktion med calcium.

4.2 Projektformulering

Fund af sorberende pesticider i drænvand og grundvand (Rosenbom et al., 2016; Thorling et al., 2016) viser, at de eksisterende vurderingsværktøjer ikke i tilstrækkelig grad beskriver risikoen for udvaskning af sorberende pesticider. Projektet vil give grundvidenskabelig viden om de fysisk-kemiske faktorer, der styrer sorberende pesticiders mobilisering, transport og eventuelle tilbageholdelse i makroporer. Vi har valgt tebuconazol og glyphosat som modelstoffer, da de repræsenterer to forskellige sorptionsmekanismer, idet tebuconazol er et hydrofobt molekyle og glyphosat er et hydrofilt molekyle. De fleste pesticider sorberer i større eller mindre grad i jorden, men der er ikke generel enighed om, hvornår et pesticid skal klassificeres som svagt-sorberende, sorberende og kraftigt-sorberende. I denne rapport har vi taget udgangspunkt i de regulatoriske grænser for klassificering af pesticiders mobilitet som de anvendes i Pesticides Properties Database (<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en>). Vi klassificerer derfor et stof som sorberende, hvis det har en K_{oc} (eller K_{Foc}) på mindst 500 svarende til PPDBs klassificering som "slightly mobile". Vi klassificerer ligeledes et stof som kraftigt sorberende, hvis det har en K_{oc} (eller K_{Foc}) på mindst 4000 svarende til PPDBs klassificering som "non-mobile". For en overjord med et organisk kulstofindhold på 1% svarer disse værdier til K_d på mindst 5 (sorberende) og mindst 40 (kraftigt sorberende). Tebuconazol kan derfor klassificeres som sorberende ($K_{Foc} = 102-1249$, $K_F = 7,67-15,86$, PPDB), og glyphosat kan klassificeres som sandsynligvis kraftigt sorberende ($K_{oc} = 884-50660$, $K_d = 5,0-510$, PPDB). Dog er K_{oc} mindre relevant for glyphosat, idet glyphosats også binder til jordens mineralske fraktion.

Udvaskning af pesticider og deres nedbrydningsprodukter igennem moræneler vil i vinterhalvåret i høj grad foregå via ormegange, som perforerer pløjesålen og er forbundet til dybere makroporer. Dette skyldes, at jorden i vinterhalvåret har en høj grad af vandmætning, således at vand med pesticid har svært ved at trænge fra overfladen ned i bulkjorden og derfor strømmer fra overfladen mod de hydraulisk aktive ormegange, som i bunden er drænet af dybere makroporer (Rosenbom et al., 2008; 2009).

Opløste humusstoffer, gyllevæske og hjælpestoffer i pesticidernes formulering vil sandsynligvis virke mobiliserende, fordi de mindsker sorptionen direkte ved kompleksbinding med aktivstofferne og indirekte ved reduktion af jordmiljøet, hvorved sorberende jern- og manganoxider går i opløsning. Vi vil skaffe viden om, hvordan humusstoffer, opløst organisk stof fra gylle, hjælpestoffer i pesticidformulering og varierende redox-forhold indvirker på pesticidernes sorption. Ved estimering af effekten af hjælpestoffer har vi dels undersøgt effekten af pesticidernes formulering, dels effekten af et vandbehandlingsmiddel.

I projektet har vi fokuseret på de fysisk-kemiske effekter under pesticid-udvaskning. Biologisk nedbrydning og i mindre grad abiotisk nedbrydning af pesticiderne forekommer naturligvis også, men vi har ikke bestemt omsætningen af glyphosat og tebuconazol i hvert domæne under de forskellige sorptionsbetingelser fordi: i) strømning i makroporer er hurtig, således at mikroorganismerne har ringe mulighed for at påvirke pesticidkoncentrationen, når pesticidet først er mobiliseret, ii) fordi flere pesticider ikke nedbrydes nævneværdigt under rodzonen (fx Badawi et al., 2013; Vinther et al., 2008), og iii) fordi vi til slut simulerer udvaskning i vinterhalvåret, hvor nedbrydningen er langsom pga. lave temperaturer. I den matematisk simulering testede vi dog effekten af pesticidnedbrydning, men med udgangspunkt i den simple nedbrydning, der er beskrevet i godkendelsesordningen. Projektets formål kan opsummeres i følgende hypoteser:

- **Hypotese I:** det hydrofobe stof tebuconazol forventes at sorbere mest i jord med højt indhold af **organisk stof**, det vil sige i jord fra pløjelaget. Det hydrofile stof glyphosat forventes at sorbere mest i jord med højt indhold af **metalloxider**, det vil sige jord med udfældninger af jern- og manganoxider på sprækkeoverflader.

- **Hypotese II: Opløst organisk stof fra humus og gylle** kan danne mobile komplekser med sorberende pesticider, så sorptionen mindskes, og risikoen for udvaskning via makroporer øges. Denne effekt vil være størst for hydrofobe stoffer som tebuconazol.
- **Hypotese III: Hjelpestoffer og vandbehandlingsmidler** i kommercielle pesticidformuleringer kan danne mobile komplekser med sorberende pesticider, så sorptionen mindskes og risikoen for udvaskning via makroporer øges.
- **Hypotese IV: Redox-status vil påvirke jordens og makroporerens sorptionskapacitet**, således at sorptionen reduceres kraftigt under reducerede forhold. Risikoen for udvaskning via makroporer øges derfor, hvis pesticid bindes i den nedre del af oxiderede sprækker, som efterfølgende reduceres. Denne effekt forventes at være størst for stoffer som glyphosat, der binder til redox-følsomme metaloxider.

Data for, hvorledes sorptionen varierer i de forskellige jorddomæner, samt hvorledes udvaskning af gylle påvirker sorptionen, indarbejdes i en matematisk model for strømning og pesticidtransport i opsprækket moræneler i en række scenarier med realistiske klima- og grundvandsdata. Simuleringerne skal vise en efterårs/vinter-situationen, hvor kraftig nedbør, kort tid efter at pesticid og gylle er udbragt på marken, kan føre til pesticid-mobilisering og hurtig strømning i makroporer.

Øget viden om effekterne af pesticiders kompleksdannelse med opløst organisk stof, pesticidformulering, varierende sorption i jordens forskellige domæner, samt skiftende redoxforhold er afgørende for at sikre grundvandsressourcernes kvalitet under opsprækket moræneler, som dækker ca. halvdelen af Danmarks areal. Disse fysisk-kemiske effekter er for nuværende ikke adresseret, hverken i den internationale litteratur eller den regulative risikovurdering. Viden herom er imidlertid nødvendig for at kunne vurdere pesticiders transport via jordens makroporesystemer til grundvandsressourcen.

5. Feltlokalitet, prøvetagning og karakterisering af jordprofilets forskellige domæner på Stevns

Vi udgravede et jordprofil på en opsprækket morænelersflade aflejret ovenpå kalk ved Gjorslev Gods (Stevns) ned til 4,5 meter under terræn. Vi prøvetog jordprofilet fra otte klart adskilte domæner baseret på de forskellige jordhorisonter og tilstedeværelse eller fravær af bioporer og sprækker. Pløjelaget var forbundet med dybere horisonter via ormegange, som ofte var udgravet i højtliggende sprækker og derfor sandsynligvis veldrænedes som følge af kontakt med dybere sprækkesystemer. Sprækkefladerne i den dybere del af profilet var cementerede som følge af kraftige udfældninger af jern- og manganoxider. Domænenes fysiske og geokemiske karakteristika er typisk for opsprækkede lerprofiler.

5.1 Feltlokaliteter og hydrogeologi

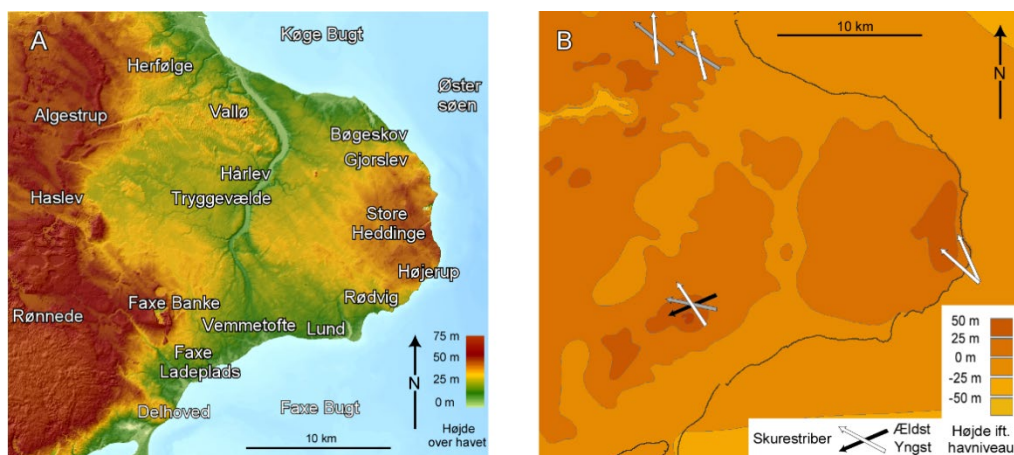
For at kunne af- eller bekræfte hypoteserne skulle vi bruge en feltlokalitet med passende geologi, vandtransport i et sprækkesystem og mulighed for prøvetagning af forskellige domæner i jorden. Vi valgte en primær lokalitet ved Gjorslev Gods på Stevns (Figur 1), hvor geologien er opsprækket moræneler, der er afsat af isen ovenpå ældre kalkaflejringer. Sprækkesystemet og geokemien på denne lokalitet er velbeskrevet i tidligere studier (Rosenbom m.fl., 2008 og 2009). Som sekundær lokalitet til at bekræfte resultaterne fra den primære lokalitet valgte vi en lokalitet vest for landsbyen Lund på den sydlige del af Stevns, hvor der skulle etableres en forsøgsmark under Varslingssystem for udvaskning af pesticider til grundvandet (VAP).

Det flade bundmorænelandskab på Stevns fik sit endelige udseende sent under sidste istid, hvor udløbsgletsjere fra det Skandinaviske Iskjold dækkede det østlige Danmark (Houmark-Nielsen, 2011). Dette afspejles ved:

- langstrakte, få meter høje furer dannet i isstrømmenes flyderetning fra sydøst ind over Stevns. Den mest fremtrædende terrænsribning ligger ofte med den tykke ende mod sydøst og tynder ud for til sidst at forsvinde mod nordvest.
- orienteringen af langstrakte sten indlejret i moræneleret, som er afsat af en gletsjer, der lokalt flød fra sydøst mod nordvest.
- at morænenes sten er helt domineret af sedimenter fra Østersøens bund, hvilket viser, at isstrømmen, der afsatte de øverste 3-5 m moræneler, har fulgt en rute gennem Østersøen over Gotland, Øland og Bornholm.

Denne bundmoræneflade overlejrer ældre bundmorænelandskaber skabt af gletsjere fra ØSØ og NØ. Dette fremgår af Stevns' topografi, som viser yderligere to svage "strib"-retninger. Den næsttyngste sribning, der er tydelig på det centrale og vestlige Stevns, ligger orienteret ØSØ-

VNV (grå pil i figur 1B). Den ældste stribning ligger NØ-SV (sort pil i figur 1B) og skæres af de to andre. Bundmorænerne er aflejret ovenpå kalk, som har hydraulisk aktive, vertikale sprækker med orienteringen 25° og 175° fra nord (Rosenbom & Jakobsen, 2005). Disse nord/sydgående vertikale sprækker i kalken afspejler morænelerets orientering i området (Rosenbom et al., 2008; Klint 2004). Forsøg med farve-tracere udbragt på overfladen har påvist, at sprækkesystemet er hydraulisk aktivt (Rosenbom et al., 2008; Klint, 2004). Sammenfaldet i orienteringen af de hydraulisk aktive sprækker i moræneleret og kalken tyder på, at vandtrykket fra gletsjeren har haft en nedadrettet gradient grundet dannelsen af velforbundne sprækker i bundmorænen og kalken (Knight, 2006). Dette dræningssystem af forbundne sprækker i den overliggende ler og den underliggende kalk må forventes effektivt at transportere vand og opløste stoffer til stor dybde i kalken den dag i dag.

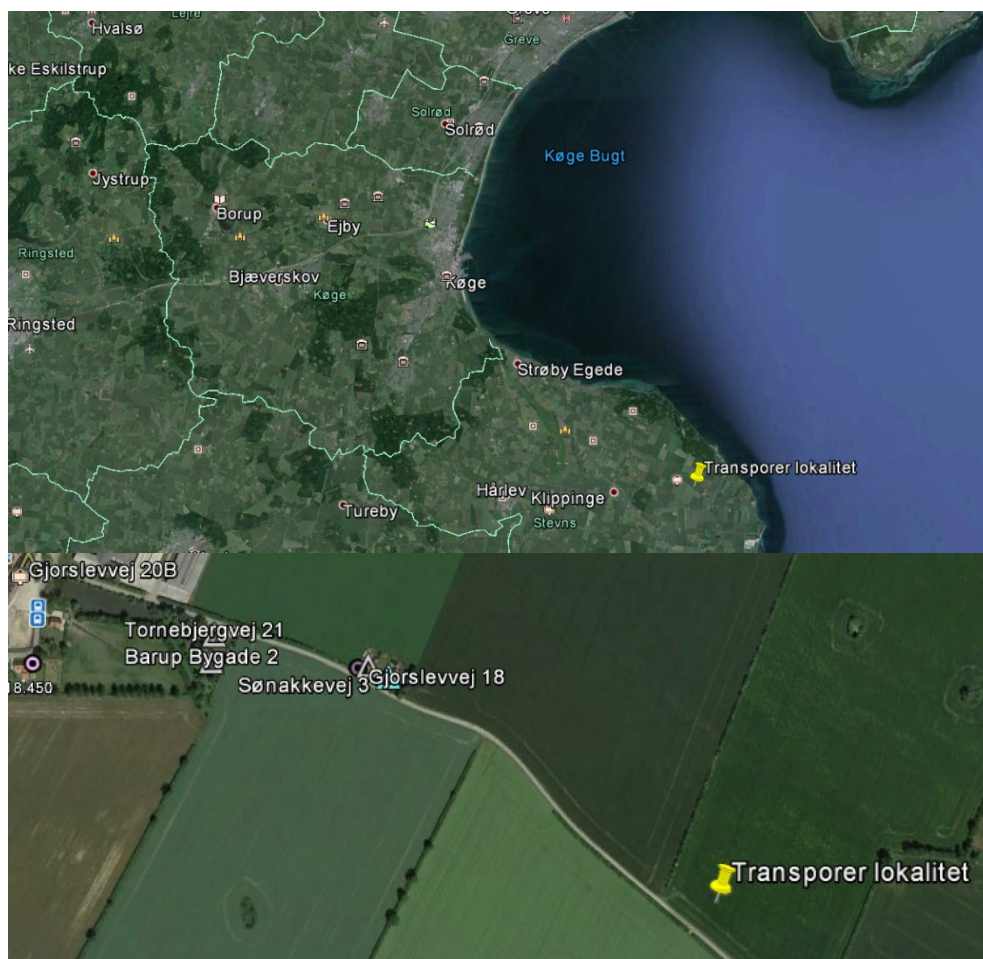


Figur 1. A: Højdemodel over Stevns halvøen. B: Højdekort, der viser kalkens overfladeformer og skurestriber målt på kalkoverfladen. Kilde: Houmark-Nielsen (2011).

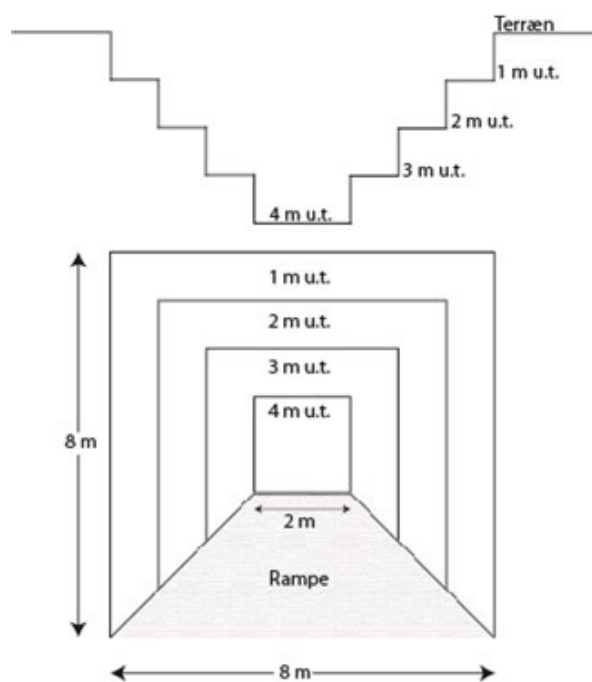
5.2 Gjorslev - jordprofil og prøvetagning

Den 21. oktober, 2015 udgravede og prøvetog vi et 4,5 m dybt profil på en morænelersflade ca. 950 m ØSØ for selve godset (GPS:N 55°20.988', E 12°23.672', 29 meter over havniveau, Figur 2) princippet i etableringen af profilet fremgår af Figur 3. Jordprofilet ved Gjorslev kan opdeles i flere klart adskilte horisonter som er dokumenteret med fotos (fx Figur 4, Figur 5 og Figur 6). Vi prøvetog jordprofilet fra otte klart adskilte domæner baseret på de forskellige jordhorisonter og tilstedeværelse eller fravær af bioporer/sprækker. Idet domænerne har forskellige geokemiske egenskaber og forskellig hydraulisk ledningsevne, vil de sandsynligvis også udvise forskellige sorptionsegenskaber for tebuconazol og glyphosat. Domænerne er den grundlæggende enhed i vores sorptionsforsøg (Kapitel 6 til 10) og i den efterfølgende modellering af tilbageholdelse og udvaskning af tebuconazol og glyphosat (kapitel 11).

Vi udtog blandprøver med mange stik i hvert domæne for at få hvert domæne repræsenteret så godt som muligt. Prøverne blev prøvetaget direkte i opbevaringsbøtter af plastik. I laboratoriet blev prøver sigtet gennem en 2-mm sigte for at homogenisere prøverne, og de blev derefter opbevaret på køl ved 2 °C i plastposer i aluminiumsbøtter. Prøver fra den reducerede zone blev i felten forseglet med tætsluttende aluminiums-tape for at undgå iltindtrængning. Dagen efter blev de reducerede prøver overført til anaerob jar, hvor atmosfæren blev kemisk reduceret med Anaerocult A (Merck 113829) og monitoreret med anaerob teststrips og med iltsensorer (Oxygen-Sensitive Spots fra PreSens), hvorved iltindholdet kan aflæses udefra. Der var på intet tidspunkt tegn på iltindtrængning. Den efterfølgende håndtering af de reducerede prøver foregik i en iltfri handskeboks med reducerende atmosfære bestående af N₂ med 4% H₂.



Figur 2. Geografisk placering af udgravningen ved Gjørlev Gods på det østlige Stevns.



Figur 3. Principskitse for udgravning af jordprofiler.

Domænenes placering i jordprofilen er vist i Figur 7. Nedenfor gives en kortfattet visuel karakteristik af horisonterne, med fokus på organisk stof, redoxforhold, og bioporer og sprækker, samt en beskrivelse af prøvetagningen

Dybde [cm u.t.]

- 0-35** **A_p-horisont (pløjelag).** Pløjelaget er forholdsvis homogent, sortbrunt (Munsell farvekode:10YR 3/2) af organisk stof og med ormegange. Prøverne (**domæne 1**) blev udtaget som bulkprøver, med indsamling 7-10 steder.
- 35-105** **B-horisont med bioporer og sprækker.** Fuldt oxideret ler med mange vertikale ormegange og enkelte større sprækker (Figur 4). Matrix er gulbrun (10YR 4/4) uden synligt organisk stof. Ormegange og sprækkerflader er brune (10YR 4/3). Specielt ormegangene har kraftige nedslæmnings af materiale fra pløjelaget. Mange ormegange er fyldt med rødde (Figur 5). Ormegangene slutter lidt under drændybde i ca. 110 cm, enkelte ormegange fortsætter ned til 130 cm. Mange ormegange ligger i de tektoniske sprækker (Figur 5). To slags blandprøver blev udtaget: a) Matrixjord uden synligt organisk stof blev udtaget i 50-80 cm mellem ormegangene (**domæne 2**), og b) ormegange og enkelte sprækkeflader blev prøvetaget i ca. 50-80 cm dybde (**domæne 3**).
- 105-200** **Oxideret med grå makroporer.** Variabelt brunt og gråt med et tyndt lag sand/knust kalk fra ca. 135 til 140 cm. Matrix er brun (10 YR 5/3). Porerne går i alle retninger og ser ud til at være rodkanaler med en diameter på ca. 1 mm. Områder tættest på porerne er grå (10 YR 8/1) med orange (7,5 YR 6/8) udfældninger udenom de grå områder (Figur 5). De grå zoner omkring porerne havde typisk en diameter på 8-10 mm. Der er grå tektoniske sprækker, som fortsætter ned i næste lag, hvor de skifter til rød/orange. To slags blandprøver blev udtaget: a) Matrixjord (**domæne 4**), og b) gråt materiale som omgav porerne (**domæne 5**). De enkelte porer blev uddissekeret, hvorefter de orange udfældninger blev skrabet af, og det grå materiale prøvetaget. Prøverne fra domæne 5 indeholdt uundgåeligt en smule af den omkringliggende orange zone og havde derfor farven lys brungrå (10YR 6/2).
- 200-390** **Oxideret med rød-brune makroporer.** Svagt oxideret, lysbrun (10 YR 5/3) matrix med mange parallelle tektoniske sprækker af stor udstrækning og nogle steder kun adskilt af 5-10 cm (Figur 6). I toppen skiftede sprækkerne meget tydeligt fra lys grå til orange-rød. Overfladen af de større sprækker var kraftigt cementeret med rød-brune (10YR 4/6) udfældninger af jern- og manganoxider, som faldt af i flager, når man åbnede sprækken med en kniv (Figur 6). Imellem de store dominerende sprækker var mange små lysere sprækker. Der var ingen synlige bioporer eller rodrester i hverken sprækker eller matrix. To slags blandprøver blev udtaget: a) Matrixjord (indeholdende enkelte meget små orange sprækker) udtaget fra dybderne 250 cm og 350 cm (**domæne 6**), og b) sprækkeprøver udtaget som skrab af den cementerede orange til rød/sorte overflade af de dominerende sprækker (**domæne 7**).
- 390-440** **Reduceret med oxiderede makroporer.** Grå (5Y 5/1) reduceret matrix med rød-brune (10YR 4/6) oxiderede sprækker. Ingen prøver blev udtaget, idet vi vurderede at sprækkerne er repræsenteret af sprækkematerialet fra 200-390 cm (**domæne 7**), og den reducerede matrix er repræsenteret af bulkmateriale fra næste zone (**domæne 8**).
- >440** **Reduceret.** Grå (5Y 5/1), fuldt reduceret matrix uden synlige tektoniske sprækker, idet de er reducerede og derfor ikke coatede med orange-røde jernoxider. Vi udtog bulkprøver (**domæne 8**), som efterfølgende blev opbevaret og behandlet under iltfrie forhold.



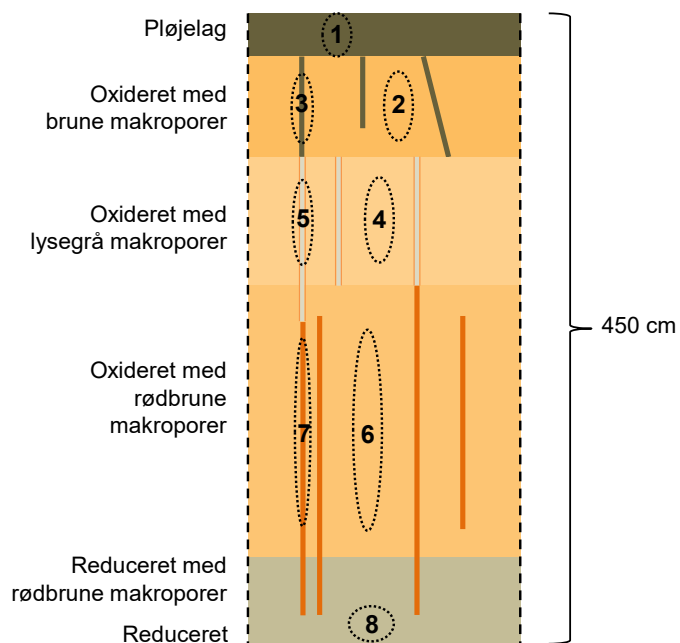
Figur 4. Pløjelag (A_p-horizont) i 0-35 cm (domæne 1) efterfulgt af fuldt oxideret B-horisont med ormegange/sprækker i 35-105 cm (domæne 2 og 3). Billedet viser to blotlagte sprækker, hvor det ses, at mange ormegange følger de store sprækker.



Figur 5. Til venstre: eksempler på rødder og nedslæmning i ormegange i 35-105 cm dybde (domæne 3) vist som længdesnit og tværsnit af ormegange. Farverne er ikke retvisende på billederne til venstre. Til højre: et eksempel på bioporer fra den oxiderede zone i 105-200 cm dybde (domæne 5).



Figur 6. Til venstre: svagt oxideret matrix i 200-390 cm dybde (domæne 6) med lange tektoniske sprækker med udfældninger (domæne 7). En enkelt sprække er grå i toppen (domæne 5). Farverne på billedet til venstre er ikke retvisende. Til højre: sprække blotlagt til prøvetagning (domæne 7).



Figur 7. Konceptuel model af jordprofilet med angivelse af de otte domæner.

5.3 Fysiske og kemiske egenskaber i de 8 domæner.

5.3.1 Analysemetoder

Efter sigtning, blev fraktionen <2mm fra de 8 domæner analyseret for en række fysiske og kemiske parametre, som kunne tænkes at påvirke domænerne evne til at sorbere pesticider. **Kornstørrelse** ved grovsand, mellemfint sand og finsand er bestemt ved sigtning, og indholdet af silt og ler er bestemt ved laserdiffraktion (Mastersizer 3000 med Hydro SV celle, Malvern). **Overfladearealet** er bestemt på lufttør, udgasset (80 °C) jord efter sorption af kvælstof, og det specifikke overfladeareal er beregnet efter BET ligningen (Gregg og Sing, 1991). **Organisk stof** indholdet (TOC) er bestemt på LECO CS-200 efter behandling med 2 M saltsyre (HCl) og efterfølgende vask af prøven indtil chlorid-fri. **pH** er målt i en opslæmning med demineraliseret ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) vand eller 0,01 M CaCl_2 ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$) med et jord:væske forhold på 1:2,5. Indholdet af **calciumcarbonat** (CaCO_3) er beregnet som forskellen mellem det totale indhold af kulstof (TC) og indholdet af kulstof i organisk stof (TOC). Målingen af TC er foretaget på LECO CS-200. **Kationombytningskapaciteten** (CEC) er bestemt ved først at ombytte jordens ombyttelige baser med et overskud af natrium og dernæst ombytte natrium med ammonium-acetat, pH 8,2 (Chapman, 1965). Indholdet af natrium i supernatanten er bestemt ved atomabsorptionsspektrometri (AAS), og indholdet af natrium omregnet til CEC-værdien. Ombytteligt kalium og magnesium blev udbyttet med natrium, pH 8, og måles i supernatanten. Ombyttelig natrium blev udbyttet med ammonium, pH 8,2, og indholdet måles i supernatanten. Indholdet af ombytteligt kalium, magnesium og natrium blev bestemt ved atomabsorptionsspektrometri. Ombytteligt calcium blev bestemt som forskellen mellem CEC-værdien og summen af de ombyttelige baser kalium, magnesium og natrium. Indholdet af **reducerende stoffer** blev bestemt som forbruget af ceriumsulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ i en jordopslæmning af ovntørret jord (105 °C) efter titrering med jernsulfat. Indholdet blev beregnet som millielektronækvivalenter pr. kg jord (meækv/kg) (Ernstsen et al, 2005). Kompleks-bundne og amorfe jernoxider (**Fe_{oxalat}**) og aluminiumoxider (**Al_{oxalat}**) blev bestemt efter behandling med oxalat (Schwertmann, 1964). For jern og mangan bestemte vi om kompleks-bundet + amorfe oxider + krystallinske oxider (**Fe_{CBD}** og **Mn_{CBD}**) på lufttør jord efter behandling med en opløsning af natrium-citrat og natrium-hydrogencarbonat (vol/vol 1:8) og natriumdithionit (Mehra og Jackson, 1960). Indholdet af jern og mangan blev bestemt i supernatanten ved AAS. Indholdet af **ferrojern og det totale jernindhold** blev bestemt på ovntør jord (105 °C) efter kogning med en blanding af svovlsyre, flussyre og phenanthrolin, hvorefter indholdet af Fe(II) måles ved spektrofotometri. Herefter blev væsken belyst og det totale indhold af jern bestemt ved spektrofotometri (Stucki et al., 1984).

5.3.2 Beskrivelse af de 8 domæner

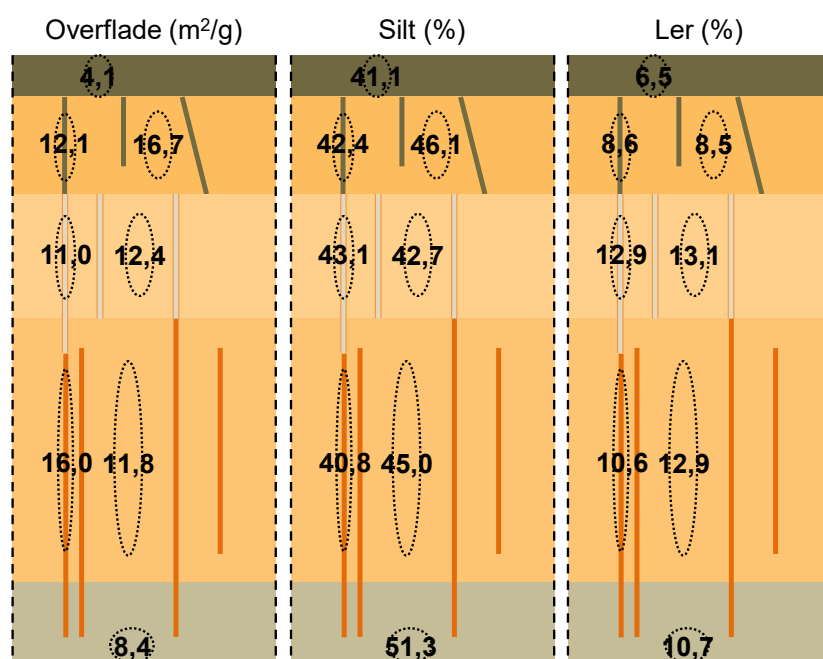
Indholdet af grovsand (500-2000 µm), mellemfint sand (250-500 µm), finsand (250-63 µm), silt (2-63 µm) og ler (<2 µm) i fraktionen <2mm fra de 8 domæner fremgår af Tabel 1 og Figur 8. Indholdet af de enkelte fraktioner varierer med enkelte undtagelser kun lidt mellem domænerne. Således er indholdet af partikler af grovsandsstørrelse markant højere i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader), hvilket antagelig skyldes, at der ikke er foretaget nogen forbehandling af prøven forud for analyse, og det høje indhold af jernoxider her binder mindre enkeltpartikler. Indholdet af finsand er størst i domæne 1-3 (30,0-35,9 %) og aftager i domæne 4-6 (27,1-28,8 %) og aftager yderligere i domæne 7-8 (24,7-24,8 %). De samme grupperinger ses i fordelingen af ler med de laveste indhold i domæne 1-3 (6,5-8,6 %) og højeste indhold i domæne 4-6 (12,9-13,1 %). Indholdet af silt er størst i den reducerede zone (domæne 8).

Indholdet af organisk stof (TOC, Figur 9) er størst i pløjelaget (domæne 1, 0,89 %) og orme-gange fra (domæne 3) med nedvaskning af materiale fra pløjelaget (0,40 %), og nedre del af rodzonen, (matrix fra 35-105 cm, domæne 2, 0,14 %). Herefter falder TOC markant i domænerne 4-7, hvor end ikke dybtgående rødder ses at bidrage væsentlig til indholdet (0,05 %). I den reducerede zone (domæne 8) stiger TOC svagt (0,18 %). Det specifikke overfladeareal varierer fra 4,1 m²/g til 16,7 m²/g (Figur 8). Overfladearealet er mindst i pløjelaget (domæne 1, 4,1

m²/g) og den reducerede zone (domæne 8, 8,4 m²/g), hvor henholdsvis høje indhold af organisk stof og kalk binder partiklerne sammen, og størst i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader, 16,0 m²/g), der udmærker sig med høje indhold af jern- og manganoxider og domæne 2 (matrix fra 35-105 cm, 16,7 m²/g) med ligeledes med høje indhold af jern- og manganoxider (Figur 10). De øvrige domæner (3, 4, 5 og 6) udgør en mellemgruppe med specifikke overfladearealer på omkring 12 m²/g. Resultaterne svarer til tidligere undersøgelser (Ernstsen og Rosenberg, 2004).

Tabel 1. Kornstørrelsesfordeling (textur) i de otte domæner efter sigtning til 2 mm.

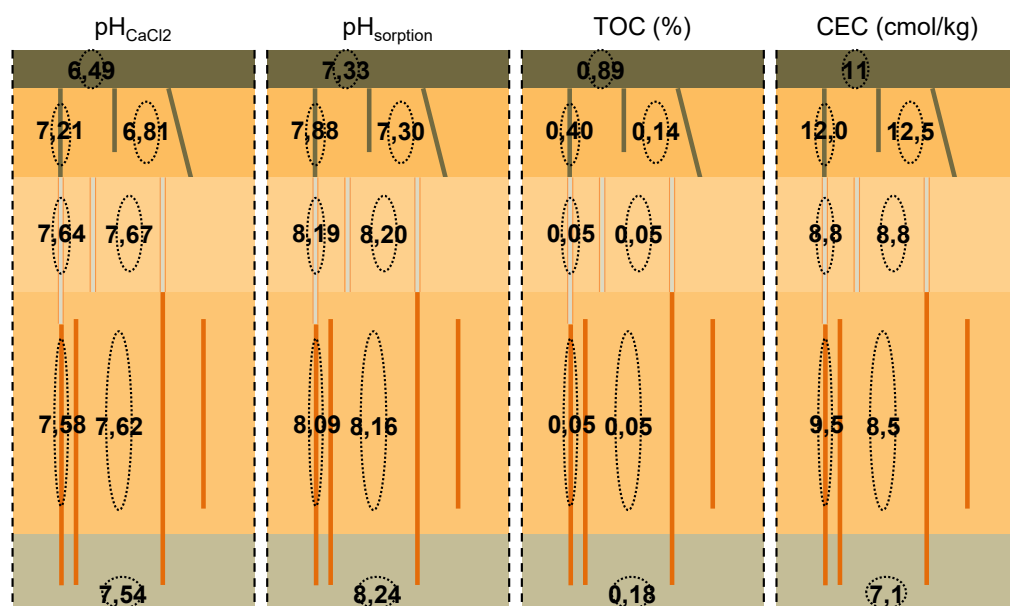
Domæne	Groft sand, 2000-500 µm	Mellem sand, 250-500 µm	Fint sand, 63-250 µm	Silt, 63-2 µm	Ler, < 2 µm
1	6,0	10,6	35,9	41,1	6,5
2	6,2	9,2	30,0	46,1	8,5
3	6,6	9,1	33,2	42,4	8,6
4	6,7	8,7	28,8	42,7	13,1
5	7,5	8,8	27,6	43,1	12,9
6	6,0	9,0	27,1	45,0	12,9
7	15,1	8,8	24,8	40,8	10,6
8	5,3	8,0	24,7	51,3	10,7



Figur 8. Overfladeareal i de otte domæner sammenlignet med indholdet af silt (2-63 µm) og ler (<2 µm).

Til brug for beskrivelsen af det geokemiske miljø viser målinger af pH_{CaCl2} lidt lavere værdier i pløjelaget (domæne 1, 6,49) og de to dybereliggende domæne 2 (matrix fra 35-105 cm, 6,81) og domæne 3 (ormegange fra 35-105 cm, 7,21) end for de dybere domæner 4-8, hvor pH varierer mellem 7,54 og 7,67 (Figur 9). Tildrypning af 20 % saltsyre til jordprøver fra domæne 1-3 gav ingen reaktion som tegn på kalk, mens de øvrige domæner viste kraftig brusen ved tilsætning af saltsyre. På baggrund af data for totale indhold af kulstof og indhold af organisk stof er

indholdet af kalk (CaCO_3) i domæne 4-8 beregnet til at variere mellem 13 % og 18 % (data ikke vist). En aftagende forsurening og stigende pH med stigende dybde ses ofte på unge kalkholdige sedimenter. pH målt i en opslæmning med CaCl_2 -opløsning er normalt ca. 1 enhed lavere end pH målt i en opslæmning med vand. I sorptionsforsøgene med tilsætning af natriumazid og 1mM CaCl_2 er pH 0,5-0,8 enhed højere end målt i 0,01 M CaCl_2 (Figur 9).



Figur 9. pH i de 8 jorddomæner målt under standardbetingelser (pH_{CaCl2}) og under samme betingelser som i sorptionsforsøgene (pH_{sorption}), samt indhold af totalt organisk kulstof (TOC) og ionbytningskapacitet (CEC).

Foruden pH spiller redoxmiljøet også en afgørende rolle for det geokemiske miljø. Her viser fordelingen af amorfte jernoxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$) og amorfte+krystallinske jernoxider (Fe_{CBD}) de højeste indhold i de overfladenære domæner 1-3, hvor forvitringen har været mest intens, samt domæne 7 (sprækkeflader fra 200-390 cm), der fremstår ved en rødbrun, kraftig belægning (Figur 6). Indholdet af både $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ og Fe_{CBD} er lavest i domæne 5 (grå bioporer og sprækker) og nogenlunde ens i domænerne 4, 6 og 8. Indholdet af Fe_{CBD} udgør mellem 14 og 54 % af det totale indhold af jern (Fe_{Total}) med den laveste andel i domæne 5 (grå bioporer og sprækker) og højest i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader). Indholdet af Fe_{Total} varierer mellem 290 og 627 mmol/kg og ses for matrix domænerne (2, 4, 6 og 8) at være størst i det øverste og mest forvitrede domæne. Indholdet af ferrojern (Fe(II)) i frie oxider og strukturbundet i mineraler er forholdsvis lavt og varierer kun lidt (45-55 mmol/kg) i domænerne 1-5 + 7 og stiger gradvist med dybden for domænerne 2-4 til domæne 6 (73 mmol/kg) og 8 (107 mmol/kg)

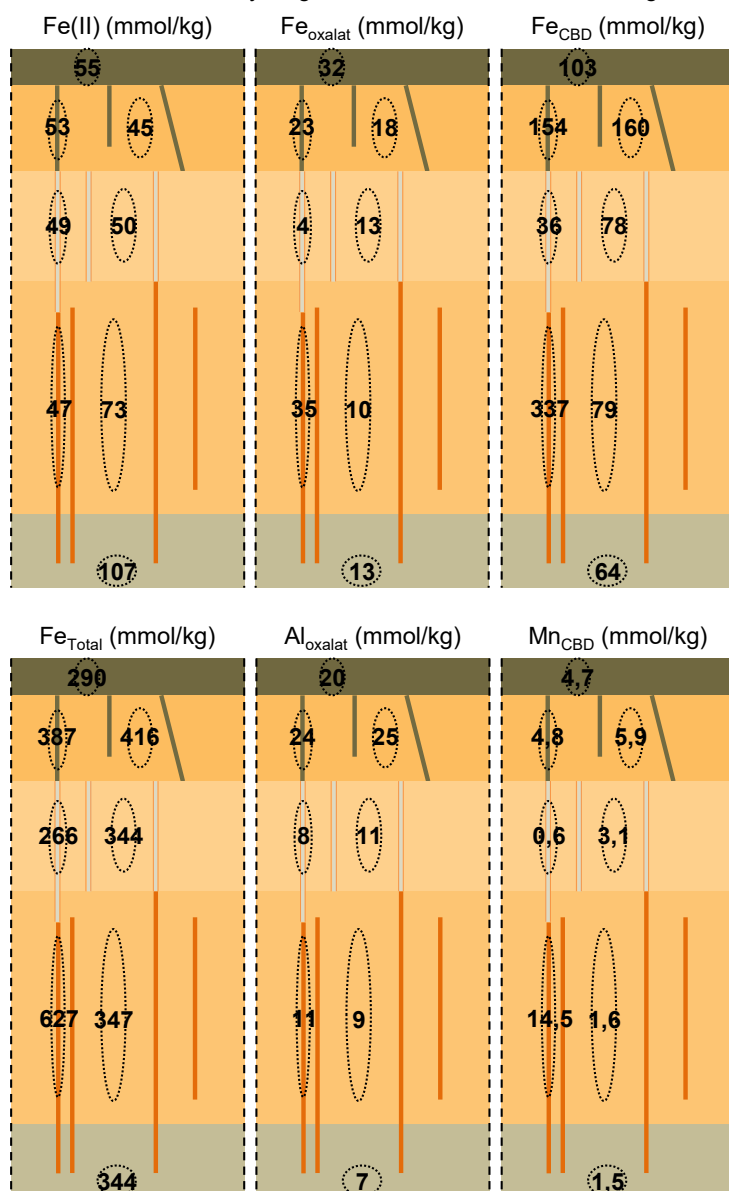
Figur 10). Andelen af Fe(II) er mindst i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader), hvor Fe(II) udgør 8 %, og er størst i domæne 8 (reduceret zone), hvor Fe(II) udgør 31 %. I de øvrige domæner udgør Fe(II) omkring 11-21 %. Fordeling og indhold af de undersøgte typer jern er typisk for denne type profiler, men indholdet af Fe(II) er noget lavere end det, der ofte karakteriserer den reducerede zone (Ernstsen, 1985; Ernstsen et al., 1990; Ernstsen og Rosenberg, 2004). Fordelingen af jern og TOC afspejles ligeledes i indholdet af reducerende stoffer (Bilag 1).

Indholdet af amorfte+krystallinske manganoxider (Mn_{CBD}) viser stort set samme fordeling som allerede beskrevet for Fe_{CBD} (

Figur 10). Indholdet er markant højere i domænerne 1-4 (3,1-4,8 mmol/kg) samt 7 (14,4 mmol/kg) end i de øvrige domæner (0,6-1,6 mmol/kg). Indholdet af amorfte aluminiumoxider ($\text{Al}_{\text{oxalat}}$) viser samme fordeling mellem domæner og samme koncentrationsniveauer som

amorne jernoxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$) med undtagelse af domæne 7 (rødbrune sprækkeflader), hvor indholdet af $\text{Al}_{\text{oxalat}}$ er betydeligt mindre (11 mmol/kg) end $\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ (35 mmol/kg). Det var ikke teknisk muligt at bestemme aluminiumindholdet i CBD-ekstraktet.

Kationombytningskapaciteten (forkortet CEC fra engelsk cation exchange capacity) er størst i de overfladenære og mest forvitrede domæner (1-3) med CEC værdier på 11-12,5 cmol/kg (Figur 9). CEC-værdien varierer kun lidt for de følgende kalkholdige domæner 4-6 og 8 (7,1-8,8 cmol/kg), mens CEC-værdien for domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) med højt indhold af jern- og manganoxider er svagt forøget. Stigningen i CEC for de overfladenære domæner skyldes antagelig forvitringen og omdannelsen til lermineraller med større CEC-værdier (Ernstsen, 1996 og Ernstsen, 1998). De adsorberede kationer (ombyttelige baser) består primært af calcium (81-92 %), der sammen med magnesium udgør 95-99 %. Ombyttelig kalium udgør <3 % og kun i domæne 1 (pløjelaget) findes ombyttelig natrium, hvor natrium udgør 11 % af CEC værdien. Data for ombyttelige kationer mm. kan findes i Bilag 1.



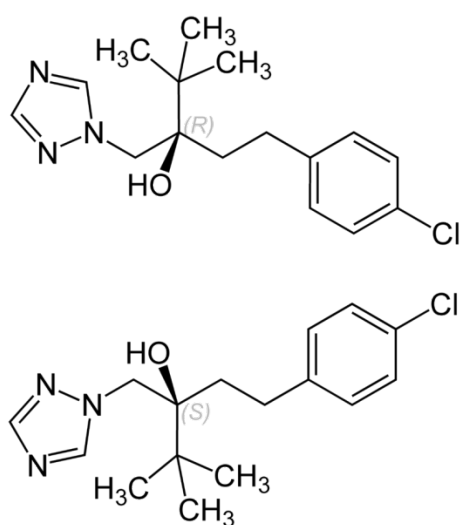
Figur 10. Indhold af jern, aluminium og mangan i de 8 jorddomæner fordelt på reduceret jern (Fe(II)), organisk-bundet + amorne oxider ($\text{Fe}_{\text{oxalat}}$ og $\text{Al}_{\text{oxalat}}$), citrat-bicarbonat-dithionit ekstraherbart svarende til amorne + krystallinske oxider (Fe_{CBD} : Mn_{CBD}), samt total jern.

6. Sorptionskinetik og metodeudvikling

Optimering af forsøgsprotokoller for sorptionsforsøg med glyphosat, herunder effekter af forskellige koncentrationer af KCl og CaCl_2 samt sorptionskinetik (op til 320 timer) for forskellige koncentrationer af de to elektrolytter. I nogle jorddomæner var glyphosats, men ikke tebuconazols, sorption (K_d) meget afhængig af inkubationstiden. Elektrolytkoncentrationen (KCl og CaCl_2) havde stor effekt på glyphosats sorption, men med lille forskel mellem KCl og CaCl_2 . Tebuconazols sorption var forholdsvis upåvirket af elektrolytterne. På baggrund af optimeringsforsøgene samt målte koncentrationer af Ca^{2+} i drænvand fra VAP-markerne, har vi valgt som standard at bruge 1 mM CaCl_2 som elektrolyt, 24 timers inkubering og tilsætning af natriumazid som hæmmer af mikrobiel aktivitet.

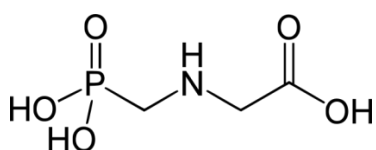
6.1 Introduktion til sorptionsforsøgene

I projektet har vi anvendt to typer sorberende pesticider med henholdsvis et hydrofobt aktivstof (tebuconazol) og et hydrofilt aktivstof (glyphosat). Graden af et pesticides hydrofobicitet/hydrofilitet kan beskrives med $\log K_{ow}$. Svampemidlet tebuconazol [α -[2-(4-chlorophenyl)ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol, CAS: 107534-96-3] har en $\log K_{ow}$ på 3,7 (Pesticide Properties Database). Herbicidet glyphosat [N-(phosphonomethyl)glycin, CAS: 1071-83-6] er atypisk for sorberende stoffer, da det er hydrofilt ($\log K_{ow} = -3,2$, Pesticide Properties Database). Vi har alligevel valgt glyphosat som modelstof, da det er et af de mest anvendte aktivstoffer i Danmark.



Figur 11. Tebuconazols molekylære struktur. Stoffes findes både som *R*-enantiomer og som *S*-enantiomer

Brug af tebuconazol er tilladt i afgrøderne hvede, byg, rug, havre, raps og frøgræs. Tebuconazol må ikke udbringes senere end 35 dage før høst, dog ikke senere end 56 dage før høst af raps. Ved udbringning af stoffet skal der desuden tages højde for eventuel anden udbringning af triazol-produkter (fx propiconazol, epoxiconazol og difenconazol), og doseringen skal ned-sættes således at den samlede dosis ikke overstiger den maksimale dosis. Det anbefales ligeledes, at man ikke anvender produktet mere end to gange per sæson for at undgå resistensdannelse. I vinterraps og andre afgrøder anvendes tebuconazol desuden om efteråret til bekæmpelse af svampesygdomme i de tidlige vækststadier (stadierne 14-20). Ifølge bekæmpelsesmiddelstatistikken blev der i 2015 solgt 45.209 kg tebuconazol som aktivstof i Danmark med et samlet tebuconazol-salg i perioden 2010-2015 på 479.634 kg aktivt stof (Miljøstyrelsen, 2017).

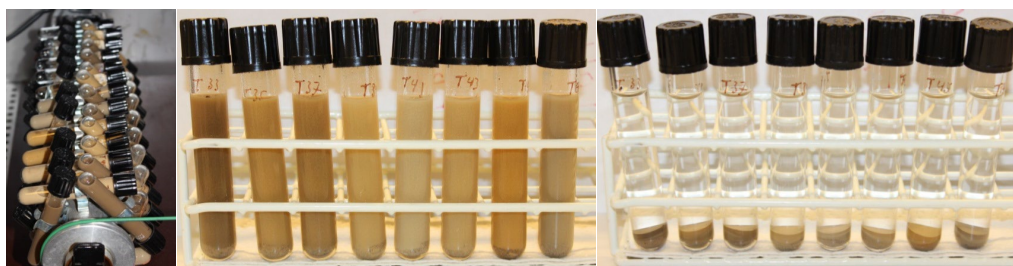


Figur 12. Glyphosats molekulære struktur

I Danmark må glyphosat anvendes til følgende formål i korn før høst: 1) Nedkæmpelse af ukrudt i afgrøden og 2) afmodning og nedvisning af afgrøden for at sikre kornhøst af optimal kvalitet. I begge tilfælde må glyphosat senest anvendes 10 dage før høst. Glyphosat må desuden anvendes i korsblomstrede afgrøder, ærter, hestebønner og græs, under frugttræer, samt til ukrudtsbekæmpelse efter såning og fremspiring og på befæstede arealer. I Miljøstyrelsens redegørelse "Anvendelse af glyphosat før høst i korn" (2013), angives det, at Danmarks Jordbrugsforskning i 2002 i et notat har anslået at 30-35 % af glyphosat-forbruget var før høst, og at dette forbrug havde været faldende. Dog angives det også at "Videncentret for Jordbrug og Institut for Agroøkologi ved Århus Universitet vurderer, at andelen af glyphosat anvendt før høst utvivlsomt har været stigende siden 2002", uden i øvrigt at kunne vurdere omfanget af stigningen. Ifølge bekæmpelsesmiddelstatistikken blev der i 2015 solgt 853.749 kg glyphosat som aktivstof i Danmark med et samlet glyphosat-salg i perioden 2010-2015 på 7.859.841 kg aktivt stof (Miljøstyrelsen, 2017).

Mange sorptionsdata fra litteraturen er ikke direkte sammenlignelige og ikke direkte anvendelige i vores matematiske simulering, idet sorptionen kan være testet under uens betingelser og ofte betingelser, der afviger fra forholdene i vores jordprofil. Det er derfor vigtigt nøje at overveje, hvordan man standardiserer testbetingelserne med hensyn til pesticidkoncentrationer, koncentrationer af salte, redox-forhold osv. Sorptionsforsøgene blev for begge modelstoffer udført med udgangspunkt i OECD guideline 106 med ^{14}C -mærkede stoffer. I den numeriske modellering skal der kun bruges data for sorption (K_d), vi har derfor ikke lavet desorptionsmålinger

Det grundlæggende princip i vores sorptionsforsøg er, at 1 g jord opslættes i 10 ml elektrolytopløsning i et reagensglas, tilsættes natriumazid, som hæmmer biologisk aktivitet, og inkuberes 24 timer med langsom rotation. ^{14}C -mærket pesticid tilsættes derefter i den ønskede koncentration. Efter yderligere 24 timers inkubation med langsom rotation centrifugeres reagensglasset, hvorefter koncentrationen af pesticid (det vil sige mængden af radioaktivitet) bestemmes for vandfasen. Herefter beregnes fordelingskoefficienten K_d mellem de to faser. Princippet er vist i Figur 13, bemærk den tydelige farveforskel mellem jordprøver fra samme dybde, men fra henholdsvis matrix og makropore.



Figur 13. Forsøgsopstilling til bestemmelse af K_d . Til højre roteres sorptionsglassene med 6 omdrejninger pr. minut. I midten ses sorptionsglassene umiddelbart efter inkubation med domæne 1 til venstre, dernæst domæne 2 osv. Til højre ses glassene efter centrifugering inden udtag af 2 x 1 mL supernatant til bestemmelse af pesticidkoncentrationen i vandfasen.

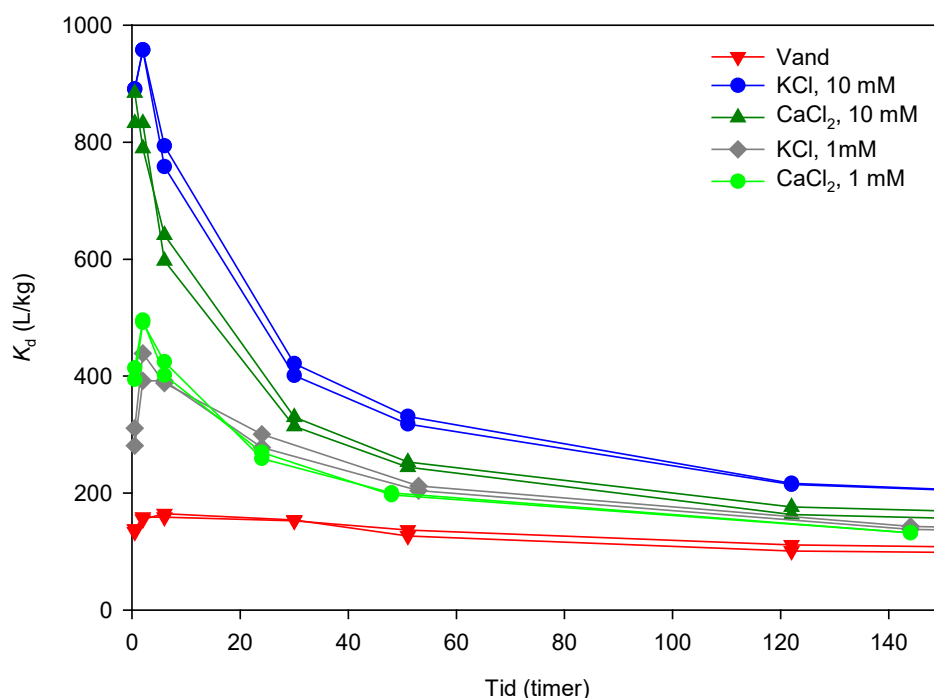
Guidelinen blev i en række indledende forsøg tilpasset den aktuelle problemstilling. Forsøgene skulle dels afdække kinetikken i sorptionen, det vil sige om sorptionen når et stabilt niveau indenfor 24 timer som foreslået i guidelinen, dels undersøge effekterne af salte (elektrolytterne CaCl_2 og KCl) i den vandige opløsning, der bruges i sorptionsforsøgene. I guidelinen anbefales, at man skal bruge 10 mM CaCl_2 , men koncentrationen i vandet i makroporer kan være betydeligt lavere, idet vandet, der infiltrerer gennem jorden, jo grundlæggende starter som regnvand, der gennem passage i jordens pore-system optager elektrolytter fra den omliggende jord. Samtidig er der en særlig problemstilling omkring calcium og glyphosat, idet calcium formodes at kompleks-binde til glyphosatomkylets fosfongruppe, hvilket kan ændre glyphosats sorptionsegenskaber. For at belyse disse effekter, sammenlignede vi sorptionen med forskellige koncentrationer af CaCl_2 og KCl som elektrolytter, samt sorptionskinetikken, det vil sige hvordan sorptionen ændrer sig over tid i op til op til 320 timers inkubation. For at forhindre nedbrydning under inkubationerne blev giftstoffet natriumazid (200 mg/L) tilsat til væskefasen. Alle sorptionsforsøg blev udført i duplikat for at kunne vurdere den eksperimentelle usikkerhed. Vi brugte glastrør og centrifugering ved 1250g i forsøgene med tebuconazol, hvorimod vi for glyphosat brugte 15 mL centrifugerør af polypropylen og centrifugering ved 3000g. Forskellen i g-værdi skyldes at vi i indledende forsøg observerede at 1250g var nok i tebuconazolforsøgene, men ikke tilstrækkeligt til at opnå en konstant glyphosatkonzentration i vandfasen. Vi valgte plastik-reagensglas til glyphosat og glas-reagensglas til tebuconazol for at reducere sorption til reagensglasenes overflade. Indledende kontrolforsøg viste, at pesticiderne ikke sorberede til de anvendte reagensglas eller deres låg.

6.2 Glyphosat: optimering og kinetik

Vi brugte en udgangskoncentration på 1200 $\mu\text{g/L}$ i den vandige fase i kinetikeksperimenterne med glyphosat. Vores første eksperiment skulle afklare, hvorledes sorptionen påvirkes af CaCl_2 og KCl . I dette forsøg testede vi effekten af fire forskellige elektrolyt-opløsninger: 10 mM CaCl_2 som anbefales i OECD guideline 106, 1 mM CaCl_2 , 10 mM KCl som til forskel fra CaCl_2 indeholder den monovalente kation K^+ som ikke danner komplekser med glyphosat, 1 mM KCl , samt vand uden elektrolyt (milliQ-vand) som kontrol. Vi brugte jord fra domæne 2 (matrix fra 35-105 cm). I løbet af en forsøgsperiode på 300 timer udtog vi 200- μL delprøver syv gange, og pesticidkoncentrationen (det vil sige mængden af radioaktivitet) blev bestemt i hver delprøve. Fordelelingskoefficienten (K_d) blev herefter beregnet for hvert udtagningsstidspunkt.

Resultaterne er vist i Figur 14, hvor det ses at elektrolytterne ændrer glyphosats sorption, både hvad angår K_d og kinetik. Ved tilsætning af elektrolyt var der for alle koncentrationer maksimal sorption efter 2 timer, hvorimod kontrolbehandlingen med rent vand viste højest sorption efter 6 timer. Den maksimale sorption var kraftigt påvirket af elektrolytkoncentrationen, K_d var op til 6

gange større ved de højeste elektrolytkoncentrationer sammenlignet med rent vand. K_d var forøget med faktor 3 allerede ved en elektrolyt-koncentration på 1 mM. At K_d er lidt større ved 10 mM KCl sammenlignet med 10 mM CaCl_2 viser, at det ikke kun er ionstyrken der er afgørende, da denne er dobbelt så stor ved CaCl_2 -tilsætningen. Det ses også at Ca^{2+} ikke giver nogen nævneværdig reduktion i sorptionen sammenlignet med K^+ ; vi kunne med andre ord ikke påvise at glyphosats sorption reduceres, når der er calcium i elektrolytten. Mod forventning var der faktisk en kraftig forøgelse i sorptionen med calcium sammenlignet med rent vand, altså det modsatte af, hvad vi havde forventet ud fra kompleksdannelse mellem glyphosats fosfon-gruppe og calcium.

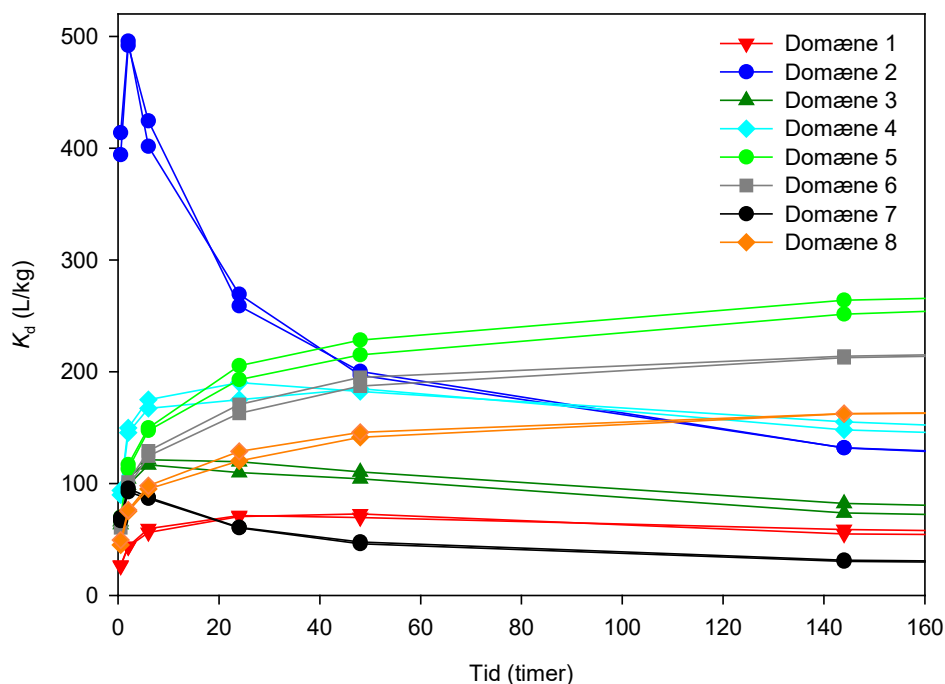


Figur 14. Glyphosats sorptionskinetik i domæne 2 (matrix fra 35-105 cm) ved tilsætning af forskellige koncentrationer og typer af elektrolyt. Duplikate prøver er vist individuelt

I Figur 14 ses også en kraftig effekt af, hvor længe prøverne inkuberes. Efter den maksimale sorption indtraf et markant fald, som fortsatte de følgende to uger. En mulig forklaring kunne være, at glyphosat blev nedbrudt til AMPA, men da prøverne var tilsat natriumazid (200 mg/L) som inhiberer mikrobiel aktivitet, er det ikke sandsynligt at nedbrydning er forklaringen. Kinetik-resultaterne var overraskende og anderledes end beskrevet i den videnskabelige litteratur. Gimsing et al. (2004) fandt fx, at glyphosats sorption til landbrugsjord var stort set stabil efter 24 timers kontakt og i hvert fald ikke udviste et efterfølgende fald. For glyphosats sorption til jernoxidet goetit og goetit coatet med organisk stof er det endvidere fundet, at ligevægten indstiller sig indenfor 10 timer (Day et al. 1997). En kinetik med først stigende og dernæst faldende sorption er dog beskrevet for fosfats sorption til søsedimenter (Jacobsen, 1977)

Vi bestemte derefter sorptionskinetikken for alle otte jorddomæner i 1 mM CaCl_2 . Formålet med dette forsøg var at sammenligne sorptionskinetikken i de forskellige domæner, samt at beslutte et udtagnings tidspunkt til de efterfølgende sorptionsforsøg. Domænerne udviste meget forskellig sorptionskinetik, som det ses af Figur 15. Indenfor de første 48 timers sorption, opførte jord fra domæne 1 (pløjelaget) sig nogenlunde som forventet, dog faldt K_d lidt fra 24 til 48 timer. Domæne 2 (matrix fra 35-105 cm) havde det mest markante fald efter en indledende "sorptionstop", men samme grundlæggende kurveforløb kunne også observeres for domæne

7 (rødbrune sprækkeflader) og i mindre grad for domænerne 1 (pløjelag), 3 (ormegange) og 4 (matrix fra 105-200 cm). I domænerne 5 (grå bioporer og sprækker), 6 (matrix fra 200-390 cm) og 8 (reduceret zone) sås en "normal" sorptionskinetik med stigende sorption over tid, dog med langt det meste af stigningen indenfor det første døgn.

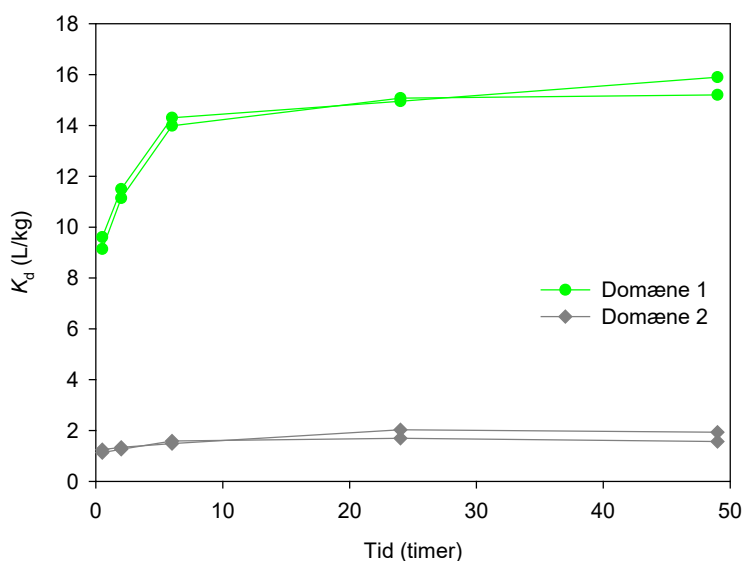


Figur 15. Sorptionskinetik for glyphosat i 1 mM CaCl₂ i de otte jorddomæner. Duplikate prøver er vist individuelt.

Det er tydeligt, at også valget af inkubationstid kan påvirke sorptionsestimatet. Problemet er meget aktuelt, når man skal modellere udvaskningen, idet kontakttiden i matrixdomænerne kan udgøre uger eller måneder, hvorimod kontakttiden i poredomænerne efter en kraftig regnhændelse kan være ganske få timer. For bedst at kunne sammenligne med tidligere studier i litteraturen, besluttede vi at anvende en inkubationsperiode på 24 timer, som det anbefales i OECD guidelinen. Det er vigtigt at pointere, at sorptions-estimerne for nogle domæner ville have været anderledes med andre inkubationstider.

6.3 Andre optimeringsforsøg og den endelige sorptionsprotokol.

Tebuconazol afveg ikke fra den gængse sorptionskinetik. Kinetikeksperimentet blev udført med 100 µg/L tebuconazol og jord fra domæne 1 (pløjelag) og domæne 2 (matrix fra 35-105 cm), det vil sige, de domæner der udviste den største variation i glyphosاتفorsøgene. Sorptionen blev målt over 48 timer med første udtag efter ½ time. Figur 16 viser, at sorptionen hovedsageligt forløb indenfor de første 6 timer, hvorefter K_d var konstant. 24 timers inkubation, som anbefalet i guidelinen, er derfor uproblematisk for tebuconazol.



Figur 16. Tebuconazols sorptionskinetik i domæne 1 (pløjelag) og domæne 2 (matrix fra 35-105 cm)

Vi tilsatte natriumazid (200 mg/L) under inkubationen for at mindske mikrobiel aktivitet, specielt for at undgå nedbrydning af pesticiderne, men også for at minimere ændringer af redoxforholdene. Ændrede redoxforhold ville være specielt problematiske i de senere forsøg, hvor vi kiggede på effekterne af formulering, opløst organisk kulstof og gyllevæske, som alle er gode kulstofkilder for mange bakterier. Azid tilsættes ofte i sorptionsforsøg, men da det ikke er et krav i guidelinen testede vi, om det havde en effekt på sorptionen. Azid-testen blev udført med lave startkoncentrationer af tebuconazol (10 µg/L) og glyphosat (120 µg/L), da man kan forestille sig, at en evt. effekt vil være størst ved lave koncentrationer. Som det ses af Tabel 2 var K_d for glyphosat mindre med natriumazid, især for domæne 2 (matrix fra 35-105 cm). Man kan ikke umiddelbart afgøre, om det skyldes, at natriumazid direkte påvirker glyphosats binding eller om det skyldes nedbrydning af glyphosat i de prøver, der ikke er tilsat azid. Nedbrydningsproduktet AMPA kunne fx tænkes at sorbere kraftigere end glyphosat til jern- og aluminiumoxider. Et tilsvarende forsøg med tebuconazol viste ingen effekt af natriumazid, Vi fortsatte derfor med at bruge natriumazid (200 mg/L) i sorptionsforsøgene for at mindske effekterne af mikrobiel aktivitet.

Tabel 2. Effekt af natriumazid (200 mg/L) på glyphosats og tebuconazols sorption (K_d , l/kg) i domæne 1 (pløjelag) og domæne 2 (matrix fra 35-105 cm) efter 24 timers inkubation.

Domæne	Azid	K_d glyphosat	K_d tebuconazol
1	Nej	105,6	22,3
1	Nej	102,2	22,8
1	Ja	97,5	21,9
1	Ja	92,9	22,3
2	Nej	1530	2,8
2	Nej	1394	3,6
2	Ja	711	3,0
2	Ja	728	3,1

Optimeret forsøgsprotokol.

På baggrund af ovenstående optimeringsforsøg nåede vi frem til følgende generelle fremgangsmåde i de efterfølgende forsøg. Alle forsøg blev udført i duplikat. Til tebuconazol anvendte vi reagensglas af glas og til glyphosat anvendte vi reagensglas af plastik. Jordprøver på 1 g blev overført til reagensglassene og opslæmmet i 9 mL 0.01M CaCl_2 med natriumazid (200 mg/L) til inhibering af mikrobiel aktivitet. Reagensglassene med jordopslæmninger blev så roteret langsomt natten over (Figur 13), og derefter tilsatte vi 1 mL vandig opløsning af enten glyphosat eller tebuconazol i den ønskede startkoncentration. Rotationen blev fortsat yderligere 24 timer indtil bestemmelse af sorption ved måling i den vandige fase efter centrifugering (10 min, 1250g for tebuconazol og 3000g for glyphosat). Alle sorptionbestemmelser blev udført som duplikate prøver. Jord fra domæne 8 (den reducerede zone) blev opbevaret under anaerobe forhold. Sorptionsforsøg med denne jord blev udført under reducerede forhold, det vil sige, al håndtering foregik i en handske-boks med en reducerende atmosfære, og opløsninger blev gennem-boblet med rent kvælstof før anvendelse.

7. Sorption i jordprofilets otte domæner

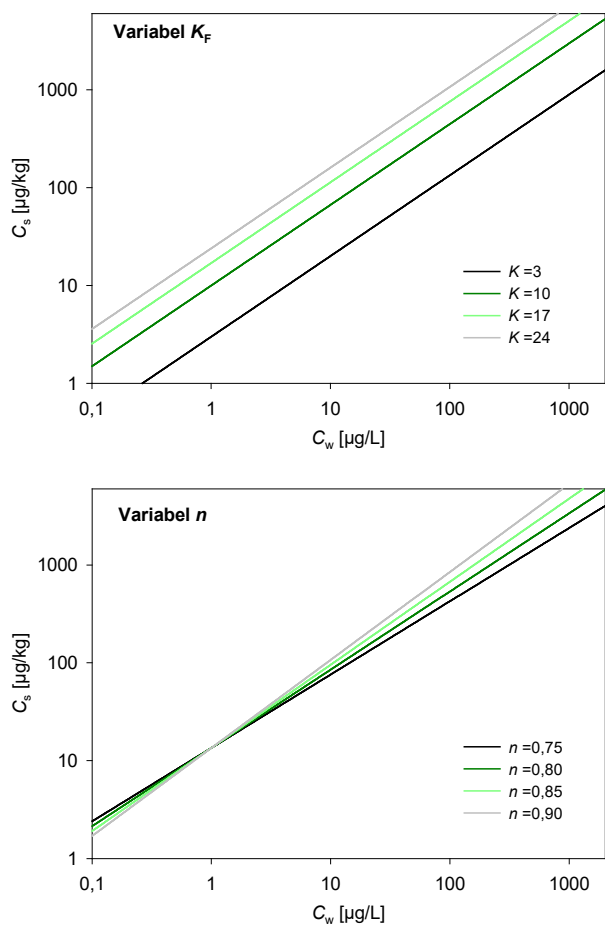
Da tebuconazol er et hydrofobt pesticid, der binder til organisk stof, var sorptionen størst i pløjelaget, der har størst indhold af organisk kulstof, og også stor i materiale fra ormegangene, som også har stort indhold af organisk stof. Jord fra den reducerede zone udviste overraskende høj tebuconazol sorption i forhold til indholdet af organisk stof. Tebuconazols sorption kunne beskrives ved Freundlich-isotermer. Vi havde forventet, at glyphosat ville udvise stor sorption i domæner med højt indhold af jernoxider og lav sorption i domæner med lavt indhold jernoxider. Det viste sig at være forkert, der var ikke nogen generel sammenhæng med indholdet af ekstraherbare jernoxider. Glyphosats sorption kunne ikke beskrives ved Freundlich-ligningen, men en tilfredsstillende beskrivelse kunne opnås ved en udvidet Freundlich model. Tebuconazols og glyphosats varierende sorption i de forskellige domæner viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere lag for disse pesticider.

7.1 Introduktion til sorptionsisotermer

Når man skal bestemme et pesticides sorption til jord, må man oftest udføre bestemmelsen for flere koncentrationer af pesticidet. Dette skyldes at pesticidets sorption oftest er afhængig af pesticidkoncentrationen, således at en større andel af pesticidet sorberes ved lave pesticidkoncentrationer sammenlignet med høje pesticidkoncentrationer. For at kunne beskrive denne effekt anvender man mere eller mindre empiriske ligninger, hvoraf den almindeligste er Freundlich-ligningen:

$$C_s = K_F \times C_w^n \quad \text{Freundlich-ligningen}$$

hvor C_s er pesticidkoncentrationen i jorden i $\mu\text{g/kg}$ og C_w er koncentration i vandfasen i $\mu\text{g/L}$. K_F kaldes Freundlich-koefficienten og svarer til K_d ved en pesticidkoncentration på $1 \mu\text{g/L}$ i vandfasen. n kaldes FreundlichekspONENTen, og angiver, om der er en simpel direkte sammenhæng mellem koncentrationen i jorden og koncentrationen i vandfasen ($n=1$), eller om sorptionen stiger med faldende pesticidkoncentration ($n<1$). Med Freundlich-ligningen kan man beregne ligevægtsfordelingen mellem jord og vand ved en hvilken som helst pesticidkoncentration (Freundlich-isotermer). Hvis man plotter koncentrationen i jord (C_s) mod koncentrationen i vandfasen (C_w) i et dobbelt-logaritmisk diagram, giver det en ret linje, hvis sorptionen følger Freundlich-ligningen (Figur 17). De to Freundlich-parametre påvirker den rette linje på hver deres måde. K_F svarer til K_d ved en vandig koncentration på $1 \mu\text{g/L}$ og ændringer i K_F giver en parallelforskydning af linjen i et dobbelt-logaritmisk diagram. n derimod angiver hældningen af linjen i et dobbelt-logaritmisk diagram. Figur 17 viser, hvordan ændringer i de to Freundlich parametre påvirker sorptionen. Den viste variation i parametrene dækker det meste af variationen i vores sorptionsforsøg med tebuconazol.



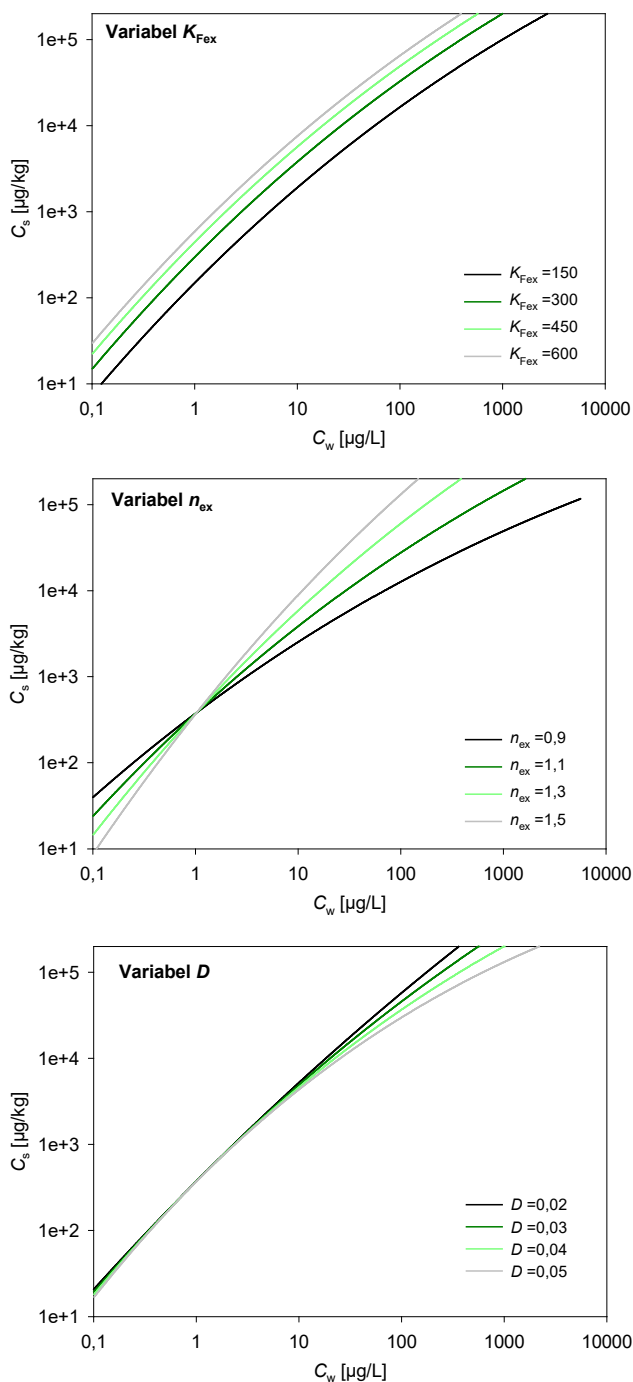
Figur 17. Freundlich isotermer, der viser hvordan ændringer i parametrene påvirker isotermerne i et dobbelt-logaritmisk diagram. Øverst variabel K_F ($n=0,825$), nederst variabel n ($K_F=13,5$)

For tebuconazol beskrev Freundlich-isotermerne kurveforløbet fint, Freundlich-ligningen var derimod ikke god til at beskrive glyphosats sorption, som udviste større koncentrationsafhængighed, end ligningen er i stand til at beskrive, med andre ord viste glyphosats sorption en krum kurve i et dobbeltlogaritmisk plot. Et alternativ kunne være Langmuir-isotermer, der tidligere har givet gode fits for glyphosats sorption til goetit (Day et al. 1997), men ikke så gode fits for jord (de Jonge et al. 2001), hvor en udvidet Freundlich-model, oprindeligt udviklet til sorption af fosfat til jord (Sibbesen, 1981; Ratkowsky, 1986), bedre kunne beskrive glyphosats sorption. Den udvidede Freundlich ligning har en ekstra parameter, D , som kompenserer for den større koncentrationsafhængighed, det vil sige tilføjer krumning til linjen i et dobbeltlogaritmisk plot.

$$C_s = K_{Fex} \times C_w^{n_{ex} C_w^{-D}}$$

Udvidet Freundlich-ligning

K_{Fex} er den udvidede Freundlich-koefficient, n_{ex} er den udvidede Freundlich-eksponent og D beskriver sorptionens udvidede koncentrationsafhængighed. Figur 18 viser, hvordan sorptionen påvirkes af ændringer i den udvidede Freundlich-lignings tre parametre. Den viste variation dækker det meste af variationen i vores sorptionsforsøg med glyphosat.



Figur 18. Udvidede Freundlich-isotermer, der viser hvordan ændringer i parametrene påvirker isotermerne i et dobbelt-logaritmisk diagram. Øverst variabel K_{Fex} ($n_{ex}=1,2$; $D=0,035$), midten variabel n_{ex} ($K_{Fex}=375$; $D=0,035$), nederst variabel D ($K_{Fex}=375$; $n_{ex}=1,2$).

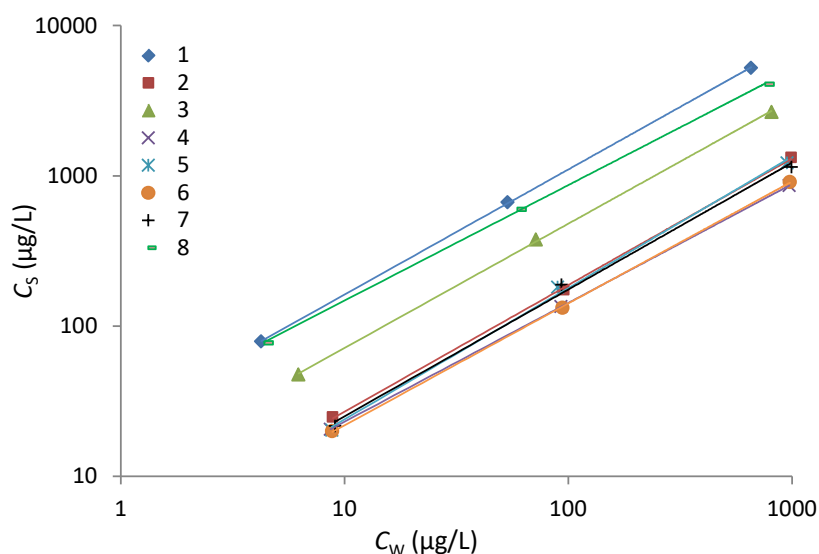
7.2 Tebuconazols sorption i jordprofilets otte domæner

Tebuconazols sorption i de 8 jorddomæner blev bestemt ved tre forskellige pesticid-koncentrationer svarende til 1:500, 1:5000 og 1:50.000 fortynding af koncentrationen i en tankblanding, som er klar til sprøjtning. Den højeste fortynding svarer til en startkoncentration på $10 \mu\text{g/L}$ i vandfasen. Koncentrationen i en tankblanding er beregnet ud fra anvisningerne for sprøjtemidlet Folicur EC250, der indeholder tebuconazol som aktivt stof. De målte K_d -værdier ses i Tabel

3. Freundlich parametrene blev bestemt ud fra de målte pesticidkoncentrationer ved non-lineær regression til Freundlich ligningen i Excel (Figur 19). De fittede isotermer (Tabel 4) gav for alle otte domæner en præcis beskrivelse af sorptionen med R^2 -værdier $>0,999$. Den rumlige fordeling af K_F (den beregnede K_d ved en vandig koncentration på 1 µg/l efter 24 timers sorption) er vist i Figur 20.

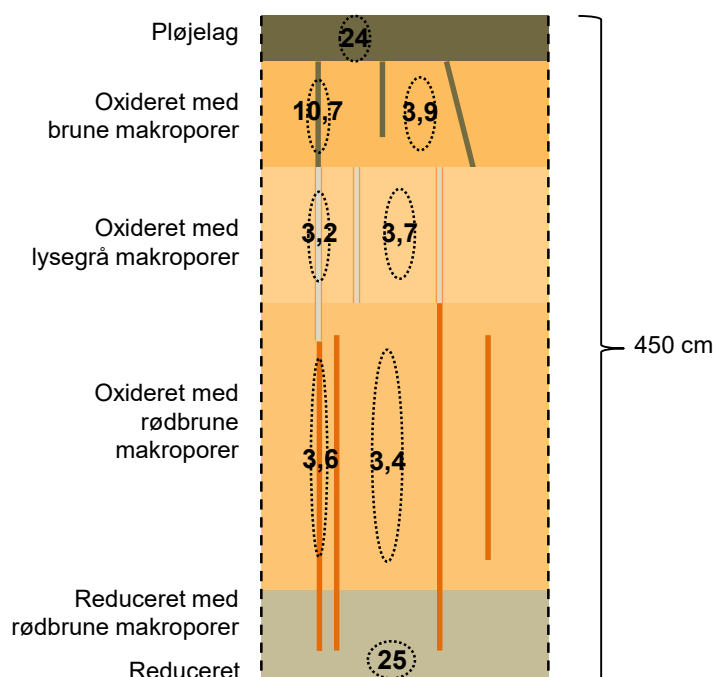
Tabel 3. K_d -værdier (L/kg) efter 24 timers sorption ved tre startkoncentrationer. Den angivne koncentration er koncentrationen af tebuconazol i den tilsatte væske.

Domæne	K_d ved forskellige startkoncentrationer		
	10 (µg/L)	100 (µg/L)	1000 (µg/L)
1	20,4	14,5	8,7
2	2,4	2,1	1,3
3	7,2	5,3	3,3
4	1,8	1,6	0,9
5	2,1	1,7	1,1
6	1,8	1,4	1,0
7	2,1	1,5	1,1
8	19,7	12,2	5,8



Figur 19. Freundlich isotermer for tebuconazol i de otte domæner.

Tebuconazols sorption var størst i domæne 1 (pløjelag) og domæne 8 (reduceret zone). Derudover var der også stor sorption i domæne 3 (ormegange), mens der var lav sorption i de øvrige jorddomæner. Tebuconazol er et hydrofobt pesticid, der binder til organisk stof, så det er ikke overraskende, at sorptionen er størst i pløjelaget (domæne 1), der har størst indhold af organisk kulstof (Figur 9), og også stor i materiale fra ormegangene (domæne 3) som også har stort indhold af organisk stof på grund af nedslæmning fra pløjelaget (Figur 4). Når K_F i normaliseres til indholdet af organisk kulstof i domænerne 1-3 får man K_{Foc} -værdier på henholdsvis 2670, 2790 og 2675, så sorptionsdata passer rigtig godt sammen i hele den øverste meter. Lav sorption i de oxiderede mineralske domæner (2 og 4-7) er også forventeligt på grund af det lave kulstofindhold. Da tebuconazols pK_a er 5.0 (Cadmova et al., 2013) er ion-binding ikke relevant, idet domænernes pH var betydeligt højere (7,33-8,28; Figur 9) og molekylet derfor neutralt.



Figur 20. K_F for tebuconazols sorption i de otte jordomæner, svarende til den beregnede K_d (L/kg) ved en koncentration på 1 µg/L tebuconazol i væskefasen.

Det er mere overraskende, at der var kraftig sorption til jord fra den reducerede zone (domæne 8), der også er mineraljord med meget lidt kulstof. Overfladearealet i dette domæne er mindre end de andre mineraljorde (Figur 8), så forskelle i overfladearealet kan ikke forklare den øgede sorption. Redox-følsomme stoffer kan ændre sorptionsegenskaber, hvis redoxforholdene ændres, men tebuconazols molekylære struktur (Figur 11) indikerer ikke redox-følsomme sidegrupper, og denne forklaring er derfor ikke sandsynlig. En mere sandsynlig forklaring er sorption til mineraler, der ikke binder tebuconazol nævneværdigt, når de er dækket af polære oxider i de oxiderede horisonter. Tebuconazols varierede sorption i de forskellige domæner viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere lag for hydrofobe pesticider.

Tabel 4. Freundlich-parametre for de otte domæner.

Domæne	Freundlich-isoterm	
	K_F (L/kg)	n
1	23,8	0,83
2	3,9	0,84
3	10,7	0,83
4	3,7	0,79
5	3,2	0,87
6	3,4	0,81
7	3,6	0,84
8	25,2	0,77

7.3 Glyphosats sorption i jordprofilets otte domæner

Glyphosats sorption i de 8 jorddomæner blev bestemt ved fire forskellige pesticid-koncentrationer svarende til 1:500, 1:5000, 1:50.000 og 1:200.000 fortynding af koncentrationen i en tankblanding, som er klar til sprøjtning. Den højeste fortynding svarer til en startkoncentration på 30 µg/L i vandfasen og var den teknisk lavest mulige koncentration, som kan testes ud fra trace-rens specifikke radioaktivitet. Koncentrationen i en tankblanding er beregnet ud fra anvisningerne for sprøjtemidlet Glyphonova 450 Plus, der indeholder glyphosat som aktivt stof.

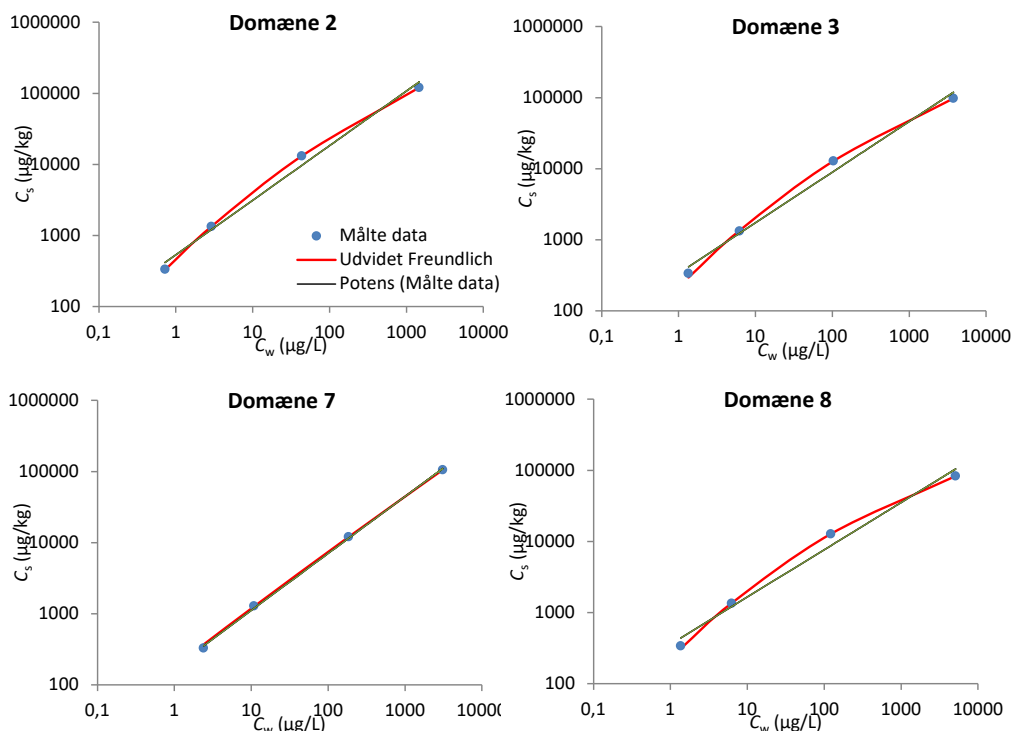
Forsøget viste at glyphosats sorption var meget koncentrationsafhængig (Tabel 5), med K_d -værdier for de otte domæner på 131-590 ved laveste glyphosatkonzentration (0.7-2,5 µg/L i væskefasen efter 24 timer) til K_d på 16-82 ved højeste glyphosatkonzentration (1464-5230 µg/L i væskefasen efter 24 timer). Sorptionen var størst i domæne 2 (matrix fra 35-105 cm), ved den laveste koncentration dog lige så stor for domænerne 4-6. Ved den laveste koncentration forskubbedes ligevægtene kraftigt i retning af øget sorption. Dette var specielt markant for domænerne 4, 5, 6 og 8. Sorptionen i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) var langt mindre koncentrationsafhængig end sorptionen i de andre domæner (Figur 21).

På grund af den store koncentrationsafhængighed, kunne glyphosats sorption generelt ikke beskrives ved den almindelige Freundlich-ligning, idet Freundlich-isotermerne for de fleste domæner overvurderede sorptionen ved både lave og høje koncentrationer (Figur 21 og Bilag 2). Denne overestimering er kritisk, da sorptionsisotermerne skal ekstrapoleres ned til en vandig koncentration på 0,01 µg/L i den matematiske modellering. Kun domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) fulgte den normale Freundlich ligning. Sorptionen kunne derimod beskrives med den udvidede Freundlich ligning for alle jorddomæner, dog med en lille tendens til underestimering af sorptionen ved det laveste koncentrationsniveau (Figur 21). Denne underestimering blev også observeret af de Jonge et al. (2001). De udvidede Freundlich-isotermer beskriver dog data så meget bedre end Freundlich-isotermerne (Figur 21 og Bilag 2), at de udvidede isotermer bruges ved sammenligning af jorddomænerne og i den matematiske modellering. De udvidede Freundlich-isotermer blev bestemt med Solver-funktionen i Excell (GRG Nonlinear constraint precision = 0,000001, convergence = 0,000001). De udvidede Freundlich-parametre for glyphosat i alle domæner er vist i Tabel 6. Selvom sorptionen i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) fulgte den almindelige Freundlich-isoterm, kan sorptionen også beskrives ved den udvidede Freundlich isoterm, idet disse ligninger er identiske når D i den udvidede Freundlich-ligning går mod 0.

I Figur 22 er angivet K_{Fex} -værdier for alle jorddomæner. Glyphosats varierede sorption i de forskellige domæner viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere lag. Det er også tydeligt, at der kan være markant forskel i sorptionen i prøver udtaget fra matrix og fra bioporer/sprækker i samme dybde. Vi havde forventet, at glyphosat ville udvise stor sorption i domæner med højt indhold af jernoxider og lav sorption i domæner med lavt indhold jernoxider. Det viste sig at være forkert, der var ikke nogen generel sammenhæng mellem indholdet af jernoxider (Fe_{CBD}) og glyphosats sorption. I domæne 2 (matrix fra 35-105 cm) og domæne 3 (ormegange) var indholdet af ekstraherbare jernoxider næsten ens (Fe_{CBD} ,

Figur 10), mens K_{Fex} var dobbelt så stor i matrixjorden (domæne 2) som i ormegangene (domæne 3). Det er sandsynligt, at jernoxiderne i ormegangene (domæne 3) er coatede med nedslæmmet organisk stof og dermed ikke tilgængelige for glyphosatsorption. Det samme kan være tilfældet i domæne 1 (pløjelaget), som indeholder en del jernoxider, men som alligevel var domænet med den laveste glyphosatsorption ved både høj og lav glyphosatkonzentration. I næste horisont var indholdet af jernoxider dobbelt så stort i matrix (domæne 4) sammenlignet med de udvaskede grå bioporer og sprækker (domæne 5), og alligevel var sorptionen udtrykt som K_{Fex} kun ca. 30% større. I den følgende horisont var sorptionen (K_{Fex}) 2,5 gange højere i

matrix (domæne 6) end i det rødbrune sprækkemateriale (domæne 7), selvom indholdet af jernoxider (Fe_{CBD}) var 4 gange højere i sprækkematerialet. Faktisk var det i de brunrøde udfældninger på sprækkefladerne (domæne 7), at vi havde forventet den største sorption. Dette viste sig at være helt forkert ved lave glyphosatkoncentrationer (K_{Fex}), mens K_d ved højeste koncentration var næsthøjest i domæne 7 og dobbelt så højt som i den omgivende matrix-jord. Dette viser at domæne 7 indeholder relativt mange bindingssteder (høj kapacitet for glyphosatsorption), men at bindingen til disse ikke er så stærk som i de øvrige jorde (lav specifik affinitet over for glyphosat). Det understreger også, at det er meget vigtigt at bestemme glyphosatsorption ved forskellige koncentrationer og fitte til en isotherm i stedet for blot bestemme en K_d ved en enkelt koncentration. Metaloxidernes effekt er beskrevet nærmere i kapitel 10, hvor der indgår data fra en anden udgravning (Lund-profilen).



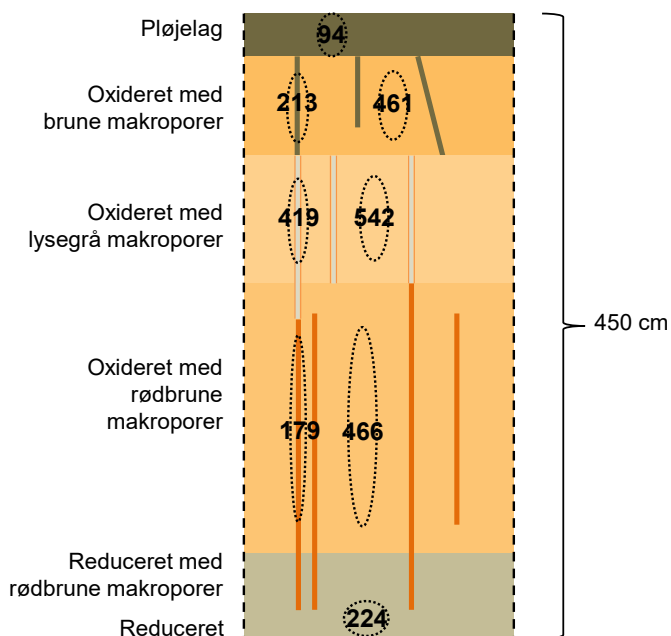
Figur 21. Freundlich-isothermer (potens) samt de udvidede Freundlich-isothermer for udvalgte domæner. ’

Tabel 5. K_d –værdier (L/kg) efter 24 timers sorption ved tre koncentrationer. De angivne koncentrationer er glyphosats startkoncentration i væskefasen.

Domæne	K_d ved forskellige startkoncentrationer			
	30 µg/l	120 µg/l	1200 µg/l	12.000 µg/l
1	131	103	60,7	15,8
2	462	459	302	82,4
3	249	214	124	26,0
4	590	440	164	26,8
5	434	369	153	18,9
6	453	365	122	17,8
7	137	119	65,0	34,1
8	249	215	105	16,2

Tabel 6. Parametre for de udvidede Freundlich-isotermer. K_{Fex} (L/kg) er den beregnede K_d ved 1 µg/L glyphosat i væskefasen.

Udvidet Freundlich isoterm			
Domæne	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	94,1	1,16	0,045
2	461	1,04	0,043
3	213	1,10	0,048
4	542	0,85	0,036
5	419	0,97	0,050
6	466	0,85	0,038
7	179	0,83	0,005
8	224	1,08	0,052



Figur 22. K_{Fex} for glyphosats sorption i de otte jordomæner, svarende til den beregnede K_d (L/kg) ved en koncentration på 1 µg/L glyphosat i væskefasen.

8. Hvordan påvirkes sorptionen af pesticidformulering, humus fra pløjelaget og gylle?

Vi undersøgte, hvordan forskellige sammensætninger af vandfasen påvirkede tebuconazols og glyphosats sorption i de 8 jorddomæner. Vi testede effekterne af jordekstrakt fra pløjelaget, gyllevæske, vandbehandlingsmiddel og pesticidformulering for tre koncentrationer af tebuconazol og fire koncentrationer af glyphosat. Gyllevæske mindskede som forventet tebuconazols sorption i flere domæner, men mod forventning forøgedes tebuconazols sorption i enkelte domæner (grå bioporer og sprækker i 105-200 cm u.t. og rødbrune sprækkeflader i 200-390 cm u.t.). De øvrige typer vandfase havde kun ubetydelig effekt på tebuconazols sorption i de testede doser. Gyllevæske havde mod forventning en stor effekt på glyphosats sorption, som blev kraftigt mindsket af gylle i syv ud af otte domæner. Glyphosats sorption mindskedes af opløst organisk stof og fosfat i gyllen. Divalente metalioner såsom Cu(II) og Zn(II) kan påvirke glyphosats sorption, men de er ikke årsag til de observerede gylle-effekter selvom ionerne findes i gyllevæsken. Glyphosats sorption blev også, men i mindre grad, mindsket af jordekstrakt fra pløjelaget. Ved lav gyllekoncentration var effekten af gylle og jordekstrakt additiv. Formulering og vandbehandlingsmiddel påvirkede ikke glyphosats sorption i de testede doser.

8.1 Introduktion til de forskellige typer vandfase i sorptionsforsøgene

Som standard testes pesticid-sorption i en simpel elektrolytopløsning, men sådan simple sorptionsforsøg er ofte kun en grov tilnærmelse til virkeligheden. Under naturlige betingelser i marken er sorptionen påvirket af en række parametre, som hver i sær kan øge eller mindske sorptionen og derved påvirke risikoen for udvaskning. En indlysende parameter er den formulering af hjælpestoffer, hvori pesticidet bringes ud på marken, men andre parametre som fx opløst organisk stof fra pløjelaget og gylle udbragt på marken må formodes også at have en effekt.

Aktiv-stoffet i kommercielle pesticidprodukter er formuleret forskelligt af forskellige producenter, det er derfor vigtigt nøje at overveje, hvilke formuleringer man tester. Vi har testet glyphosats sorption i den kommercielle formulering Glyphonova 450 Plus (Cheminova), og i denne formulering blandet med vandbehandlingsmidlet NovaBalance, som anbefalet af producenten.

Netop denne formulering er valgt for også at teste en eventuel effekt af vandbehandlingsmidlet, en effekt der ikke er taget højde for i andre undersøgelser af formuleret glyphosat. Glyphosat-producenten Cheminova anbefaler at vandbehandlingsmidlet NovaBalance bruges sammen med glyphosat på kalkholdige jorde, idet midlet mindsker glyphosats binding til kalk i vandet og derfor muligvis vil have en effekt på glyphosats sorption.

Vi havde oprindeligt valgt den kommercielle Tebuconazol-formulering Folicur EC250, idet dette produkt er anvendt på Pesticidvarslingsprogrammets marker i Silstrup og Fårdrup, hvor der efterfølgende blev påvist udvaskning til både dræn og grundvand. Sorptionsforsøgene og modelleringen ville derfor være sammenlignelige med udvaskningsdata fra VAP-markerne. Produktet er i mellemtiden taget af markedet (salg stoppet februar 2015, anvendelse stoppet 1. september 2015). Folicur EC250 havde et højt indhold af hjælpestoffet N,N-dimethyl decanamid, som er et overfladeaktivt stof, der forhindrer at tebuconazol krystalliserer og samtidig øger optagelsen i planter (patent US8124564 B2). Der var to alternativer til Folicur EC250. Enten kunne vi vælge et andet Bayer-produkt (Prosaro EC250), som også indeholder N,N-dimethyl decanamid, men som indeholder to aktivstoffer (tebuconazol og prothioconazol i ligelig koncentration) eller også kunne vi vælge et ikke-Bayer tebuconazol produkt, som så ikke ville indeholde N,N-dimethyl decanamide, men typisk ville indeholde andre solventer og overfladeaktive stoffer såsom N-methyl 2-pyrrolidone, 2-ethylhexyl lactate, etanol og natriumdioctylsulfosuccinat. Vi valgte at anvende det markedsførte Bayer-produkt Prosaro EC250, så hjælpestofferne i forsøgene var de samme som på markerne med udvaskning.

Når man skal kvantificere effekten af den vandige fase, må man teste flere pesticidkoncentrationer for at kunne beregne sorptionsisotermer, og hver pesticidkoncentration skal testes ved flere koncentration af stofferne i den modificerede vandfase. En fuldstændig sorptionsanalyse for alle parametre ligger udenfor projektets økonomiske ramme, vi har derfor valgt først at teste en høj koncentration af gyllevæske og jordvæske. I de tilfælde, hvor der ikke var en effekt ved den højeste koncentration, har vi ikke gennemført forsøg med lavere koncentrationer. Vi testede forskellige koncentrationer af pesticidformulering og vandbehandlingsmiddel, men således at der var et konstant forhold svarende til en tankblanding. Det betyder, at der er højest koncentration af formulering ved den højeste pesticidkoncentration, sådan som det må forventes at være, når et formuleret pesticid fortyndes af regn- og jordvand.

Sorptionsforsøgene skal designes på en måde så vi kan afgøre om pesticidformulering, jordekstrakt og gyllevæske har en effekt. Styrken i forsøgsdesign afhænger af, hvor stor en forskel man leder efter; en stor forskel er lettere at finde end en lille forskel. Vi har derfor valgt at lade koncentrationerne af pesticidformulering, humus og gyllevæske falde eksponentielt, så vi dækker et langt større udfaldsrum end ved lineært faldende koncentrationer. Vi valgte 100 ml/L som højeste gyllekoncentration, idet gyllekoncentrationen i jordvæsken i pløjelaget må forventes at være meget høj lige efter gylleudbringning. Vi har yderligere valgt kun at teste den vandige fraktion af gylle, idet den faste fraktion forventes at blive tilbageholdt i pløjelaget. For jordekstrakt fra pløjelaget har vi valgt at bruge 50% jordekstrakt som højeste koncentration, idet jordvæsken i pløjelaget må forventes at blive fortyndet, når det regner. Pesticidformuleringerne sprøjtes ud på markerne i meget små doser sammenlignet med gylle, og fortyndes derfor langt mere når det regner. Til test af pesticidformuleringer og vandbehandlingsmiddel har vi derfor valgt 1/100 af koncentrationen i en tankblanding som højeste koncentration, således at koncentrationen af formulering og vandbehandlingsmiddel ikke overstiger, hvad der svarer til den højeste pesticidkoncentration i sorptionsforsøgene, da formulering og pesticid jo bringes ud sammen.

Vi brugte tyndtflydende svinegylle, som blev opbevaret ved 2°C i ca. én måned. Herefter centrifugeredes gyllen (3500 g, 15 min) og supernatanten blev nedfrosset i mindre portioner, der kunne optøs til brug i sorptionsforsøgene. Jordekstraktet blev lavet som et ekstrakt af pløjelaget fra Gjorslev. Halvandet kg jord blev blandet med halvanden liter milliQ-vand i en flaske. Jorden blev ekstraheret ved at placere flasken på ruller natten over ved stuetemperatur. Derefter blev

indholdet centrifugeret (3500 g, 15 min), hvorefter supernatanten blev nedfrosset ligesom gyllevæsken. Efter optøning blev både svinegyllen og jordekstraktet genopløst på ultralydsbad (30 min), før de blev karakteriseret eller anvendt i sorptionsforsøgene. Opløst organisk kulstof i ekstrakterne (DOC) blev målt på en TOC-analyser (TOC-Vcph, Shimadzu) efter filtrering (5 µm PVDF, Millipore). Ledningsevnen blev målt med en ledningsevnesensor (LE703, Mettler Toledo). Uorganiske hovedbestanddele (kationer og anioner) blev bestemt ved ionkromatografi (Metrohm 819 IC detector with a Metrosep A 150/4.0 column). Fosfat blev derudover også bestemt spektrofotometrisk. Total Cu, Zn, Al, Ba, Fe, Mn and S indhold blev bestemt ved ICP-MS (Elan 6100DRC, Perkin-Elmer) med en multi-element scanning metode (TotalQuant™, Perkin-Elmer).

Den ikke-centrifugerede svinegylle indeholdt 2,0 % tørstof. Det centrifugerede ekstrakt til sorptionsforsøg indeholdt 1,5 % tørstof (Tabel 7). Den centrifugerede svinegylle indeholdt knap 100 gange så meget totalt organisk kulstof som jordekstraktet og havde ca. 100 gange højere ledningsevne, det vil sige indeholdt totalt ca. 100 gange så mange ioner (Tabel 8). Gyllen indeholdt en betragtelig mængde fosfat, kobber og zink, mens jordekstraktet indeholdt mere totalt jern og aluminium end gyllen.

Tabel 7. Hovedparametre for ekstrakt af flydende svinegylle samt ekstrakt af overjord (domæne 1, pløjelaget) fra Gjorslev.

	Tørstof (%)	Massefylde (g/mL)	TOC (mg/L)	Lednings evne (µS/cm)
Svinegylle	1,5	1,02	2648	21.900
Jordekstrakt	ND	ND	32	214

ND: ikke bestemt.

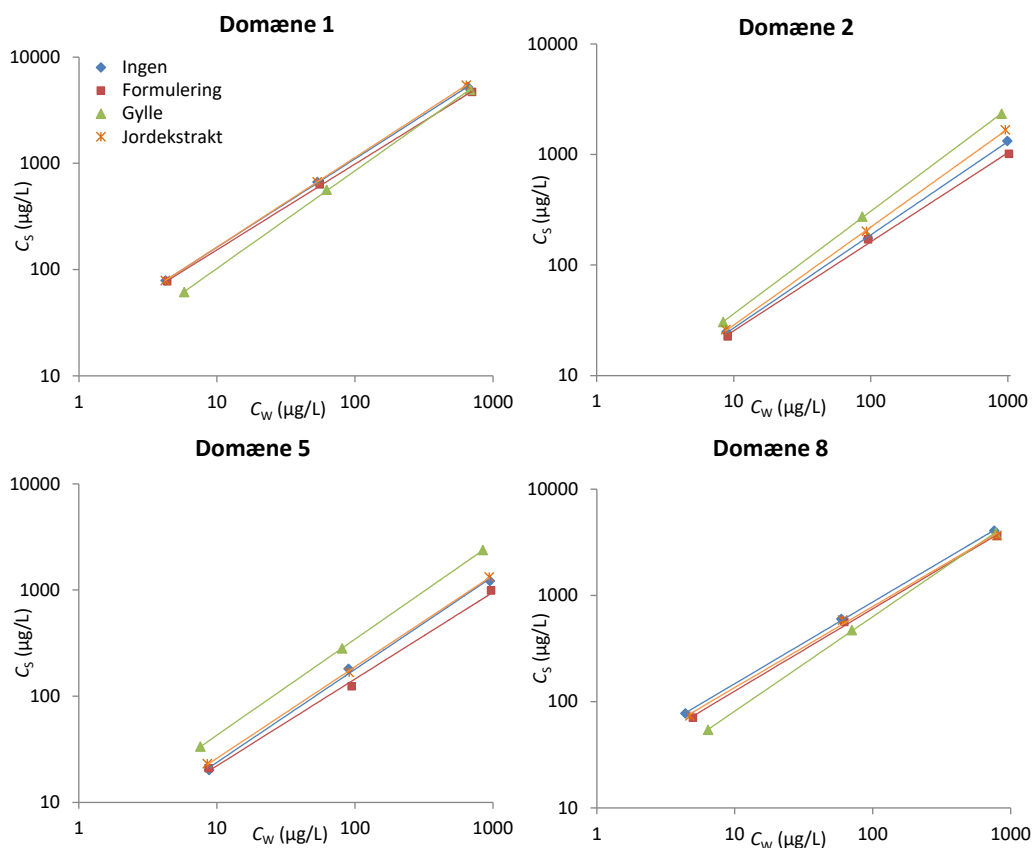
Tabel 8. Udvalgte ioner i ekstrakt af flydende svinegylle samt ekstrakt af overjord (domæne 1, pløjelaget) fra Gjorslev.

	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
Svinegylle	182	4,9	7,5	10	0,28
Jordekstrakt	0,075	0,03	0,12	23	32

De to opløsninger blev karakteriseret med UV-VIS-spektroskopi i intervallet 190-700 nm (Bilag 3). Jordekstraktet udviste meget større absorption inden for næsten hele området, selvom der er ca. 10 gange så meget organisk stof i gyllevæsken ved de analyserede fortyndinger. UV-VIS-spektre for begge opløsninger var uden toppe bortset fra en tydelig top/skulder omkring 255 nm i jordekstraktet. En top ved denne bølgelængde vil normalt tilskrives aromatiske grupper i det opløse organiske stof. Der er derfor sandsynligt, at det organiske stof i jordekstraktet er mere aromatisk end det organiske stof i gyllevæsken. Hvis man beregner SUVA₂₅₄ (absorption pr. meter ved 254 nm divideret med TOC i mg/L), som normalt bruges som standardiseret parameter for aromaticitet, fås også den ekstremt høje værdi 44 for DOC-opløsningen, mens gyllevæsken har en SUVA₂₅₄ på 1,8. Da de to opløsninger også indeholder andet end opløst organisk stof, er de dog svære at karakterisere med UV-VIS-spektroskopi, men det organiske stof i jordekstraktet synes at have en mere aromatisk og farvet karakter end det organiske stof i gyllevæsken.

8.2 Tebuconazolsorption: effekt af forskellige typer vandfase

I disse forsøg testede vi effekten af pesticid-formulering, jordekstrakt og gyllevæske i de otte jorddomæner. Ændringer af vandfasen havde størst effekt i domænerne 1, 2, 5 og 8 (Figur 23 og Bilag 4). Generelt havde gyllevæske (100 mL/L fortynding) den største effekt.



Figur 23. Effekt af forskellige typer vandfasen. Freundlich isotermer for sorption af tebuconazol i tilstedeværelse af pesticid-formulering (varierende koncentrationer), gyllevæske (100 mL/L) eller jordekstrakt fra pløjelaget (1/2 fortynding) i fire udvalgte domæner.

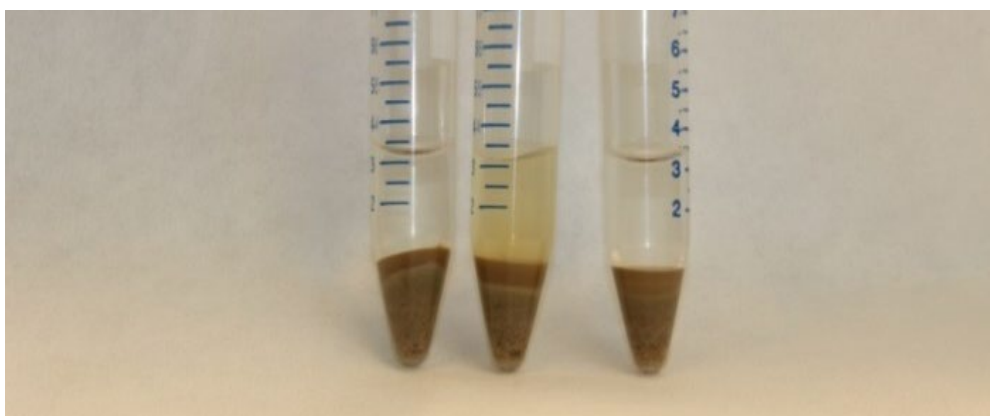
Formulering.

Sorptionsforsøget blev sat op, så koncentrationen af formulering fulgte koncentrationen af tebuconazol. Tilsætning af formulering gav næsten ingen effekt, om end der var en svagt mindsket sorption i domænerne 2 (matrix fra 35-105 cm) og 5 (grå bioporer og sprækker) ved den højeste koncentration. Formuleringens effekt på tebuconazols sorption er derfor meget begrænset og sandsynligvis kun relevant allerøverst i jorden. Tebuconazols udvaskning vil desuden være forskellig fra stof til stof i forskellige kommercielle formuleringer. Der er, så vidt vi ved, ingen studier, der har undersøgt udvaskning af formuleringstoffer, men teoretisk kan en højere andel af formulering end pesticid udvaskes, således at koncentrationen af formulering i forhold til tebuconazol stiger med dybden, og dermed stiger også effekten af formulering med dybden. Dette scenarie virker usandsynligt. Vi kunne dog ikke teste lave pesticidkoncentrationer med forhøjede koncentrationer af formulering, da vi ikke kunne købe formuleringen uden pesticid og ikke kendte den nøjagtige sammensætning af hjælpestoffer.

Jordekstrakt.

Tilsætning af ekstrakt fra pløjelaget gav meget ringe effekt. Dog sås en svagt øget sorption ved tilsætning af jordekstrakt til domænerne 2 (matrix fra 35-105 cm), 4 (matrix fra 105-200 cm) og

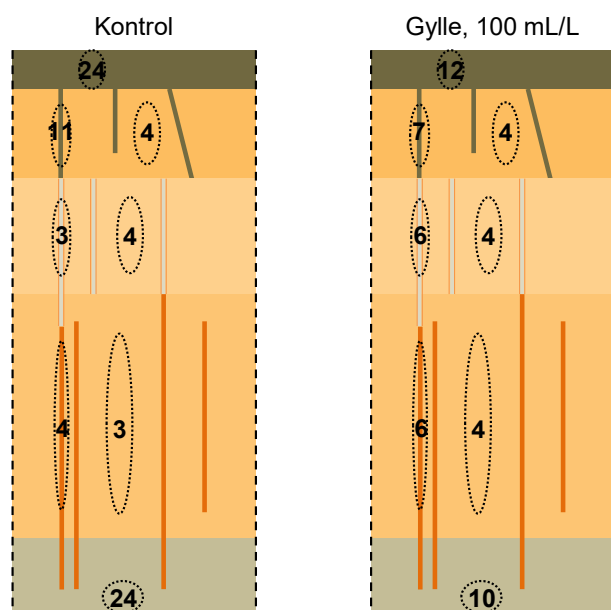
6 (matrix fra 200-390 cm), specielt ved den højeste koncentration af tebuconazol. En øget sorption efter tilsætning af jordekstrakt skyldes sandsynligvis, at organisk opløst stof (DOC) sorberer til jorden og efterfølgende tebuconazol-sorption til det sorberede DOC. Derudover, er det også muligt at calciumioner fra den tilsatte CaCl_2 får organisk stof fra DOC-opløsningen til at udfælde. Hvad enten det skyldes sorption eller udfældning, forsvandt farven fra jordekstraktet fuldstændig efter sorptionsperioden efterfølgende centrifugering. Analyse af DOC-koncentration viste, at næsten al DOC tilsat med jordekstraktet var forsvundet fra væskefasen. En tilsvarende effekt af CaCl_2 blev observeret under glyphosat-kinetik eksperimenterne, hvor farvet organisk stof kun var opløst, hvis der ikke var tilsat elektrolyt (Figur 24). Der vil altid være en del calciumioner i opløsning under kalkgrænsen (i Gjorslev beliggende i ca. 1½ m dybde), og organisk stof udvasket fra pløjelaget må derfor forventes enten at sorbere eller udfælde i dybere horisonter. Det må derfor konkluderes, at opløst organisk stof fra pløjelaget kun har ringe effekt på udvaskning af tebuconazol under B-horisonten.



Figur 24. Forskel i farve (sandsynligvis fra opløst organisk stof) efter omrystning af jord fra domæne 2 (matrix) med 10 mM KCl (venstre), MilliQ-vand (midt) og 10 mM CaCl_2 (højre).

Gyllevæske.

Gylletilsætning gav den største ændring i forhold til kontrolprøverne. For domæne 1 (pløjelaget) sås en halvering af sorptionen ved lav pesticidkoncentration og ingen effekt ved høj koncentration. Noget lignende sås for domænerne 3 (ormegange) og 8 (den reducerede zone). For de øvrige domæner (det vil sige alle jorde med lavt organisk indhold og lav sorption af tebuconazol) sås en øget sorption ved tilsætning af gyllevæske. At effekten var størst ved lave tebuconazolkoncentrationer ses også af, at n -værdien i Freundlichisotermerne (altså koncentrationsafhængigheden) ændredes ved tilsætning af gyllevæske, typisk fra ca. 0,8 til ca. 0,9.

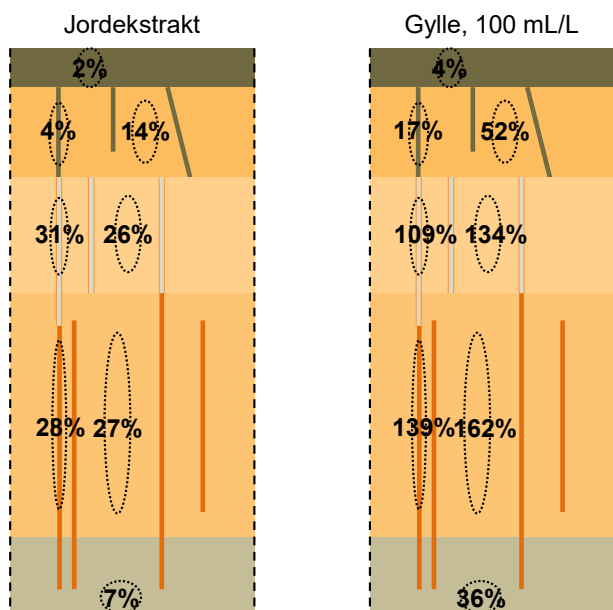


Figur 25. Gyllevæskes effekt på tebuconazol-sorption. De angivne tal er K_{Fex} svarende til den beregnede K_d (L/kg) ved en koncentration på 1 µg/L tebuconazol i væskefasen.

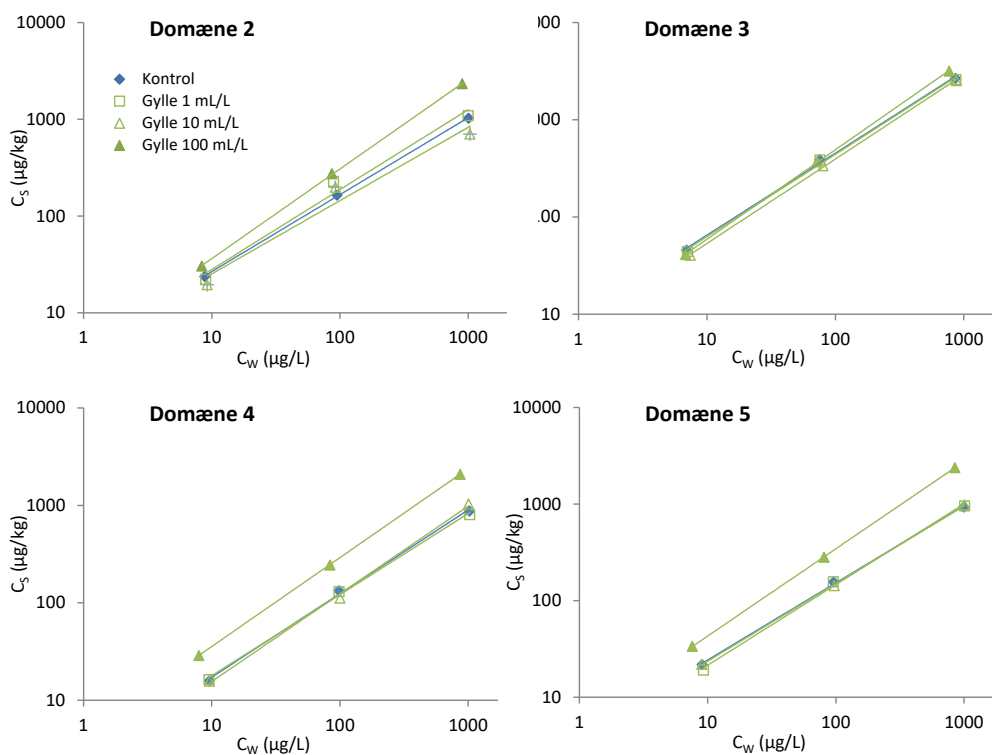
Tebuconazols let øgede sorption ved tilsætning af svinegylle, i domænerne 4, 5, 6 og 7, skyldes sandsynligvis, som for jordekstraktet, sorption af organisk stof fra gyllevæsken til jorden og efterfølgende sorption af tebuconazol til det sorberede organiske stof. Vi målte totalt opløst kulstof på jordekstrakt og svinegylle samt i supernatanten efter afslutningen af sorptionsforsøgene. Disse analyser viste, at det meste organiske stof i jordekstraktet og 15-30% af det organiske stof i svinegyllen var forsvundet fra opløsning efter inkubationen og efterfølgende centrifugering, hvilket igen kan beregnes at have resulteret i en betydelig stigning i totalt organisk stof i flere af domænerne (især netop i domænerne 4-7) i forhold til udgangspunktet (Figur 26).

Forskellige gyllekoncentrationer

Den minimale effekt af tilsætning af opløst organisk stof og formulering på tebuconazols sorption gjorde, at der ikke var grund til at teste lavere koncentrationer af disse vandfaser. Svinegyllens effekt blev til gengæld undersøgt ved lavere koncentrationer (Figur 27 og Bilag 5). For de mest sorberende domæner (1, 3 og 8) sås en gylleeffekt allerede ved 10 mL/L gyllevæske, mens 1 mL/L gyllevæske kun gav en ubetydelig effekt på sorptionen (Tabel 9). For de øvrige, lavt-sorberende domæner, kunne den let øgede sorption ved tilsætning af 100 mL/L gyllevæske ikke observeres ved 10 og 1 mL/L gyllevæske.



Figur 26. Stigning i kulstofindhold (%) i jorden efter tilsætning og efterfølgende sorption/udfældning af organisk stof fra jordekstrakt (venstre) og svinegylle (højre).



Figur 27. Freundlichisotemer for tebuconazol ved forskellige koncentrationer af gyllevæske i fire udvalgte domæner (2: matrix fra 35-105 cm, 3: ormegange, 4: matrix fra 105-200 cm, 5: grå bioporer og sprækker). Hvert punkt er middel af to replikate prøver.

Tabel 9. Freundlich parametre for tebuconazols sorption ved forskellige koncentrationer af gyllevæske.

Domæne	0 mL/L		1 mL/L		10 mL/L		100 mL/L	
	K_F (kg/L)	n	K_F (kg/L)	n	K_F (kg/L)	n	K_F (kg/L)	n
1	25,1	0,82	22,4	0,85	17,8	0,87	12,4	0,92
2	4,3	0,80	4,2	0,83	4,4	0,76	4,3	0,93
3	9,3	0,84	8,9	0,85	7,2	0,87	7,1	0,92
4	2,4	0,86	2,6	0,83	2,0	0,90	4,4	0,91
5	3,2	0,87	3,2	0,83	3,7	0,80	5,4	0,90
6	3,1	0,82	3,0	0,82	2,5	0,86	4,3	0,93
7	3,8	0,79	3,6	0,78	2,7	0,88	5,8	0,89
8	24,7	0,72	22,2	0,73	14,3	0,79	10,5	0,89

8.3 Glyphosat – effekt af effekt af de forskellige typer vandfase

Vi anvendte samme type behandlinger som for tebuconazol, dog også vandbehandlingsmidlet Novabalance kombineret med glyphosatformuleringen Glyphonova 450. Behandlingerne "kontrol", "jordekstrakt" og "gyllevæske" blev testet ved fire glyphosatkonzentrationer, da indledende forsøg viste, at sorptionen passede dårligt med Freundlich modellen. Et udvidet datasæt var derfor var nødvendig for at kunne give en matematisk beskrivelse af sorptionen i den senere modellering. Det var dog ikke muligt at teste den laveste glyphosatkonzentration for formulering og vandbehandling+formulering af analytiske årsager.

Kort sammenfattet var effekten af diverse tilsætninger begrænset bortset fra gylle, hvor der sås en markant mindsket sorption (Figur 28 og Bilag 6). Effekten sås i alle domæner, men svagest i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader). Der var dog også en mindre effekt (mindsket sorption) af tilsat jordekstrakt, specielt i domænerne 2 (matrix fra 35-105 cm), 4 (matrix fra 105-200 cm) og 6 (matrix fra 200-390 cm).

Formulering og vandbehandlingsmiddel

Der var ingen større ændring af hverken sorptionens størrelse eller dens afhængighed af glyphosatkonzentration ved tilsætning af formulering eller formulering+vandbehandlingsmiddel (Figur 28). Ses nøje på data er der dog generelt en let mindsket sorption ved højeste glyphosatkonzentration, både ved formulering og ved formulering+vandbehandlingsmiddel. Ligesom for tebuconazol skulle der altså en del formulering til, før sorptionen blev mindsket bare lidt. Med mindre der er en væsentlig større udvaskning af formulering end af pesticid, er det ikke sandsynligt at formuleringen påvirker glyphosats sorption igennem jordprofilen.

Jordekstrakt

Ved tilsætning af jordekstrakt sås en let mindsket sorption, specielt i domænerne 2 (matrix fra 35-105 cm), 4 (matrix fra 105-200 cm) og 6 (matrix fra 200-390 cm) og specielt ved de lave glyphosatkonzentrationer. Som tidligere diskuteret blev det meste opløste organiske stof i jordekstraktet sorberet til eller udfældet i jorden under sorptionsforsøgene, og det er derfor ikke nødvendigvis det organiske stof, der forårsagede den observerede effekt, det kunne lige så vel være diverse uorganiske ioner. Som diskuteret i kapitel 6.2 betyder ionstyrken meget for

glyphosats sorption, men vi målte ionstyrken ved tilsætning af jordekstrakt, og den var ikke målbart ændret i forhold til en kontrolprøve. pH blev heller ikke ændret væsentligt ved tilsætning af jordekstrakt ($\leq 0,1$ enhed), bortset fra domæne 8 (reduceret zone, 0,3 pH-enhed). Det er derfor mest sandsynligt, at det er det udfældede/sorberede organiske stof i jordekstraktet der mindsker sorptionen, fx ved at konkurrere med glyphosat om bindingssteder.

Gyllevæske

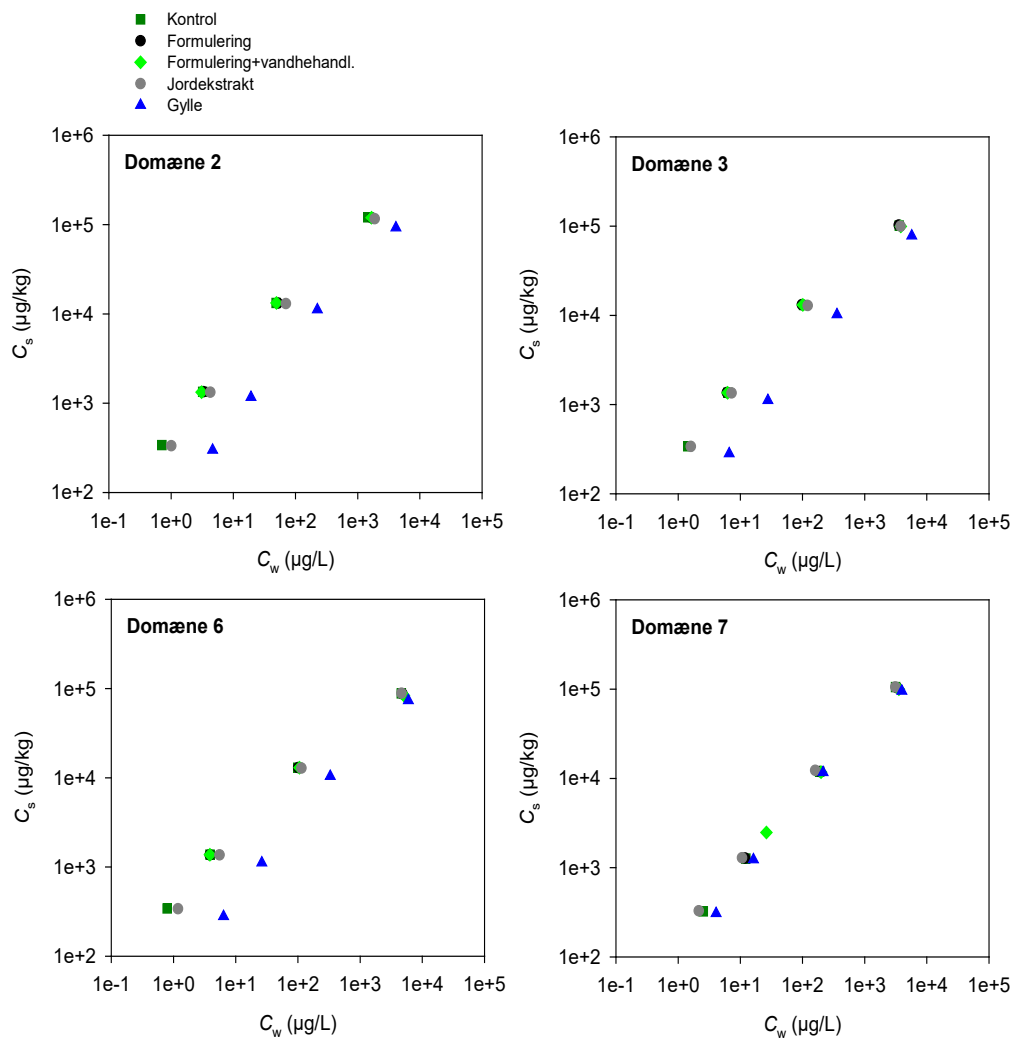
Gylletilsætning gav, ligesom det var tilfældet med tebuconazol, den største ændring i forhold til kontrolprøverne (Figur 28). I modsætning til tebuconazol var der i dette tilfælde generelt tale om en mindsket sorption, og med undtagelse af domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) om en betragtelig ændring, mest markant ved de lave glyphosatkonzentrationer. K_{Fex} -værdier blev generelt reduceret til omkring 10% af K_{Fex} i kontrolprøverne ved tilsætning af 100 mL/L gyllevæske (Figur 29).

Da gyllevæskes effekt på glyphosats sorption viste sig at være meget markant, testede vi forskellige koncentrationer af gyllevæske (0 mL/L, 1 mL/L, 10 mL/L og 100 mL/L). For de fleste domæner sås en mindsket, men dog stadig tydelig, effekt af 10 mL/L gyllevæske sammenlignet med 100 mL/L, mens 1 mL/L gyllevæske ikke gav væsentligt ændret sorption (Figur 30, Figur 31, Tabel 10 og Bilag 7). For flere af domænerne var effekten af 10 mL/L gyllevæske kun synlig ved de to laveste glyphosatkonzentrationer og for domæne 3 (ormegange), var der slet ingen effekt ved denne koncentration. Domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) var markant anderledes end de øvrige domæner, idet der som allerede nævnt kun var en anelse formindsket sorption ved 100 mL/L gyllevæske, og der sås en let øget sorption ved 1 mL/L gyllevæske og en markant øget sorption ved 10 mL/L gyllevæske, især ved de laveste glyphosatkonzentrationer. Duplikate prøver viste helt ens resultater for domæne 7, så det må formodes at være en reel effekt, der indtil videre er vanskelig at forklare.

I de indledende forsøg viste vi, at glyphosats sorption er meget afhængig af ionstyrke og i nogen grad også af typen af ioner (calcium versus kalium). Ionstyrken blev derfor målt efter de forskellige behandlinger, og varierede kun ubetydeligt (<5%) ved behandling med formulering, jordekstrakt og vandbehandlingsmiddel i forhold til ingen behandling. Tilsætning af gyllevæske forøgede til gengæld ionstyrken ca. 5 gange i opløsningen. Gyllens høje ionstyrke har sandsynligvis en betydning for glyphosats sorption, men den kan næppe forklare det store fald i sorption, da der tværtimod ville forventes en øget sorption på baggrund af den øgede ionstyrke (Figur 14).

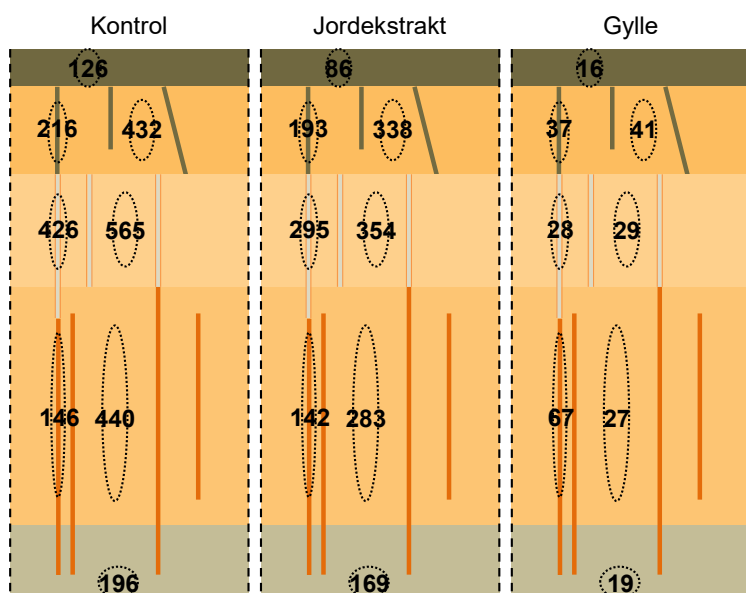
Det er velkendt at pH påvirker glyphosats sorption til jord med øget sorption ved lavere pH (De Jonge and De Jonge, 1999; Gimsing et al., 2004). Vi målte derfor pH umiddelbart efter afslutning af sorptionsforsøgene for alle domæner og prøver indeholdende den næst-laveste glyphosatkonzentration. Målingerne viste, at ingen af behandlingerne ændrede pH nævneværdigt bortset fra tilsætning af gylle, der fastholdt en pH på 7,9 uanset om udgangspunktet var lavere (domænerne 1 og 2, pH ca. 7,3) eller højere (domænerne 4-8, pH 8,0-8,3). Da pH-ændringen er forholdsvis lille og i nogle tilfælde en stigning i andre et fald, kan skift i pH ikke forklare gyllens effekten på sorptionen.

At sorptionen mindskes kraftigt ved tilsætning af gyllevæske og lidt ved tilsætning af jordekstrakt kunne skyldes, at organisk stof sorberer til komponenter i jorden, der ellers ville have sorberet glyphosat. Det kunne f.eks. være jernoxider, der er kendt for at sorbere opløst organisk stof fx humusstoffer (Gu, 2008; Lützow, 2006) såvel som glyphosat (Gimsing og Borggaard, 2002). For de fleste domæner er effekten størst ved de lave glyphosatkonzentrationer, hvilket indikerer, at enten er det forskellige jordkomponenter, der er vigtige for glyphosatkonzentrationen ved høj og lav koncentration, eller også at glyphosat ved høj koncentration bedre kan konkurrere om sorptionspladser med det opløste organiske stof.

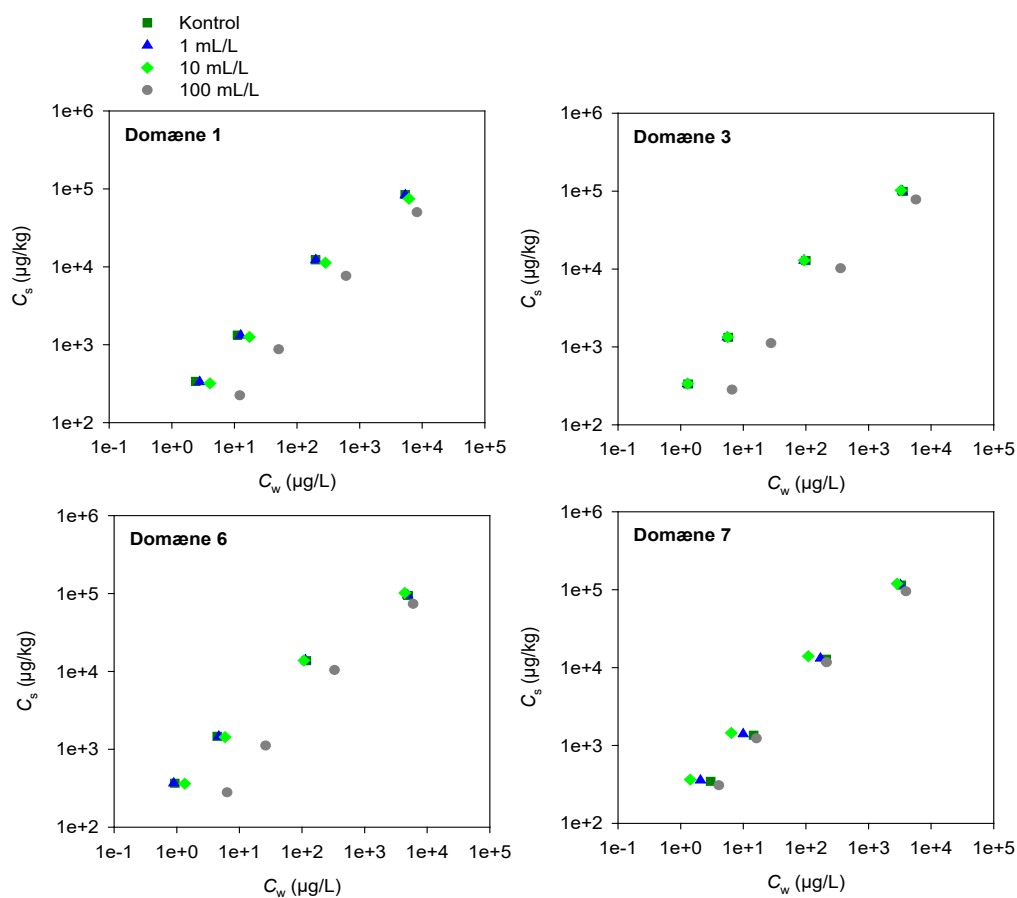


Figur 28. Effekt af forskellige typer vandfase. Glyphosats sorption i tilstedeværelse af pesticid-formulering, pesticid-formulering + vandbehandlingsmiddel gyllevæske (100 mL/L) eller jordekstrakt fra pløjelaget (1/2 fortynding) i fire udvalgte domæner. Hvert punkt er middel af to replikate prøver.

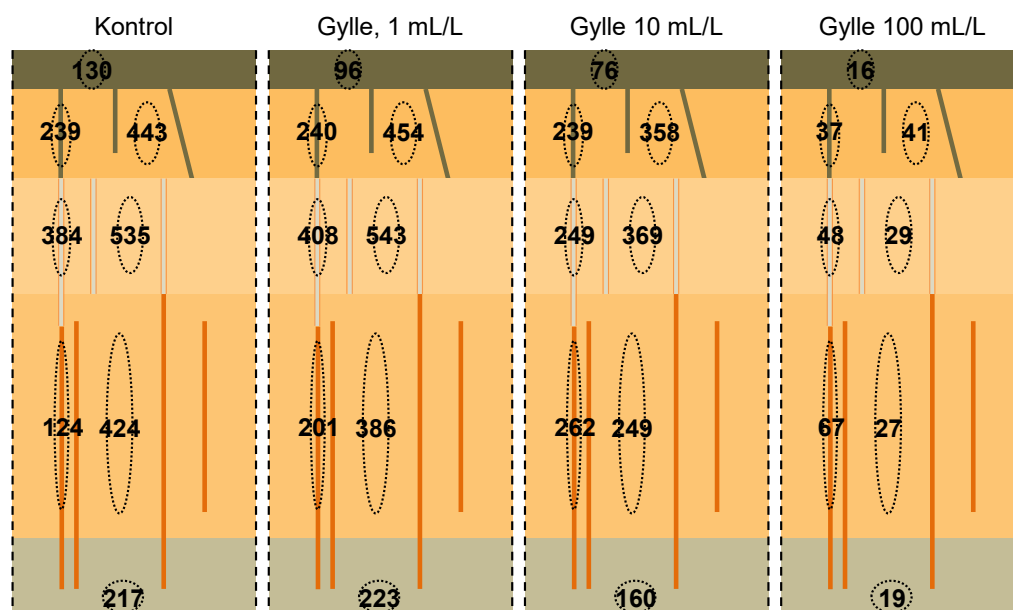
Det er også muligt, at gyllevæsken indeholder komponenter, der er med til at holde glyphosat i opløsning. Det kunne fx være kobberioner, der tidligere er vist at mindske glyphosats sorption til jord (fx Wang et al. 2009), eller zink, der ligesom kobber danner meget stabile komplekser med glyphosat (Caetano et al. 2012), og som ofte findes i svinegylle, inklusiv den vi anvendte (Tabel 8). Da samme mængde gyllevæske tilsættes ved alle glyphosatkonzentrationer, kunne en sådan effekt stemme godt overens med, at gyllevæsken har størst indflydelse ved de laveste glyphosatkonzentrationer.



Figur 29. Sammenligning af forskellige vandfaseres effekt på glyphosats sorption (K_{Fex}) i de otte jorddomæner Kontrol: uden behandling, Jordekstrakt: 1:2 fortynding, Gylle: gyllevæske i en koncentration på 100 mL/L. De angivne K_{Fex} er den beregnede K_d (L/kg) ved en koncentration på 1 µg/L glyphosat i væskefasen.



Figur 30. Glyphosats sorption ved forskellige koncentrationer af gyllevæske i fire udvalgte domæner. Hvert punkt er middel af to replikate prøver.



Figur 31. Gyllekonzentrations effekt på glyphosats sorption i de otte jorddomæner. De angivne K_{Fex} er den beregnede K_d (L/kg) ved en vandig glyphosatkonzentration på 1 µg/L.

Tabel 10. Freundlich-parametre for glyphosats sorption ved forskellige koncentrationer af gyllevæske.

Domæne	0 mL/L			1 mL/L		
	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	130,5	1,060	0,0396	96,5	1,166	0,0457
2	442,7	1,043	0,0413	453,7	0,992	0,0357
3	238,8	1,069	0,0453	239,5	1,092	0,0477
4	536,0	0,878	0,0388	542,9	0,885	0,0394
5	384,0	1,009	0,0527	408,0	0,976	0,0495
6	424,2	0,872	0,0372	385,7	0,926	0,0418
7	124,4	0,917	0,0105	201,2	0,865	0,0119
8	216,9	1,077	0,0491	222,8	1,088	0,0509

Domæne	10 mL/L			100 mL/L		
	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	76,0	1,092	0,0371	16,5	1,140	0,0277
2	358,4	1,073	0,0450	40,8	1,277	0,0383
3	239,2	1,081	0,0454	36,7	1,131	0,0283
4	369,4	1,034	0,0486	29,4	1,328	0,0422
5	248,7	1,140	0,0570	27,7	1,277	0,0393
6	249,4	1,081	0,0489	26,9	1,312	0,0421
7	262,2	0,976	0,0298	67,3	1,140	0,0318
8	159,6	1,168	0,0518	19,1	1,356	0,0432

En sidste mulig forklaring på især gyllevæskens effekt er konkurrence mellem glyphosat og fosfat om bindingssteder. Fosfats indflydelse på glyphosats sorption til jord og jordmineraler er undersøgt i flere videnskabelige studier (fx. De Jonge et al. 2001; Gimsing et al. 2004; Gimsing et al. 2007; Munira et al. 2016). I nogle tilfælde var fosfats påvirkning betragtelig, mens den i andre var noget mindre. I alle tilfælde mindskede fosfat glyphosats sorption, hvilket har været tolket som en konkurrence om bindingssteder. Gyllevæsken indeholdt en betragtelig mængde fosfat (124-182 mg/L afhængig af analysemetode), mens jordekstraktet var næsten frit for fosfat (0,075 mg/L). Det kan derfor ikke være fosfat, der forårsagede den mindskede sorption ved tilsætning af jordekstrakt, men fosfat kan omvendt godt have haft en betydning i gyllebehandlingerne.

8.4 Sorption af glyphosat ved tilsætning af humusstoffer, divalente metalioner og fosfat

Glyphosats kraftigt mindskede sorption ved tilsætning af gylle og i mindre grad jordekstrakt kan som diskuteret skyldes flere komponenter i de to opløsninger, hvoraf de mest oplagte er opløst organisk stof (gylle og jordekstrakt), polyvalenter metalioner (kun gylle) og fosfat (kun gylle). For at få en første indikation af, om én af de tre parametre er årsag til den mindskede sorption, lavede vi tre mindre forsøg med to udvalgte domæner (domæne 1, ormegange og domæne 6, matrix fra 200-390 cm) og én glyphosatkonzentration (120 µg/L).

Tilsætning af humusstoffer

Gyllevæsken indeholdt ca. 2600 mg/L totalt organisk stof (TOC), mens jordudrystningen indeholdt ca. 32 mg/L TOC. Ved højeste gyllekonzentration tilførtes altså 260 mg/L TOC og ved tilsætning af jordudrystning 16 mg/L TOC. For at se på den rene effekt af TOC ønskede vi at tilsætte denne komponent uden de uorganiske komponenter, som især findes i gyllen, men også i jordudrystningen. TOC i såvel gylle som jordudrystning er sandsynligvis en blanding af tusindvis af individuelle ukendte molekylestrukturer og er derfor umulig at sammensætte kunstigt ud fra kommercielt tilgængelige stoffer. Vi har tidligere ekstraheret organisk stof i ren form fra en sjællandsk morænelerslokaltet (dyrket mark, Albers et al. 2008), som kunne være oplagt at anvende som modelstof. Der er tale om to humusfraktioner, nemlig humussyre og fulvussyre (Figur 32), hvor de uorganiske jordkomponenter er rensset fuldstændigt fra. De to organiske fraktioner er sandsynligvis gode modelstoffer for det organiske stof i jordudrystningen selvom de stammer fra en anden mark. De er mindre gode for gyllen, men mange af egenskaberne vil dog nok minde om dem, man finder i gyllens organiske stof.

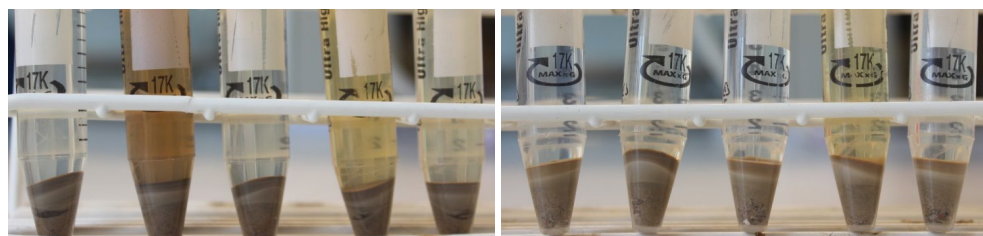


Figur 32. 2500 mg/L-opløsninger af humussyre (venstre) og fulvussyre (højre).

Tilsætning af 10 mL/L gylle, 100 mL/L gylle og jordekstraktet viste i de foregående forsøg tydeligt mindsket sorption i domænerne 1 (pløjelag) og 6 (matrix fra 200-390 cm), især ved de laveste glyphosatkonzentrationer. Vi brugte derfor disse to domæner som modeljorde sammen

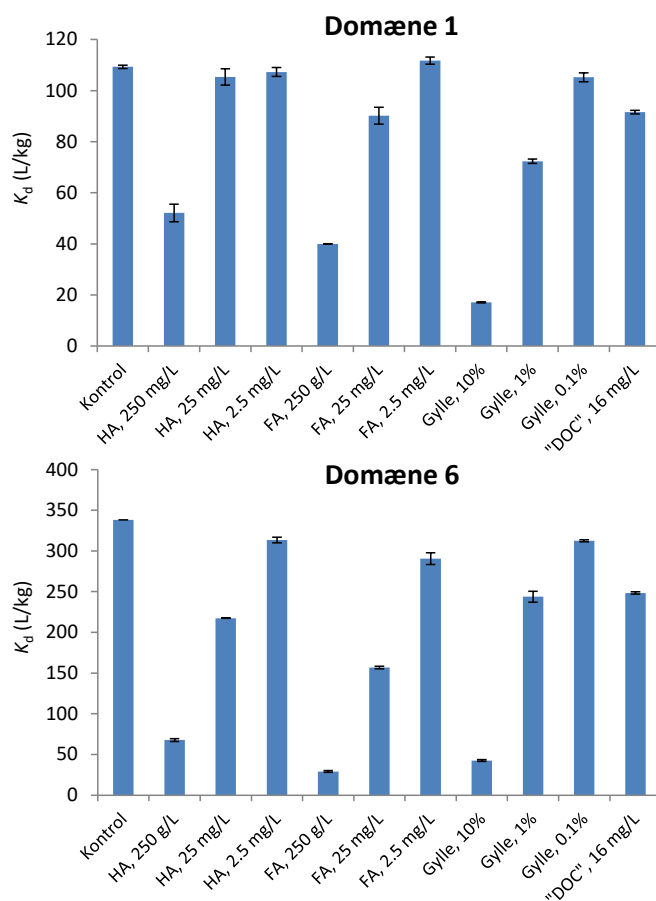
med en udgangskoncentration på 120 µg/L glyphosat (næst-laveste koncentration). Organisk stof (humussyre- eller fulvussyre-fraktionen, Albers et al. 2008) blev tilsat i koncentrationer på 2,5, 25 og 250 mg/L svarende til koncentrationen af organisk stof ved tilsætning af 1, 10 og 100 mL/L gyllevæske. Tilsætning af humusfraktioner viste en meget tydelig effekt i begge domæner, men med størst effekt i domæne 6 og med størst effekt af fulvussyre (Figur 34). Opløst organisk stof er altså en kandidat som en enkeltparameter, der er hovedårsag til glyphosats mindske sorption ved tilsætning af gyllevæske og jordekstrakt.

Der er umiddelbart to overordnede mekanismer, hvorved det organiske stof kan mindske glyphosats sorption, nemlig ved at optage sorptionspladser på jorden eller ved at holde glyphosat i opløsning. Vi observerede tidligt i projektet, at det meste TOC i jordekstraktet og 15-30 % af TOC i gyllen enten fældede ud eller sorberede til jorden. Baseret på UV-VIS-målinger, kunne vi konstatere, at ved tilsætning af 250 mg/L humusstof blev ca. 1/3 udfældet/adsorberet i jord fra domæne 1 (pløjelaget) og ca. 90 % udfældet/adsorberet i jord fra domæne 6 (matrix fra 200-390 cm) i løbet af sorptionseksperimentet. Ved tilsætning af 25 mg/L humusstof blev mere end 90% udfældet/adsorberet i begge jordtyper. Der var derimod ikke udfældning/adsorption af fulvussyre-fraktionen. Denne forskel på humusfraktion og jordtype sås også tydeligt med det blotte øje (Figur 33).



Figur 33. Venstre: jord fra domæne 1; kontrol, 250 mg/L humussyre, 25 mg/L humussyre, 250 mg/L fulvussyre, 25 mg/L fulvussyre. Højre: Samme som til venstre, men med jord fra domæne 6.

Glyphosats sorption var mindre både i tilfælde med udfældning/adsorption af TOC (humussyre og jordekstrakt-TOC) og i tilfælde hvor TOC forblev i opløsning (fulvussyre og gylle-TOC). Det ser altså ud til, at der både er en konkurrence-effekt, hvor glyphosat og TOC konkurrerer om fælles bindingssteder i jorden, og en opløsningseffekt, hvor TOC i opløsning modvirker glyphosats sorption til jorden. Den sidste effekt kan enten skyldes direkte interaktion mellem glyphosat og TOC, eller at TOC "ekstraherer" (chelerer) divalente metalioner fra jorden, som holdes i opløsning, hvor de binder til både TOC og glyphosat som en bro. Det var derfor ikke muligt at afgøre præcis, hvilken effekt TOC har på glyphosats sorption til jord. Det er tydeligt, at TOC-effekten findes og sandsynligt, at medvirker til gyllens og jordekstraktets effekter på glyphosats sorption.



Figur 34. Glyphosats sorption ved tilsætning af forskellige koncentrationer af organisk stof oprenset fra landbrugsjord. Data fra forsøg med tilsætning af gylle og jordekstrakt (DOC) er også vist. De tre gyllekoncentrationer svarer i TOC-indhold til de tre humuskoncentrationer, mens der med jordekstraktet blev tilført 16 mg/L TOC. Fejllinjer er min-max. af duplikate prøver.

Tilsætning af kobber(II) og zink(II)

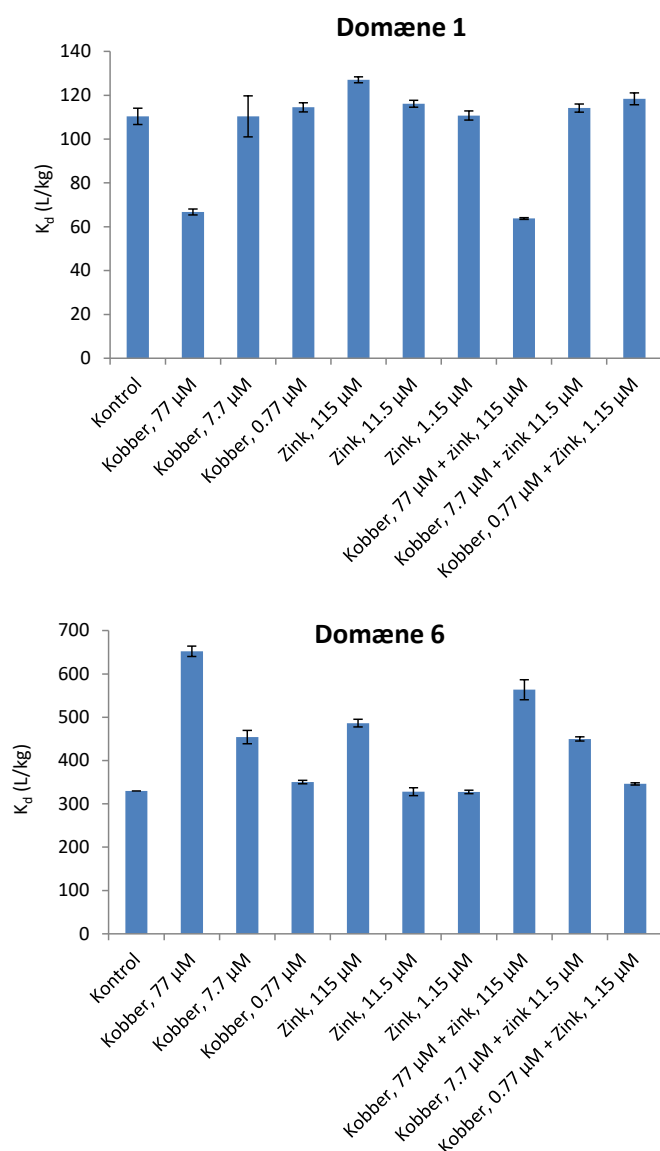
Det er som nævnt kendt, at visse divalente metalioner, fx kobber(II) og zink (II), kan påvirke glyphosats egenskaber, herunder sorptionen til jord (Wang et al., 2009; Caetano et al., 2012). Analyse af gyllevæsken viste et indhold på 4,9 mg/L kobber og 7,5 mg/L zink, mens jordekstraktet næsten var fri for disse ioner (henholdsvis 0,03 og 0,12 mg/L). For at undersøge disse metalioners eventuelle effekt på glyphosats sorption satte vi et mindre eksperiment op med tilsætning af disse metalioner alene eller i kombination. Som for eksperimentet med organisk stof brugte vi jord fra domæne 1 (pløjelag) og 6 (matrix fra 200-390 cm) og en glyphosatkonzentration på 120 µg/L (startkoncentration). Metalion-konzentrationerne svarede til 10, 100 og 1000 mL/L gylle.

For jord fra domæne 1 (pløjelaget), sås en tydeligt mindsket sorption ved højeste kobberkoncentration, hvorimod zinks effekt var meget begrænset (Figur 35). Kobber kan altså have påvirket glyphosats sorption i domæne 1, men da 7,7 µM er kobberkoncentrationen ved højeste gyllekoncentration (100 mL/L), kan kobber ikke forklare effekten af gylle i denne jord. For jord fra domæne 6 var effekten af kobber og zink større end i jord fra domæne 1, og der sås også en effekt ved en kobberkoncentration svarende til den, der opnås med 100 mL/L gylle. Kobbers effekt er dog omvendt (øget sorption) og kan dermed ikke forklare effekten af gylle i sorptionsforsøgene (mindsket sorption). Den øgede sorption skyldes sandsynligvis sorption af me-

talitionerne til overfladen af jordene, hvor de dermed øger antallet af tilgængelige bindingssteder i jorden. På baggrund af dette lille forsøg, kan det altså konkluderes, at divalente metalioner kan påvirke glyphosats sorption, men at de ikke er årsag til de observerede effekter af tilsætning af gylle.

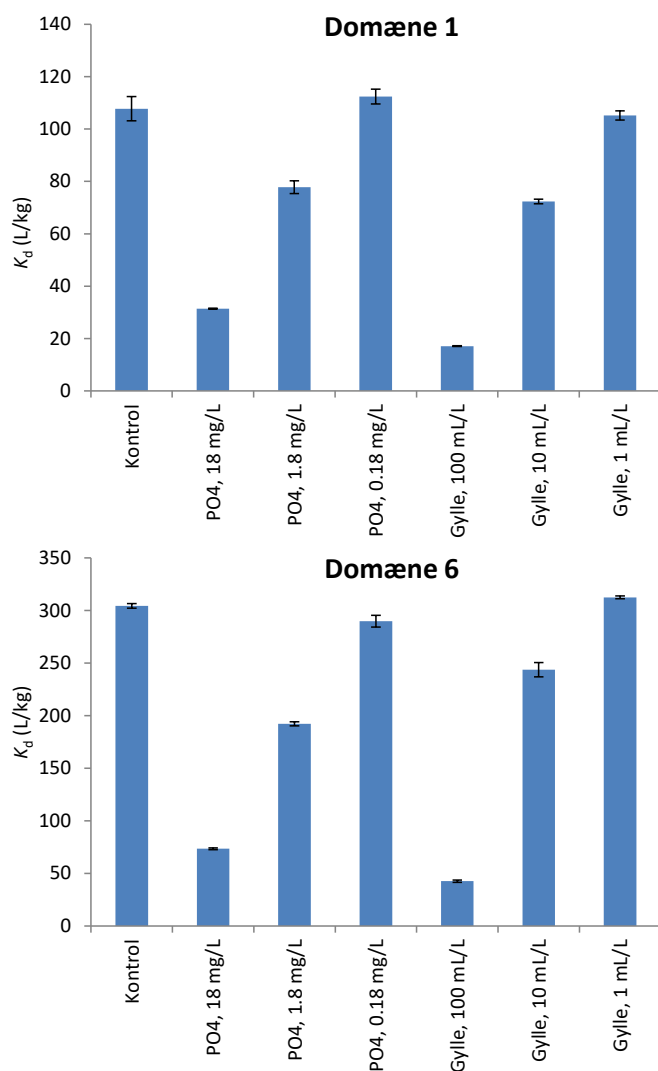
Tilsætning af fosfat

Gyllevæsken indeholdt en betragtelig mængde fosfat (124 eller 182 mg/L afhængig af analysemetode), mens DOC-opløsningen næsten var fri for fosfat (<0,8 mg/L). Fosfats indflydelse på glyphosats sorption til jord og jordminerale har som nævnt været i fokus i flere videnskabelige studier, men med forskellig grad af observeret effekt. Årsagen til den forskellige betydning af fosfat i de forskellige studier skyldes muligvis, at der er både en additiv (specifik) og en kompetitiv (ensartet) sorptionsmekanisme for glyphosat og fosfat i jord (Gimsing et al 2004; Borggaard 2011). I jorde hvor glyphosat og fosfat hovedsageligt sorberer til forskellige specifikke typer bindingssteder (additiv sorption) vil indflydelsen fx være lille. Vi lavede et eksperiment med fem fosfatkoncentrationer indenfor et koncentrationsinterval svarende til tilsætning af 1 til 100 mL/L af en gyllevæske med 180 mg/L fosfat.



Figur 35. Glyphosats sorption ved tilsætning af forskellige koncentrationer af kobber(II)chlorid og zink(II)chlorid. Fejllinier er min-max. af duplikate prøver.

For domæne 1 (pløjelag), var der en tydelig effekt af den tilsatte fosfat, med mindsket K_d fra 108 L/kg i kontrolprøven uden tilsat fosfat til 31 L/kg ved den højeste fosfat-koncentration (Figur 36). Til sammenligning blev K_d mindsket fra 119 til 18 L/kg ved 100 mL/L gyllevæske. Fosfats effekt aftog med lavere fosfatkoncentration, med meget lille effekt ved de to laveste fosfat-koncentrationer. For domæne 6 (matrix fra 200-390 cm) var billedet overordnet det samme, med mindsket K_d fra 305 L/kg i kontrolprøven til 73 L/kg ved den højeste fosfat koncentration. Ved 100 mL/L gyllevæske sås et fald fra 358 til 43 L/kg for denne jordtype.

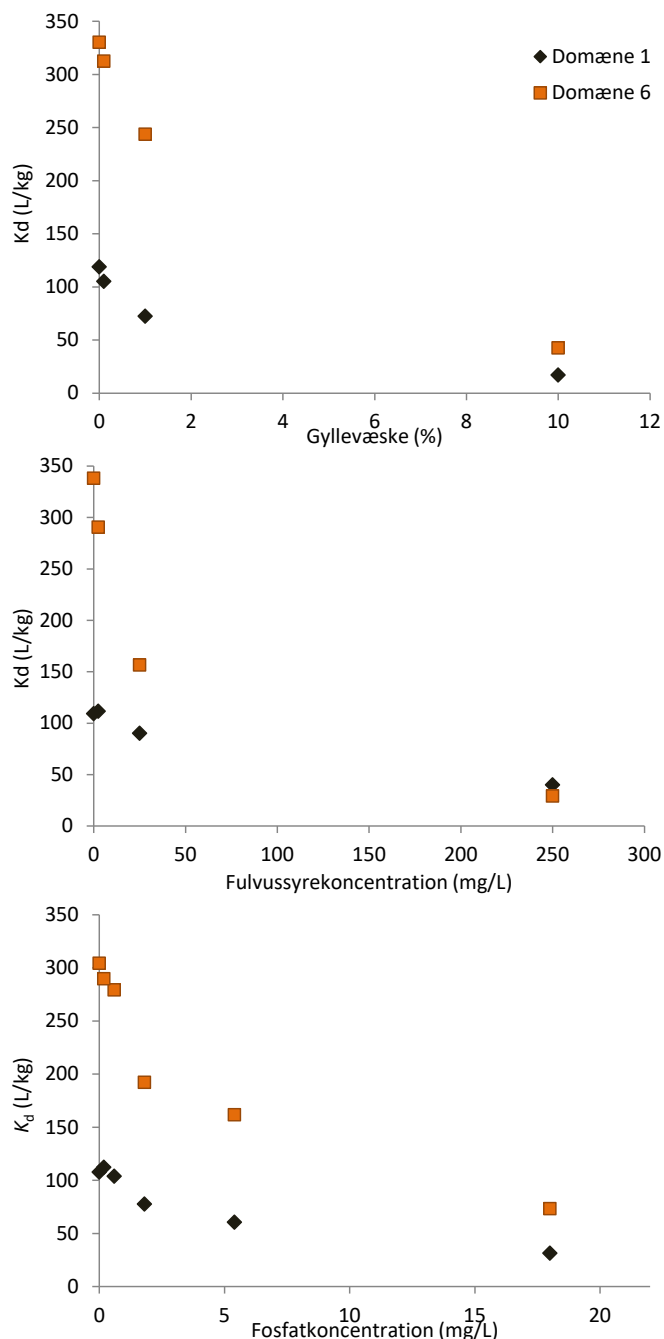


Figur 36. Glyphosats sorption til jord fra domæne 1 og 6 ved tilsætning af forskellige koncentrationer af fosfat i form af K_2HPO_4/KH_2PO_4 (pH 7.9). Data fra forsøg med tilsætning af gylle er også vist sammen med de korresponderende fosfatkoncentrationer. Fejllinier er min-max. af duplikate prøver.

Konklusioner på tilsætning af humusstoffer, divalente metalioner og fosfat

Både organisk stof og fosfat har stor indflydelse på glyphosats sorption i domæne 1 (pløjelag) og domæne 6 (matrix fra 200-390 cm) i koncentrationer, der svarer til gyllevæsken. Vi kan ikke ud fra forsøgsresultaterne afgøre, hvilken af de to parametre der er vigtigst, men det må antages, at begge har en betydning for gyllevæskens påvirkning af glyphosats sorption til jord. Som det ses af Figur 37, kan både fosfat og organisk stof i form af fulvussyre forklare det meste af den observerede effekt. Ud fra vores begrænsede forsøg, kan det ikke afgøres, hvor

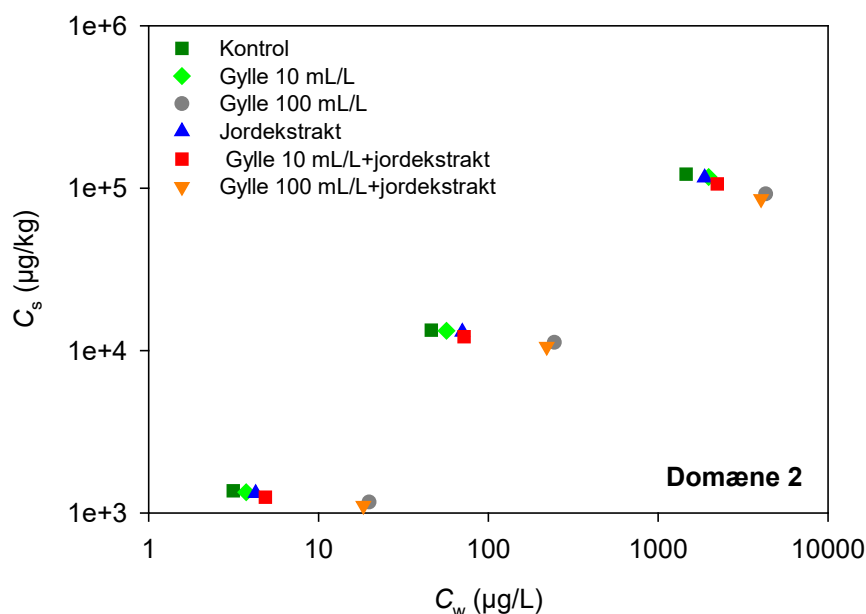
meget fosfat og organisk stof hver især påvirker sorptionen i en kompleks blanding som gyllevæske. En væske, hvor også den høje ionstyrke og eventuelt andre komponenter må forventes at påvirke glyphosats sorption, og hvor den præcise sammensætning af det organiske stof ikke kendes. Jordekstraktets effekt kan til gengæld ikke forklares med konkurrence fra fosfat, da jordekstraktet indeholdt meget lidt fosfat, mens ekstraktets indhold af organisk stof er en sandsynlig forklaring på den observerede effekt.



Figur 37. Effekt af gyllevæske (øverst), humus (fulvussyre) isoleret fra jord (midten) og fosfat (nederst) på glyphosats sorption i to domæner fra Gjorslev. X-akserne er sat så TOC- og fosfat tilført med gyllen svarer til fulvussyre- og fosfatkoncentration i de to nederste grafer.

8.5 Kombineret effekt af gyllevæske og jordekstrakt

Da der for flere af domænerne sås en mindsket sorption både ved tilsætning jordekstrakt og gyllevæske, undersøgte vi om disse effekter var additive. Tre domæner viste den tydeligste effekt af tilsat jordekstrakt og én af disse (domæne 2, matrix fra 35-105 cm) blev udvalgt til forsøg med kombineret tilsætning af gylle og jordekstrakt. Vi anvendte én koncentration af jordekstrakt (50%) og to gyllekonzentrationer (10 mL/L og 100 mL/L). Ved 10 mL/L gyllevæske var der en tydelig additiv effekt, mens denne ikke var målbar ved 100 mL/L gyllevæske, sandsynligvis fordi den er skjult af den markante gylleeffekt (Figur 38).



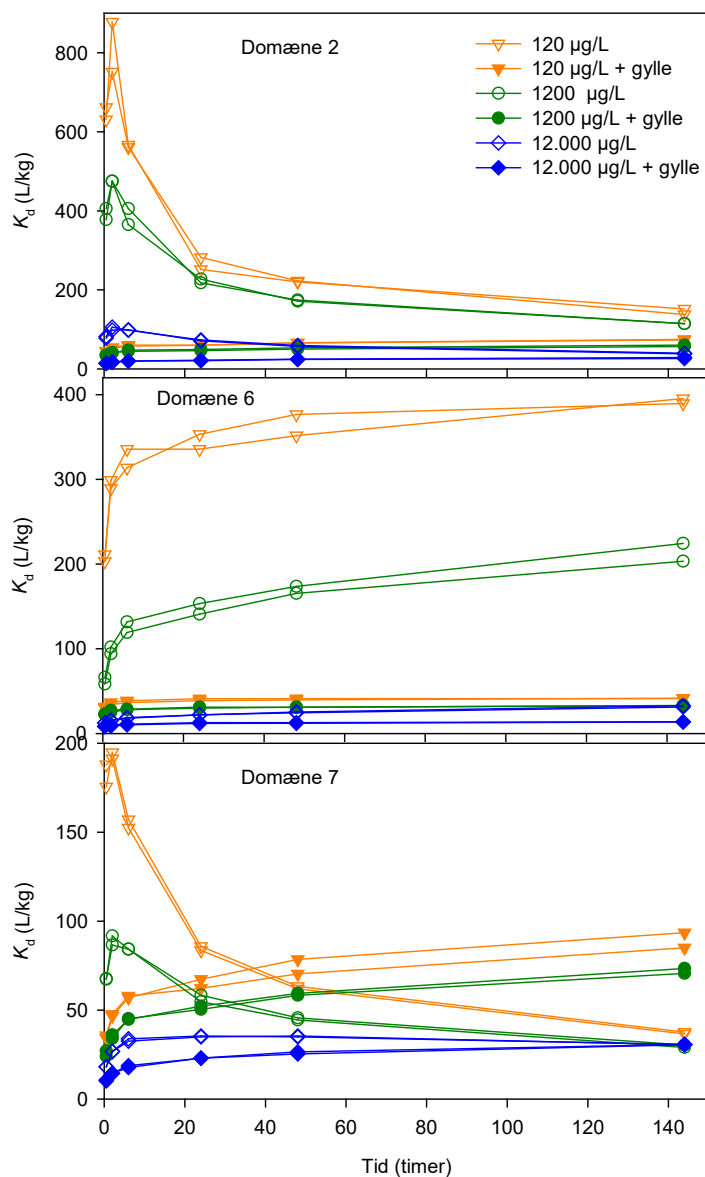
Figur 38 Glyphosatsorption for domæne 2 tilsat forskellige mængder og kombinationer af jordekstrakt (1/2 fortynding) og gyllevæske. Hvert punkt er middel af to uafhængige prøver.

8.6 Kinetik – effekt af gylle

De mange sorptionseksperimenter med diverse behandlinger viste især to ting: 1) at tilsætning af gyllevæske mindskede glyphosats sorption markant og 2) at glyphosats sorption til domænerne var voldsomt afhængig af glyphosatkonzentrationen. På den baggrund afsluttede vi sorptionsforsøgene med glyphosat med endnu et kinetikeksperiment, for at se i hvor høj grad glyphosatkonzentration og gyllevæske påvirkede sorptionskinetikken. Forsøget blev udført med jord fra tre domæner, der viste markant forskellig kinetik, nemlig domæne 2 (matrix fra 35-105 cm), domæne 6 (matrix fra 200-390 cm) og domæne 7 (rødbrune sprækkeflader).

Som det ses i Figur 39, var der en stor effekt af både glyphosatkonzentration og især af tilsat gylle på sorptionskinetikken. I domæne 2 (matrix fra 35-105 cm) og domæne 7 (rødbrune sprækkeflader), hvor K_d -værdien faldt efter en indledende sorptionstop, var dette fald mere markant jo lavere glyphosatkonzentrationen var. I domæne 7, sås faktisk næsten ikke noget fald ved den højeste glyphosatkonzentration. I domæne 6 viste glyphosatkonzentrationen ingen effekt af på sorptionskinetikken. Gyllevæskens overordnede effekt på sorptionskinetikken var, at ligevægten mellem glyphosat og jord indstillede meget hurtigere end uden gyllevæske. Dette var mest markant i domæne 6 (matrix fra 200-390 cm), hvor K_d var konstant efter 24 timers inkubation med gyllevæske. I domænerne 2 (matrix fra 35-105 cm) og 7 (rødbrune

sprækkeflader) fjernede tilsætningen af gyllevæske fuldstændigt det ellers observerede fald i K_d efter en indledende sorptionstop, og dette er derfor den mest markante effekt, der blev observeret i dette eksperiment. I domæne 7 (matrix fra 35-105 cm) var effekten så markant på de to laveste glyphosatkoncentrationer, at tilsætning af gyllevæske gav øget sorption fra 48 timers inkubation i forhold til kontrolprøver uden gylle. Dette er interessant, da domæne 7 som den eneste udviste øget sorption ved tilsætning af 1 mL/L og 10 mL/L gylle.



Figur 39. Glyphosats sorptionskinetik for tre udvalgte domæner ved tre forskellige startkoncentrationer af glyphosat og med/uden tilsat gyllevæske (100 mL/L).

9. Hvad sker der, hvis det nederste af de oxiderede sprækker reduceres?

Teoretisk vil glyphosat kunne nedvaskes til bunden af en oxideret sprække, og her bindes til de mange jernoxider. Hvis der nedvaskes organisk stof, og sprækken er vandmættet og med ringe flow, vil forholdene lokalt i bunden af sprækken kunne skifte fra oxideret til reduceret. Vi testede derfor glyphosats sorption til jord fra domæne 7 (rødbrune sprækkeflader 200-390 cm u.t.) under reducerede forhold, for at undersøge om sorptionen var mindre. Mod forventning var glyphosats sorption øget under reducerede forhold ved tilsætning af glukose. Der er således ikke noget der tyder på at glyphosat sorberet i bunden af en oxideret sprække, vil frigives, hvis der kortvarigt opstår reducerede forhold.

9.1 Baggrund og metode

I hypotese IV formodede vi at "sorptionen reduceres kraftigt under reducerede forhold, og risikoen for udvaskning via makroporer øges derfor, hvis pesticid bindes i den nedre del af oxiderede sprækker, som efterfølgende reduceres. Denne effekt forventes at være størst for stoffer som glyphosat, der bindes til redox-følsomme jernoxider". Rationalet bag hypotesen var at glyphosat (og andre pesticider) nedvaskes til bunden af den oxiderede pore og bindes til de mange jernoxider. Hvis organisk stof nedvaskes og/eller sprækken er vandmættet og med ringe flow, vil der være mulighed for, at forholdene lokalt i bunden af den oxiderede sprække kan skifte fra oxideret til reduceret. Teoretisk vil jernoxiderne, i hvert fald på overfladen, kunne reduceres og gå i opløsning, hvorved overflade-bundet glyphosat kan frigives og udvaskes.

Vi lavede derfor en serie forsøg, hvor vi udsatte materiale fra domæne 7 (rødbrune sprækkeflader med kraftige udfældninger af jernoxider fra 200-390 cm) for reducerede forhold for at se, om glyphosats sorption blev mindre. Som "reduktionsmiddel" valgte vi et letomsætteligt organisk stof, glukose, som kan omsættes af mange jordbakterier og tidligere har været anvendt i forsøg med reduktion af jernoxider i jord (fx Chacon et al. 2006). Forsøget blev udført i en anaerob-boks, hvis reducerende atmosfære indeholdt brint, som kunne være elektrondonor for mange jernreducerende bakterier. Vi kunne derfor ikke afgøre ud fra dette eksperiment, hvilken elektrondonor der var "reduktionsmiddel", hvilket dog heller ikke er afgørende for tolkningen af eksperimentet.

Fremgangsmåde

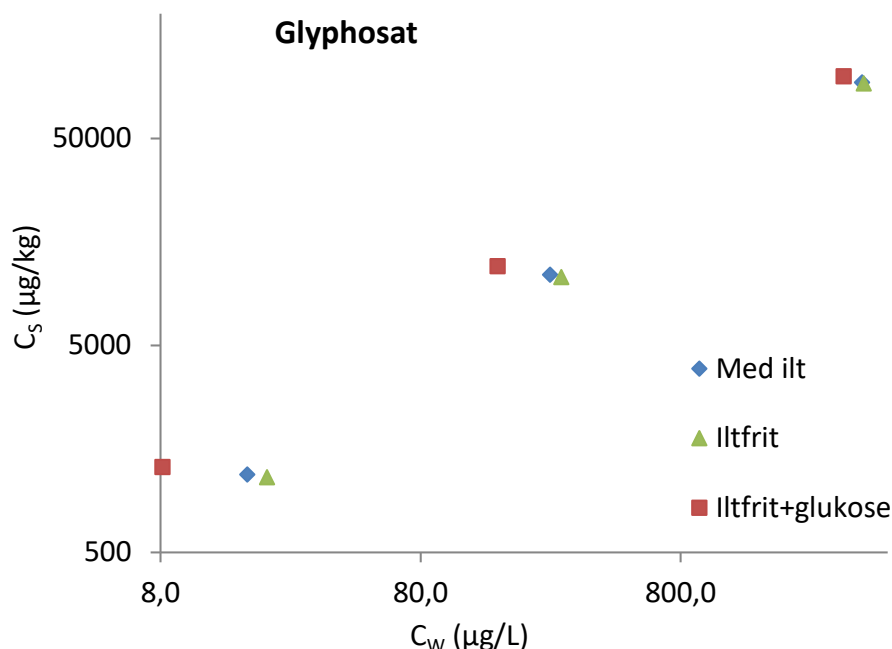
Forsøget blev udført ved stuetemperatur i modsætning til øvrige sorptionsforsøg, der blev udført ved 10°C. Vi brugte desuden 48 timers forinkubering før tilsætning af pesticid, for at give tid til reduktion af elektronacceptorer (fx jernoxider) med den tilsatte glukose eller evt. med brint fra den iltfri atmosfære. Natriumazid blev tilsat som mikrobiel hæmmer, men først ved tilsætning af pesticid, da aziden ville have hæmmet bakterielle reduktionsprocesser under forinkuberingen. For begge pesticider testede vi tre koncentrationer, det vil sige uden laveste

glyphosatkoncentration. Umiddelbart efter udtag til tælling på scintillationstæller, blev redoxpotentialet målt i væsken med en redox-elektrode. Forsøget blev udført med tre forskellige behandlinger af jord fra domæne 7 (rødbrunne sprækkeflader):

- i) Med ilt – forhold som under øvrige sorptionsforsøg (se kapitel 6.1) bortset fra højere temperatur, 48 timers forinkubering før tilsætning af pesticid, og at azid blev tilsat sammen med pesticidet i stedet for under forinkuberingen.
- ii) Uden ilt – alle opløsninger gennemboblet med kvælstof. Ingen elektrondonor tilsat, men molekylært brint (mulig elektrondonor) i atmosfæren i anaerob-boksen. Azid blev tilsat sammen med pesticidet i stedet for under forinkuberingen.
- iii) Uden ilt, men med glukose. Som behandling ii), bortset fra tilsætning af 50 mg/L glukose inden forinkuberingen.

9.2 Resultater

For glyphosat sås en tydelig effekt af den tilsatte glukose i form af en øget sorption især ved de lave glyphosatkoncentrationer (Tabel 11 og Figur 40). Sorptionen blev også mere koncentrationsafhængig ved tilsætning af glukose, det var især ved de laveste glyphosatkoncentrationer, at der sås en effekt. Uden glukose var effekten af de iltfrie forhold meget mindre, og med modsat fortegn; altså en let mindsket sorption, der dog muligvis er inden for den eksperimentelle usikkerhed. Om den kraftige effekt af glukose skyldes redox-processer eller er en direkte effekt af glukosen, kan ikke afgøres ud fra forsøget. Glukosen må dog formodes at være nedbrudt på det tidspunkt, hvor glyphosat tilsættes, men det kan ikke afvises, at der er dannet nedbrydningsprodukter fra glukose, som kan påvirke glyphosats sorption. Der er således ikke noget, der tyder på, at glyphosat sorberet i bunden af en oxideret sprække vil frigives, hvis der kortvarigt opstår reducerede forhold.

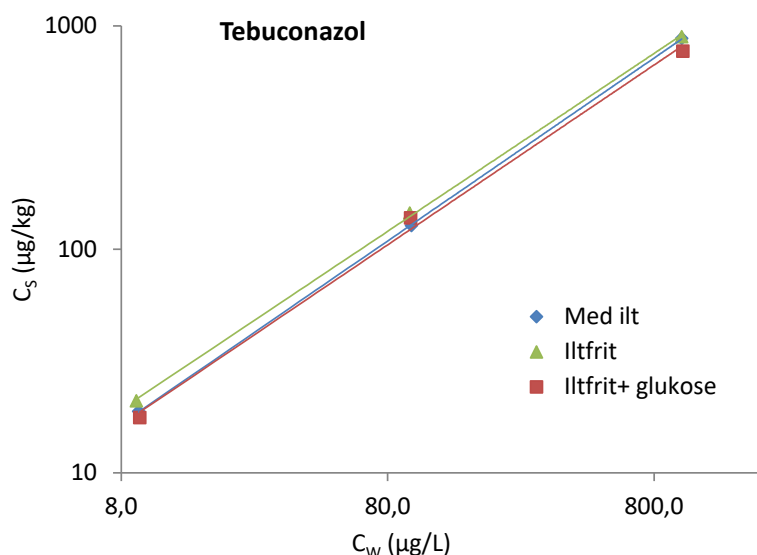


Figur 40. Glyphosats sorption i reduktionsforsøg med domæne 7 (rødbrunne sprækkeflader).

Tabel 11. Resultat af reduktionsforsøg med domæne 7 (rødbrune sprækkeflader). Udvidet Freundlich-parametre for sorption af glyphosat og Freundlich-parametre for sorption af tebuconazol.

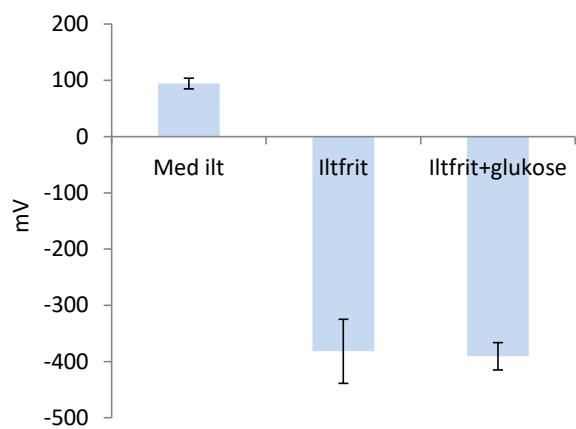
Behandling	Glyphosat			Tebuconazol	
	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{F}	n
Med ilt	85	0,96	0,015	3,0	0,82
Iltfrit	77	0,93	0,010	3,7	0,80
Iltfrit+glukose	234	0,84	0,014	3,1	0,80

Ud fra tebuconazols store sorption i det reducerede domæne 8, forventede vi en forøget sorption efter reduktion, men effekten af reduktion var meget beskeden (Figur 41) og tæt på at være inden for de eksperimentelle usikkerheder. Det er dog sandsynligt, at det kræver længere tids reduktion end 48 timer, for at se en effekt i retning af øget sorption, da der er mange oxider i domæne 7 (rødbrune sprækkeflader).



Figur 41. Tebuconazols sorption i reduktionsforsøg med domæne 7 (rødbrune sprækkeflader). Data er fittet til Freundlich-ligningen.

Målinger af redoxpotentialet viste, at der tydeligvis var sket et skift fra positivt til negativt potentiale i de iltfri behandlinger, men den tilsatte glucose havde ikke nogen effekt på redox-potentialet (Figur 42). Det var altså lykkedes at skabe et reducerende miljø i eksperimentet, men hvor stor en andel af de sorberende mineraler, der blev reduceret, er vanskeligt at vurdere. Det vil kræve en mere omfattende undersøgelse at gå i detaljer omkring, hvor meget og hvor hurtigt bindingssteder reduceres i en makropore, men der er ikke noget i vores eksperiment, der bekræfter hypotesen om mindsket sorption grundet nedslæmning af organisk stof i makroporer, snarere tværtimod.



Figur 42. Redoxpotentiale målt umiddelbart efter sorptionsforsøg. Middelværdi af fire prøver med standardafvigelse.

10. Sammenligning med en anden lokalitet

Vi genfandt alle otte domæner på en lokalitet med opsprækket moræneler ved Lund (Stevns). På næsten alle kemiske og fysiske parametre lignede domænerne i Lund-profilet dem fra Gjorslev-profilet. Tebuconazols sorption i den oxiderede zone var på begge lokaliteter bestemt af domænernes indhold af organisk stof. Jord fra den reducerede zone udviste ligesom i Gjorslev-profilet overraskende høj tebuconazol-sorption i forhold til indholdet af organisk stof. Glyphosats sorption i de otte domæner i Lund-profilet mindede overordnet om sorptionen i Gjorslev-profilet. Gyllevæske i forskellige koncentrationer gav stort set samme effekt som i jordprøverne fra Gjorslev, nemlig en markant mindsket glyphosat-sorption ved tilsætning af 100 mL/L gyllevæske og for nogle domæner også ved 10 mL/L, men ingen eller meget lille effekt ved 1 mL/L gyllevæske.

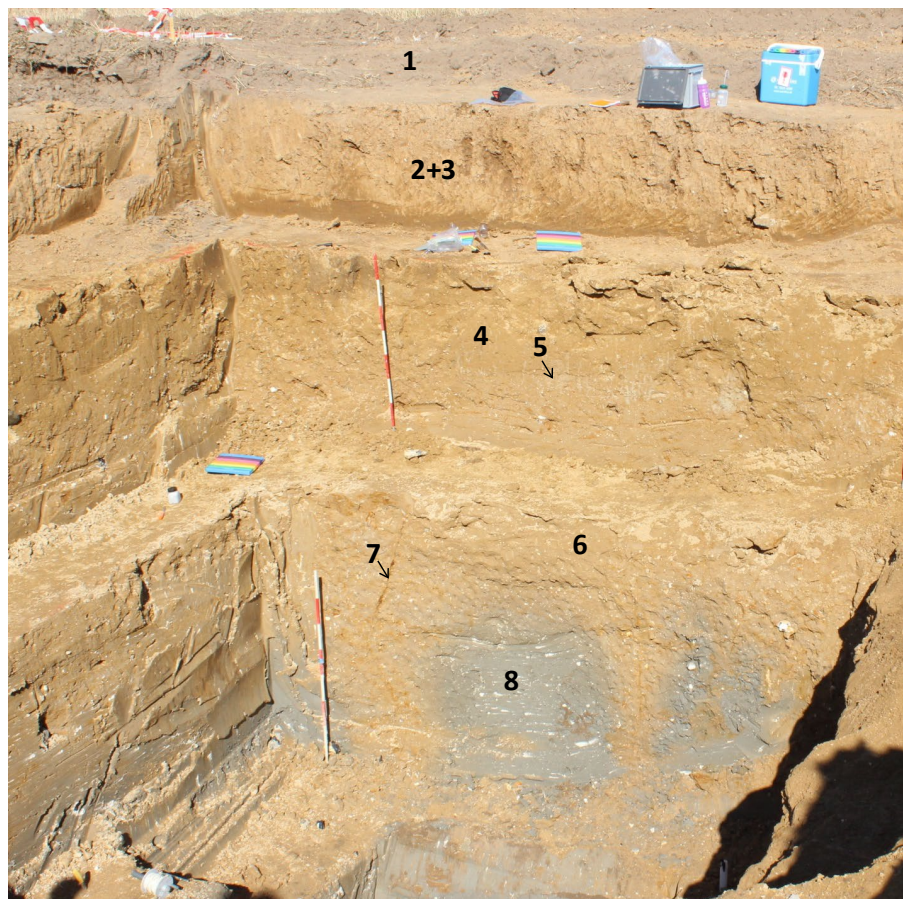
10.1 Lokalitetsbeskrivelse, ny lokalitet "Lund"

I etableringen af en ny feltlokalitet til Varslingssystem for udvaskning af pesticider til Grundvand (VAP), blev der gravet et 6 m dybt hul vest for landsbyen Lund på den sydlige del af Stevns. Dette gav mulighed for at udtage prøver fra samme domæner som ved vores feltlokalitet ved Gjorslev, og dermed efterprøve om pesticidernes sorption til forskellige domæner på Gjorslev-lokaliteten kunne eftervises på en anden morænelerslokalitet. Afstanden mellem de to lokaliteter er 13,4 km i luftlinje.

Profilet i Lund lignede i høj grad det, vi prøvetog i Gjorslev. Overgange mellem de forskellige domæner lå ikke i helt samme dybde, men vi genfandt alle otte domæner på Lund-lokaliteten (Figur 43). Alle domæner blev prøvetaget på den nye lokalitet (Tabel 12) og behandlet og karakteriseret på samme måde som jordprøverne fra Gjorslev-lokaliteten.

Tabel 12. Oversigt over domæner og prøvetagning fra de to lokaliteter.

Domæne	Type	Prøvedybde Gjorslev (m)	Prøvedybde Lund (m)
1	Pløjelag	0,1-0,3	0,2-0,3
2	Matrix	0,6-0,8	0,7-1,2
3	Ormegange og sprækkeflader	0,4-0,8	0,7-1,2
4	Matrix	1,5-1,6	2,0-2,6
5	Grå bioporer og sprækkeflader	1,1-2,0	2,0-2,6
6	Matrix	2,5-3,5	3,0-3,5
7	Rødbrune sprækkeflader	2,5-3,5	3,0-3,6
8	Den reducerede zone	4,3-4,5	4,5-4,8

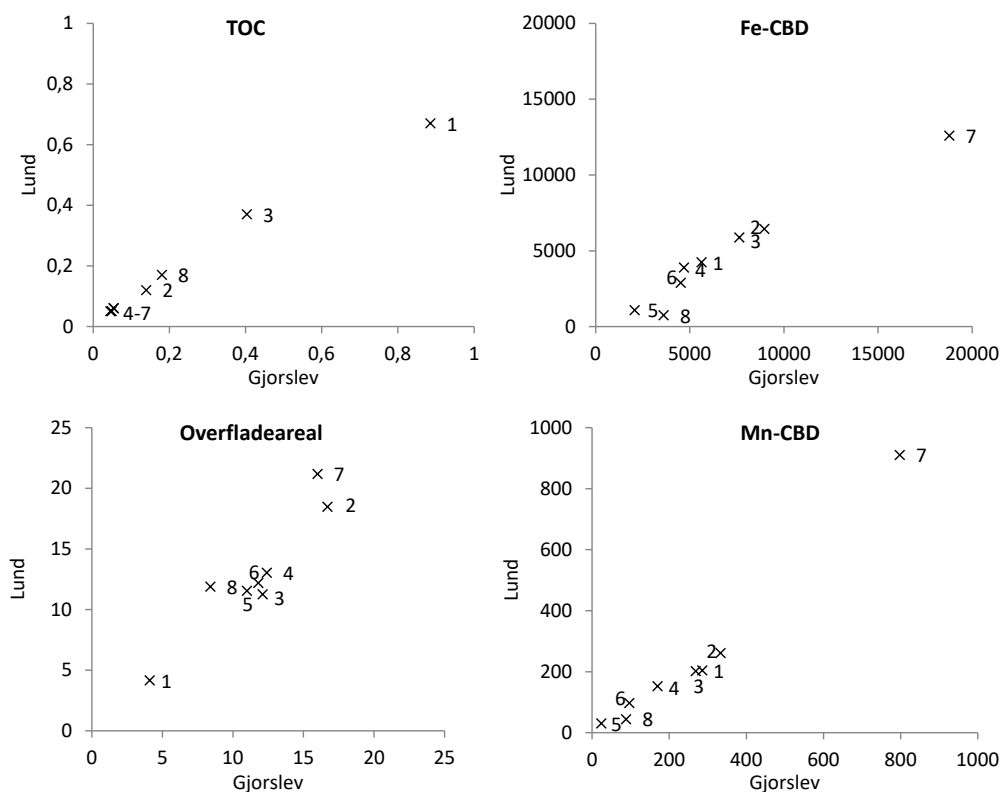


Figur 43. Udgravningen ved Lund med angivelse af de forskellige domæner. De tre synlige plateauer er beliggende i ca. 1½, 3 og 5 m dybde. Det ses tydeligt, at rødlige oxide-rede sprækker fortsætter ned i den reducerede zone, som starter i ca. 4 m dybde.

På næsten alle kemiske og fysiske parametre lignede jorden fra domænerne i Lund-profilet dem fra Gjorslev-profilet (Figur 44 og Bilag 8). Der er således ikke noget, der indikerer, at Gjorslev-profilet skulle afvige fra lignende profiler af opsprækket moræneler over kalk. Naturligvis var der mindre afvigelser, såsom et lidt højere lerindhold i de dybe domæner i Lund, et lidt lavere organisk kulstofindhold i de øvre domæner fra Lund-lokaliteten og en kraftigere reduceret jord i domæne 8 i Lund.

10.2 Sorptionsforsøg med jord fra Lund-lokaliteten

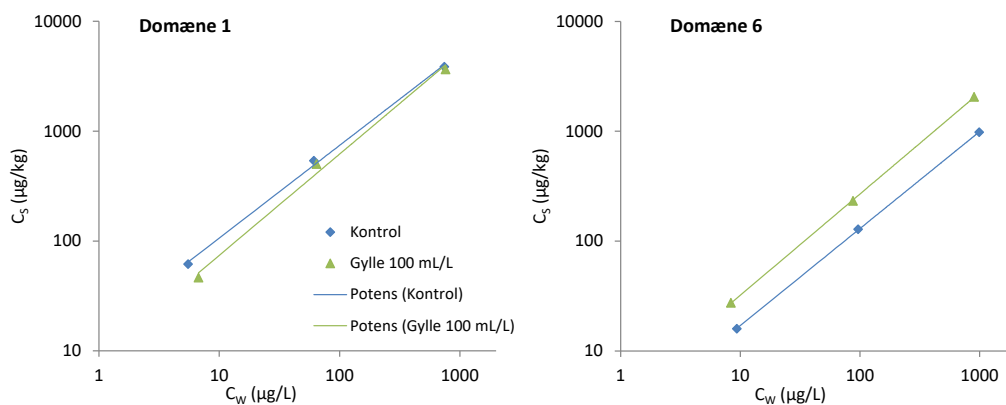
Vi gentog de vigtigste sorptionsforsøg med jord fra Lund-lokaliteten og anvendte samme fremgangsmåde som i sorptionsforsøgene med jord fra Gjorslev-profilet. Vi gentog sorptionsforsøgene med jord fra de otte domæner samt testede gyllevæskes effekt for de otte domæner. Den anvendte gyllevæske var den samme (gemt på frys). Jordekstrakt og formuleringer viste kun en lille effekt eller ingen effekt i Gjorslev-forsøgene, og vi gentog derfor ikke disse forsøg for Lund-lokaliteten.



Figur 44. Sammenligning af udvalgte jordparametre for de samme domæner på de to felt-lokaliteter. Dataetiketter er domænenumre.

Tebuconazol

Tebuconazols sorption i de otte jorrdomæner fra Lund-lokaliteten, svarede til sorptionen i Gjorslev-profilet (Tabel 13 og Figur 45). Årsagen til dette er sandsynligvis, at så længe man er i den oxiderede zone, er det jordens indhold af organisk stof, der styrer tebuconazols sorption. Denne hypotese blev bekræftet af data fra Lund-profilet.



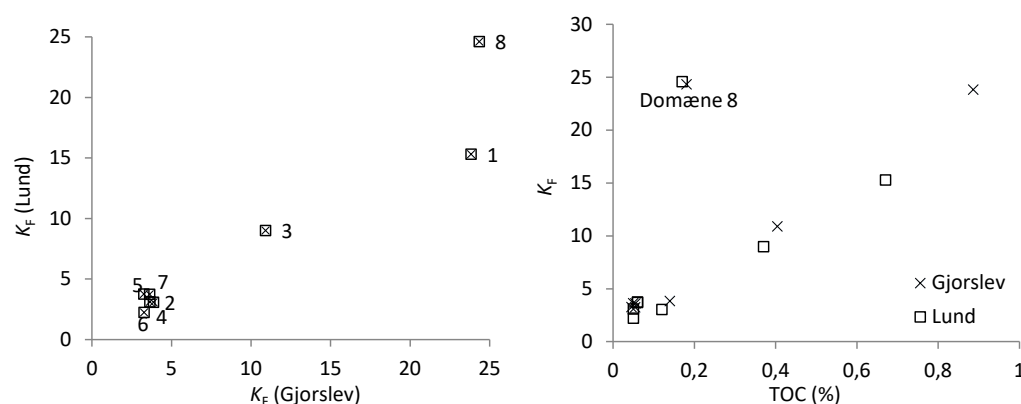
Figur 45. Udvalgte eksempler på tebuconazols sorption i domæner fra Lund-profilet, samt effekten af 100 mL/L gylle. Potens: fittede Freundlich isotermer.

Jord fra den reducerede zone viste ligesom i Gjorslev-profilet overraskende høj tebuconazol sorption i forhold til indholdet af organisk stof (Figur 46). Også koncentrationsafhængigheden

var lig den der sås i Gjorslev-profilen, med n -værdier mellem 0,8 og 0,9, dog lidt lavere (altså større koncentrationsafhængighed) i den reducerede zone (Tabel 13). Ved tilsætning af 10% gyllevæske sås som for Gjorslev-profilen en kraftig reduktion i sorptionen i pløjelaget og den reducerede zone, en let mindsket sorption i de øverste bioporer og en let øget sorption i resten af domænerne (Tabel 13). Årsagen til dette har været diskuteret i kapitel 8, og de nye data giver ikke anledning til at ændre disse konklusioner.

Tabel 13. Freundlichparametre for sorption af tebuconazol til jord fra profilerne i Gjorslev og Lund samt jord fra Lund med tilsætning af gyllevæske. Isotermerne er baseret på tre pesticidkoncentrationer (10, 100 og 1000 µg/L før sorption).

	Gjorslev		Lund		Lund + 100 mL/L gyllevæske	
Domæne	K_F	n	K_F	n	K_F	n
1	23,8	0,83	15,3	0,84	8,9	0,92
2	3,9	0,84	3,1	0,84	5,2	0,91
3	10,7	0,83	9,0	0,87	8,0	0,92
4	3,7	0,79	3,1	0,79	4,9	0,90
5	3,2	0,87	3,8	0,80	4,3	0,92
6	3,4	0,81	2,2	0,88	3,8	0,92
7	3,6	0,84	3,7	0,81	5,1	0,90
8	25,2	0,77	24,6	0,74	9,0	0,85



Figur 46. Tebuconazols sorption i de otte jorrdomæner fra to lokaliteter (venstre) og som funktion af domænernes indhold af organisk kulstof (til højre). Domænet fra den reducerede zone giver i begge lokaliteter forhøjet sorption i forhold til indholdet af organisk stof.

Glyphosat

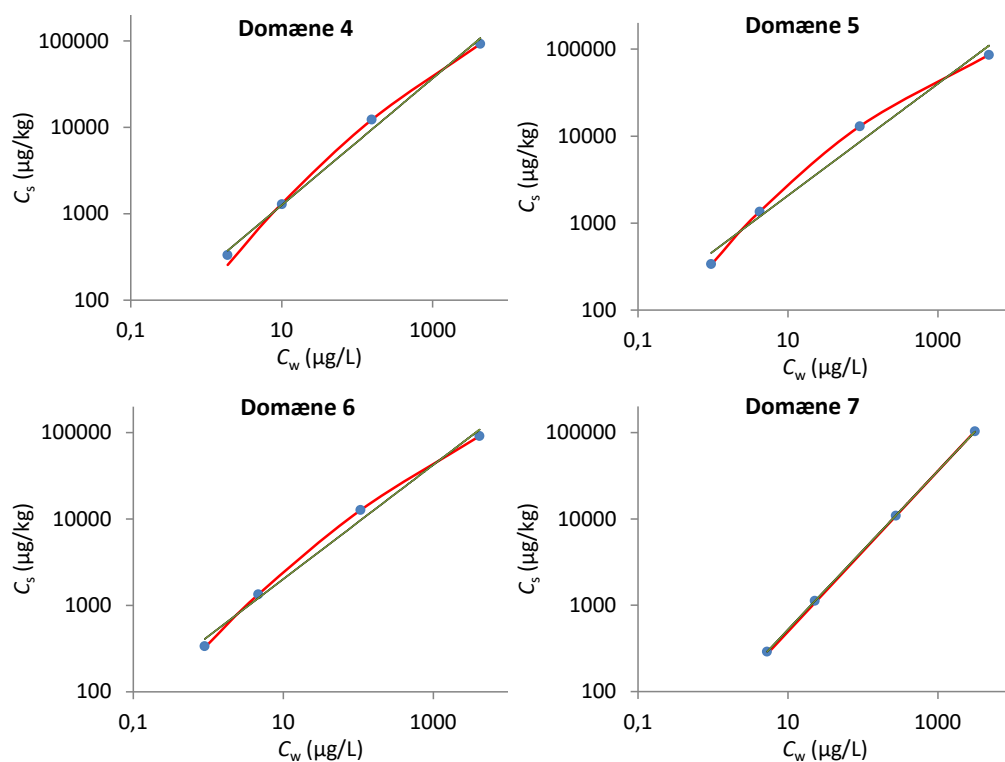
Glyphosats sorption i de forskellige domæner i Lund-profilen mindede overordnet om det, der sås for Gjorslev-profilen (Tabel 14). Ligesom i Gjorslev-profilen sås også i Lund-profilen en kraftig koncentrationsafhængighed og et langt bedre fit med den udvidede Freundlich-model sammenlignet med den normale Freundlich-model (Figur 47 og Bilag 9). Ligesom for Gjorslev-lokaliteten er domæne 7 (rødbrune sprækkeflader) en undtagelse, idet der for denne jord kun var en lille

koncentrationsafhængighed, og Freundlich-modellen fittede derfor lige så godt som den udvidede Freundlich-model, hvilket afspejles i at $D=0.000$. Ved Lund-lokaliteten var dette faktisk endnu mere udpræget end i Gjorslev, således at domæne 7 udviste den mindste sorption af alle domæner ved den laveste glyphosatkonzentration ($K_d=55$) og den tredje-højeste sorption ved den højeste glyphosatkonzentration ($K_d=33$). I forhold til den omgivende matrix-jord (domæne 6, 200-390 cm) var K_d ca. 6 gange lavere ved laveste glyphosatkonzentration, men ca. 50% højere ved højeste glyphosatkonzentration. Ved Lund-lokaliteten har de rødbrune sprækker altså en høj kapacitet for glyphosatsorption, men en lavere affinitet og derfor ikke så stor sorption ved lave koncentrationer. Domæne 4 (matrix fra 105-200 cm) udviste en mindre sorption end i Gjorslev-profilen, og havde som den eneste matrixjord en mindre sorption end den tilhørende makroporejord. Årsagen er ikke umiddelbart indlysende, da de målte jordkarakteristika i dette domæne ligner hinanden for de to lokaliteter.

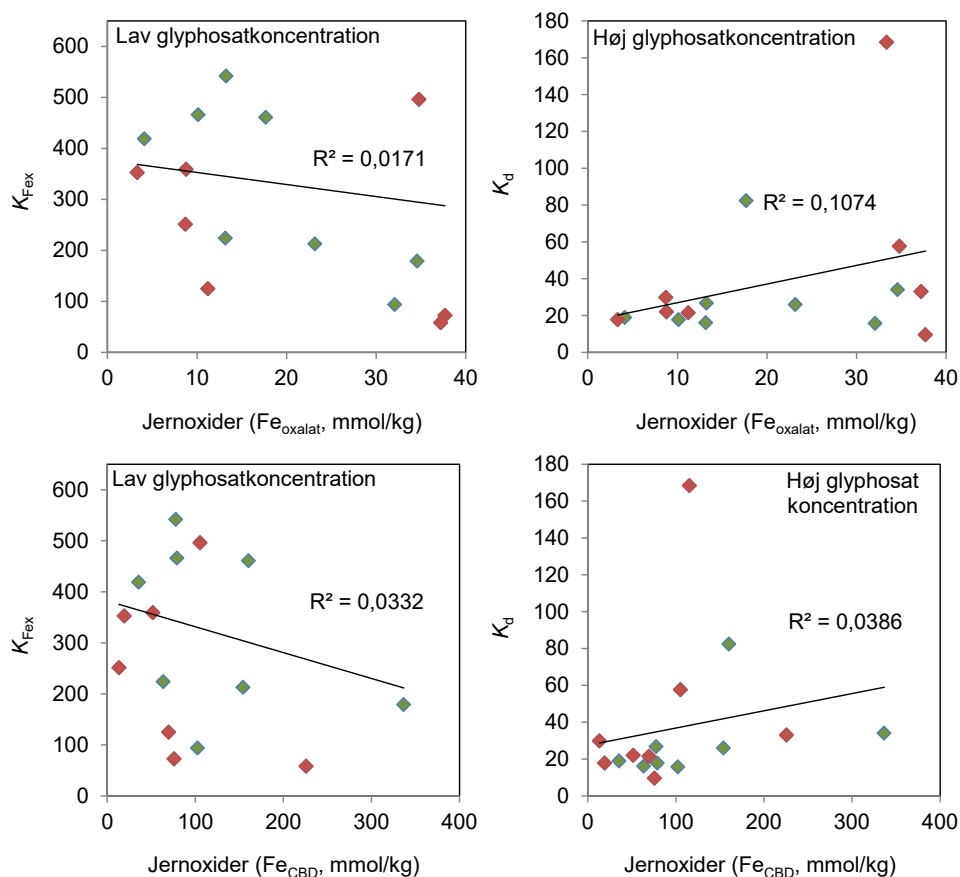
Tabel 14. Isoterm-parametre for glyphosats sorption beskrevet med den udvidede Freundlich-model. K_{Fex} er den beregnede K_d (L/kg) ved 1 µg/L glyphosat i væskefasen. Isotermene er baseret på fire pesticidkoncentrationer (30, 120, 1200 og 12.000 µg/L før sorption).

	Gjorslev			Lund		
Domæne	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	94,1	1,16	0,045	72,5	1,06	0,036
2	461	1,04	0,043	947	0,98	0,043
3	213	1,10	0,048	496	0,97	0,040
4	542	0,85	0,036	125	1,12	0,042
5	419	0,97	0,050	353	1,01	0,053
6	466	0,85	0,038	359	0,91	0,037
7	179	0,83	0,005	58,1	0,93	0,000
8	224	1,08	0,052	251	1,32	0,071

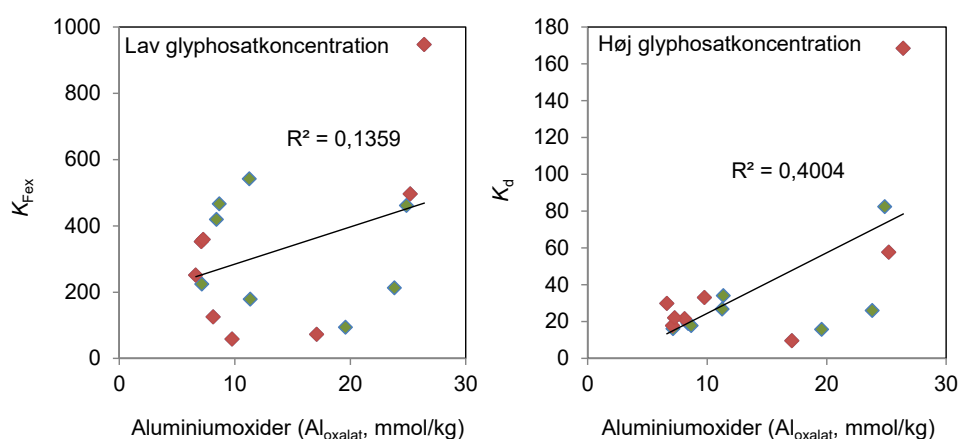
I figur Figur 48 er glyphosats sorption (K_{Fex}) plottet mod indholdet af jernoxider ved høj og lav glyphosatkonzentration for det samlede Gjorslev og Lund datasæt. Sorptionen korrelerer hverken med domænernes indhold af amorf jernoxider (Fe_{oxalat}) eller samlede indhold af amorf og krystalinsk jernoxider (Fe_{CBD}), så vores data kan ikke støtte hypotesen om at glyphosatsorption skulle være bestemt af domænernes varierende indhold af jernoxider. I Figur 49 er sorptionen plottet mod domænernes indhold af amorf aluminiumoxider (Al_{oxalat}). Glyphosat anses ofte for at have lav affinitet for aluminiumoxider, til gengæld er indholdet af disse oxider ofte stort, således at de alligevel kan være af betydning for sorptionen. Figur 49 viser, at glyphosatsorption ikke korrelerede med domænernes indhold af amorf aluminiumoxider ved lav glyphosatkonzentration. Dette stemmer fint med glyphosats lave affinitet for aluminiumoxider. Ved høj glyphosatkonzentration er korrelationen højere ($R^2 = 0,400$), hvilket synes at bekræfte hypotesen om aluminiumoxidernes høje bindingskapacitet, som kan komme til udtryk ved høj glyphosatkonzentration, når bindingssites med høj affinitet bliver mættede. Her skal man dog være opmærksom på at korrelationen i høj grad er bestemt af et enkelt punkt, så det er usikkert at generalisere denne effekt. Et tilsvarende fænomen ses, når sorptionen plottes mod domænernes specifikke overfladeareal (Figur 50), hvor der ingen korrelation er ved lav glyphosatkonzentration og nogen korrelation ($R^2 = 0,305$) ved høj koncentration. Igen antyder det tilstedeværelsen af en bindingskapacitet med lav affinitet, men som bliver vigtigere med stigende glyphosatkonzentration. Korrelationen er dog ligesom for amorf aluminiumoxider i høj grad bestemt af et enkelt punkt og derfor meget usikker.



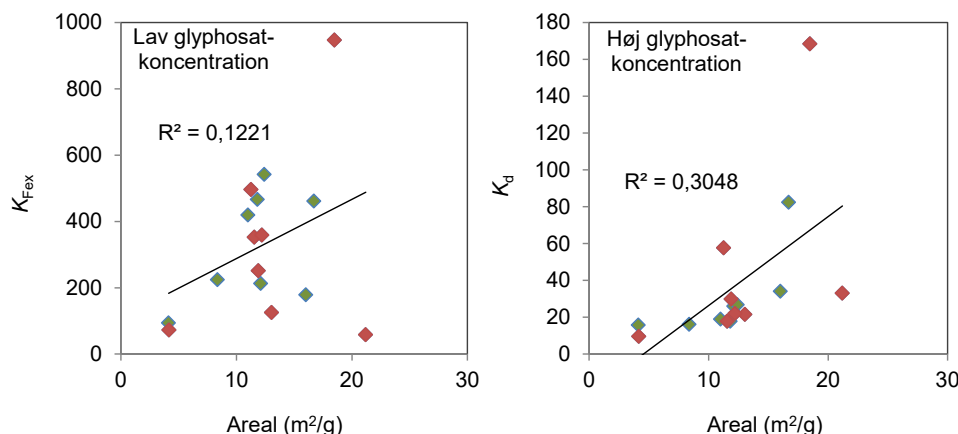
Figur 47. Glyphosats sorption i udvalgte domæner fra Lund-profilet. Sammenligning af fittede Freundlich-isotermer (sort) og fittede udvidede Feundlich isotermer (rød).



Figur 48. Jern-oxiders effekt. Glyphosats sorption ved lav glyfosatkonzentration (K_{Fex} svarende til en glyfosatkonzentration på 1 µg/L i væskefasen efter 24 timer) og høj glyfosatkonzentration (K_d ved højeste testede koncentration) plottet mod domænernes indhold af amorfte jernoxider bestemt ved oxalat ekstraktion (Fe_{oxalat}) og amorfte+krystallinske jernoxider bestemt ved citrat-bikarbonat-dithionit ekstraktion (Fe_{CBD}). Gjorslev-data er grønne, Lund-data er røde.



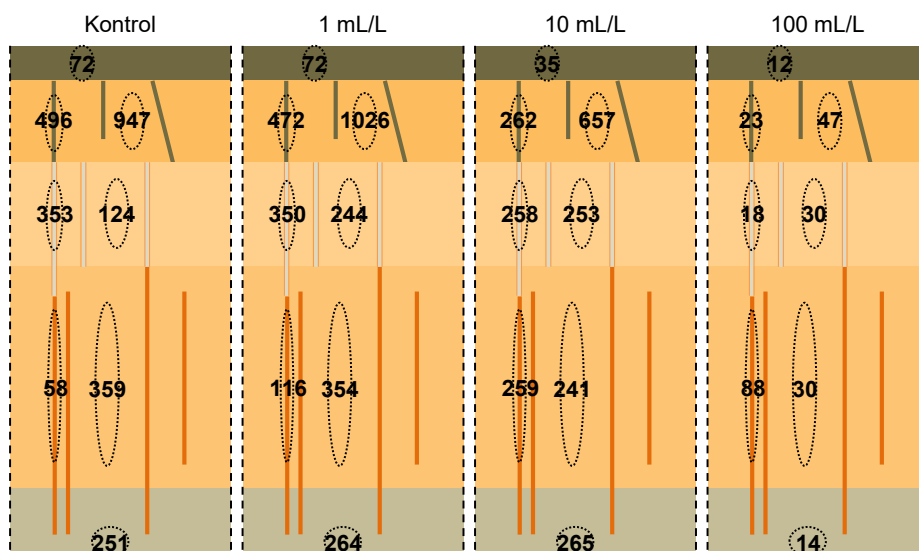
Figur 49. Aluminiumoxiders effekt. Glyphosats sorption ved høj glyfosatkonzentration (K_d ved højeste testede koncentration) og lav glyfosatkonzentration (K_{Fex} svarende til en glyfosatkonzentration på 1 µg/L i væskefasen efter 24 timer) plottet mod domænernes indhold af amorfte aluminiumoxider bestemt ved oxalat-ekstraktion (Al_{oxalat}). Gjorslev-data er grønne, Lund-data er røde.



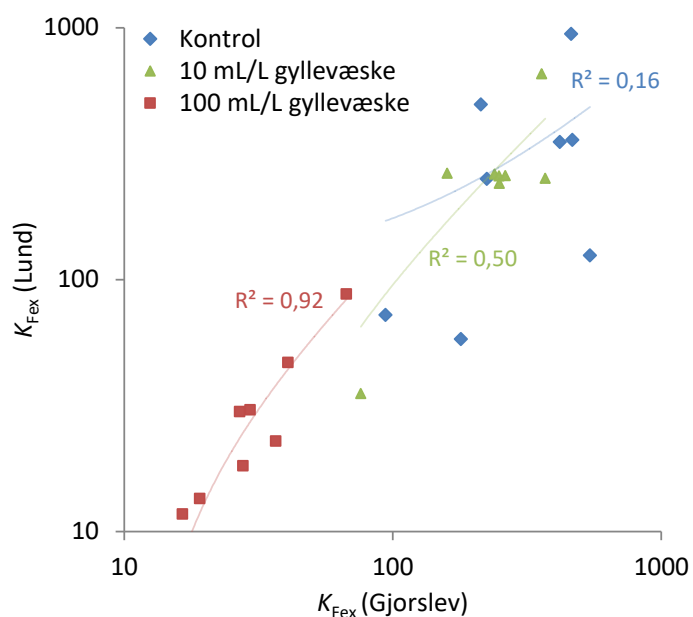
Figur 50. Overfladearealets effekt. Glyphosat sorption ved høj glyphosatkonzentration (K_d ved højeste testede koncentration) og lav glyphosatkonzentration (K_{Fex} svarende til en glyphosatkonzentration på 1 $\mu g/L$ i væskefasen efter 24 timer) plottet mod domænernes overfladeareal. Gjorslev-data er grønne, Lund-data er røde.

Vi valgte 100 ml/L som højeste gyllekonzentration, idet gyllekonzentrationen i jordvæsken i pløjelaget må forventes at være meget høj lige efter gylleudbringning, og også høj i ormehul og makropore ved en byge kort efter gylleudbringning. Høj gyllekonzentration er dog ikke realistisk for matrixdomænerne, hvor transporten fortrinsvis sker ved diffusion. Tilsætning af gyllevæske i forskellige koncentrationer gav stort set i den samme effekt, som for jordprøverne fra Gjorslev, nemlig en markant mindsket sorption ved tilsætning af 100 mL/L gyllevæske og for nogle jorde også ved 10 mL/L, men ingen eller meget lille effekt ved 1 mL/L gyllevæske (Figur 47, Figur 51 og Bilag 10). Dog var der i domæne 3 (ormegange) og 8 (den reducerede zone) en lidt ændret effekt i forhold til Gjorslev, således at der sås en tydeligt mindsket sorption ved 10 mL/L gyllevæske i domæne 3 (ormegange), men til gengæld først ved 100 mL/L gyllevæske i domæne 8 (den reducerede zone). Som i Gjorslev-profilet, var domæne 7 (rødbrunne sprækkeflader) markant anderledes, med øget sorption ved tilsætning af gylle, i dette tilfælde også ved den højeste gyllekonzentration. Glyphosatsorptionen i domæne 4 (matrix fra 105-200 cm) var dog væsentligt anderledes end i Gjorslev-profilet. Dels udviste domæne 4, som allerede diskuteret, en noget lavere sorption for den ubehandlede jord. Dels udviste det øget sorption ved 1 og 10 mL/L gyllevæske og mindsket sorption ved 100 mL/L gyllevæske på samme måde som domæne 7. Også den mindre sorption for ubehandlet jord kunne minde om det, der sås for domæne 7, men koncentrationsafhængigheden var lige så stor som i de øvrige domæner. Der var ikke noget i de geokemiske analyser af Lundprofilet, der indikerede at domæne 4 fra Lund mindede mere om domæne 7 end det sås i Gjorslev-profilet.

Det er interessant, at forskellene i glyphosatsorption mellem de to lokaliteter blev udvisket ved tilsætning af gyllevæske (Figur 52). For de ubehandlede jorde var der en forholdsvis dårlig sammenhæng ($R^2=0,16$), bl.a. forårsaget af den markant lavere sorption i domæne 4 og 7 i Lundprofilet, sammenlignet med Gjorslev-profilet. Allerede ved 10 mL/L gyllevæske var sammenhængen noget bedre ($R^2=0,50$) og ved 100 mL/L gyllevæske var der en meget god sammenhæng ($R^2=0,92$). Gyllevæsken slører altså de mineralogiske parametre, som sandsynligvis er årsag til forskellene i glyphosatsorption mellem de to lokaliteter.



Figur 51. Effekt af gyllekonzentration på glyphosats sorption til de otte jorddomæner i Lund-profilet. De angivne K_{Fex} er den beregnede K_d -værdi (L/kg) ved en vandig glyphosatkoncentration på 1 µg/L.



Figur 52. Glyphosats sorption i otte jorddomæner fra to lokaliteter med og uden tilsætning af gyllevæske i koncentrationerne 10 mL/L (1%) og 100 mL/L (10%). K_{Fex} er den beregnede K_d -værdi ved 1 µg/L for den udvidede Freundlich-model.

Konklusioner på baggrund af Lund-profilet.

Overordnet lignede det nye profil det oprindelige, hvad angår jordkarakteristika samt sorption af både tebuconazol og glyphosat og gyllens effekt på sorptionen. Den mest markante forskel var glyphosats sorption i domæne 4 (matrix fra 105-200 cm), som var noget mindre i den ubehandlede jord, og hvor tilsætning af 1 og 10 mL/L gyllevæske resulterede i øget sorption. Årsagen til denne forskel kunne ikke forklares af de mineralogiske karakteristika. Bortset fra denne mindre afvigelse sandsynliggør resultaterne fra Lund-profilet, at Gjorslev-profilets jordkarakteristika og sorption af de to pesticider er repræsentativ for lokaliteter med opsprækket moræneler og ikke blot skyldes lokale forhold.

11. Matematisk simulering af tebuconazol og glyphosats sorption og udvaskning

Resultaterne fra de foregående kapitler blev indbygget i en matematisk model, for at simulere hvordan udvaskningen af tebuconazol og glyphosat påvirkes af de enkelte jorddomænes egenskaber. Simuleringerne viste en markant udvaskning af tebuconazol til både 1 meters dybde og 4,5 meters dybde på trods af en lav dosis i forhold til glyphosat. Udvasningen skyldtes lav sorption og nedbrydning i samtlige domæner kombineret med det meget fluktuerende grundvandsspejl i moræneler. Simuleringerne viste, at også glyphosat udvaskede til 1 meters dybde på trods af de stærkt sorberende jorddomæner. Glyphosat udvaskede kun til 4,5 meters dybde i scenarier med reduceret sorption og manglende nedbrydning. I begge dybder ses dog betydeligt lavere koncentrationer end for tebuconazol. Den lavere sorption i ormegangen og sprækken, hvor vandstrømningen er hurtigst, var udslagsgivende. I vores ”reguleringsscenarie” var der ingen udvaskninger til 1 meters dybde. Det skyldes hovedsageligt, at scenariet ikke tager hensyn til præferentiel transport i ormegang og sprække påvirket af et fluktuerende grundvandsspejl.

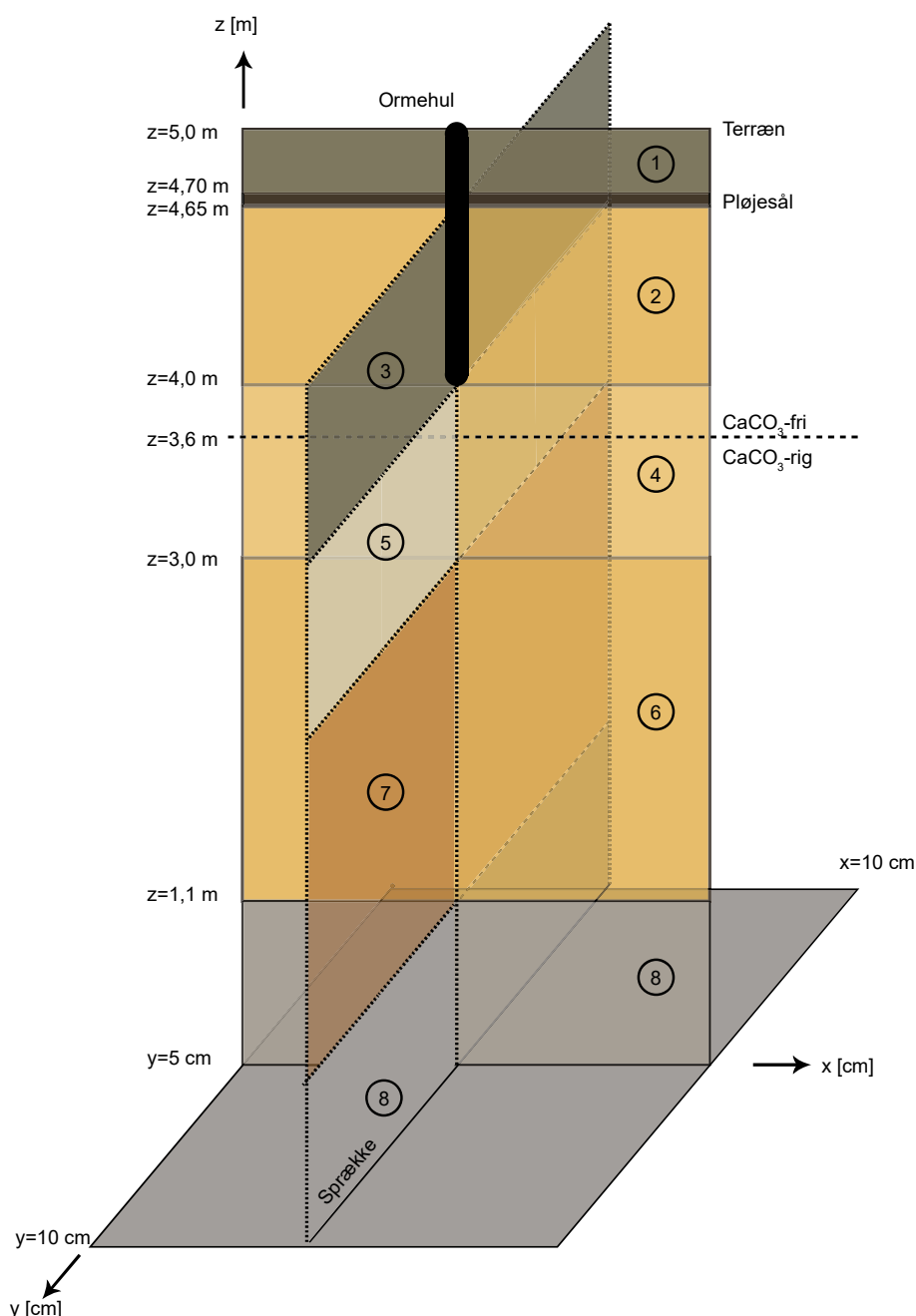
11.1 Introduktion til modellen

Vi undersøger i dette kapitel, hvordan de otte domæners forskellige sorptionsegenskaber påvirker tebuconazols og glyphosats udvaskning. Formålet er at vurdere, om man i fremtiden ved estimering af udvaskning gennem jord bør tage højde for forskellige domæners sorptionsegenskaber. Vi har anvendt en matematisk model, der kan simulere vandstrømning, stoftransport, sorption og nedbrydning i den variabelt mættede zone. I modellen anvender vi de sorptionsegenskaber, som vi har bestemt for Gjorslev-profilen i de foregående kapitler. Simuleringerne kræver et meget fleksibelt modelværktøj, hvor det er muligt at:

- Repræsentere de otte domæners hydrauliske egenskaber og stoftransport inklusiv vores eksperimentelt bestemte sorptionsisotermer for domænerne samt gyllens påvirkning.
- Definere en tredimensionel jordkolonne, således at kolonnen indeholder grundvandsspejlet samt repræsenterer bioporer og sprækker på en måde, der svarer til Gjorslev-profilen.
- Inkludere samhørende realistiske variationer i nettonedbør og grundvandsspejl.

Til den matematiske simulering brugte vi derfor modelværktøjet COMSOL Multiphysics (COMSOL Inc., Stockholm, Sverige). COMSOL Multiphysics er det modelværktøj, der for nuværende kan give den mest realistiske beskrivelse af transport i lerjord med makroporer (Rosenbom et al., 2014). COMSOL Multiphysics kan i modsætning til fx 1D modellen MACRO simulere tredimensionel vandstrømning i den variabelt mættede zone. Parametre som dispersion, sorption

og nedbrydning kan i COMSOL Multiphysics varieres til at give præcis de scenarier, som er relevante for resultaterne fra de foregående arbejdsplaner, det vil sige, i modsætning til andre modeller er man ikke låst til en bestemt beskrivelse af disse processer. Modellen er derfor yderst fleksibel sammenlignet med andre modelværktøjer fx MACRO. Vores model har dimensionerne 10 cm × 10 cm × 5 m, og midt i jordkolonnen har vi indbygget et endimensionelt lodret ormegang (0,6 cm × 0,6 cm). Ormegangen strækker sig fra overfladen til 1 meters dybde, hvor den i 30-35 cm dybde gennembyrder en pløjesål. Fra undersiden af pløjesålen og til 1 meters dybde har ormegangen forbindelse med en større, vertikal, to-dimensionel sprække, som skærer jordkolonnen midt over fra pløjesålen til bunden af modellen i fem meters dybde. Figur 53 viser domænernes indbyrdes placering i modellen.



Figur 53. Skematisk repræsentation af COMSOL-modellen, der viser domænernes indbyrdes placering. Matrix (domæne 1, 2, 4, 6 og 8) er vist i x-retningen og den modellerede sprække og ormegang er vist i y-retningen (Domæne 3, 5, 7 og 8).

Vi har bygget videre på et tidligere COMSOL Multiphysics set-up, hvor vi simulerede MCPAs bionedbrydning og transport af MCPA til 1 meters dybde i lerjord med makroporer i form af ormegange (Rosenbom et al., 2014). Vi har valgt at simulere en sensommer-vinter situation, som er den periode, hvor strømmingen i makroporer er størst og nedbrydningen mindst. For at gøre simuleringerne så realistiske som muligt, er jorddata hentet direkte fra et detaljeret hydrogeologisk studie af nabomarken ved Gjorslev (Rosenbom et al., 2008 og 2009). Vi bruger også samhørende data for nettonedbør og dybden til grundvandsspejlet. Disse data er hentet fra lokaliteten Estrup i det sydvestlige Jylland, som indgår i Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvandet (VAP, www.pesticidvarsling.dk). I modellen påføres de maksimale pesticiddoser, som er tilladt i dag (www.middeldatabasen.dk).

I modellen antager vi desuden, at jordkolonnen ligger midt mellem to drænstrengene, således at drænets effekt er ubetydelig, idet fluktuationer i grundvandsspejlet er medtaget (Rosenbom et al., 2009). En eventuel vandret strømning i den vandmættede del af kolonnen ser vi bort fra. Nettonedbøren og fluktuationer i grundvandsspejlet vil være ens i alle scenarier, men scenarierne varierer med hensyn til effekten af de undersøgte parametre (forskellige domæner, effekt af gylle, effekt nedbrydning osv.) således at effekterne kan sammenlignes og belyses. Scenarierne sammenlignes desuden med kontrolscenarier. Udvasningen bliver i modellen rapporteret som pesticidkoncentrationen i biopore/sprække og i matrixjorden i dybderne 1 meter under terræn og 4,5 meter under terræn. Vi har valgt dybden 1 meter, fordi det er udvaskning til denne dybde, som bruges ved godkendelse af pesticider til landbruget. Dybden 4,5 meter har vi valgt for at kunne vurdere effekten af de nedre domæners sorptionsegenskaber og for at undgå eventuelle effekter af den nedre rand i 5 meters dybde.

Scenarier (både glyphosat og tebuconazol):

1. **Ingen retardation:** Dette scenarie viser transport uden sorption og nedbrydning. Scenariet indeholder alle otte domæner og dermed også transport gennem ormegang og sprække. Scenariet er et kontrolscenarie, som viser, i hvor høj grad tebuconazol og glyphosat udvasker, hvis de bliver betragtet som konservative sporstoffer og ikke bliver nedbrudt eller tilbageholdt i jorden ved sorption i en makroporøs transportmodel med fluktuerende grundvandsspejl.
2. **Domæne-specifik sorption:** Et scenarie magen til scenarie 1 bortset fra at pesticidernes sorption beskrives med sorptionsisotermer for hvert domæne som beskrevet i kapitel 7. Dette er vores standardscenarie, hvor vi viser, hvad den domæne-specifikke sorption ned gennem jordprofilen betyder for pesticidernes tilbageholdelse sammenlignet med scenarie 1.
3. **Sensitivitetsanalyse af den domæne-specifikke sorption:** Freundlich isotermerne (tebuconazol) og de udvidede Freundlich-isotermer (glyphosat) er behæftet med nogen usikkerhed. Den største usikkerhed stammer fra inkubationstiden, idet kinetikforsøgene demonstrerede, at sorptionen i høj grad afhang af, hvor længe forsøgene forløb. Vi tester derfor, hvor følsom modellen er for ændringer i sorptionen. Scenarierne er som scenarie 2 bortset fra, at de to pesticiders sorption er halvt så stor (3a, $0,5 \times$ sorptionsisotermen) eller dobbelt så stor (3b, $2 \times$ sorptionsisotermen). Variationen i sorptionen er tæt på den variation, som vi så i kinetikforsøgene.
4. **Gyllens effekt på den domæne-specifikke sorption:** I dette scenarie bestemmer vi, i hvor høj grad gylle påvirker pesticidernes udvaskning, det vil sige, om de sorptionseffekter, vi påviste i kapitel 8, har en reel effekt på udvasningen. Scenariet er som scenarie 2, men med udbringning af gylle samt brug af sorptions-isotermer (fra kapitel 8), der beskriver gyllens effekt på pesticidsorptionen. Gyllens transport beskrives som en simpel konservativ tracer. Udvasningen sammenlignes med scenarie 2.
5. **Effekt af pesticidnedbrydning:** Dette scenarie ligner scenarie 2 med sorptionsisotermer for hvert domæne, men indeholder også nedbrydning af pesticiderne (DT50) i den

øverste meter som beskrevet i EU's godkendelsesprocedure. Ved sammenligning med scenarie 2, kan man vurdere, i hvor høj grad nedbrydning nedsætter udvaskningen af de to pesticider.

6. **Sammenligning med betingelserne i godkendelsesproceduren:** I dette scenarie sættes modellen op, så den ligner betingelserne i EU's godkendelsesprocedure for pesticider bortset fra, at modellen stadigvæk har fluktuerende grundvandsspejl som i de øvrige scenarier. Det er et matrix-scenarie, det vil sige uden ormegang og sprække. I scenariet bruger vi de sorptionsdata, som bruges i godkendelsesproceduren, samt nedbrydning (DT50) fra godkendelsesproceduren. Sorptionen er ikke normaliseret til jordens indhold af organisk stof med dybden som den ofte er i EU-godkendelsen, ligesom nedbrydningspotentialer heller ikke er temperatur-reguleret. Scenariet sammenlignes med scenarie 5 for at undersøge, hvor meget udvaskningen under godkendelsesprocedurens betingelser afviger fra en mere realistisk model med ormegang, sprække og domænespecifik sorption. Scenariet kan dog ikke sammenlignes direkte med godkendelsesprocedurens simple 1-D modeller for vertikal transport til 1 meters dybde ved gentagen årlig udbringning.

11.2 Valg af nedbørsdata, grundvandsdata og landbrugspraksis til modellen

Tidspunkter for udbringning af stoffer i simuleringerne

Vi valgte at simulere perioden 1. juni – 31. december 2009 med data fra VAP-marken i Estrup for at opnå et realistisk udbringningsforløb med udbringning af både tebuconazol, glyphosat og gylle indenfor den samme periode. I denne periode blev der på marken i Estrup høstet vårbyg i august, hvorefter der blev kørt gylle ud, umiddelbart inden der blev sået vinterraps. Det interessante ved netop dette scenarie er, at der ses fund af både tebuconazol og glyphosat i grundvandet i vinteren 2009-2010 efter gylleudbringning, på trods af at begge stoffer sidst blev anvendt på marken i 2007. Både glyphosat og tebuconazol blev påvist over 0,1 µg/L i vertikale monitoringsboringer i to meter under terræn, og lige under 0,1 µg/L i vertikale monitoringsboringer i fem meter under terræn. Det er derfor nærliggende, at forholdene netop dette efterår var således, at gylleudbringningen har aktiveret de overfladenære, sorberede pesticider, der efterfølgende er blevet transporteret hurtigt til grundvandet gennem makroporer. Ved valg af denne periode kunne vi også overholde samtlige regulative krav til anvendelsen af de to pesticider (www.middeldatabasen.dk) og udbringning af gylle (BEK nr 1324 af 15/11/2016) idet:

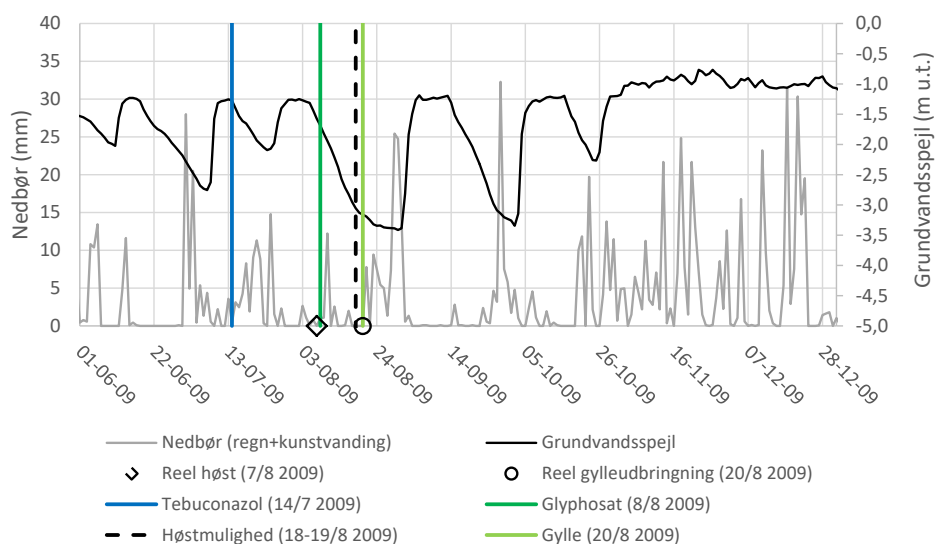
- **Tebuconazol** er tilladt til bekæmpelse af svampesygdomme i korn, raps og frøgræs og må ikke udbringes senere end 35 dage før høst, dog senest 56 dage før høst af raps. I vinterraps (og andre afgrøder) anvendes tebuconazol desuden om efteråret i de tidlige vækststadier. Den maksimale dosis aktivstof pr vækstsæson er 250 g/ha for kornafgrøder, og 375 g/ha for rapsafgrøder. I simuleringerne påfører vi 250 g/ha direkte på jordoverfladen den 14. juli 2009. Fra den 1. juli til den 29. juli faldt der på Estrup-marken 140 mm nedbør (brutto) fordelt på mange hyppige byger (Bilag 15). I denne periode er det derfor stort set umuligt at finde et tidspunkt til sprøjtning, hvor der vil være tørvejrr i to døgn. Det er derfor sandsynligt, at en stor del af den påførte tebuconazol vil nedvaskes fra afgrøden. Vi har derfor valgt at påføre 100% på jordoverfladen, det vil sige et worst-case scenarie for en våd sensommer.
- **Glyphosat** anvendes til ukrudtsbekæmpelse samt nedvisning i korn, korsblomstrede afgrøder, ærter, hestebønner og græs senest 10 dage inden høst, samt ukrudtsbekæmpelse efter såning og før fremspiring. Den maksimale dosis aktivstof pr. vækstsæson er 1260 g/ha for korn- og rapsafgrøder ([middeldatabasen.dk](http://www.middeldatabasen.dk)). I simuleringerne påfører vi glyphosat den 8. august 2009, det vil sige, lige efter høst og inden fremvækst af vinterhvede. På dette tidspunkt er der ikke en afgrøde, der kan tilbageholde glyphosaten, hvorfor vi påfører fuld dosis direkte på jordoverfladen, det vil sige en worst-case situation.
- **Gylleudbringning** foregår normalt om foråret, hvor hovedparten af den anvendte flydende husdyrgødning udbringes i april-maj. En mindre del udbringes i august-september, primært

til vinterraps. Der må ikke udbringes flydende husdyrgødning på markerne fra høst (senest 1 oktober) til 1 februar (BEK nr. 865 af 23/6/2017). Undtaget herfor er fx arealer, hvor der den følgende vinter skal være vinterraps som i Estrup i 2009. I tilfælde, hvor der udbringes gylle om efteråret, er det sandsynligt, at der også er blevet udbragt gylle om foråret, da landmanden må forventes at have behov for at komme af med vinterens gylleproduktion tidligere på året. Den maksimalt tilladte dosis gylle skal overholde, at der udbringes mindre end 170 kg N pr. ha, hvis gyllen stammer fra svineproduktion (BEK nr. 1324 af 15/11/2016). Almindeligvis udbringes der en noget lavere mængde gylle om efteråret end om foråret, hvilket afspejles i modellen, hvor der udbringes 16 t/ha, svarende til ca. 50 kg N/ha. Til sammenligning blev der i april 2009 udbragt 55 t/ha gylle på Estrup-marken (Rosenbom et al., 2016), hvilket svarede til 157 kg N/ha.

Ved valg af tidspunkter for udbringning af pesticiderne er der taget hensyn til de reguleringsmæssige forhold samt almindelig praksis, som blandt andet er, at der normalt ikke køres på markerne, når det regner meget. Ligeledes foregår selve høsten af afgrøden heller ikke samtidig med nedbør og helst efter et par dage med tørt vejr. Tebuconazol påføres i modellen den 14. juli 2009, hvilket er 35 dage før en hypotetisk høst den 18.-19. august 2009. Glyphosat påføres den 8. august, hvilket er efter det reelle høsttidspunkt. Umiddelbart efter høsten kan der udbringes gylle på marken. Den faktiske dato for udbringning af gylle var 20. august 2009, så denne dato har vi valgt at anvende i modellen.

Nettonedbør og fluktuationer i grundvandsspejlet

Figur 54 viser en oversigt over nettonedbør og grundvandsspejlets beliggenhed under terræn på Estrup-marken i anden halvdel af 2009. De faktiske tidspunkter for høst og gylleudbringning er angivet tillige med de til simuleringerne valgte datoer for udbringning af tebuconazol og glyphosat. Ligeledes viser figuren, hvorledes de valgte datoer for udbringning i modellen foregår på tidspunkter, hvor det må forventes at være relativt tørt på marken, men samtidig umiddelbart inden større nedbørshændelser. Mængden af nedbør er høj i slutningen af august, det vil sige lige efter gylleudbringning, med en samlet nedbør på 108 mm i løbet af de næste 10 dage. I de 10 dage umiddelbart efter udbringning af tebuconazol og glyphosat falder der henholdsvis 64 og 18 mm nedbør.



Figur 54. Nettonedbør og grundvandsspejl på Estrup VAP-marken i anden halvdel af 2009. De faktiske tidspunkter for høst og gylleudbringning er angivet tillige med de valgte datoer for udbringning af tebuconazol, glyphosat og gylle i simuleringerne.

Ved valget af perioden 1. juni – 31. december 2009 på VAP-marken i Estrup tyder fundene af begge pesticider i grundvandet på, at vi har en "worst case" sensommer-/efterårs udvasknings-

situation, hvor der falder meget nedbør kort tid efter udbringning af pesticider og gylle. De sammenhørende værdier for nettonedbør og fluktuationer i grundvandsspejlet i denne periode anvendes derfor i alle simuleringerne, således at resultaterne er direkte sammenlignelige.

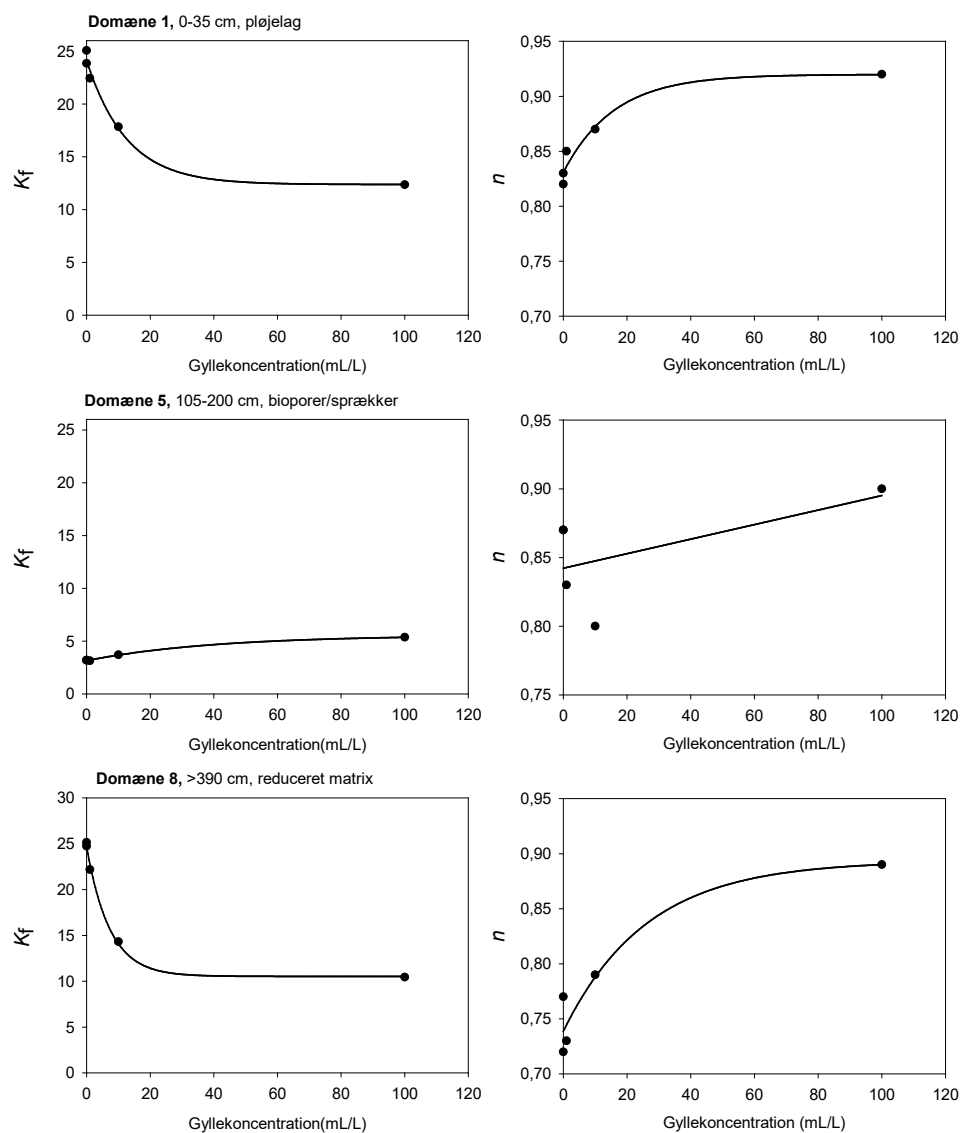
11.3 Model for gylle-afhængige Freundlich parametre

For at kunne indbygge gyllevæskens effekt i COMSOL-modelleringen er det ikke nok at kende sorptions-isotermer for bestemte gyllekoncentrationer, sådan som vi har bestemt dem i det foregående. I modelleringen skal man kunne beregne K_d til en hvilken som helst gyllekoncentration kombineret med en hvilken som helst vandig pesticidkoncentration. Vi har derfor i det følgende udarbejdet en model for gyllevæskes effekt på pesticidesorptionen, og derefter testet i hvor høj grad modellen kan beskrive de faktiske data, som den bygger på. Parametrene K_F og n (tebuconazol, Freundlich isotermer) og K_{Fex} , n_{ex} og D (glyphosat, udvidet Freundlich isotermer) er i de følgende figurer vist som funktion af gyllevæskekoncentrationen for hvert domæne. Til observationerne har vi fittet 3-parametre, faldende eller stigende eksponentielle funktioner således at K_F , n , K_{Fex} , n_{ex} og D kan forudsiges for en hvilken som helst gyllekoncentration for alle domæner. I de tilfælde, hvor observationerne ikke følger en af de eksponentielle funktioner, har vi i stedet brugt lineær regression, da det er en simpel funktion, og da antallet af datapunkter er så begrænset, at mere komplekse funktioner ikke synes relevante. I fitningen indgik data fra to sorptionsforsøg; første dataserie er for 0 og 100 mL/L gyllevæske, anden serie er for 0, 1 og 10 mL/L gylle. Det vil sige, at sorptionen ved 0 mL/L er bestemt to gange og begge bestemmelser er brugt ved fitning. Alle datapunkter er desuden middel af dobbeltbestemmelser. Nedenfor ses de tre ligninger, som vi anvendte til fit af datapunkterne. De tre fittede parametre er y_0 , a og b for de to eksponentielle funktioner, mens kun a og b anvendes i fit til den lineære funktion.

$y = y_0 + ae^{-bx}$	Eksponentielt stigende
$y = y_0 + a(1 - e^{-bx})$	Eksponentielt faldende
$y = ax + b$	Lineær

Tebuconazol. Figur 55 og Bilag 11 viser fits for Freundlich-parametrenes gylleafhængighed. I 5 tilfælde kunne der ikke fittes en eksponentiel funktion, fordi effekten af gylle var forskellig ved lav og høj gyllekoncentration, således at gylleeffekten ved lave koncentrationer påvirkede parameteren i én retning, hvorimod den højeste gyllekoncentration påvirkede parameteren i den modsatte retning. Det drejer sig om n i domænerne 2 og 5, og K_F i domænerne 4, 6 og 7. I disse tilfælde brugte vi lineær regression. Parameterfunktionerne for gylleeffekt er opsummeret i Tabel 15.

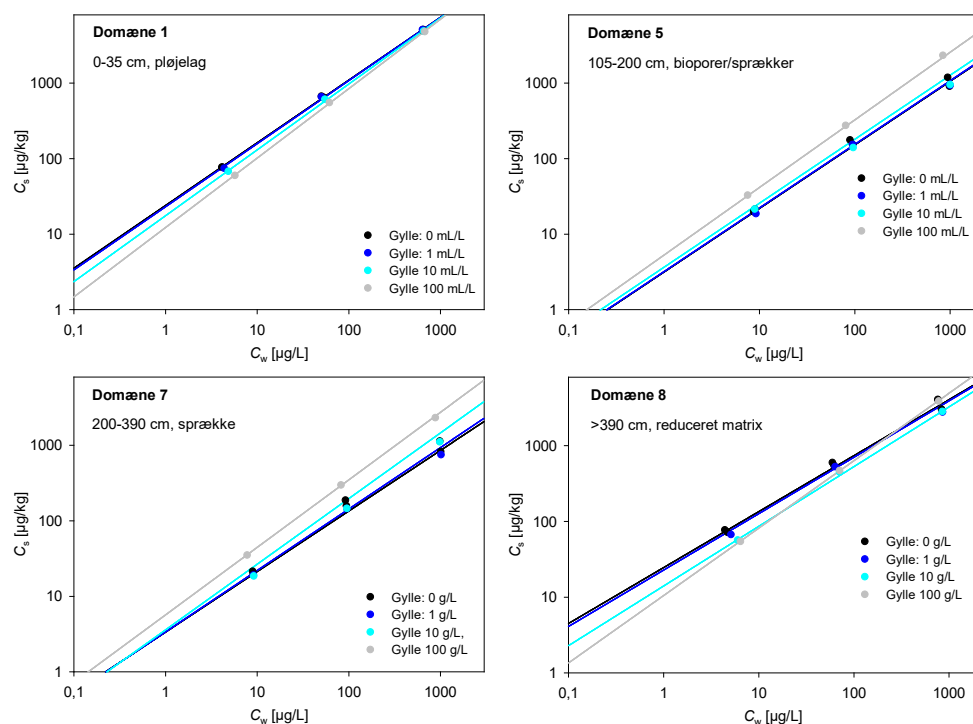
Gyllevæskens effekt er i hvert domæne fittet uafhængigt for hver af de to Freundlich-parametre, man må derfor teste om parametrene faktisk kan bruges til at forudsige K_d , når de samles i Freundlich ligningen. De gælder specielt for domæner, hvor gyllevæskens effekt på parametrene ikke var entydig, og vi derfor måtte bruge en lineær funktion. I Figur 56 og Bilag 12 testes netop, i hvor høj grad parameterfunktionerne kan forudsige de sorptionsdata, som de bygger på. Med andre ord, hvor meget afviger observationerne fra forudsigelserne. Freundlich-ligningen med parametre bestemt af parameterfunktionerne kunne i alle tilfælde forudsige de målte værdier med tilfredsstillende præcision. Størst afvigelse ses i domænerne 2 og 5, hvor forudsigelserne afviger lidt fra de målte data. De små afvigelser forventes at have minimal betydning i COMSOL-modelleringen.



Figur 55. Tebuconazol, Freundlich-parametrenes afhængighed af koncentrationen af gyllevæske, udvalgte eksempler.

Tabel 15. Parametre til forudsigelse af tebuconazols gylle-afhængige sorption i de otte Gjorslev-domæner.

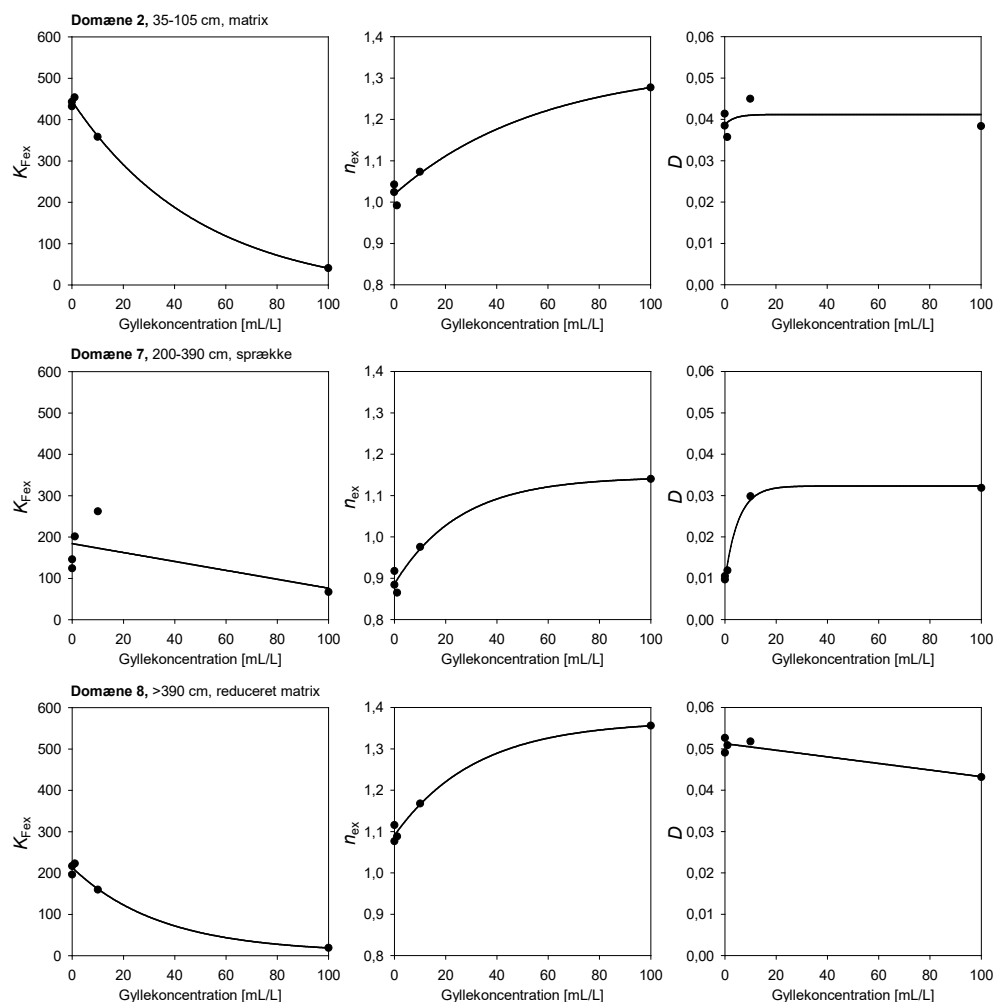
Domæne	Freundlich-parameter	Funktion	y_0	a	b
1	K_F	Eksp-faldende	12,38	11,67	0,0787
2	n	Eksp-stigende	0,8306	0,08926	0,06334
3	K_F	Eksp-stigende	4,064	0,2803	0,6122
4	n	Lineær		1,19E-03	0,8056
5	K_F	Eksp-faldende	7,149	2,829	0,4578
6	n	Exp-stigende	0,8383	0,08212	0,05132
7	K_F	Lineær		0,0161	2,6547
8	n	Eksp-stigende	0,8224	0,08932	0,1775
9	K_F	Eksp-stigende	3,16	2,41	0,0249
10	n	Lineær		5,30E-04	0,8423
11	K_F	Lineær		0,01244	2,97977
12	n	Eksp-stigende	0,8148	0,116	0,04923
13	K_F	Lineær		0,02296	3,3623
14	n	Eksp-stigende	0,8019	0,09195	0,1315
15	K_F	Eksp-faldende	10,54	14,13	0,1382
16	n	Eksp-stigende	0,7387	0,1548	0,03825



Figur 56. Test af i hvor høj grad Freundlich-parameterfunktionerne kan forudsige de tebuconazol sorptionsdata, som parameterfunktionerne bygger på. Cirklerne repræsenterer målte værdier, mens linjerne repræsenterer parameterfunktionerne. De målte værdier er middel af dobbeltbestemmelser. Figurerne er ekstrapoleret ned til grænseværdien på 0,1 $\mu\text{g/L}$.

Glyphosat:

K_{Fex} , n_{ex} og D er fittede med eksponentielt stigende eller eksponentielt faldende 3-parameter funktioner som for tebuconazol. Figur 57 og Bilag 13 viser fits for de udvidede Freundlich parametres gylleafhængighed. I syv tilfælde kunne der ikke fittes en eksponentiel funktion, og der har vi i stedet brugt lineær regression. Det drejer sig om K_{Fex} i domæne 3, n_{ex} i domænerne 1 og 3, og D i domænerne 3, 5, 7 og 8. Parameterfunktionerne for gylleeffekt er opsummeret i Tabel 16.

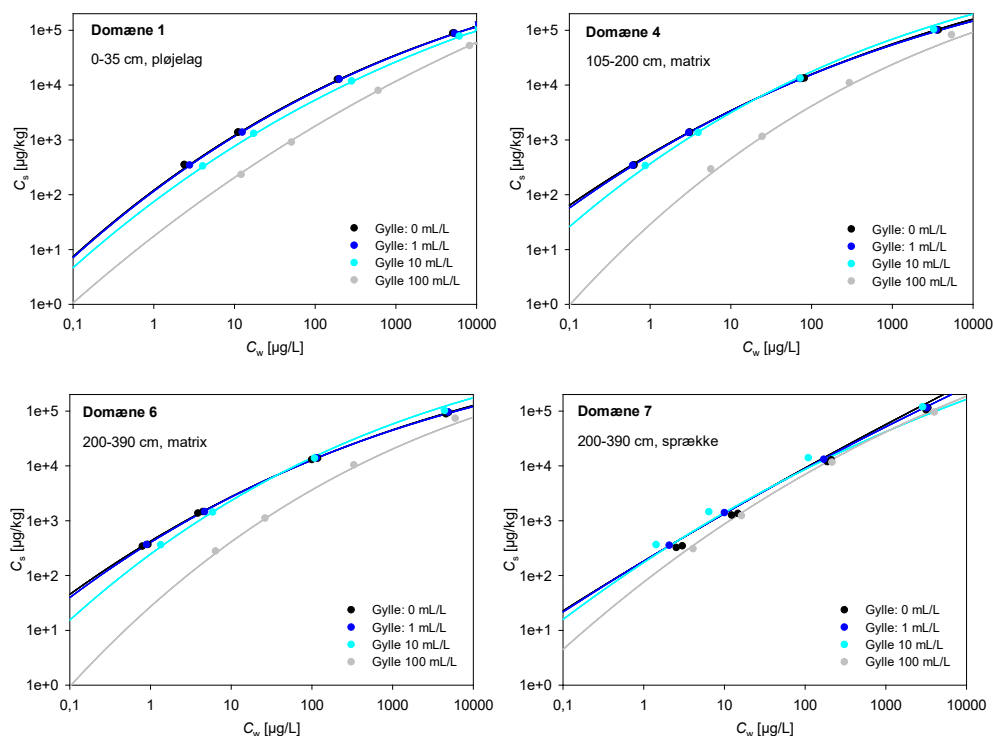


Figur 57. Glyphosat, de udvidede Freundlich-parametres afhængighed af koncentrationen af gyllevæske, udvalgte eksempler.

Tabel 16. Parametre til forudsigelse af glyphosats gylle-afhængige sorption i de otte Gjorslev-domæner

Domæne	Udvidet Freundlich-parameter	Funktion	y_0	a	b
1	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	16,64	104,1	0,06168
	n_{ex}	Lineær		0,00042	1,09775
	D	Exp-faldende	0,0272	0,01475	0,03408
2	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	-23,23	468,5	0,01992
	n_{ex}	Exp-stigende	1,019	0,3123	0,01751
	D	Exp-stigende	0,03867	0,002522	0,2676
3	$K_{F_{ex}}$	Lineær		-1,9946	238,25
	n_{ex}	Lineær		0,00048	1,08248
	D	Lineær		-0,00018	0,04651
4	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	21,58	533,3	0,0423
	n_{ex}	Exp-stigende	0,8605	0,4726	0,04608
	D	Exp-stigende	0,03646	0,008869	0,4831
5	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	25,65	386,3	0,05375
	n_{ex}	Exp-stigende	0,9802	0,298	0,07315
	D	Lineær		-0,00013	0,05254
6	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	26,17	399,1	0,0594
	n_{ex}	Exp-stigende	0,8864	0,426	0,06186
	D	Exp-stigende	0,03913	0,006328	0,596
7	$K_{F_{ex}}$	Lineær		-1,0786	184,18
	n_{ex}	Exp-stigende	0,8868	0,2587	0,03935
	D	Exp-stigende	0,009504	0,02282	0,1907
8	$K_{F_{ex}}$	Exp-faldende	7,666	205,7	0,02895
	n_{ex}	Exp-stigende	1,091	0,2767	0,03159
	D	Lineær		-0,00008	0,05128

Som for tebuconazol har vi brugt parameter-funktionerne til at forudsige de sorptionsdata, som funktionerne bygger på, for at teste hvordan de individuelt optimerede parametre fungerer, når de sættes sammen i den udvidede Freundlich-ligning. Resultaterne er vist i Figur 58 og Bilag 14. Den udvidede Freundlich-ligning med parametre bestemt af parameterfunktionerne kunne i alle tilfælde forudsige de målte værdier med tilfredsstillende præcision. Størst afvigelse ses i domæne 7, hvor forudsigelserne afviger for 0 og 10 mL/L gylle. De små afvigelser forventes at have minimal betydning i COMSOL-modelleringen.



Figur 58. Test af i hvor høj grad de udvidede Freundlich parameterfunktionerne kan forudsige de glyphosat sorptionsdata, som parameterfunktionerne bygger på. De målte værdier er middel af dobbeltbestemmelser. Figureerne er ekstrapoleret ned til grænseværdien på 0,1 µg/L.

11.4 Teknisk beskrivelse af COMSOL model setup

Det numeriske modelværktøj COMSOL Multiphysics 5.3 er anvendt til tre-dimensionelle finit element simuleringer af de opstillede model-scenarier for tebuconazol og glyphosat. Med dette værktøj er det muligt at tage højde for domæners forskellige hydrauliske og transportmæssige egenskaber (sorption og nedbrydning). Følgende to interfaces blev anvendt som styrende ligninger: (i) Richards' Equation interface for den variabelt mættede vandstrømning og (ii) Transport of Diluted Species in Porous Media interface for pesticidtransport inkluderende sorption og nedbrydningen. Modellen løser ligningerne for hvert tidskridt simultant, hvorfor der opnås en komplet vand og stoftransport balance. Her blev tebuconazols sorption for hvert domæne beskrevet med Freundlich ligningen og glyphosats sorption i hvert domæne med den udvidede Freundlich ligning, som beskrevet i afsnit 11.3. For scenarie 6 antages, at sorptionen for de to pesticider er den samme i jordprofilets øverste meter som i pløjelaget – altså for tebuconazol med K_F lig 12,69 L/kg og n lig 0,84 og for glyphosat K_F lig 226,3 L/kg og n lig 0,86 (Lewis et al., 2016). Disse sorptionsværdier svarer til de værdier, som er anvendt i EU-godkendelsen af de to pesticider, dog uden uden justering i forhold til domænernes varierende indhold af organisk kulstof.

I de regulative modeller for pesticider anvender man en halveringstid (DT50) i de øverste 30 cm, som beskrevet i Lewis et al. (2016). Under 30 cm dybde, det vil sige under pløjelaget, inkluderes en dybdefaktor, som gradvist reducerer nedbrydningen, indtil der ikke længere er nogen nedbrydning fra 1 m u.t og nedefter. Reduktionen er på 50% fra 30-60 cm dybde og 70% fra 60-100 cm dybde (Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments). DT50 er henholdsvis 47,1 dage for tebuconazol og 23,79 dage for glyphosat (Lewis et al., 2016). Disse

data er brugt i modellen. Da nedbrydningspotentialer er størst i de øverste 30 cm, og lufttemperaturen i perioden fra udbringning af pesticiderne til slutningen af september er tæt på 20°C, gøres nedbrydningen ikke temperaturafhængig i modellen, hvorfor DT50 værdierne anvendes i hele perioden. Desuden anvendes diffusionskoefficienterne $3,6 \cdot 10^{-5}$ m²/dag for tebuconazol (<http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/489-tebuconazole.html>); $7,17 \cdot 10^{-5}$ m²/dag for glyphosat (<http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/293-glyphosate.html>) og $6,93 \cdot 10^{-5}$ m²/dag for gylle (ammonium i vand; <http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/28-ammonia.html>). Den tidsafhængige solver i COMSOL blev anvendt med en maksimal orden på 5, minimal orden på 1. Alt afhængig af den numeriske kompleksitet i den konceptuelle model blev det maksimale tidskridt for den numeriske solver sat til en værdi fra 0.02 dag til én dag.

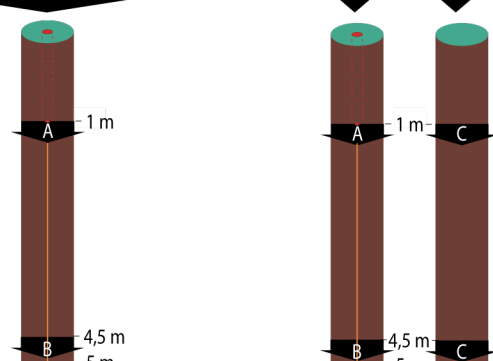
Modelscenarierne blev simuleret for en tredimensionel jordkolonne orienteret i et xyz-plan (0,10 m x 0,10 m x 5,00 m) med elementstørrelser i intervallet 0,001-0,1 m (Figur 53). Nogle scenarier indeholder en ormegang i midten af kolonnen fra overfladen til 1 m dybde, som er repræsenteret ved en vertikal høj-permeabel 0,006 m x 0,006 m zone. Denne ormegang perforerer i 0,30-0,35 m dybde en lavpermeabel pløjesål, som antages at være en faktor 100 mindre permeabel end den omgivende jordmatrix. Under pløjesålen har ormehullet kontakt til en tektonisk sprække, som strækker sig fra pløjesålen til bunden af morænelerskolonnen (5,00 m). De hydrauliske parametre for ormegangen, pløjesålen, sprækken og matrix over- og under kalkgrænsen (Bilag 17) er tidligere fastlagt for nabomarken ved Gjorslev (Rosenbom et al., 2009), hvorfor disse er anvendt direkte.

De initiale betingelser samt randbetingelserne for simuleringerne af vandstrømning og pesticidtransport er defineret ud fra informationen angivet i afsnit 11.2 vedrørende dato for pesticidudbringning, gylleudbringning og simuleret daglig nettonedbør (øvre randbetingelse) med tilhørende målt grundvandsstand (nedre randbetingelse) ved Estrup for perioden 1. juni - 31. december 2009 (i alt 214 dage) indhentet via Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til Grundvandet (VAP, Rosenbom et al., 2016). Grundvandsspejlet den 1. juni 2009 er beliggende i 1,53 m dybde, hvorudfra det initiale hydrauliske tryk er defineret i den 5 m dybe jordkolonne. For at anvende realistiske værdier for nedbør uden at skulle tage hensyn til evapotranspiration, planteoptag og eventuel overfladeafstrømning er der anvendt MACRO-simuleret nettonedbør (Larsbo et al., 2005; Rosenbom et al., 2010) for perioden inkluderende det rette afgrødescenarie. Den daglige nettonedbør er beregnet v.h.a. af MACRO-scenariet sat op for Pesticidvarslingsprogrammets Estrup-mark. Daglige klimadata anvendes til beregning af den potentielle evapotranspiration, som igen anvendes til bestemmelsen af den potentielle transpirationsrate fra afgrøde og den potentielle evaporation fra jordoverflade, som en funktion af afgrøde overflademodstanden og den aerodynamiske modstand fra jord til canopy og fra canopy til luften. Dernæst beregnes den aktuelle evaporationsrate ved at sammenligne den potentielle evaporationsrate fra jorden med den maksimale mulige vandforsyning til jordoverfladen.

Påføring af tebuconazol, glyphosat og gylle er sat til henholdsvis 14. juli 2009 (dag 44), 8. august 2009 (dag 69) og 20. august 2009 (dag 81). På disse dage udbringes en flux på henholdsvis $2,5 \cdot 10^{-5}$ kg/m²/dag (tebuconazol), $12,6 \cdot 10^{-5}$ kg/m²/dag (glyphosat) og 1,6 kg/m²/dag (gylle). Dette afspejler, at produktet Folicur 250EW indeholdende 250 g/L tebuconazol bringes ud på vårsæd i 1 L/ha (<https://middeldatabasen.dk>), Glyfonova 450 Plus indeholdende 450 g/L glyphosat bringes ud i 3,5 L/ha (<https://middeldatabasen.dk>) og svinegylle (16 ton/ha) bringes ud på jordoverfladen. Omend der blev udbragt gylle på marken i Estrup tidligere på året, er dette ikke medtaget i modellen. Den nedre rand i bunden af kolonnen er åben for strømning, hvorimod alle de vertikale randbetingelser er lukkede.

I de næste afsnit vil den simulerede tidlige udvikling i koncentrationen af tebuconazol og glyphosat for de seks udvaskningsscenarier 1, 2, 3a, 3b, 5 og 6 i de udvalgte modelrammer

(realistisk nettonedbør med tilhørende fluktuationer i grundvandsspejlet) blive præsenteret for henholdsvis sprække (hvis til stede), matrix og i gennemsnit i henholdsvis 1 m og 4,5 m dybde (Figur 59). Pesticidkoncentrationerne er udregnet som den gennemsnitlige koncentration C_{Bulk} i den specifikke dybde inkluderende både matrix, ormegang og sprække (Figur 59, A-C). Koncentrationen i matrix (hvis der optræder en sprække) er her beregnet for de ydre områder af modeldomænet længst væk fra sprækken ($x < 0,04$ m og $x > 0,06$ m), mens koncentration i sprækken er beregnet for området mellem $x = 0,049$ m og $0,051$ m, altså en åbning på 2 mm på tværs. Det skal understreges, at den matrix, som omtales her, vil være variabelt påvirket af den præferentielle transport i ormegang/sprække systemet. I modellen påføres tebuconazol på dag 44 (250 g/ha) og glyphosat på dag 69 (1260 g/ha), der er altså ikke noget pesticid i modellen før dette tidspunkt. De 44 dage er inkluderet til at sikre, at den rene strømningsmodel rent numerisk kan beskrive det fluktuerende grundvandsspejl på en hensigtsmæssig måde.

INPUT	Scenarie	1	2	3a	3b	4	5	6
	Strømning	8	8	8	8	8	8	4
KONCEPTUEL MODEL	Antal domæner	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nej
	Ormehul + sprække	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nej
	Transport	-	$K_f n_r D$	$1/2(K_f n_r D)$	$2(K_f n_r D)$	$(K_f n_r D)_{Gylle}$	$K_f n_r D$	$(K_f n_r)_{Eli-regulering}$
OUTPUT	Sorption	-	-	-	-	-	DT_{50}	DT_{50}
	Nedbrydning	-	-	-	-	-	-	-
Gennemsnits-koncentration c	Legende							
								

Figur 59. Udvaskningsscenarierne defineret i forhold til modelinput, konceptuel model og modeloutput.

11.5 Modelresultater – tebuconazol

Figur 60 viser den simulerede udvaskning af tebuconazol i 1 meters dybde for de seks scenarier med tebuconazol. Udvaskningen til 4,5 meters dybde er vist i Figur 61. Det var ikke muligt at gennemføre beregningerne for gyllens effekt på tebuconazoludvaskningen (scenarie 4) med den computerkraft som vi havde til rådighed.

Scenarie 1 – Ingen retardation

Figur 60 viser tydeligt, hvordan mængden af udvasket tebuconazol er meget høj, når der i scenarie 1 ikke tages højde for sorption og nedbrydning. Her overstiger koncentrationen i matrix i 1 meters dybde $0,1 \mu\text{g/L}$ på dag 67, altså 23 dage efter påføringen. Koncentrationen stiger derefter

ter markant til næsten 60 µg/L på dag 128, hvorefter koncentrationen aftager i takt med, at pesticidet bevæger sig længere ned i jordprofilet. I sprækken overstiger koncentrationen 0,1 µg/L efter dag 61, altså 6 dage før matrix, og stiger herefter til 74 µg/L på dag 127. Om end den tidlige udvikling og maksimumkoncentrationen i scenarie 1 er sammenlignelig mellem matrix og sprække, er der mere dynamik i sprækken. Allerede efter dag 97 ses et markant fald i koncentration i sprækken, uden at dette afspejles i matrix. Det samme sker efter dag 128, hvor koncentrationen falder markant i sprækken, mens den forbliver høj i matrix (dog med et lille fald efter dag 127). Begge events falder sammen med, at grundvandsspejlet efter markante nedbørshændelser ligger højt, henholdsvis 1,19 m u.t. på dag 97 og 1,36 m u.t. på dag 128. Efter koncentrationsfaldet i sprækken, stiger koncentrationen igen indtil dag 146 og når hurtigt værdier, der er højere end koncentrationen i matrix. Efter dag 165 er koncentrationen i sprækken mindre end i matrix, hvilket falder sammen med, at grundvandsspejlet ligger i mindre end 1 meters dybde.

I 4,5 meters dybde (Figur 61) opnåes i sprækken koncentrationer på over 0,1 µg/L på dag 111 og i matrix på dag 119 – altså 8 dage senere. I den efterfølgende periode fremstår transporten af tebuconazol i sprækken meget mere dynamisk end i matrix. Koncentrationen i sprækken i 4,5 meters dybde ser ud til at øges ved de to efterfølgende fald i grundvandsspejlet og mindskes ved den efterfølgende stigning. Efter den sidste stigning i grundvandsspejlet til et plateau omkring 1 meters dybde (dag 150) ses en markant øgning af koncentrationen i perioder med intens nedbør. Dette afføder en maksimal koncentration på 13 µg/L i sprækken, hvor der i matrix ses en maksimal koncentration på næsten 6 µg/L lige i slutning af simuleringsperioden.

Scenarie 2 – Domænespecifik sorption

Ved tilføjelse af domænespecifik sorption i modellen, udtrykt ved de i laboratoriet bestemte Freundlich parametre, opnås et noget andet billede af koncentrationsudviklingen både i matrix og sprække i de to dybder. Generelt transporteres en større mængde tebuconazol igennem profilet i løbet af simuleringsperioden i scenarie 1 end i scenarie 2, men maksimumkoncentrationen i matrix i 1 meters dybde når samme niveau blot forsinket med cirka 100 dage. Koncentrationsniveauet i 4,5 meters dybde er halveret i både matrix og sprække ved periodens afslutning, hvilket skyldes den nævnte forsinkelse mellem de to scenarier. I begge dybder går der væsentligt længere tid, før tebuconazols koncentration overstiger 0,1 µg/L. Dette sker i 1 meters dybde for matrix efter 74 dage (dag 118) og for sprækken 10 dage tidligere (dag 108), og i 4,5 meters dybde for matrix på dag 187 og for sprækken på dag 179. I 1 meters dybde er det næsten 50 dage senere end i scenarie 1 og 64 dage efter påførings tidspunkt. Selve den relative koncentrationsudvikling i 1 meters dybde minder meget om scenarie 1 i 4,5 meters dybde, hvilket indikerer, at den øvre og nedre randbetingelse, som bestemmer vandstrømningen, er styrende for tebuconazols transport fra 1 meters dybde og ned i profilet. Dette kan skyldes den lave sorption tebuconazolsorption i domænerne 4-7.

Scenarie 3a og 3b – Sensitivitetsanalyse af domænespecifik sorption

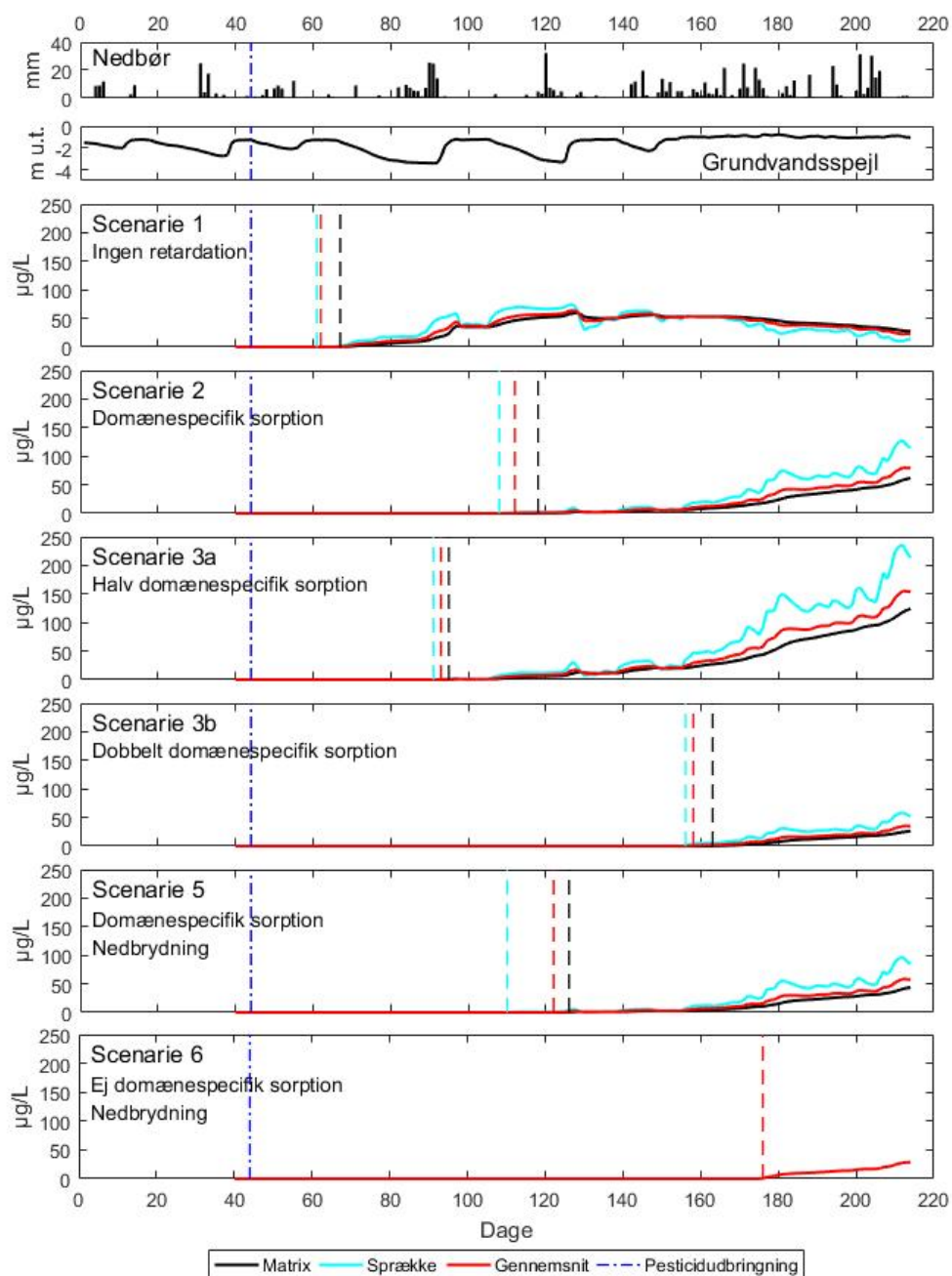
En halvering (3a) eller fordobling (3b) den domænespecifikke sorption har en tydelig effekt på udvaskningen. Koncentrationsniveauet dag 214 er cirka fordoblet ved halvering af sorptionen og formindsket til mere end det halve ved en fordobling af sorptionen i både 1 meters og 4,5 meters dybde for både matrix og sprække. Desuden indtræffer en koncentration på 0,1 µg/L som forventet hurtigere, jo mindre sorptionen er. Atter minder den relative koncentrationsudviklingen i 1 meters dybde meget om scenarie 1 i 4,5 meters dybde, hvorfor den øvre og nedre randbetingelse, som bestemmer vandstrømningen, også her syntes at være styrende for tebuconazols transport fra 1 meters dybde og ned i profilet. Med andre ord er udvaskningen af tebuconazol meget sensitiv overfor valget af sorptionsparametre i de øvre domæner, hvilket som tidligere nævnt kan skyldes den lave sorption af tebuconazol i domænerne 4-7.

Scenarie 5 – Effekt af tebuconazol-nedbrydning

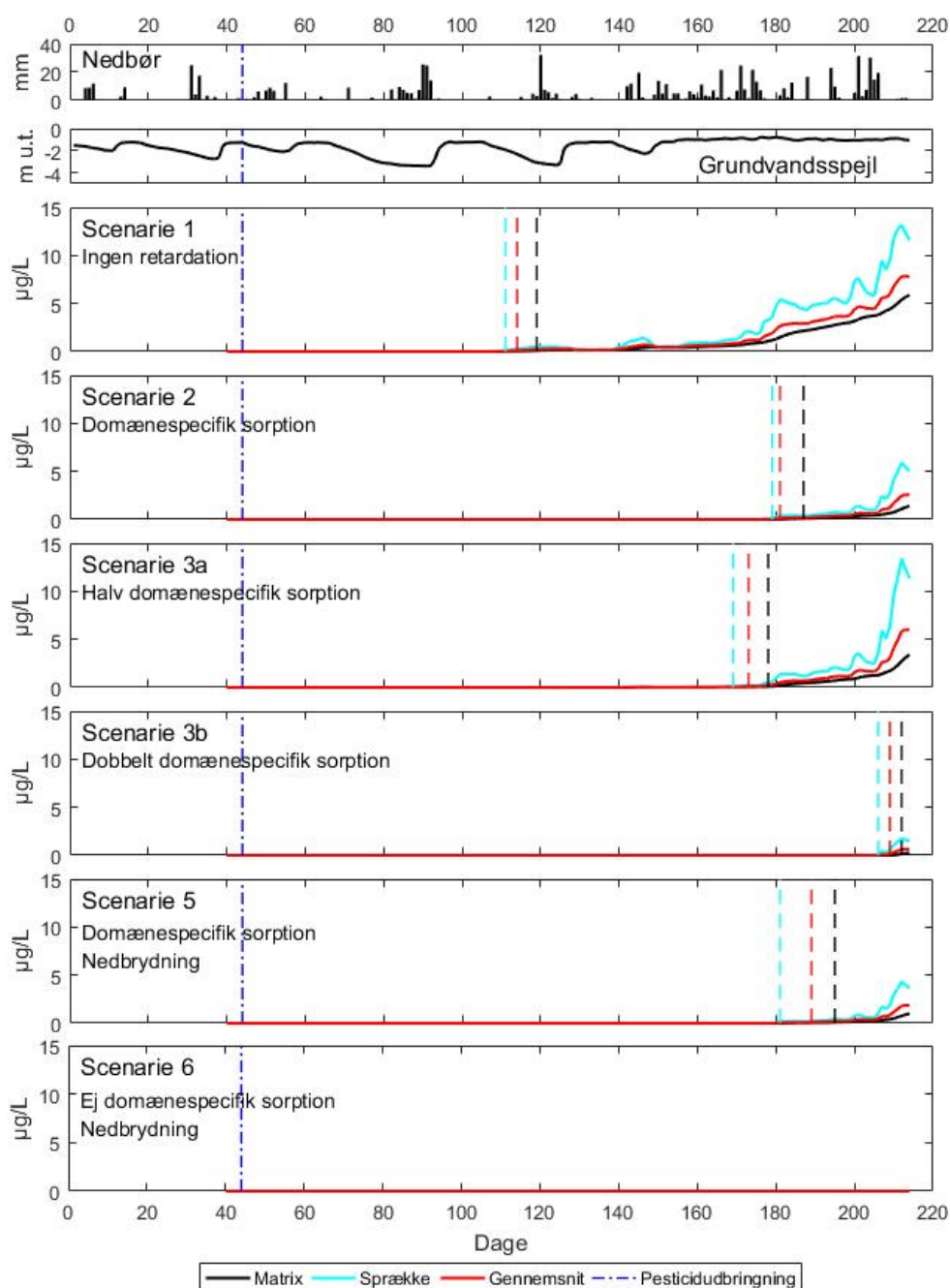
I scenarie 5 har vi tilføjet et reaktionsudtryk for nedbrydning i den øverste meter af jordsøjlen, som er i overensstemmelse med Lewis et al. (2016) og de FOCUS-retningslinjer, der er udstukket i *Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments* (FOCUS, 2014). Som forventet viser udviklingen, at koncentrationen af tebuconazol i 1 meters dybde generelt er lavere end i scenarie 2, som er uden nedbrydning. Koncentrationen i 1 meters dybde overskrider først 0,1 µg/L på dag 110 i sprækken og dag 126 i matrix. En sådan forskel på 16 dage imellem overskridelsen i sprække og matrix ses ikke i nogen af de andre scenarier med domænespecifik sorption. Årsagen hertil er sandsynligvis transporttiden i sprækken, idet sorptionen er koncentrationsafhængig, hvorimod nedbrydningen er tidsafhængig. De samme dynamiske udsving i sprækken ses stadig, men udviklingen er noget mindre dæmpet end for scenarie 3b, hvor sorptionen er fordoblet. I 4,5 meters dybde er der mindre forskel på scenarie 2 og 5, omend koncentrationerne er lavere, når der tages højde for nedbrydning.

Scenarie 6 – Betingelser som i godkendelsesproceduren

I dette scenarie tages der ikke højde for strømning og pesticidtransport i ormegang og sprække og ej heller de domænespecifikke sorptionsegenskaber. Derfor overskrider koncentrationen i 1 meters dybde først grænseværdien på 0,1 µg/L på dag 176. Overskridelsen kommer dermed 132 dage efter udbringning og 50 dage senere end scenarie 5. Herefter stiger koncentrationen jævnt til knap 30 µg/L i slutningen af simuleringsperioden. Udvaskningen i scenariet med betingelser som ligner godkendelsesproceduren er dermed markant lavere end vores mest realistiske scenarie (scenarie 5). Den lave udvaskning i scenarie 6 sammenlignet med gennemsnittet i scenarie 5 skyldes primært fravær af strømning i ormegangen. Derudover er parametrene for sorption (K_f og n) med undtagelse af domæne 1 noget lavere end parametrene som anvendes i EU-reguleringen. Der var ingen udvaskning af tebuconazol til 4,5 meters dybde.



Figur 60. Simuleret udvaskning af tebuconazol i 1 meters dybde. Graferne viser for hvert scenarie tebuconazolkoncentrationen i matrix, sprække og i gennemsnit. De stiplede linjer angiver, hvornår koncentrationerne rammer 0,1 µg/L.



Figur 61. Simuleret udvaskning af tebuconazol i 4,5 meters dybde. Graferne viser for hvert scenarie tebuconazolkoncentrationen i matrix, sprække og i gennemsnit. De stiplede linjer angiver, hvornår koncentrationerne rammer 0,1 µg/L.

11.6 Modelresultater - glyphosat

Figur 62 viser den simulerede udvaskning i 1 meters dybde for de seks scenarier for glyphosat påført dag 69. For glyphosat påføres en flux, som er en faktor 10 større end for tebuconazol. Udvasningen til 4,5 meters dybde er vist i Figur 63.

Sorptionen udtrykt ved det modificerede Freundlich model (K_f , n samt D) for hvert domæne (Tabel 6) giver en noget højere sorption i domæne 2 og 4-6 end Freundlich modellen, som er anvendt i EU-reguleringen ($K_f = 226,3 \text{ L/kg}$; $n = 0,86$). Det var ikke muligt at gennemføre beregningerne for gyllens effekt på glyphosat-udvaskningen (scenarie 4) med den computerkraft, som vi havde til rådighed.

Scenarie 1 – Ingen retardation

Efter udbringning af glyphosat på dag 69 går der henholdsvis 21 og 22 dage, før koncentration af glyphosat overgår $0,1 \mu\text{g/L}$ i sprække og matrix. Herefter stiger koncentrationen i begge domæner, dog markant mere i sprækken, hvor der opnås en koncentration på hele $716,5 \mu\text{g/L}$ på dag 98. Herefter falder koncentrationen i sprækken, mens den forbliver stabil i matrix. Fra dag 107-127 forbliver koncentrationen i begge dele af jordkolonnen relativt stabil på $250\text{--}270 \mu\text{g/L}$, hvorefter der igen ses en markant stigning i koncentration i begge domæner. I sprækken opnås her koncentrationer på over $1000 \mu\text{g/L}$, mens stigningen er mindre i matrix. Relativt hurtigt falder koncentrationen igen til omtrent det samme niveau i begge domæner, hvorefter den generelle koncentration ses at falde i resten af perioden, dog med små udsving, primært for sprækken. Sammenlignet med tebuconazol-simuleringerne går der her noget kortere tid før det generelle fald i koncentration sætter ind, nemlig omtrent 70 dage (mod 100 dage for tebuconazol). Fælles for de to markante stigninger i glyphosatkonzentrationen er, at de indtræffer lige efter en større nedbørshændelse samt efterfølgende stigning i grundvandsspejlet til et niveau omkring 1,20 meters dybde. Som for tebuconazol er koncentrationen i sprækken mindre end i matrix i den sidste del af simuleringsperioden. Dog indtræffer denne forskel 20 dage før for glyphosat i forhold til tebuconazol, hvilket inkluderer en periode med et fald i grundvandsspejlet og dermed ikke kun et grundvandsspejl beliggende over en meters dybde. Dette fald i grundvandsspejlet ser ud til at forårsage en reduktion i koncentrationen i sprækken i 1 meters dybde, men ikke matrix, og en transport af glyphosat videre ned i jordprofilen via sprækken. Simuleringsresultaterne fra 4,5 meters dybde underbygger dette. Her ses en markant stigning i koncentrationen i sprækken (maks. $148 \mu\text{g/L}$) med lav sorptionsevne (Domæne 7) efter, at koncentrationen dag 172 overskrider $0,1 \mu\text{g/L}$. I matrix ses et mere afdæmpet koncentrationsforløb, som først overskrider $0,1 \mu\text{g/L}$ dag 179.

Scenarie 2 – Domænespecifik sorption

I scenarie 2 går der 100 dage fra udbringning af glyphosat til stoffet findes i sprækken i 1 meters dybde i en koncentration på $0,1 \mu\text{g/L}$ (dag 169). Herefter stiger koncentrationen, og når på dag 178 en værdi på $1 \mu\text{g/L}$. Der er altså tale om nogle markant lavere koncentrationer end i scenarie 1, hvilket også afspejles i figurens forskellige y-akse-skalaer. For matrix går der 111 dage, før koncentrationen overstiger $0,1 \mu\text{g/L}$ i 1 meters dybde. Generelt ses ikke samme markante effekt som i scenarie 1 af de to første grundvandsspejlsstigninger efter påføringen af glyphosat, hvilket kunne tyde på, at sorptionen i domæne 2 og i mindre grad i domæne 3 begrænser udvaskning i betragteligt. Derimod ses der en tydelig koncentrationsforøgelse i sprækken i 1 meters dybde efter den fjerde minimale grundvandsstigning ved dag 169. Denne forøgelse efterfølges af et mere konstant grundvandsniveau beliggende omkring 1 meters dybde, hvilket resulterer i en begrænset stigning i koncentration i både matrix og sprække, men med mere dynamik i sprækken. Denne trend kan skyldes den næsten halverede sorption i brune makroporer (domæne 3, ormegang og sprække) kombineret med stigningen i grundvandsspejlet, med andre ord, at vandstrømningen bliver mere afgørende for transport af glyphosat end sorptionen i 1 meters dybde. Denne dominans af vandstrømningen i sprække-domænet minimeres betragtelig fra 1 meters dybde, idet sorptionen øges i de lysegrå sprækker (domæne 5). Dette resulterer i, at glyphosat ikke udvasker til 4,5 m dybde i nævneværdig grad, på trods af, at den dybereliggende rødbrune belægning i sprække-domænet (domæne 7) har en markant lavere sorption end den lysegrå (domæne 5).

Scenarie 3a og 3b – Sensitivitetsanalyse af domænespecifik sorption

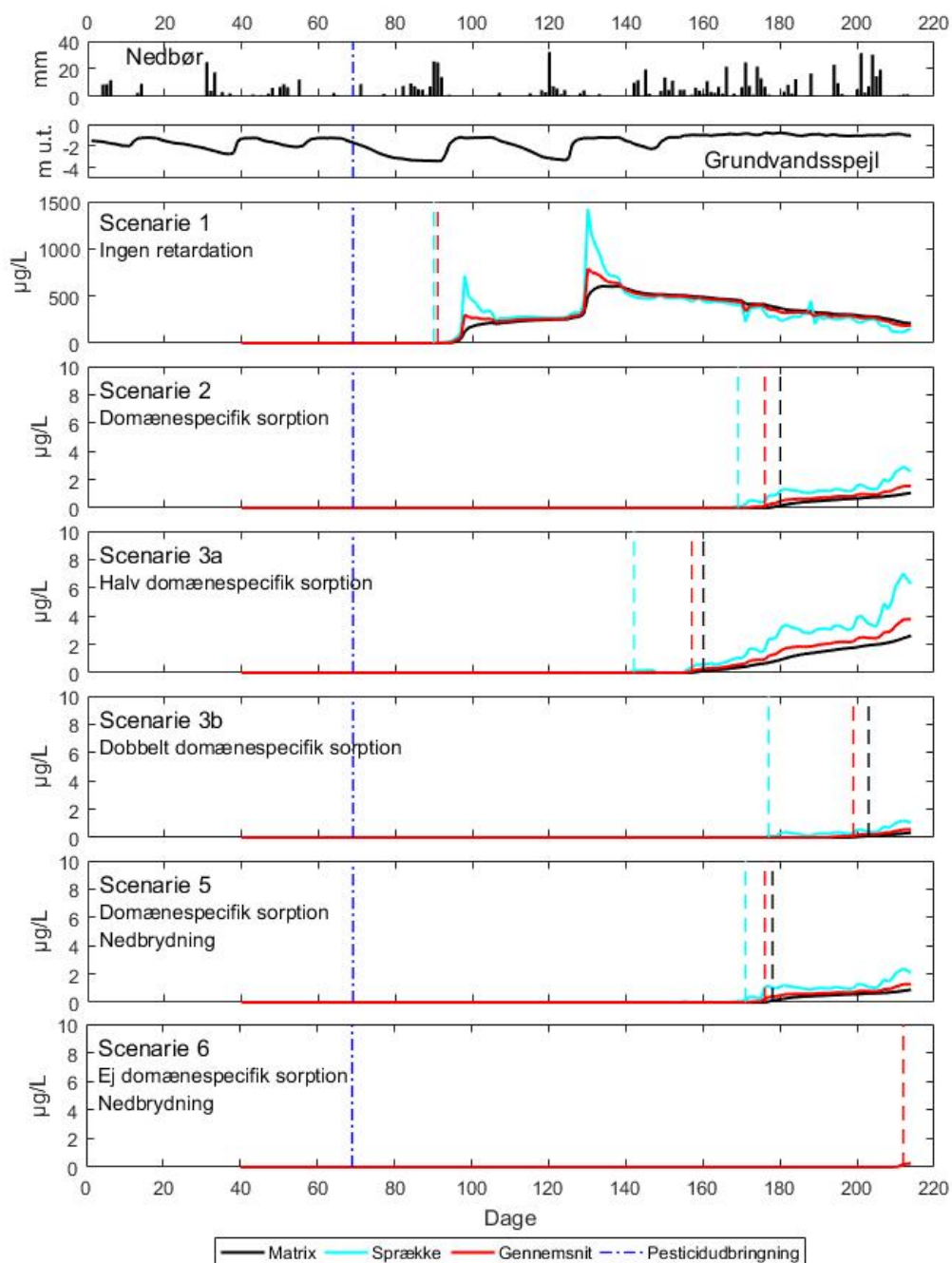
Som for scenarie 2 ses de højeste koncentrationer i sprækken i 1 meters dybde. Som forventet opnås hurtigere en koncentration på 0,1 µg/L i både sprække (dag 142) og matrix (dag 160) i 1 meters dybde i scenarie 3a med halv domænespecifik sorption end med domænespecifik sorption alene (scenarie 2). Ved at sammenholde de to scenarier ses, at transporten af glyphosat i ormegang/sprækken kontra matrix ved halv domænespecifik sorption bliver mere markant. Dette kan skyldes, at forskellen i sorption for domæne 2 og 3, hvor sorptionen er halveret i ormegang/sprække i forhold til matrix, spiller en afgørende rolle i glyphosattransporten sammenlignet med den noget lavere sorption i pløjelaget (Domæne 1). Som forventet opnås dog en næsten fordobling af koncentrationen i 1 meters dybde dag 214 i scenarie 3a og en halvering i scenarie 3b sammenlignet med scenarie 2. Desuden ses i scenarie 3b en markant forsinkelse i, hvornår koncentrationen når op på 0,1 µg/L i sammenligning med både scenarie 2 og 3a. Her ses også den største spredning på overskridelsestidspunktet for matrix og sprække, hvilket kan skyldes effekten af den lavere sorption i ormegang og sprække sammenlignet med matrix. Dette giver sig også til udtryk i udvaskningen til 4,5 meters dybde, hvor koncentrationen ligesom for scenarie 2 er ubetydelig ved dobbelt domænespecifik sorption (scenarie 3b) og forøget især i sprækken (~0,02 µg/L) ved halv domænespecifik sorption i slutningen af simuleringsperioden (scenarie 3a).

Scenarie 5 – Effekt af glyphosat-nedbrydning

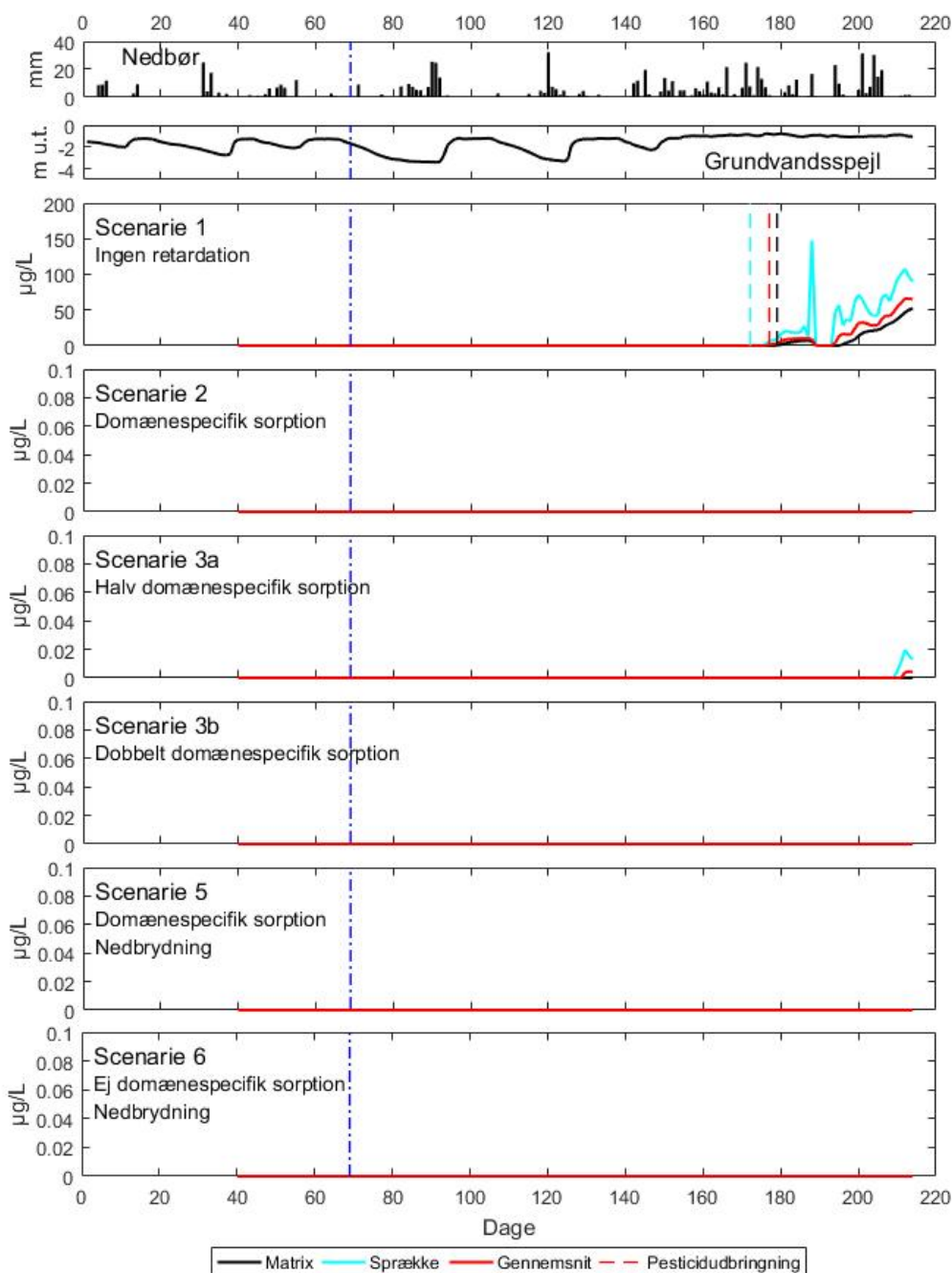
Som for tebuconazol har vi i scenarie 5 tilføjet et reaktionsudtryk for nedbrydning i den øverste meter af jordsøjlen, som er i overensstemmelse med Lewis et al. (2016) og de FOCUS-retningslinjer, der er udstukket i *Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments* (FOCUS, 2014). Udviklingen i pesticidkoncentration, når man tilføjer nedbrydning, ligner generelt scenarie 2 i både 1 meters og 4,5 meters dybde. Tidspunktet for, hvornår koncentrationen i 1 meters dybde overstiger 0,1 µg/L ligner scenarie 2. Med nedbrydning ligger overskridelsen kun 2 dage senere i ormegang/sprække (dag 102) og 2 dage før i matrix (dag 109). Dette tyder på, at nedbrydningen i matrix ikke har en markant indflydelse på glyphosat-transporten igennem i domæne 3, som scenarie 3 viser, at sorptionen har. I 4,5 meters dybde ses der som i scenarie 2 ingen udvaskning af glyphosat.

Scenarie 6 – Betingelser som i godkendelsesproceduren

I dette scenarie, hvor der kun er strømning i matrix-domænerne, går der 143 dage fra udbringning af glyphosat, til pesticidet findes i 1 meters dybde i en koncentration over 0,1 µg/L. Der ses, som forventet, ingen udvaskning til 4,5 meters dybde.



Figur 62. Simuleret udvaskning af glyphosat i 1 meters dybde. Graferne viser for hvert scenarie glyphosatkonsentrationen i matrix, sprække og i gennemsnit. De stiplede linjer angiver, hvornår koncentrationerne rammer 0,1 µg/L.



Figur 63. Simuleret udvaskning af glyphosat i 4,5 meters dybde. Graferne viser for hvert scenarie glyphosatkonsentrationen i matrix, sprække og i gennemsnit. De stiplede linjer angiver, hvornår koncentrationerne rammer 0,1 µg/L.

11.7 Diskussion af modelresultaterne

Mere dynamisk udvikling i ormegang-sprække systemet

Vi simulerede en sensommer/vinter-situationen, hvor kraftig nedbør, kort tid efter at pesticid og gylle er udbragt på marken, kan føre til pesticid-mobilisering og hurtig strømning i makroporer, altså en worst-case situation. De anvendte data for nedbør og grundvandsspejl var ens i alle scenarier, men scenarierne varierede med hensyn til effekten af de undersøgte parametre. Noget af det første, der springer i øjnene, når man ser på simuleringerne er, at der helt tydeligt er

en meget mere varierende koncentration af pesticid i sprækken, og at enhver dynamik, der afspejles i matrix, bliver forstærket i sprækken. Dette gør sig gældende, både når koncentrationerne er højest i sprækken, og (som det dog kun kan ses i scenarie 1 for begge stoffer) når koncentrationerne er lavest i sprækken. Generelt opnås hurtigere en koncentration på 0,1 µg/L i sprækken i forhold til matrix, idet ormegang-sprække systemet ved nedbør faciliterer en hurtigere transport ned i jordprofilet især i den variabelt-mættede del af profilet. Dette fremgår tydeligst i scenarie 1 uden retardation for begge pesticider, hvor koncentrationen i 1 meters dybde og grundvandsspejlet stiger markant i forbindelse med intense nedbørsperioder. Det skal her bemærkes, at matrix er jordmatricen lige omkring sprækken – jo større den horisontale afstand er mellem de vertikale sprækker, jo mindre vil denne matrixkoncentration være tilstede.

Nedbøren og grundvandsspejlets dynamik og samspil

De to markante udvaskningsevents for glyphosat-scenarie 1, hvor koncentrationen af pesticid stiger meget drastisk sker samtidig med, at der for tebuconazol scenarie 1 ligeledes ses markante koncentrationsstigninger, og disse stigninger falder desuden sammen med, at grundvandsspejlet efter markante nedbørshændelser har nået et højtliggende niveau (henholdsvis 1,19 m u.t. på dag 97 og 1,36 m u.t. på dag 128). Et stigende grundvandsspejl indikerer, at der effektivt transporteres stof ned gennem den øverste meter til den mættede zone gennem den højpermeable sprække.

Det konstante fald i koncentration i den sidste del af perioden falder sammen med, at grundvandsspejlet her ligger konstant omkring 1 meters dybde. Dette hænger sammen med, at det vandvolumen, hvori pesticiderne transporteres, bliver større, og en væsentlig fortynding af stofferne derfor finder sted, især når en ny nedbørspuls adderes til vandkolonnen i sprækken. Det er samtidig værd at notere sig, at koncentrationen i sprækken på dette tidspunkt er lavere end i matrix, hvilket netop skyldes, at pesticiderne i sprækkesystemet hurtigere bliver transporteret videre ned i sprækken ved nedbørspulse, hvor matrix ikke har samme hurtige respons på nedbøren. Det er altså i høj grad samspillet mellem nedbør og grundvandsspejlets beliggenhed, der ser ud til at være den store drivkraft for pesticidudvaskningen.

Sæsonbetinget udvaskning

Kurvernes forløb ser ud til også at være sæsonbetingede på den måde, at der generelt er færre store udsving i koncentration i den sidste halvdel af simuleringsperioden, hvor grundvandsspejlet står højt. Hvis man udbringer pesticid på marken i løbet af foråret, vil forløbet af udvaskningen sandsynligvis mere ligne det, vi ser i første halvdel af simuleringsperioden. Ved at betragte simuleringsresultaterne for scenarie 1 uden retardation ses, at også udbringningstidspunktet er afgørende for udvaskningen af pesticiderne i forbindelse med de to store fald i grundvandsspejlet. Tebuconazol, som er bragt ud på dag 44, stiger i koncentration undervejs i disse to perioder, hvorimod glyphosat, som er påført på dag 67, stiger markant i koncentration i sprækken lige efter perioderne og ved stigningen i grundvandsspejlet. Dette indikerer, at udbringning af pesticider i perioder med lavtliggende grundvandsspejl kan resultere i en mere markant transport af pesticider ned i især ormegang og sprækkesystemet, når grundvandsspejlet grundet nedbørspulse stiger igen.

Effekt af sorptionsparametre og påført mængde

Da der påføres mere glyphosat end tebuconazol, er det ikke underligt, at koncentrationen af glyphosat i scenarie 1 opnår meget højere værdier end for tebuconazol. Når sorptionen så tilføjes i modellen, sker det modsatte, nemlig at glyphosatkoncentrationerne reduceres markant. Dette skyldes de fundne sorptionsparametre, hvor K_{Fex} for glyphosat er en faktor 100 højere end K_F for tebuconazol. Sidstnævnte værdi er noget lavere end den anvendt i EU-godkendelsesproceduren og afføder derfor også en større udvaskning ligegyldigt, om der tages højde for præferentiel transport eller ej. Simuleringerne viser tydeligt, at tebuconazols transport primært er styret af vandstrømningen – altså modellens øvre og nedre randbetingelser, samt domæ-

nernes hydrauliske egenskaber. Glyphosattransporten derimod er begrænset af den domænespecifikke sorption, som under særlige betingelser tillader transport af glyphosat ned i orme-gang og sprække, hvor sorptionen er mindre end i matrix.

Sensitivitetsanalysen viste, at en fordobling eller halvering af den domænespecifikke sorption havde forholdsvis stor effekt på den simulerede udvaskning. For tebuconazol har dette mindre betydning, idet kinetikforsøgene viste, at tebuconazol forholdsvis hurtigt når ligevægt. Glyphosat viste derimod større variation i den domænespecifikke sorptionskinetik, således at modelsimuleringernes udvaskning i nogen grad er bestemt af de eksperimentelle betingelser i sorptionsforsøgene. Dette giver større usikkerhed på vores simuleringer, men antyder også et mere generelt problem med modeller for glyphosatudvaskning. Vi må derfor anbefale at foretage indledende kinetik-undersøgelser, inden man ukritisk anvender standardbetingelser i bestemmelsen af pesticiders sorptionsegenskaber.

I modellen påføres tebuconazol på vårbyg den 14. juli. Ofte vil man i godkendelsesordningens modellering af udvaskningen regne med en vis tilbageholdelse af pesticid i afgrøden. For tebuconazol på vårbyg vil det typisk være 17,4%, der når jordoverfladen for vækststadiet 59-68, og 20,4% for vækststadiet 87-89 (Miljøstyrelsen, 2016). Fra den 1. juli til den 29. juli faldt der på Estrup-marken 140 mm nedbør (brutto) fordelt på mange hyppige byger (Bilag 15). I denne periode er det derfor stort set umuligt at finde et tidspunkt til sprøjtning, hvor der vil være tørvej i to efterfølgende dage. Det er derfor sandsynligt, at en stor del af den påførte tebuconazol vil nedvaskes fra afgrøden, og vi har derfor valgt at påføre 100% på jordoverfladen, det vil sige et worst-case scenarie for en våd sensommer. I en tør sommer med flere dages tørvej efter tebuconazol-sprøjtning vil mængden, der når jordoverfladen, kun være ca. 1/5 af den modellerede mængde og de udvaskede koncentrationer vil derfor være lavere. I modellen påføres glyphosat den 8. august lige efter høst og inden fremvækst af vinterhvede. Vi har derfor også valgt at påføre 100% af glyphosat direkte på jordoverfladen, da der på dette tidspunkt ikke er en afgrøde, der kan tilbageholde glyphosat. En del glyphosat anvendes dog i de sene vækststadier inden høst som beskrevet i afsnit 6.1. Ved en sådan anvendelse vil kun en del af den ud-sprøjtede mængde ramme jordoverfladen, og udvaskningen vil derfor også være mindre end i vores simuleringer.

Effekt af nedbrydning, DT50

Ved at føje nedbrydning til modellerne ses, at effekten for tebuconazol er en udvikling i koncentration, der placerer sig mellem scenarie 2 og 3b, hvor sorptionen fordobles. Denne placering er ikke lige så tydelig for glyphosatsimuleringerne. For begge pesticider ses den største difference, for hvornår 0,1 µg/L overskrides i sprække og matrix, blandt scenarier med domænespecifik sorption. Årsagen er sandsynligvis transporttiden i sprækken, samt at sorptionen hovedsagelig er koncentrationsafhængig, og nedbrydningen her er tidsafhængig. Dette tyder på, at hvis sorptionen er tilstrækkelig høj i overjorden og især i orme-gang og sprække, kan pesticiderne tilbageholdes i overjorden, så der er længere tid til bionedbrydning. På den anden side vil nedbrydningshastigheden ofte falde med stigende sorption på grund af lavere biotilgængelighed. I modellen indgår standarddata for nedbrydningen. Det ville have været bedre at bestemme nedbrydningspotentialet direkte i materiale fra de enkelte domæner og indbygge dette i modellen, men dette var ikke muligt indenfor projektets rammer. Derudover har vi ikke data for temperaturens tidlige variation ned gennem profilet's øverste meter og kan derfor ikke give et præcist estimat for nedbrydningens temperaturafhængighed. Vi valgte derfor at bruge ikke-omregnede DT50-værdier, det vil sige, rater bestemt under standardbetingelser ved 20 °C. Begrundelsen er, at lufttemperaturen er høj i sensommeren, og jordtemperaturen i pløjelaget, hvor den største omsætning finder sted, derfor tættere på 20 °C end på de 10 °C, der ofte benyttes i simuleringer. Det giver en mindre over-estimering af pesticidernes nedbrydning.

Sammenligning med godkendelsesordningen

I godkendelsesordningen ses kun på den årlige gennemsnits flux-koncentration i 1 meters dybde for 26 års simulering med en udbringning hvert år. Dette gøres grundet forudsætningen om simpel vertikal transport (1-D modeller), hvor modellens øvre randbetingelse er en 26-årig netto-nedbørsserie, og nedre randbetingelse er fastholdt til sikring af umættede forhold i jordprofilen af 2 m dybde. Disse modeller kan derfor ikke afspejle et grundvandsspejl beliggende i de øverste 2 m af jordprofilen, som er faktisk for disse morænelersjorde og andre drænedes jorde. 3D-COMSOL-simuleringerne i scenarie 6 kan derfor ikke direkte sammenlignes med godkendelsesordningens modelresultater. Når vi i COMSOL-simuleringens scenarie 6 ser stor udvaskning af tebuconazol og i mindre grad af glyphosat til 1 meters dybde, skyldes det, at modellen i modsætning til godkendelsesordningen netop har et kraftigt fluktuerende grundvandsspejl og dermed tidvis hurtig transport gennem ormegang og sprække, kombineret med mindre sorption under pløjelaget. I COMSOL-simuleringerne påfører vi desuden den fulde pesticiddosis direkte på jordoverfladen, som beskrevet ovenfor, hvorimod man i godkendelsesordningen regner med at kun en del når jordoverfladen afhængig af afgrøde og vækststadium.

I "godkendelsesscenariet" (scenarie 6) er sorptionen ikke normaliseret til jordens varierende indhold af organisk kulstof i den øverste meter, hvilket den oftest er i godkendelsesordningen. For glyphosat giver en sådan normalisering ingen mening, idet glyphosat er et hydrofilt molekyle, som i høj grad sorberer til jordens mineralske fraktion i stedet for til det organiske kulstof. Normalisering er mere relevant for tebuconazol, som er et hydrofobt molekyle, der binder til organisk kulstof. Sensitivitetsanalysen indikerer, at den simulerede udvaskning i scenarie 6 ville være højere, hvis vi indregnede det mindre indhold af organisk kulstof under pløjelaget.

12. Samlet diskussion og konklusion

12.1 Diskussion

Sorption

Sorptionskinetikken er en vigtig faktor, når pesticiders sorptionsegenskaber skal bestemmes. Man forudsætter generelt, at fordelingen mellem vandfasen og den faste fase når en ligevægt indenfor inkubationstiden, der typisk strækker sig over 24 timer. Vi viste, at dette er korrekt for tebuconazol. Glyphosat derimod viste i nogle domæner en kompleks kinetik, hvor sorptions-estimatet i meget høj grad afhang af inkubationstiden, idet der ikke indstillede sig en ligevægt indenfor de første 48 timer. Vi har ikke kunnet finde tilsvarende sorptionsdata i litteraturen, og faktisk er der en forbavsende mangel på validering af sorptionskinetikken i de fleste sorptions-forsøg, hvor man ofte ukritisk har anvendt 24 timers inkubation og antaget, at sorptionsligevægten når at indstille sig indenfor dette tidsrum. Vi valgte 24 timers inkubation som standard for at få data, der er sammenlignelige med litteraturen. Det betyder, at der i modelsimuleringerne ikke er taget højde for fordelingskoefficientens variation over tid. På baggrund af vores data, må vi anbefale at foretage indledende kinetik-undersøgelser, inden man ukritisk anvender standard-betingelser i bestemmelsen af pesticiders sorptionsegenskaber. Kinetikken for glyphosat, og eventuelt andre pesticider, er en usikkerhedsfaktor, som der ikke tages højde for i EU's gode-kendelsesprocedure.

Da pesticiders sorption oftest er koncentrationsafhængig bør man også overveje i hvor høj grad sorptionsdata repræsenterer relevante koncentrationer. De ^{14}C -mærkede pesticiders specifikke radioaktivitet satte en nedre grænse for de lavest testede pesticidkoncentrationer. Den administrative grænseværdi for drikkevand er $0,1 \mu\text{L}$, og vi har i COMSOL-simuleringerne indikeret, hvornår denne grænseværdi overskrides i de forskellige scenarier. I simuleringerne har vi derfor ekstrapoleret sorptions-isotermerne ned til koncentrationer, hvor der ikke er måledata. Beskrivelsen af tebuconazols sorption var robust for de forskellige domæner, idet sorptionen ret præcist fulgte Freundlich modellen, hvorfor man ud fra de tre testede koncentrationer med rimelig sikkerhed kan ekstrapolere til $0,1 \mu\text{L}$. Glyphosat derimod var sværere at ekstrapolere på grund af den større koncentrationsfølsomhed (større hysteres), hvorfor vi måtte bruge den udvidede Freundlich model til at beskrive sorptionen. På grund af den store koncentrationsfølsomhed supplerede vi sorptionsmålingerne med en ekstra dataserie ved den lavest mulige koncentration for at øge sikkerheden på fittet til sorptionsmodellen ved lave koncentrationer og dermed mindske usikkerheden på ekstrapolationen ned til $0,1 \mu\text{L}$.

Tebuconazol anses for at være et sorberende pesticid, men tebuconazols sorption, og dermed tilbageholdelse, var lille i de mineralske domæner. Dette skyldes, at tebuconazol er et hydrofobt pesticid og derfor kun tilbageholdes i domæner med et betydeligt organisk indhold såsom pløjelag og ormegange. Hvis tebuconazol "undslipper" disse domæner ved kraftige regnhændelser, stiger risikoen for udvaskning betydeligt, som det ses i simuleringernes scenarie 5. Denne effekt gælder i jorde med høj pH. Idet tebuconazol har en pK_a -værdi på 5,0 (Cadmova et al., 2013) er molekylet neutralt og dermed hydrofobt ved høj pH, men tebuconazol bliver i stigende grad protoneret og dermed positivt ladet, når pH nærmer sig 5. I sure jorde, fx hvor de øverste domæner har gennemgået podzolering, kan sorptionen være anderledes.

I kapitel 8 undersøgte vi, hvordan pesticidformuleringer og et vandbehandlingsmiddel påvirkede sorptionen. Da vi ikke har adgang til den præcise sammensætning af de testede formuleringer,

og da hjælpestofferne ydermere varierer fra produkt til produkt, kan man ikke generalisere resultaterne. Konklusionerne er derfor kun dækkende for præcis de produkter, der er undersøgt, hvilket er et dilemma, der altid er knyttet til undersøgelser af kommercielle pesticidformuleringers effekt. Alternativt kan man nøjes med at undersøge det rene pesticid, men det giver jo i sagens natur så ingen information om formuleringernes effekter. Effekterne af formuleringer og vandbehandlingsmiddel var dog ganske små ved de testede realistiske koncentrationer sammenlignet med effekten af gylle og i mindre grad af opløst organisk stof.

Modelbegrænsninger.

Vi valgte modelværktøjet COMSOL Multiphysics til at simulere pesticidernes udvaskning og vurdere effekterne af den varierende sorption i de forskellige domæner. COMSOL Multiphysics kan i modsætning til fx 1D modellen MACRO simulere vandstrømning og stoftransport i 3D i variabelt mættet zone med et varierende grundvandsspejl. Parametre som dispersion, diffusion og sorption kan i COMSOL Multiphysics varieres til at give de scenarier, som er relevante for resultaterne fra de foregående arbejdsopgaver, det vil sige, i modsætning til andre modeller er man ikke låst til en bestemt beskrivelse af disse processer. Modellen er derfor yderst fleksibel sammenlignet med fx MACRO, som bruges i godkendelsesordningen. COMSOL Multiphysics er den model, der for nuværende, kan give den mest realistiske beskrivelse af pesticidudvaskning gennem opsprækket ler, men som alle numeriske modeller er den en forsimplet tilnærmelse til virkeligheden.

I modellen har vi brugt godkendelsesordningens beskrivelse af pesticidernes nedbrydning. Nedbrydningen er derfor baseret på nogle generelle antagelser om nedbrydningspotentialets fordeling ned gennem den øverste meter, samt DT50 værdier bestemt for pløjelaget i helt andre jordtyper og ved temperaturer på typisk 20 °C, altså ved højere temperatur end de faktiske in-situ temperaturer, der varierer mellem domænerne og varierer over året for de enkelte domæner. Der er ikke taget højde for variation mellem domænerne, man kunne fx forestille sig at nedbrydningspotentialet var højere i ormebangene sammenlignet med matrix i samme dybde på grund af nedslæmning af jord fra pløjelaget i ormebangene. Det vil være interessant i fremtidige studier at bestemme ratekonstanter for 1. ordens nedbrydning i de forskellige domæner og gerne ved realistiske temperaturspænd. En sådan sammenligning med de generelle nedbrydningsdata fra godkendelsesordningen ligger dog udenfor mulighederne i TRANSPORER-projektet.

Det er også vigtigt at pointere at modellen ikke beskriver udvaskning på en bestemt lokalitet idet nettonedbør og grundvandsdata fra Estrup kobles med sorptionsdata og jordprofilen fra Gjorslev. Denne kobling er et kompromis, idet vi kender sammenhængende data for nettonedbør og udvaskning fra Estrup, men vi mangler en grundig beskrivelse og forståelse af sprækkesystemerne på lokaliteten. Denne viden har vi fra Gjorslev, hvor vi til gengæld ikke har grundvands- og nedbørsdata. I modellen er der derfor større nedbør end i virkeligheden ved Gjorslev. Man kunne frygte at større nedbør ved Estrup kunne have ført til en anden jordbundsudvikling, end den vi har karakteriseret på Stevns (Gjorslev og Lund). Det er dog ikke tilfældet, Estrup og Stevns-lokaliteterne er sammenlignelige, med hensyn til redoxgrænsens dybde, grundvandsspejlets fluktuation samt antal, beliggenhed og udseende af ormebange og sprækker. Den lithologiske beskrivelse af Estrup-marken fra VAP kan ses i Bilag 16. Dermed må det forventes, at jordparametre samt de sorptionsmæssige forhold ligeledes er sammenlignelige, til trods for at der falder mere nedbør i Estrup end på Stevns. Fluktuationerne i grundvandsstanden ved Estrup (og dermed i modellen) er dog sandsynligvis lidt mindre end ved Gjorslev, idet vi ikke observerede mættede forhold i 5 meters dybde under udgravningen af profilen ved Gjorslev. Det vil sige, at svingningerne i grundvandsspejlet, når poresystemet fyldes op, er mindre i modellen end de sandsynligvis er i virkeligheden ved Gjorslev, og at udvaskningen i pulse dermed kan være underestimeret. Det skal dog bemærkes at vandet i modellens sprække jo ikke er stillestående under mættede forhold, idet en stor trykgradient i modelsprækken giver en betydelig dræning af sprækken under mættede forhold, hvilket i nogen

grad kompenserer for den tidvis højere grundvandsstand ved Estrup. Den anvendte Estrup netto-nedbør er fra 2009. Den årlige nettonedbør er siden da tiltaget i Sydøstdanmark (som målt på Pesticidvarslingsprogrammets mark ved Faardrup), så den i mængde nærmer sig den årlige Estrup nedbør i 2009. Af denne grund mener vi at dette scenarie kan repræsenterer fremtidige forhold i DK.

I modellen antager vi, at jordkolonnen ligger midt mellem to drænrør. Drænenes effekt indgår i grundvandsspejlets fluktuationer. Det varierende grundvandsspejl kompenserer således for markens afdræned vand, hvorved drænene indirekte indgår i modellen. De lodrette tektoniske sprækker ved Gjorslev og Lund er orienteret parallelt med drænene, hvorfor sprækkerne midt mellem drænene kun har meget begrænset hydraulisk kontakt til drænsystemet. Vi ser desuden bort fra den vandrette strømning i den vandmættede del af kolonnen. Det skyldes, at den dominerende vandrette strømning vil foregå i de tektoniske sprækker. Vi antager, at vi har ensartet input af vand og pesticid for hver 10 cm af sprækken via ormegange for hele sprækkens udstrækning, således at den pesticid- og vandmængde, der kommer ind i jordkolonnens ene side ved vandret transport, modsvares af den pesticid- og vandmængde, der forlader kolonnens modsatte side.

Endelig er modellen også begrænset af den tilgængelige regnekraft, hvor nogle scenarier krævede tre ugers beregningstid. Med det numerisk mest krævende scenarie (scenarie 4 – gylleeffekt) nåede vi grænsen. Beregningerne for dette scenarie kunne ikke gennemføres på almindelige high-end desktop computere. Vi har derfor ikke kunnet simulere gyllens effekt på udvaskningen af tebuconazol og glyphosat.

Kolloider

Det antages ofte at kraftigt sorberende pesticider som tebuconazol og glyphosat transporteres effektivt, når de er bundet til kolloider. Det er rigtigt, at ud fra fordelingskoefficienter (vand:kolloid fordelingen) er koncentrationen i (eller på) kolloiderne høj sammenlignet med den vandige koncentration, men kolloiderne udgør oftest en meget lille del af det vandige system. Desuden får vandfasen større betydning, hvis der er opløst organisk stof, som kan danne opløste komplekser med pesticidet. Problemstillingen for hydrofobe pesticider kan eksemplificeres med tebuconazol. Hvis man forudsætter et højt kolloidindhold i drænvand på 1 g/L, kan man lave overslagsberegninger over, hvor stor en andel af tebuconazolen, der er bundet til kolloider ved ligevægt. I den hypotetiske situation at alle kolloider er rent organisk stof, vil tebuconazols K_{Foc} være en god tilnærmelse til vand:kolloid fordelingskoefficienten. I Pesticides Properties Database angives en typisk K_{Foc} for tebuconazol 769. Bestemt ud fra vores sorptionsdata lå K_{Foc} for vores jorde på ca. 2600, hvilket er i den høje ende. Med en værdi på 2600 vil koncentrationen i kolloiderne ved ligevægt være ca. 2600 gange højere end i vandet, men da vandfasens volumen er ca. 1000 gange større end kolloidernes volumen, vil kun 72% af pesticidet være bundet til kolloider og 28% vil være i opløsning. Nu er kolloider jo sjældent rent organisk stof. Hvis man fx antager, at den organiske coating udgør 1% af kolloiderne, vil den organiske faste fase til sorption kun være 0,01 g/L. Vandfasens volumen vil da være ca. 100.000 gange større end den faste organiske fase, og ved ligevægt vil kun 2,5% tebuconazol være bundet til kolloider og 97,5% vil være opløst. Hvis væskefasen derudover indeholder opløst organisk stof fx fra gylle, vil tebuconazol danne opløste komplekser med det opløste organiske stof, hvorved ligevægten forrykkes yderligere mod væskefasen, således at andelen af opløst tebuconazol bliver betydeligt højere. Det var denne effekt vi påviste for K_d med jordekstrakt fra pløjelaget og gyllevæske i kapitel 8. Ud fra fysisk-kemiske overvejelser er der derfor ikke noget til hinder for, at en stor del af selv forholdsvis kraftigt-sorberende pesticider kan transporteres på opløst form ved hurtig strømning.

Det er helt afgørende, hvor hurtigt ligevægten mellem kolloider, væskefase og den omgivende jord indstilles, samt hvor meget opløst organisk stof fra gylle og humus der er i jordvæsken. Hvis sorptions-/desorptionskinetikken er meget langsom, kan man tænke sig at kolloider loades

med pesticid i overjorden, hvor pesticidkoncentrationen (egentlig pesticidets kemiske aktivitet) er stor. Derefter transporteres kolloiderne hurtigt gennem poresystemet ved en kraftig regnhændelse. I dette tilfælde vil vores simuleringer undervurdere udvaskningen af pesticider, fordi vi ikke kan indbygge kolloid-bundet pesticid i modellen. Hvis ligevægten derimod indstilles forholdsvis hurtigt, og der yderligere er opløst organisk stof i vandfasen til at holde tebuconazol i opløsning, må man forvente at kolloid-båret pesticidtransport er af mindre betydning og vores simuleringer derfor mere realistiske. Hvis mængden af opløst organisk stof i jordvæsken i den øverste jord er høj, kan man forestille sig at dette stof allerede i overjorden kunne holde en del tebuconazol og glyphosat på opløsning, således at pesticiderne kun i mindre grad binder til kolloider. Vores sorptionsforsøg med gyllevæske indikerer, at det er et forholdsvis sandsynligt scenarie. På nuværende tidspunkt er der ikke tilstrækkelig viden til at kunne beskrive præcist, hvordan disse kolloidfænomener forløber i et jordprofil, og langt mindre kvantitativ viden til at kunne indbygge kolloidernes effekt i en model.

Udvaskning af sorberende pesticider

I Grundvandsovervågningen (Thorling et al., 2016) er der over årene overraskende ofte påvist sorberende pesticider i grundvandet. Glyphosat er påvist mindst én gang ($\geq 0,01 \mu\text{g/l}$) i 6,2% af de undersøgte indtag, med overskridelse af grænseværdien for drikkevand på $0,1 \mu\text{g/L}$ i 1,3% af de undersøgte indtag. Der er ingen data for tebuconazol i grundvandsovervågningen, da dette stof ikke har indgået i analyseprogrammerne. En række hydrofobe pesticider er derimod påvist (Tabel 17). Disse data er ofte blevet anset for fejlbehæftede, fordi sorberende pesticider generelt vurderes ikke at udvaske til grundvandet. Vores studium tyder på, at mange fund i det øvre grundvand kan skyldes en kombination af lav sorption i mineralske jordhorisonter, hurtig strømning i makroporer til det øvre grundvand på grund af kraftige nedbørshændelser og svingede grundvandsspejl, samt pesticid-mobilisering i tilstedeværelse af høje koncentrationer af opløst organisk stof og gyllevæske, som kan mindske sorptionen for stoffer, der normalt anses for sorberende.

Tabel 17. Eksempler på sorberende pesticider som er påvist i Grundvandsovervågnings GRUMO borer. Procenttallene angiver andelen af indtag, hvor der mindst én gang i perioden 1990-2015 er påvist fund af pesticiderne, samt indtag hvor der har været mindst én overskridelse af grænseværdien.

Stof	LogK _{ow} *	Fund $\geq 0,01 \mu\text{g/l}$	Fund $> 0,1 \mu\text{g/l}$
Glyphosat	---	6,2%	1,3%
Atrazin	2,6	5,3%	1,1%
Terbythylazin	3,4	2,0%	0,4%
Dichlobenil	2,7	1,4%	0,1%
Pendimethalin	5,2	1,3%	0,1%
Diuron	2,7	0,9%	0,0%
Bromoxynil	2,7	0,5%	0,0%
Propiconazol	3,7	0,4%	0,0%

*Pubchem Open Chemistry Database

12.2 Konklusion

Jordprofilerne fra Gjorslev og Lund indeholdt otte domæner, som var klart adskilte baseret på jordhorisonter og tilstedeværelse eller fravær af bioporer og sprækker. Pløjelaget var forbundet med dybere horisonter via ormegange, som ofte var udgravet i højtliggende sprækker og

derfor sandsynligvis veldrænede som følge af kontakt med dybere sprækkesystemer. Sprækkefladerne i den dybere del af profilerne var cementerede som følge af kraftige udfældninger af jern- og manganoxider.

Tebuconazols sorption var styret af domænenes indhold af organisk kulstof, bortset fra den reducerede zone, som for begge lokaliteter gav højere sorption end forventet ud fra indholdet af organisk kulstof. Tebuconazols sorption var ringe i de oxiderede mineralske domæner under pløjelaget. Gyllevæske mindskede som forventet tebuconazols sorption i flere domæner, men mod forventning forøgedes sorptionen i enkelte domæner. Opløst organisk stof ekstraheret fra pløjelaget og pesticidformulering havde kun ubetydelig effekt på tebuconazols sorption i de testede, realistiske koncentrationer.

Glyphosat udviste varierende sorption i de forskellige domæner med mindst sorption i pløjelaget. Der var ikke nogen generel sammenhæng mellem indholdet af ekstraherbare jernoxider og sorptionen ved lav glyphosatkonzentration og kun ringe sammenhæng ved høj glyphosatkonzentration. Gyllevæske havde mod forventning en stor effekt på glyphosats sorption, som blev kraftigt mindsket af gylle i syv ud af otte domæner. Glyphosats sorption blev også, men i mindre grad, mindsket af opløst organisk kulstof ekstraheret fra pløjelaget. Ved lav gyllekonzentration var effekten af gylle og jordekstrakt additiv. Formulering og vandbehandlingsmiddel påvirkede ikke glyphosats sorption i de testede, realistiske koncentrationer.

Tebuconazols og glyphosats varierende sorption viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere domæner, samt at sorptionen i høj grad kan påvirkes af faktorer, der normalt ikke tages højde for i sorptionsstudier fx fortyndet gyllevæske. Disse effekter er ikke tidligere beskrevet og indgår ikke i godkendelsesproceduren for pesticider.

Vores studium viser, at udvaskning af sorberende pesticider kan skyldes en kombination af tidvis hurtig strømning i makroporer til det øvre grundvand kombineret med lav sorption i mineralske jorddomæner og pesticid-mobilisering i tilstedeværelse af gyllevæske.

Referencer

- Albers CN, Banta GT, Hansen PE, Jacobsen OS. 2008a. Effect of different humic substances on the fate of diuron and its main metabolite 3,4-dichloroaniline in soil. *Environ Sci Technol* 42, 8687–8691.
- Albers CN, GT Banta, OS Jacobsen, PE Hansen. 2008b. Characterization and structural modelling of humic substances in field soil displaying significant differences from previously proposed structures. *Eur J Soil Sci* 59, 693–705.
- Albers CN, Banta GT, Hansen PE, Jacobsen OS. 2009. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil--comparing different soils and humic substances. *Environ Pollut* 157, 2865–70.
- Badawi N, AR Johnsen, J Sørensen and J Aamand. 2013. Centimetre-scale spatial distribution of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid mineralisation changes with depth in a Danish agricultural soil. *J Environ Qual*. 42:683-689.
- Borggaard OK. 2011. Does phosphate affect soil sorption and degradation of glyphosate? - a review, *Trends in Soil & Plant Sciences Journal* 2: 16-27.
- Caetano MS, TC Ramalho, DF Botrel, EFF da Cunha, WC de Mello. 2012. Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A DFT study of glyphosate metallic complexes with Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} , *Int J Quant Chem*, 112: 2752–2762.
- Cadková E, Komárek M., Kaliszová R, Koudelková V, Dvořák J, Vaněk A.. 2012. Sorption of tebuconazole onto selected soil minerals and humic acids. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes* 47, 336–42.
- Cadková E, Komárek M, Debord J, Puppa LD, Bordas F, Bollinger J-C. 2013. pK_a constant determination of two triazole pesticides: tebuconazole and penconazole. *J Solut Chem* 42:1075-1082.
- Čadková E, Komárek M, Kaliszová R, Vaněk A, Balíková M. 2013. Tebuconazole sorption in contrasting soil types. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 22, 404–414.
- Chacon N, WL Silver, EA Dubinsky, DF Cusack. 2006. Iron reduction and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: the roles of labile carbon pools and an electron shuttle compound. *Biogeochemistry*, 78: 67–84.
- Chapman HD. 1965. Cation-Exchange-Capacity. *Methods of soil analysis. Part 2*, pp. 891-901. Ed. C.A. Black. Nr. 9. I serien Agronomy. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.
- Day GM, BT Hart, ID McKelvie, R Beckett. 1997. Influence of Natural Organic Matter on the Sorption of Biocides onto Goethite, II. Glyphosate, *Environ Technol*, 18: 781-794.
- de Jonge H, LW de Jonge, OH Jacobsen, T Yamaguchi, P Moldrup. 2001. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Sci* 166: 230–238.

de Jonge H, L. W de Jonge. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39: 753–763

Delgado-Moreno L, Wu L, Gan J. 2010. Effect of dissolved organic carbon on sorption of pyrethroids to sediments. *Environ Sci Technol* 44, 8473–8478.

Ernstsen V, H Lindgreen. 1985. Uorganisk nitratreduktion i et morænelersprofil. Intern rapport nr. 33. Danmarks Geologiske Undersøgelse

Ernstsen V, P Gravesen, B Nilsson, W Brusch, J Fredericia, S Genders. 1990. Transport og omsætning af N og P i Langvad Å's opland. Baggrundsrapport – databilag. Intern rapport nr. 44. Danmarks Geologiske Undersøgelse

Ernstsen V. 1998. Clay minerals of clayey subsoils of Weichselian age in the Zealand-Funen area, Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 45:39-51.

Ernstsen V, P Rosenberg. 2004. Geologi, geokemi, mineralogi og sorption af pesticider i unge lerholdige sedimenter. I V. Ernstsen (Red). Afprøvning af undersøgelsesmetoder med henblik på etablering af et zoneringskoncept for danske lerjorde: Statusrapport.

Ernstsen V, N Jørgensen, CR Lynge. 2005. Metode til analyse af reducerende stoffer i sedimenter. Arbejdsrapport 1024. Miljøstyrelsen.

FOCUS. 2014. Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments.

Fredericia J. 1990. Saturated hydraulic conductivity of clayey tills and the role of fractures. *Nordic Hydrology* 21:119–132.

Gimsing AL, OK Borggaard. 2002. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. *Clay Minerals* 37:509-515.

Gimsing AL, OK Borggaard, OS Jacobsen, J Aamand, JSørensen. 2004. Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. *Appl Soil Ecol* 27, 233–242.

Gimsing A.L, C Szilas, OK Borggaard. 2007. Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. *Geoderma* 138: 127-132.

Gjettermann B, Petersen CT, Koch CB, Spliid NH, Grøn C, Baun DL, Styczen M. 2009. Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. *J Environ Qual* 38:2382-2393.

Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. 303 sider.
Houmark-Nielsen M 2011: Stevns halvøen og kvartærtidens isstrømme. *Geologisk Tidsskrift* 2011, pp. 1–11, ISSN 13500150, København.

Gu BH. 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron-oxide – mechanisms and models. *Environ Sci Technol* 28:38-46.

Jacobsen OS. 1977. Sorption of phosphate by Danish lake sediments. *Vatten*, 3/77: 290-298

Jarvis NJ. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *Eur J Soil Sci* 58: 523–546.

Jensen MB. 2010. Pesticide in urban areas; Sorption and degradation of glyphosate and diflufenican & Investigation of leaching of diflufenican. Master thesis ECK08011. GEUS og Det Biovidenskabelige Fakultet, University of Copenhagen, 63 pp.

Jørgensen PR. 1990. Spredning af forurening i moræneler. Miljøprojekt 155. Miljøstyrelsen 1990.

Jørgensen PR, Fredericia J. 1992. Migration of nutrients, pesticides, and heavy-metals in fractured clayey till. *Geotechnique* 42: 67–77.

Kjær J, Ernsten V, Jacobsen OH, Hansen N, de Jonge LW, Olsen P. 2011a. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere* 84: 471-479.

Kjær J, V Ernsten, LW de Jonge, P Olsen. 2011b. Reply to Comments on 'Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils' by Petersen, C.T. and Hansen, S. *Chemosphere* 84: 471–479.

Klint KES, P Gravesen. 1999. Fractures and biopores in Weichselian clayey till aquitards at Flakkebjerg, Denmark. *Nordic Hydrology* 30: 267-284

Klint KES. 2004. Undersøgelse af de geologiske forhold ved Gjorslev, Højstrup, Mammen og Grundfør. Bilag 2, side 1-24, i: Afprøvning af Undersøgelsesmetoder med henblik på etablering af zoneringskoncept for danske lerjorde. Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA. Editor Vibeke Ernsten. GEUS.

Knight PG. 2006. Glacier science and environmental change: Introduction. Blackwell Science Ltd., a Blackwell Publishing company, 350 Main street, Malden, MA 02148-5020, USA. ISBN-13: 978-1-4051-0018-2.

Komadel P, JW Stucki. 1988. Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using phenanthroline: III. A rapid photochemical method. *Clay and Clays Minerals* 36:379-381.

Larsbo M, S Roulier, F Stenemo, R Kasteel, N Jarvis. 2005. An improved dual-permeability model of water flow and solute transport in the vadose zone. *Vad Zone J* 4: 398-406.

Lewis, KA, J Tzilivakis, D Warner, A Green. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment* 22: 1050-1064.

Li WC, Armstrong DE, Williams JD, Harris RF, Syers JK. 1972. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments. *SSSA Proceedings* 36:279-285.

Lindhardt B, Abildtrup C, Vosgerau H, Olsen P, Torp S, Iversen, B V, Jørgensen JO, Plauborg F, Rasmussen P, and Gravesen P. 2001. The Danish Pesticide Leaching Assessment Program: Site characterization and monitoring design, Geological Survey of Denmark and Greenland.

Lützow MV, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, Matzner E, Guggenberger G, Marschner B, Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *Eur J Soil Sci* 57:426-445.

Mehra OP, ML Jackson. 1960. Ironoxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay and Clays Minerals* 5: 317-327.

Miljøstyrelsen, Miljøministeriet 2014: Anvendelse af glyphosat før høst i korn. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 3, 2014.

Miljø- og Fødevareministeriet 2016. Bekendtgørelse om erhvervsmæssigt dyrehold, husdyrgødning, ensilage m.v. BEK nr 1324 af 15/11/2016.

Miljøstyrelsen. 2016. Framework for the Assessment of Plant Protection Products, version 1.4, annex 11. Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, Department of Pesticides and Gene Technology. Copenhagen.

Miljøstyrelsen. 2017. Bekæmpelsesmiddelstatistik 2015. Behandlingshyppighed og pesticidbelastning, baseret på salgsstatistik og sprøjtejournaldata. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 17

Munira S, A Farenhorst, D Flaten, C Grant. 2016. Phosphate fertilizer impacts on glyphosate sorption by soil, *Chemosphere*, 153: 471-477.

Nürnberg, GK. 1988. Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediments. *Canadian Journal of Fisheries Aquatic Sciences* 45:453-461.

Petersen CT, S Hansen. 2011. Comments on "Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils" by J. Kjær, V. Erntsen, O.H. Jacobsen, N. Hansen, L.W. de Jonge, P. Olsen. *Chemosphere* 84: 471-479.

Pullan SP, AL Gimsing, PR Branford, AE Rosenbom. 2016. Comparison of regulatory modelling and data from the Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Knaresborough, TSGE Consulting.

Rasmussen LH, Erntsen V, Hansen HCB. 2001. Redoximorphic macropore environments in an Agrudalf. *Nordic Hydrology*, 32:333-352.

Rosenbom AE, PR Jakobsen. 2005. Infrared Thermography and Fracture Analysis of Preferential Flow in Chalk. *Vad Zone J* 4:271-280.

Rosenbom AE, Erntsen V, Flühler H, Jensen KH, Refsgaard JC, Wydler H. 2008. Fluorescence imaging applied to tracer distributions in variably saturated fractured clayey till. *J Environ Qual* 37: 448-458.

Rosenbom AE, Therrien R, Refsgaard JC, Jensen KH, Erntsen V, Klint KES. 2009. Numerical analysis of water and solute transport in variably-saturated fractured clayey till. *J Contaminant Hydrology* 104: 137-152.

Rosenbom AE, P Binning, J Aamand, A Dechesne, BF Smet, AR Johnsen. 2014. Does microbial cm-scale heterogeneity impact MCPA degradation in and leaching from a loamy agricultural soil? *Sci Tot Environ* 472: 90-98.

Rosenbom AE, N Badawi, L Gudmundsson, F Platten-Hallermund, CH Hansen, EB Haarder, CB Nielsen, F Plauborg og P Olsen. 2016. The Danish Pesticide Leaching Assessment Program. Monitoring results May 1999 - June 2015. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, København.

Schwertmann U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Boden durch Extraction mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 1005: 194-202.

Szilas CP, OK Borggaard, HCB. Hansen, J. Rauer. 1998. Potential Iron and Phosphate Mobilization During Flooding of Soil Material. *Water, Air and Soil Pollution* 106: 97-109.

Thorling L, Hansen B, Larsen CL, Larsen F, Mielby S, Johnsen AR, Trolborg L (2016) Grundvand. Status og udvikling 1989-2015. Teknisk Rapport, GEUS.

Van Oss CJ. 1995. Hydrophobicity of biosurfaces - origin, quantitative determination and interaction energies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 5: 91-110.

Vinther FP, UC Brinch, L Elsgaard, L Fredslund, BV Iversen, S Torp and CS Jacobsen. 2008. Field-scale variation in microbial activity and soil properties in relation to mineralization and sorption of pesticides in a sandy soil. *J Environ Qual* 37:1710-1718.

WangY-J, Y-X Cui, D-M Zhou, S-Q Wang, A-Y Xiao, RH Wang, H Zhang. 2009. Adsorption Kinetics of Glyphosate and Copper(II) Alone and Together on Two Types of Soils. *SSSAJ*, 73: 1995-2001.

Bilag 1. De otte Gjorslev-domæners geokemiske egenskaber

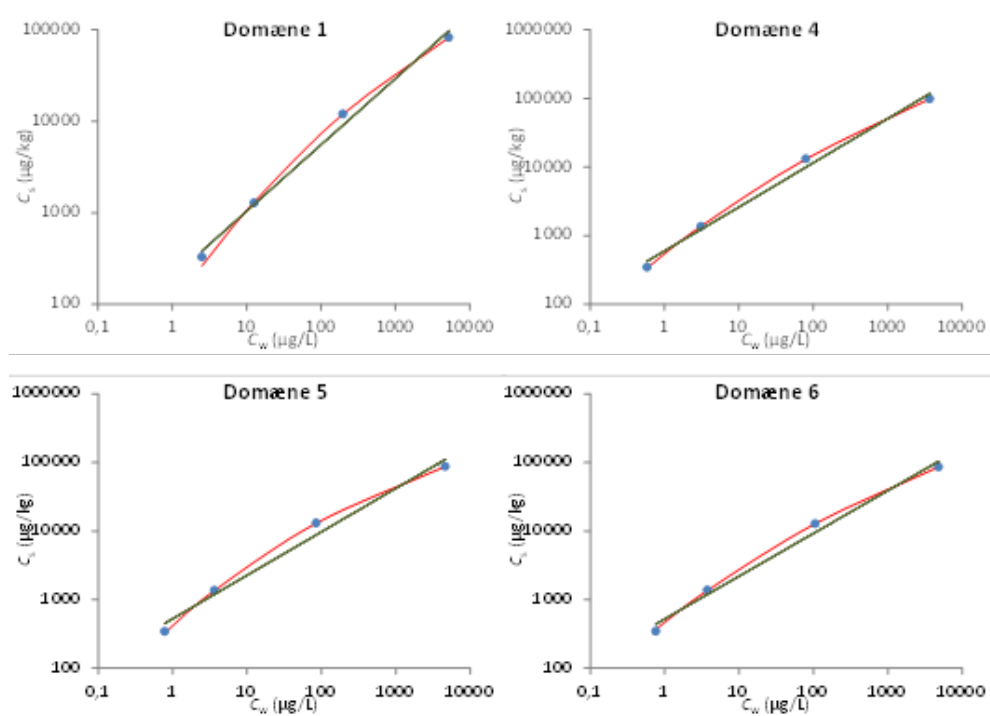
Domæne	Fell	Fe-oxalat	Fe-CBD	Fe-total
	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
1	55	32	103	290
2	45	18	160	416
3	53	23	154	387
4	50	13	78	344
5	49	4	36	266
6	73	10	79	347
7	47	35	337	627
8	107	13	64	344

Domæne	Al-oxalat	Mn-CBD	Reducerende stoffer
	mmol/kg	mmol/kg	m-e-ekv/kg
1	20	4,7	733
2	25	5,9	150
3	24	4,8	248
4	11	3,1	52
5	8	0,6	57
6	9	1,6	43
7	11	14,5	50
8	7	1,5	229

Domæne	CEC	Ombyt Ca	Ombyt Mg	Ombyt K	Ombyt Na
	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg
1	10,97	10,02	0,39	0,31	0,25
2	12,53	11,47	0,96	0,11	0,00
3	11,97	10,89	0,98	0,11	0,00
4	8,77	8,00	0,63	0,13	0,00
5	8,80	7,87	0,77	0,15	0,00
6	8,53	7,17	1,17	0,18	0,00
7	9,46	7,96	1,36	0,14	0,00
8	7,05	5,73	1,10	0,22	0,00

Domæne	Ombyt Ca+Mg	Ombyt Ca	Ombyt Mg	Ombyt K	Ombyt Na
	%	%	%	%	%
1	94,9	91,3	3,6	2,8	10,5
2	99,1	91,5	7,6	0,9	0,0
3	99,1	90,9	8,2	0,9	0,0
4	98,5	91,3	7,2	1,5	0,0
5	98,3	89,5	8,8	1,7	0,0
6	97,8	84,1	13,8	2,2	0,0
7	98,5	84,1	14,3	1,5	0,0
8	96,9	81,3	15,6	3,1	0,0

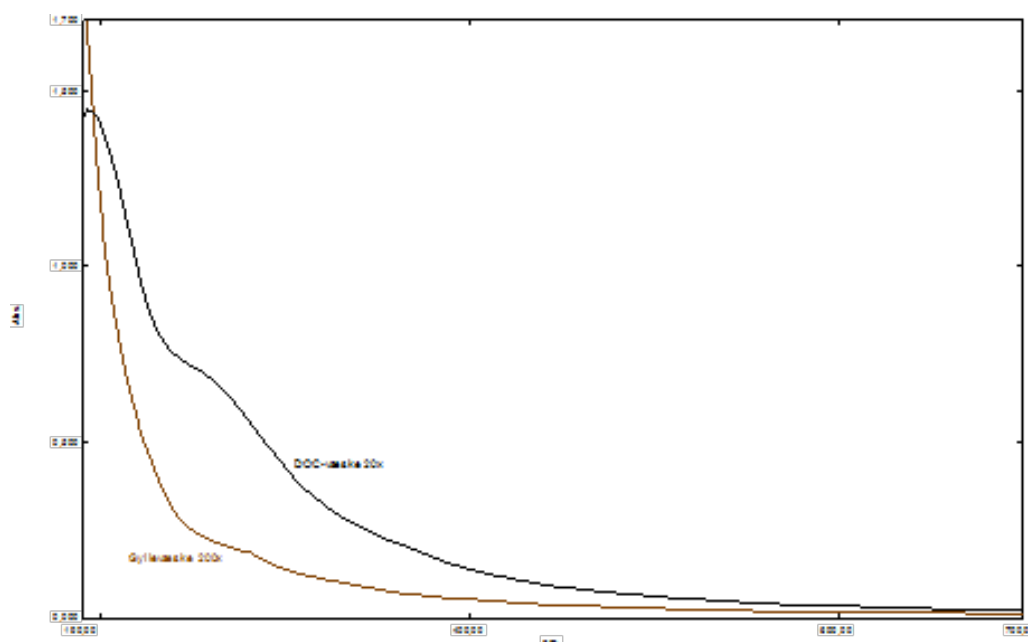
Bilag 2. Glyphosat sorption



Figur 64. Freundlich-isotemer (potens) samt de udvidede Freundlich-isotemer for fire domæner fra Gjorslevprofilen.

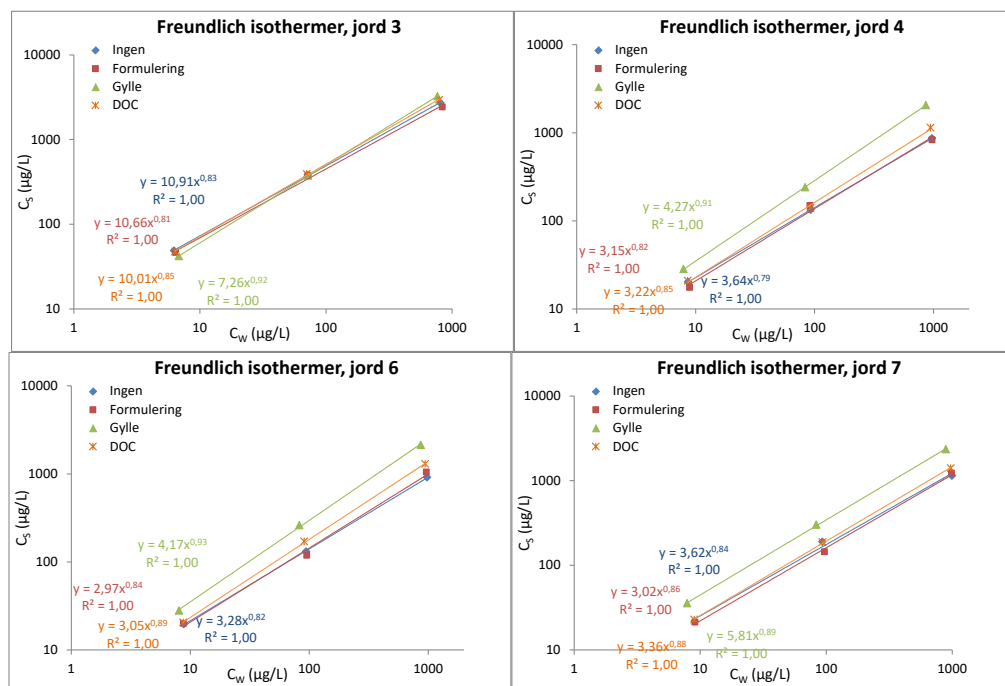
Bilag 3. Karakterisering af gylle og DOC

Tyndtflydende svinegylle blev opbevaret ved 2°C i ca. én måned. Herefter centrifugeredes gyllen (3500 g, 15 min) og supernatanten blev nedfrosset i mindre portioner, der kunne optøs til brug i sorptionsforsøgene. DOC-opløsning blev lavet som et ekstrakt af pløjelaget fra Gjorslev. 1½ kg jord blev "rullet" ved stuetemperatur natten over i en flaske sammen med 1½ L miliQ-vand og derefter centrifugeret og supernatanten blev nedfrosset ligesom gyllevæsken. Efter genoptøning blev både svinegyllen og DOC-opløsningen genopløst på ultralydsbad (30 min).



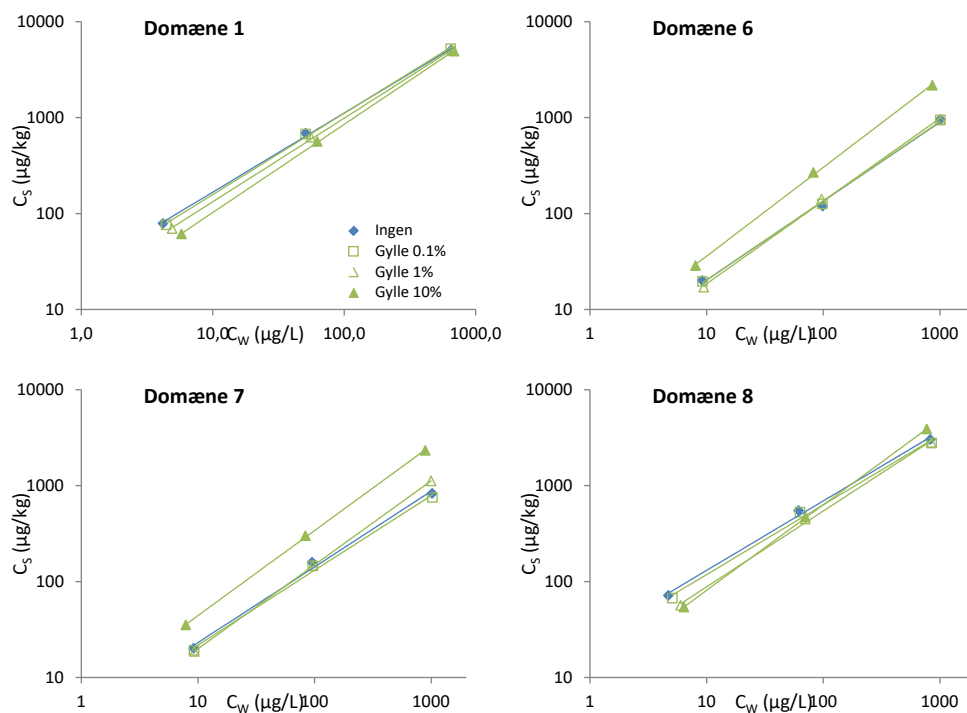
Figur 65. UV-VIS spektra fra 190 til 700 nm af DOC-væske (20 x fortyndet) og gyllevæske (200 x fortyndet). Bemærk tydelig aromatisk top/skulder i DOC-væske omkring 255 nm. Bemærk også at DOC-væske generelt har meget større absorption inden for hele området selvom der er ca. 10 gange så meget organisk stof i gyllevæsken ved de analyserede fortyndinger

Bilag 4. Tebuconazol, effekt af forskellige vandfaser



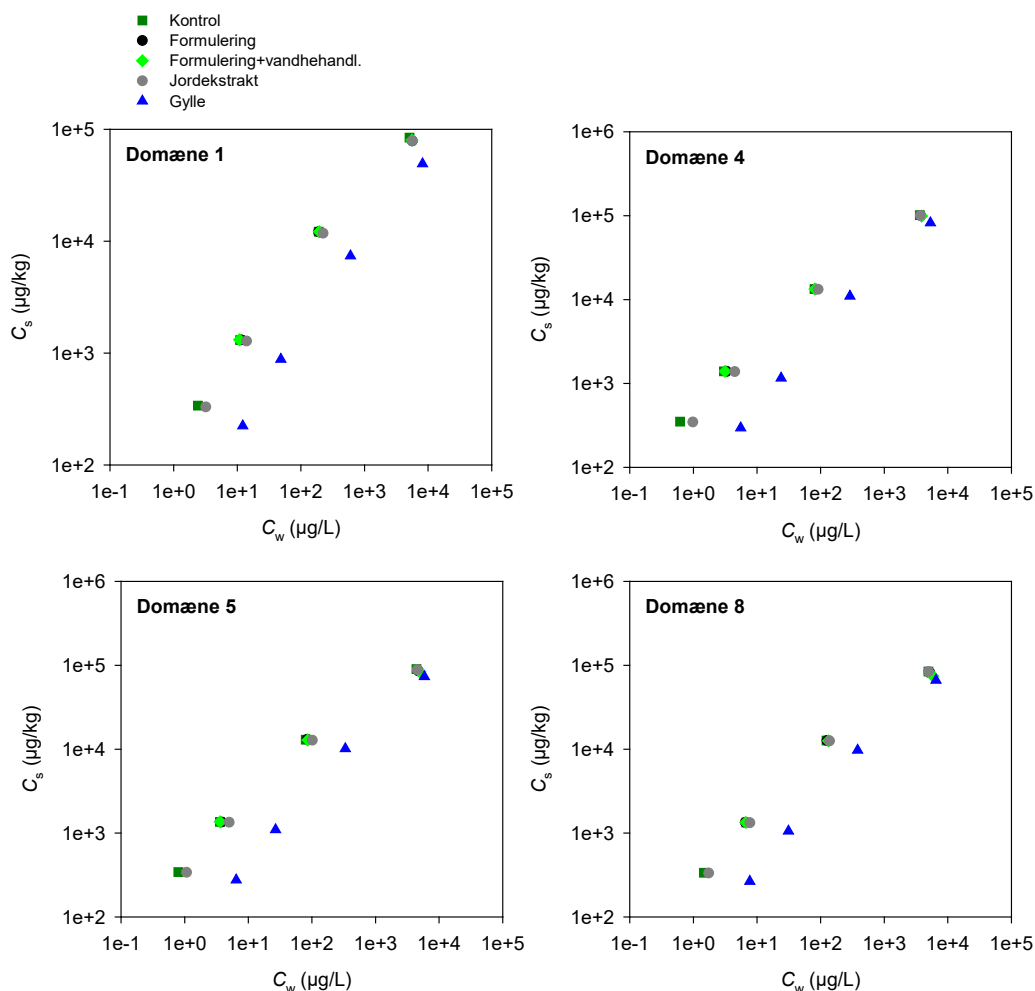
Figur 66 Freundlich isothermer for sorption af tebuconazol i tilstedeværelse af pesticid-formulering (varierende koncentrationer), gyllevæske (100 mL/L) eller jordekstrakt fra pløjelaget (1/2 fortynding) i fire domæner fra Gjorslevprofilen.

Bilag 5. Tebucozol, forskellige gylle-koncentrationer



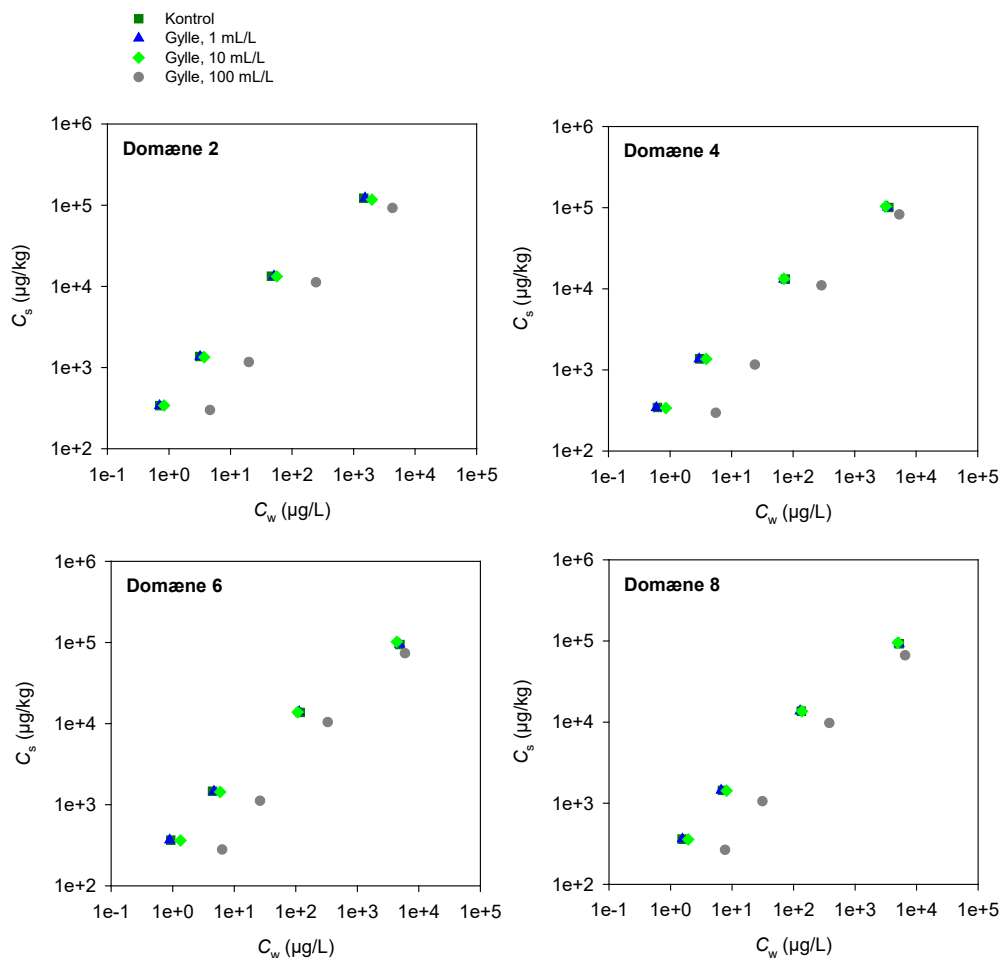
Figur 67. Freundlichisotermer for tebuconazol ved forskellige koncentrationer af gyllevæske i fire domæner fra Gjorslevprofilen. Hvert punkt er middel af to replikate prøver.

Bilag 6. Glyphosat – effekt af forskellige vandfaser



Figur 68 Forskellige typer vandfase. Glyphosatsorption i tilstedeværelse af pesticid-formulering, pesticid-formulering + vandbehandlingsmiddel gyllevæske (100 mL/L) eller jordekstrakt fra pløjelaget (1/2 fortynding) i fire domæner fra Gjorslevprofilen. Hvert punkt er middel af to replikate prøver.

Bilag 7. Glyphosat, effekt af gyllekonzentration



Figur 69. Glyphosats sorption ved forskellige koncentrationer af gyllevæske i fire domæner fra Gjorslevprofilen. Hvert punkt er middel af to replikate prøver.

Bilag 8. De otte Lund domæners fysiske og geokemiske egenskaber

Domæne	Reduce- rende stof- fer	Overfladeareal	pH _{CaCl2}	pH _{H2O}	pH _{sorptionsforsøg}
	m-e-equiv/kg	m ² /g			
1	467	4,2	6,86	7,77	7,38
2	69	18,5	6,86	7,92	7,16
3	264	11,3	6,80	7,80	7,30
4	46	13,0	7,65	8,63	8,26
5	57	11,6	7,79	8,77	8,29
6	51	12,2	7,47	8,68	8,31
7	57	21,2	7,56	8,59	8,28
8	410	11,9	7,59	8,27	8,53

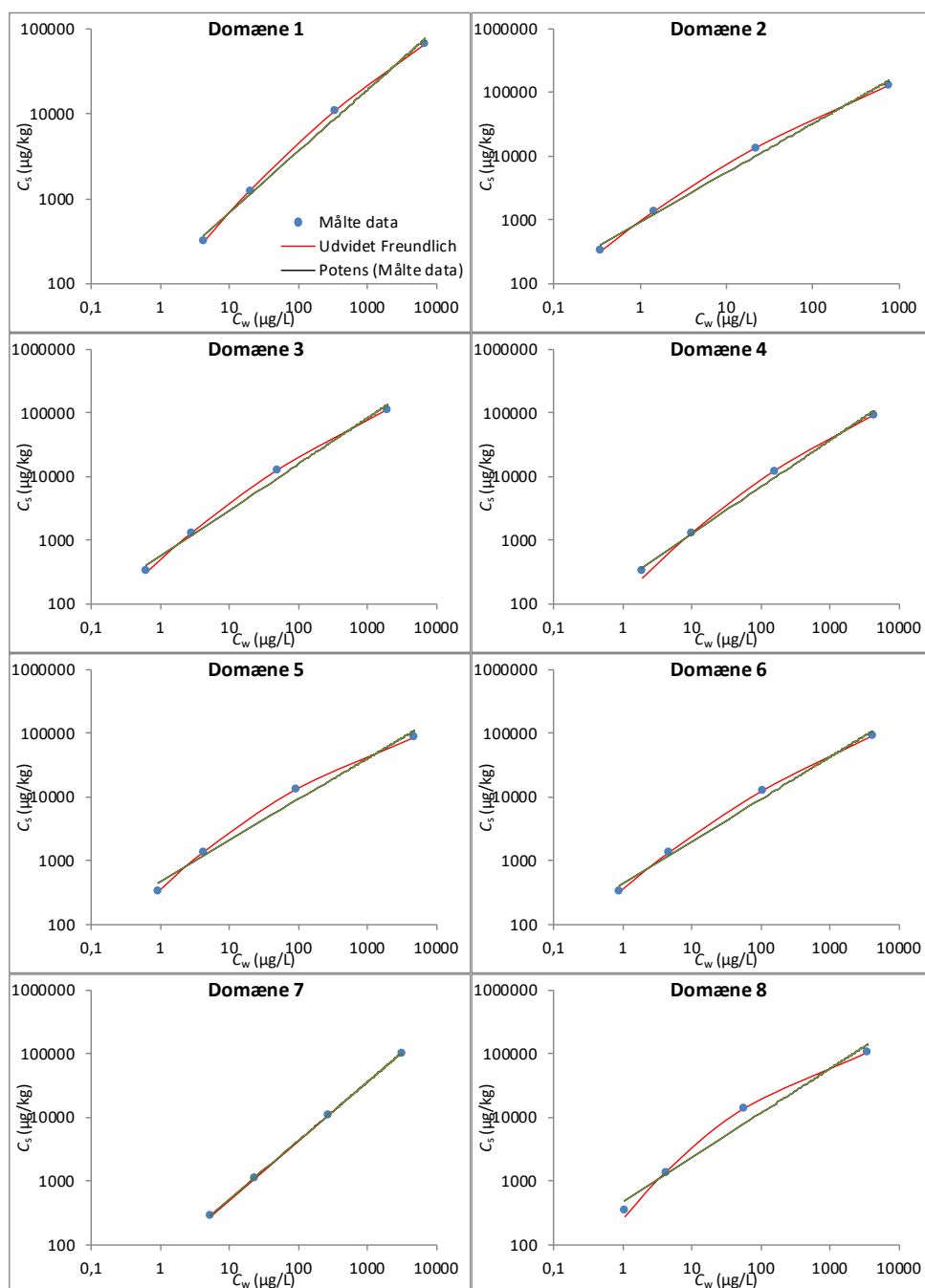
Domæne	2000-500 µm	250-500 µm	63-250 µm	< 63 µm	63-2 µm	< 2µm
	%	%	%	%	%	%
1	6,3	12,3	35,7	45,7	39,4	6,3
2	5,5	11,2	32,3	51,0	43,2	7,8
3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	6,0	8,9	28,5	56,6	43,2	13,4
5	12,2	8,8	25,5	53,5	41,0	12,5
6	9,1	7,4	26,4	57,1	43,5	13,6
7	12,0	9,9	26,0	52,1	45,5	14,1
8	4,3	7,6	28,3	59,8	45,5	14,3

Domæne	Fell	Fe-oxalat	Fe-CBD	Fe-total	Al-oxalat	Mn-CBD
	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
1	50	38	76	239	17	3,7
2	44	33	115	441	26	4,8
3	60	35	105	374	25	3,7
4	45	11	70	299	8	2,8
5	38	3	19	217	7	0,6
6	44	9	52	270	7	1,8
7	29	37	226	515	10	16,6
8	112	9	13	247	7	0,8

Domæne	CEC	Ombyt Ca	Ombyt Mg	Ombyt K
	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg
1	9,25	8,42	0,18	0,64
2	12,20	11,12	0,84	0,24
3	11,94	10,95	0,74	0,25
4	7,52	6,71	0,64	0,16
5	7,75	6,98	0,59	0,18
6	7,15	6,04	0,94	0,17
7	8,26	6,99	1,13	0,14
8	4,79	3,95	0,58	0,26

Domæne	Ombyt Na	Ombyt Ca	Ombyt Mg	Ombyt K	Ombyt Na
	cmol/kg	%	%	%	%
1	0,00	91,1	1,9	7,0	0,0
2	0,00	91,1	6,9	1,9	0,0
3	0,00	91,7	6,2	2,1	0,0
4	0,00	89,2	8,6	2,2	0,0
5	0,00	90,0	7,7	2,3	0,0
6	0,00	84,5	13,2	2,3	0,0
7	0,00	84,6	13,7	1,6	0,0
8	0,00	82,5	12,0	5,5	0,0

Bilag 9. Glyphosat, sorption til de otte domæner på Lund-lokaliteten



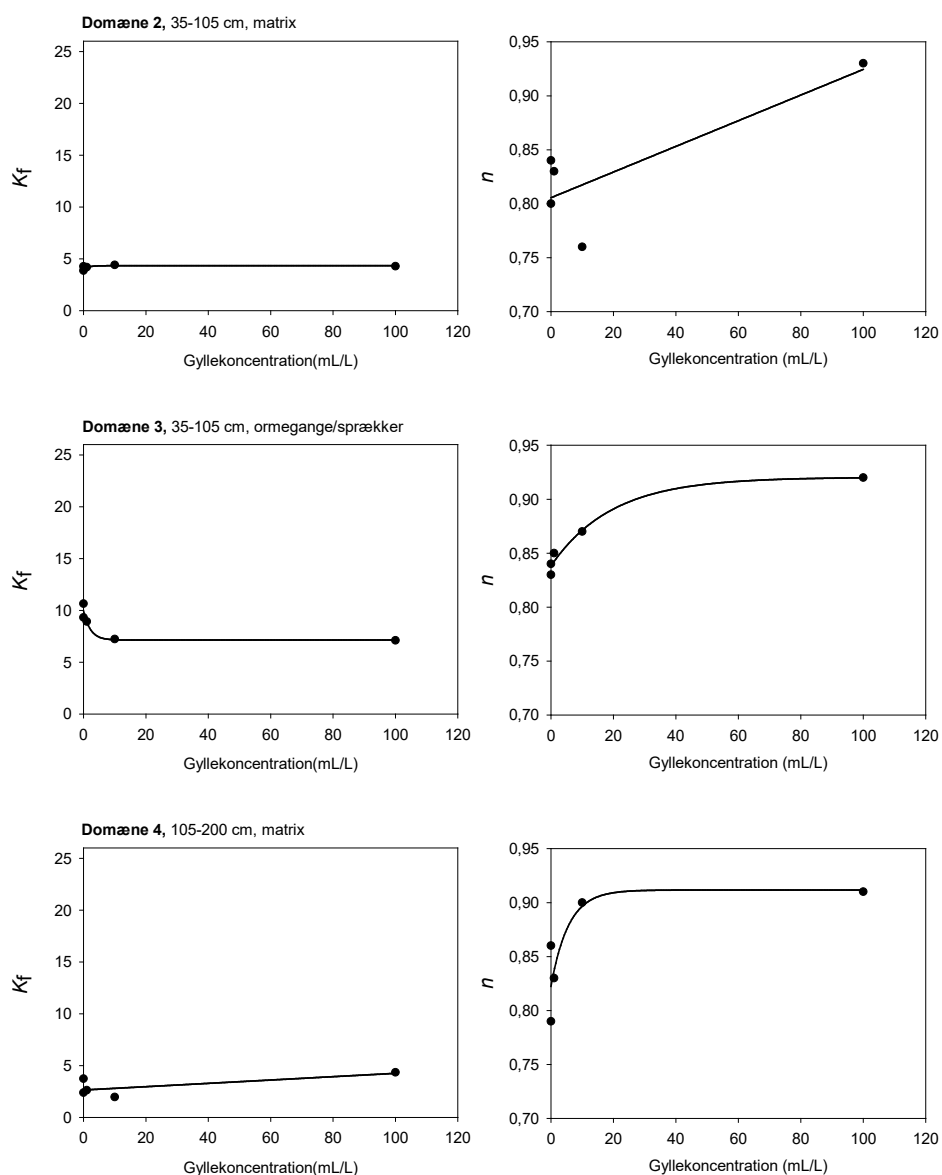
Figur 70. Freundlich-isoterm (potens) samt de udvidede Freundlich-isoterm for de otte domæner på Lund-lokaliteten.

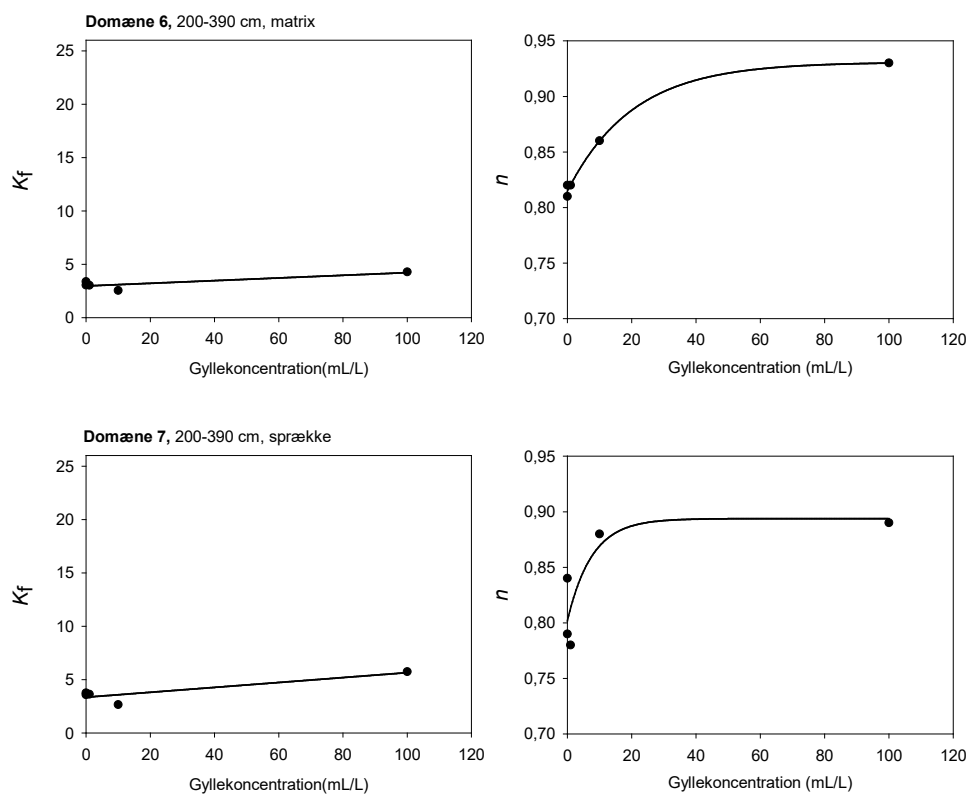
Bilag 10. Glyphosat, effekt af gyllevæskens koncentration i de otte domæner i Lund

Domæne	Kontrol			1 mL/L		
	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	72,47	1,0570	0,03573	72,40	1,0082	0,03031
2	947,03	0,9826	0,04271	1026,21	0,9612	0,04375
3	495,89	0,9687	0,03976	472,09	0,9601	0,03772
4	124,99	1,1230	0,04205	244,34	0,9818	0,03854
5	352,54	1,0149	0,05286	350,27	1,0393	0,05462
6	359,12	0,9076	0,03736	354,25	0,9678	0,04489
7	58,14	0,9297	0,00000	115,85	0,8534	0,00000
8	251,15	1,3212	0,07122	264,46	1,3320	0,07277

Domæne	10 mL/L			100 mL/L		
	K_{Fex}	n_{ex}	D	K_{Fex}	n_{ex}	D
1	35,31	1,1060	0,03289	11,72	1,0205	0,0190
2	656,57	0,9953	0,04332	46,89	1,2022	0,0350
3	262,37	1,0679	0,04471	22,84	1,2463	0,0355
4	252,92	1,0892	0,05019	30,40	1,2671	0,0398
5	258,33	1,0870	0,05255	18,21	1,3864	0,0442
6	241,19	1,0737	0,04746	29,90	1,2709	0,0402
7	258,89	0,8776	0,01612	87,63	1,1174	0,0311
8	264,65	1,3331	0,07269	13,51	1,2907	0,0346

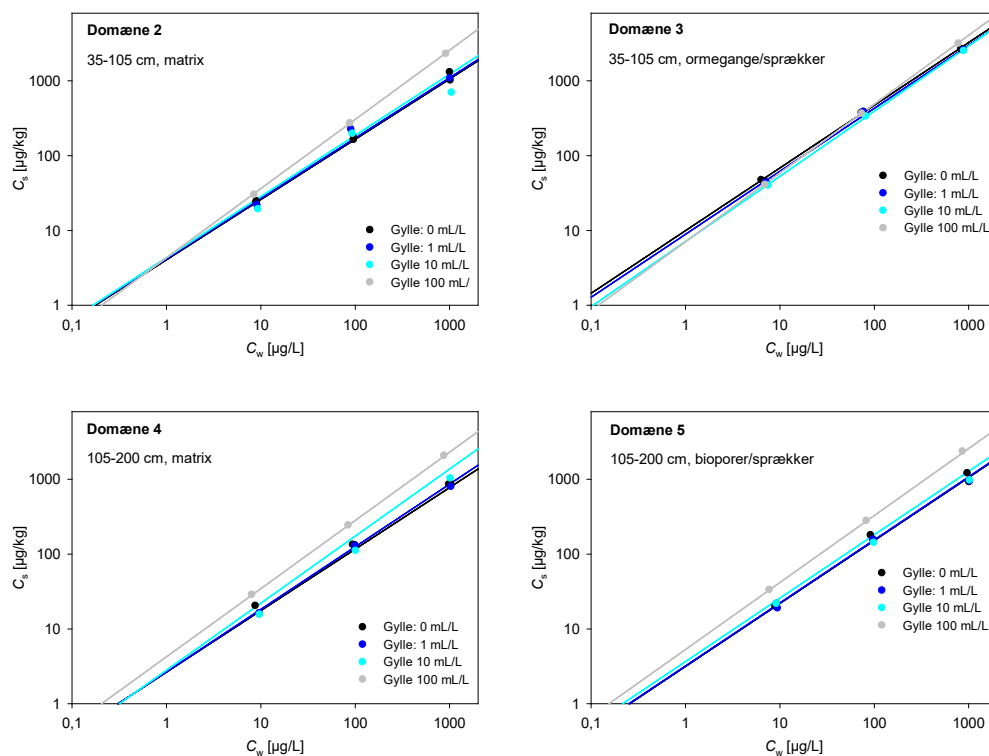
Bilag 11. Tebuconazol, Freundlich parametrenes afhængighed af gyllevæskens koncentration





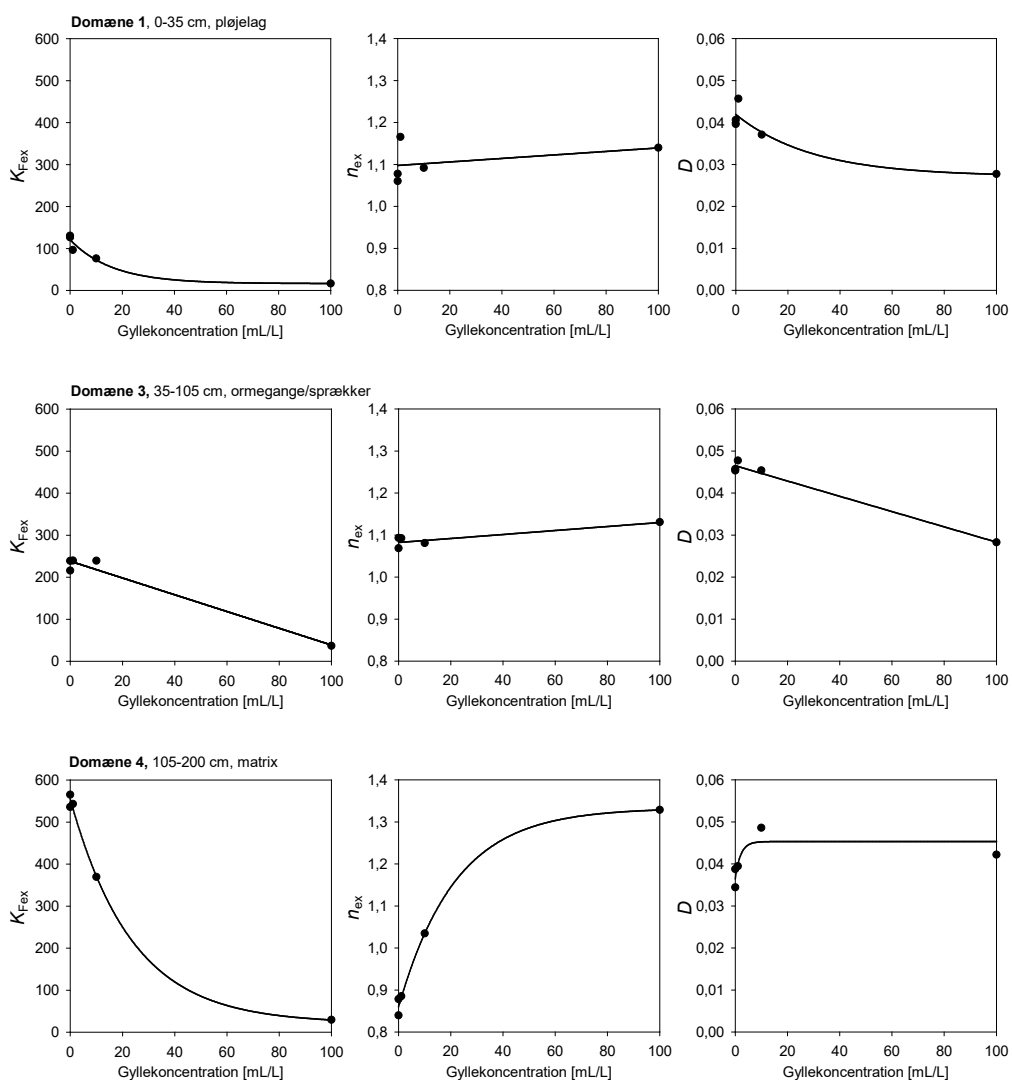
Figur 71. Tebuconazol. Freundlich parametrene's afhængighed af koncentrationen af gyllevæske.

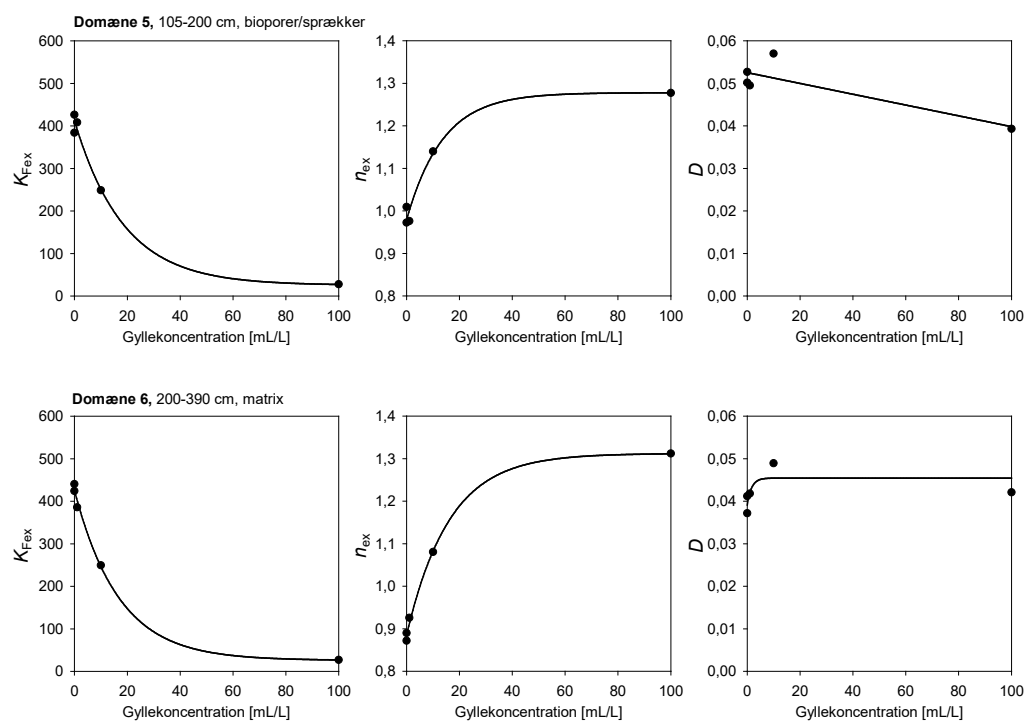
Bilag 12. Tebuconazol, test af parameter-funktioner



Figur 72. Test af i hvor høj grad Freundlich parameterfunktionerne kan forudsige de tebuconazol sorptionsdata, som parameterfunktionerne bygger på.

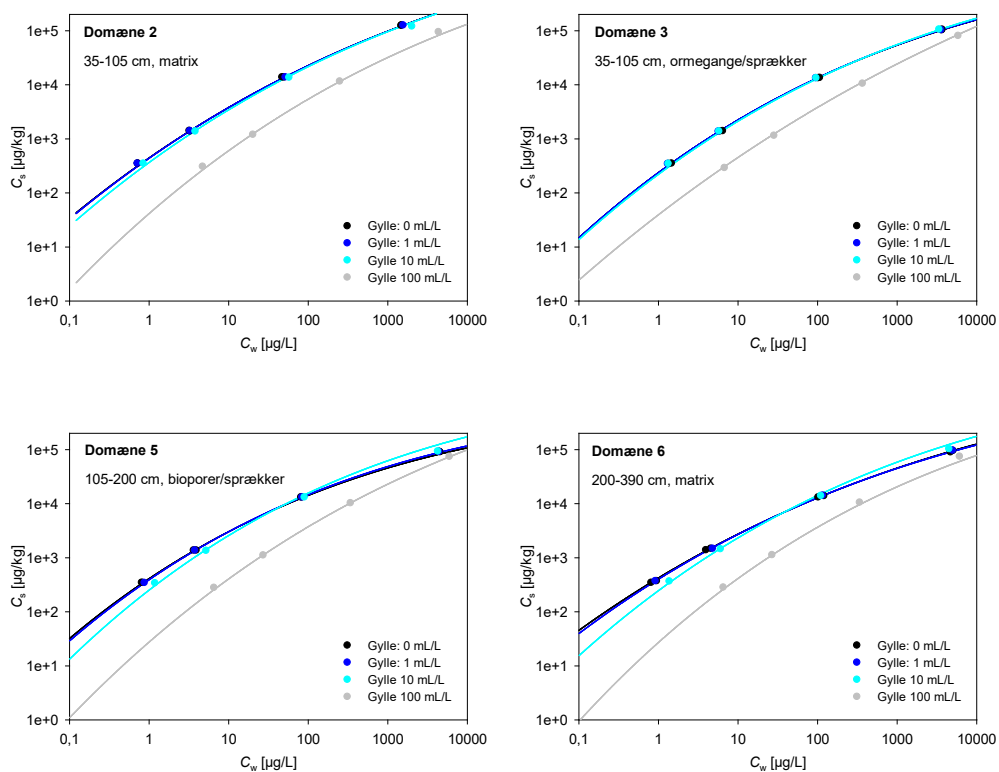
Bilag 13. Glyphosat, Freundlich parametrenes afhængighed af gyllevæskens koncentration





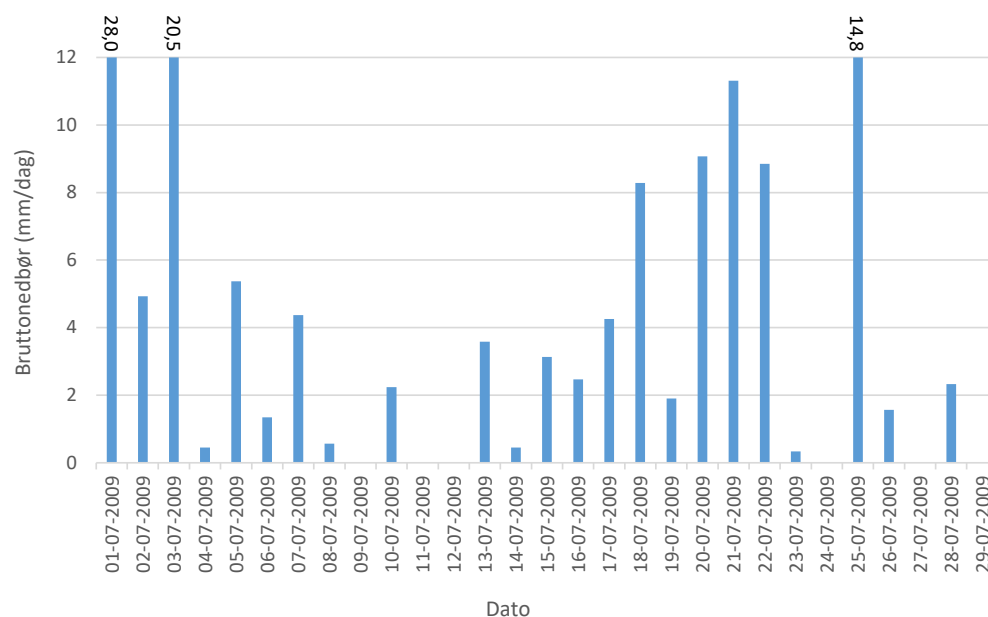
Figur 73. Glyphosat. De udvidede freundlich parametres afhængighed af koncentrationen af gyllevæske.

Bilag 14. Glyphosat, test af parameterfunktioner



Figur 74. Test af i hvor høj grad de udvidede Freundlich parameterfunktionerne kan forudsige de glyphosat sorptionsdata, som parameterfunktionerne bygger på. De målte værdier er middel af dobbeltbestemmelser. Figureerne er extrapoleret ned til grænseværdien på $0,1 \mu\text{g/L}$.

Bilag 15. Nedbør på VAP- marken i Estrup i juli 2009



Figur 75 Bruttonedbør for juli 2009

Bilag 16. Lithologisk beskrivelse af VAP- marken ved Estrup

Lithologisk beskrivelse af jordprofilen på VAP-marken ved Estrup. Data for nedbør og grundvandspejlets placering med mere i model-simuleringerne er hentet fra denne mark.

Fra Lindhardt et al. (2001):

Depth m b.g.s.	Description
0.0–0.3	Top soil, sand, mix of clay, silt, and small mix of gravel, blackish brown. Noncalcareous.
0.3–1.0	Clay till, strong mix of clay, mix of silt and sand, weak mix of gravel, some boulders. Numerous biopores, roots and burrows. Periglacial involutions, sand bodies in decimetre to meter scale veins and sand lenses. Strong brown to yellowish brown. Noncalcareous.
1.0–2.0	Clay till, sticky, strong mix of clay and silt, mix of sand, weak mix of gravel, biopores with clay skins. Brownish yellow with grey colouring around macropores. Noncalcareous.
2.0–3.70	Clay till, sandy, mix of clay silt and sand, some gravel. The till contains numerous chalk rafts. Fractures – horizontal as well as vertical – are abundant and covered with FeO and MnO. Iron oxides usually dominate but occasionally manganese oxides take over. The fractures seen in the profiles form a 3-dimensional pattern resembling that of a brick wall. The colour is light yellowish brown to pale brown with strong brown to yellowish red (rust coloured) haloes around the fractures. The sediment is calcareous or noncalcareous, depending on where in the pit the till is sampled.
3.70–3.90	Sandy till, strong mix of sand, mix of silt and clay, homogenous, strong brown calcareous or noncalcareous, depending on where in the pit the till is sampled.
3.90–5.0	Clay till, sandy, mix of clay silt and sand, some gravel. The till contains several chalk rafts. Fractures – horizontal as well as vertical – are abundant and covered with iron and manganese oxides and hydroxides. The fractures form a 3-dimensional pattern resembling that of a brick wall. The colour is light yellowish brown to light brownish grey with strong brown to yellowish red (rust coloured) haloes around the fractures. The sediment is calcareous or noncalcareous, depending on where in the pit the till is sampled.

Bilag 17. Modelparametre

Modelparametre. Hydrauliske parametre for ormegangen, pløjesålen, sprækken og matrix over- og under kalkgrænsen bestemt for nabomarken ved Gjorslev (Rosenbom et al., 2009).

Domæne	Parameter	Værdi	Kilde
CaCO₂-fattig matrix	Mættede hydrauliske lednings- evne [cm/s]	$5.4 \cdot 10^{-4}$	Jacobsen and Iversen, 2004.
	Porøsitet [cm ³ /cm ³]	0.36	Jaobsen and Iversen, 2004.
	Residual vandmætning	0.08	Jaobsen and Iversen, 2004.
	van Genuchten parameter, α [1/cm]	0.00698	Estimeret udfra dræningskurven præsenteret i Jacobsen og Iversen, 2004.
	van Genuchten parameter, β	2.0	Estimeret udfra dræningskurven præsenteret i Jacobsen og Iversen, 2004.
	Longitudinal dispersivitet [cm]	5.0	Estimeret.
	Transverse dispersivitet [cm]	1.0	Jørgensen et al., 1998.
CaCO₂-rig matrix	Saturated conductivity K_s [cm/s]	$1.8 \cdot 10^{-6}$	Jacobsen and Iversen, 2004.
	Porosity n [cm ³ /cm ³]	0.31	Jacobsen and Iversen, 2004.
	Residual saturation, S_r	0.07	Jacobsen and Iversen, 2004.
	van Genuchten parameter, α [1/cm]	0.00293	Estimated from drainage curves presented in Jaobsen and Iversen, 2004.
	van Genuchten parameter, β	1.07442	Estimated from drainage curves presented in Jaobsen and Iversen, 2004.
	Longitudinal dispersivity [cm]	10.0	Jørgensen et al., 1998
	Transverse dispersivity [cm]	1.0	Jørgensen et al., 1998
	Vertical transverse dispersivity	1.0	Jørgensen et al., 1998.
Sprække	Aperture[cm]	0.01	Estimated from SEM-image.
	Residual saturation, S_r	0.01	Assumed.
	van Genuchten parameter, α	0.04687	Estimated from SEM-image.
	van Genuchten parameter, β	2.29719	Estimated from SEM-image.
	Longitudinal dispersivity [cm]	10.0	Jørgensen et al., 1998.
	Transverse dispersivity [cm]	0.1	Assumed.
Ormegange	Aperture[cm]	0.3	Estimated from SEM-image.
	Residual saturation, S_r	0.01	Assumed.
	van Genuchten parameter, α	0.1	Gerke and van Genuchten,
	van Genuchten parameter, β	2.0	Gerke and van Genuchten, 1993.
	Longitudinal dispersivity [cm]	10.0	Assumed.
	Transverse dispersivity [cm]	0.1	Assumed.

TRANSPORE - Sorberende pesticiders mobilisering, tilbageholdelse og transport i makroporer

Glyphosat og tebuconazol er eksempler på pesticider, der binder kraftigt til jord, og som derfor har været anset for uproblematisk med hensyn til udvaskning til grundvandet. Alligevel er begge pesticider påvist i grundvandet, især på lerjorde, hvor en del af vandets strømning foregår i ormegange og sprækker, såkaldte makroporer. I TRANSPORER-projektet undersøgte vi glyphosats og tebuconazols sorption i to jordprofiler fra Stevns. Jordprofilerne indeholdt otte forskellige domæner, som var klart adskilte baseret på jordhorisonter og tilstedeværelse eller fravær af bioporer og sprækker. Tebuconazols og glyphosats varierende sorption ned gennem jordprofilerne viser, at generelle sorptionsdata bestemt i jord fra pløjelag ikke repræsenterer sorptionen i de dybere domæner. Pesticidernes sorption var desuden kraftigt påvirket af fortyndet gyllevæske. Disse effekter er ikke tidligere beskrevet og indgår ikke i godkendelsesproceduren for pesticider. Vores studium viser, at sorberende pesticiders udvaskning til det øvre grundvand kan skyldes en kombination af hurtig strømning i makroporer på grund af kraftige nedbørshændelser og svingende grundvandsstand, lav sorption i mineralske jordhorisonter, samt pesticid-mobilisering i tilstedeværelse af gyllevæske, som kan mindske sorptionen for stoffer, der normalt anses for sorberende.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk