



Samlet forståelse af spraydrift, luftbåren afdrift og fordampning



Bekæmpelsesmiddel for
skning nr. 191

Oktober 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Peter Kryger Jensen,
Hans Albert Petersen,
Kirsten Heinrichson,
Institut for Agroøkologi

Peter Borgen Sørensen, Institut for Bioscience

Rossana Bossi, Institut for Miljøvidenskab, alle
Aarhus Universitet

ISBN: 978-87-7038-240-3

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.	Sammendrag og konklusion	6
3.	Summary and conclusion	8
4.	Indledning	10
4.1	Baggrund	10
4.2	Formål	11
4.3	Projektets gennemførelse	11
4.4	Rapportens opbygning	12
5.	Kvantificering af fordampning af prosulfocarb under realistiske anvendelsesforhold	13
5.1	Baggrund	13
5.2	Opstilling af feltundersøgelse	13
5.2.1	Dataopsamling	13
5.2.2	Sprøjtning med Boxer i fordampningsforsøg	13
5.2.3	Analyse af luftprøver	15
5.2.4	Genfinding af prosulfocarb under sprøjtebom	16
5.3	Dataanalyse	16
5.3.1	Eksempel	16
5.3.2	Evaluerings af det eksponentielle koncentrationsprofil	18
5.3.3	Samlet analyse	20
5.3.4	Opstilling af empirisk model for afdampningsflux	23
5.4	Diskussion og konklusion	28
	Bilag 1. Plan for dataindsamling	30
	Bilag 2. Matematisk model og forudsætninger bag massebalancemetoden	33
	Bilag 3. Koncentrationsprofiler justeret for baggrund	35
	Bilag 4. Datatabel til den statistiske analyse	43
	Bilag 5. Oversigt over forkortelser anvendt i afsnit 5	44
6.	Massebalanceundersøgelser samt estimering af luftbåren afdrift i realistiske anvendelsesscenarier	45
6.1	Indledning	45
6.2	Metode & materialer	46
6.3	Resultater & diskussion	50
6.3.1	Vejrforhold ved sprøjtning	50
6.3.2	Afsætning under bom	50
6.3.3	Sedimentationsafdrift	53
6.3.4	Luftbåren afdrift	56
6.3.5	Total afdrift	59
6.3.6	Massebalance	59
6.4	Konklusion	59

7.	Review af atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb samt eksperimentel identifikation af nedbrydningsprodukter og halveringstid af prosulfocarb	61
7.1	Atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb	61
7.2	Atmosfærisk transport og afsætning af prosulfocarb	62
7.3	Øvrig transport og nedbrydning af prosulfocarb	63
7.3.1	Nedbrydning	63
7.3.2	Transport	63
7.4	Sammenfatning	64
8.	Referencer	65

1. Forord

Nærværende projekt (J.nr. MST-667-00197) finansieret af Miljøstyrelsens program for Bekæmpelsesmiddelforskning er gennemført som et samarbejdsprojekt mellem Institut for Agroøkologi, Institut for Bioscience samt Institut for Miljøvidenskab ved Aarhus Universitet.

Tak til de tre repræsentanter fra projektets følgegruppe der er kommet med kommentarer og forslag til tidligere versioner af denne rapport. De tre er Alf Aagaard, Miljøstyrelsen, Nis Schmidt, Dansk Planteværns repræsentant og Jens Erik Jensen, SEGES.

2. Sammendrag og konklusion

I efteråret 2013 blev herbicidet prosulfocarb i flere tilfælde fundet på økologisk dyrkede æbler i Fødevarestyrelsens stikprøver. Kilderne til prosulfocarbs forekomst på æbler i måleprogrammet blev ikke opklaret. Ved sprøjtning med pesticider sker der tab til omgivelserne i form af afdrift og fordampning. Der har i mange år været fokus på afdrift i forbindelse med sprøjtning med pesticider. Afdrift sker i umiddelbar sammenhæng med sprøjtningen og består af dråber, der føres bort fra det sprøjtede areal med vinden. Der har i en lang årrække været fastsat afstandskrav eksempelvis til vandmiljøet i forbindelse med et pesticids godkendelse. Fokus har dog langt overvejende været på den såkaldte sedimentationsafdrift, som er den ene fraktion afdrift opdeles i. Sedimentationsafdrift er den del af afdriften, der består af de største dråber, som typisk afsættes i vindretningen tæt på det sprøjtede areal og dermed kan give skader på nabokulturer og i vandløb. En anden fraktion, den luftbårne afdrift, består af de mindste og mest vindfølsomme dråber. Tyngden af disse dråber er så begrænset, at dråberne følger vindens strømning og opblandes i den luftmasse, der passerer væk fra det sprøjtede areal. Under transporten fordamper der vand fra dråberne, som derved reduceres yderligere i størrelse, indtil alt vand er fordampet. Der har hidtil været meget lidt fokus på den luftbårne afdrift i forbindelse med sprøjtning.

Den anden tabskilde ved anvendelse af pesticider er fordampning. Fordampning foregår i perioden efter udsprøjtning, når pesticidet er afsat på jord/planter, men fordampes og transporteres ud af det behandlede areal. Fordampning af pesticider under feltforhold er meget begrænset undersøgt.

Afdrift er en fysisk proces, der primært styres af sprøjteteknik og vejrforhold. Fordampning påvirkes derimod primært af pesticidets iboende kemiske egenskaber.

Formålet med indeværende projekt var at bidrage med viden om de to tabskilder, luftbåren afdrift og fordampning, som er dårligst belyst. Der blev gennemført 4 afdriftsforsøg under tilstræbt varierende vejrforhold. I forsøgene indgik tre typisk anvendte sprøjteteknikker, kategoriseret som fin, medium henholdsvis grov forstøvning. I forsøgene blev såvel sedimentations- som luftbåren afdrift målt. Undersøgelsen viste, at den luftbårne afdrift var 2,5 – 3 gange større end sedimentationsafdriften. Det må samtidig forventes, at den luftbårne afdrift underestimeres med den samplingsteknik, der blev anvendt.

Til måling af luftbåren afdrift er standarden pt. passive samplers, hvis samplingseffektivitet ikke er veldokumenteret men formodes at afvige væsentligt fra 100%. Under disse forudsætninger blev der med den fine forstøvning målt en luftbåren afdrift, der var en faktor 3 større end sedimentationsafdriften. Med medium og grov forstøvning var den luftbårne afdrift ca. 2,5 gange større end sedimentationsafdriften. Når forstøvningen ændres fra fin til grov, reduceres den luftbårne afdrift således forholdsvis mere end den reduktion i afdrift, der opnås på sedimentationsdelen. Når der indføres regler om anvendelsen af afdriftsreducerende udstyr i form af dyser med grovere forstøvning, opnås der således en reduktionseffekt på den luftbårne afdrift, som er mindst lige så stor som afdriftsreduktionen på sedimentationsdelen.

I projektet blev der gennemført 4 feltforsøg på vintersæd i tidlige udviklingsstadier, hvor fordampning af prosulfocarb blev undersøgt i perioden efter udsprøjtning. I måleperioden blev der registreret en række vejrrparametre med henblik på at opstille en model, der kunne beskrive fordampningen af prosulfocarb. Fordampningen af prosulfocarb kunne beskrives med en model med to signifikante parametre, 1) tid efter udsprøjtning samt 2) vindhastighed. Fordampning aftager med tiden som følge af adsorption, transport og nedbrydning. Vindhastigheden påvirker grænselaget langs jorden, og stigende vindhastighed øger fordampningen. Da fordampningen aftager med tiden er lav vindhastighed i den første periode efter udsprøjtning væsentligst for at sikre en lav fordampning. Modellen estimerer, at den samlede mængde prosulfocarb, der fordampes i perioden efter udsprøjtning, udgør 32% ved en konstant vindhastighed på 1 m/s. Den fordampede andel vokser til 50% henholdsvis 62% ved konstante vindhastigheder på 3 m/s henholdsvis 5 m/s. Den opstillede models estimering af fordampning af prosulfocarb ved lav vindhastighed er i god overensstemmelse med den

fordampning, der er rapporteret i EFSA's peer review af prosulfocarb. Derimod er der i en svensk undersøgelse fundet en fordampning af prosulfocarb, der er væsentligt lavere, og som ikke alene kan forklares ved, at der blev målt lavere vindhastighed i måleperioden i den svenske undersøgelse. Det viser tydeligt, at det, med den nuværende viden, er svært at opstille sikre generelle regler for, hvad der skal til for at undgå en stor afdampningsfluks.

Det gennemførte litteraturreview konkluderede, at den atmosfæriske transport af prosulfocarb i dagslys forventes at være begrænset til korte distancer på grund af nedbrydning i sollys. I mørke er nedbrydningen mindre, og transport over større afstande vil kunne forekomme.

3. Summary and conclusion

In the autumn of 2013, the herbicide prosulfocarb was detected in several random samples taken by the Danish Veterinary and Food Administration from organically grown fruit. The source of the contamination of the fruit samples with prosulfocarb was not identified. During pesticide application, a proportion of the applied dose is lost to the environment as spray drift and evaporation. Losses caused by spray drift has been the focus of attention for many years. Spray drift occurs during the application when a proportion of the small droplets is carried out of the treated area with the wind. During pesticide application, buffer zones are set to protect e.g. watercourses. However, focus has been on the sedimenting proportion of spray drift, which is one of the fractions into which spray drift is classified. Sedimenting spray drift is the fraction consisting of the largest droplets that are deposited in the wind direction close to the sprayed area. This fraction can cause damage to neighbouring crops/areas and adjacent watercourses. The other fraction, the airborne spray drift, consists of the smallest and most wind-sensitive droplets. The heaviness of these droplets is so limited that the droplets will follow the prevailing wind movements and the droplets are mixed into the air mass passing away from the treated area. During the transport, water evaporates from the droplets, reducing their mass further until all water is evaporated. Until now, the airborne spray drift fraction arising from pesticide applications has been given limited attention.

Another source of loss when applying pesticides is evaporation. Evaporation takes place in the period following the application when the pesticide is deposited on soil/plants, but evaporates and is transported out of the treated area. Evaporation of pesticides under field conditions has only been investigated to a limited extent.

Spray drift is a physical process primarily determined by application technique and weather conditions. Evaporation of pesticides is determined primarily by the chemical characteristics of the active ingredient.

The purpose of this project was to increase knowledge on the two sources of pesticide loss, airborne spray drift and pesticide evaporation. A total of four spray drift experiments were carried out under varying weather conditions. In the experiments, three typical application techniques classified as fine, medium and coarse were tested. In the experiments, both sedimentation and airborne spray drift were measured. The results showed that the airborne spray drift fraction was 2.5-3 times larger than the sedimentation drift fraction. This is despite the fact that the airborne spray drift is supposed to be underestimated with the sampling method used. The sampling was carried out using a standard recommended passive sampling technique with a sampling efficacy assumed to be significantly below 100%. Under this precondition, the airborne spray drift was a factor three larger than the sedimentation spray drift testing the fine application. With medium and coarse applications, airborne spray drift was approximately a factor 2.5 larger than sedimentation spray drift. When the application is changed from a fine to a medium or coarse application, the airborne spray drift is reduced relatively more than the drift reduction obtained in the sedimenting drift fraction. When regulations are introduced that will require the use of coarser drift reducing nozzles, a reduction of the airborne spray drift will be obtained that is of at least the same size as the reduction of the sedimentation drift fraction.

In the project, four large-scale field experiments were carried out in winter cereal crops at early growth stages examining evaporation of prosulfocarb in the period following application. In the measuring period, a number of weather factors were registered with the aim to fit a model that could describe the evaporation of prosulfocarb. The evaporation of prosulfocarb could be described with a model including two significant parameters, 1) time after application and 2) wind speed. Evaporation decreases with time due to adsorption, transport and degradation. The wind speed influences the border layer close to the soil surface and increasing wind speed will increase evaporation. As evaporation ceases with time, the most important way to reduce evaporation is a low wind speed during the first period after application. The model predicts an evaporation of prosulfocarb equal to 32% of the applied dose at a constant wind speed of 1 m/s. The evaporated part increases to 50% and 62% respectively at a constant wind speed of 3 m/s and 5 m/s respectively. The model developed and its prediction of evaporation at low wind speed is in good accordance with the evaporation values

reported by the EFSA peer review of prosulfocarb. However, a Swedish investigation reports a significantly lower evaporation of prosulfocarb than measured in this project. The difference cannot solely be explained by generally low wind speeds during the measuring period in the Swedish investigation. This shows that with the current knowledge it is difficult to define general conditions preventing evaporation under field conditions.

The review performed concluded that atmospheric transport of prosulfocarb in daylight is expected to be limited to short distances due to degradation in daylight. In darkness, degradation is less and transport over larger distances is possible.

4. Indledning

4.1 Baggrund

I efteråret 2013 blev herbicidet prosulfocarb i flere tilfælde fundet på økologisk dyrkede æbler i Fødevarestyrelsens stikprøver. Kilderne til prosulfocarbs forekomst på æbler i måleprogrammet blev ikke fundet. Ved sprøjtning med pesticider sker der tab til omgivelserne i form af afdrift og fordampning. Afdrift sker i umiddelbar sammenhæng med sprøjtningen og består af dråber, der føres bort fra det sprøjtede areal med vinden. Fordampning foregår i perioden efter udsprøjtning, når pesticidet er afsat på jord/planter, men fordamper og transporteres ud af det behandlede areal. Afdrift er en fysisk proces, der primært styres af sprøjteteknik og vejrforhold. Fordampning påvirkes derimod primært af pesticidets iboende kemiske egenskaber.

Afdrift ved sprøjtning defineres som andelen af sprøjtevæske, der føres ud af det sprøjtede areal under sprøjtningen som følge af klimatiske forhold. Afdrift er summen af sedimentationsafdrift, der foregår over kort afstand, og luftbåren afdrift, der kan foregå over lange afstande. Ved fastsættelse af afstandskrav til vandmiljøet i forbindelse med godkendelse af pesticider anvendes standard afdriftsværdier baseret alene på sedimentationsafdrift med brug af de såkaldte Ganzelmeier værdier (Ganzelmeier *et al.*, 1995; Rautmann *et al.*, 2001). Ganzelmeier værdierne består af en serie af afdriftsforsøg i landbrugsafgrøder samt i busk- og træfrugt, hvor der er anvendt en sprøjteteknik, som er typisk for pågældende kultur. Værdierne angiver procentdelen af sprøjtevæske, der er afsat (sedimenteret) ved jordniveau i vindretningen med stigende afstand fra det sprøjtede areal, samt usikkerheden på målingerne angivet med konfidensintervaller. Værdierne kan beskrives med en eksponentielt aftagende funktion med stigende afstand fra det sprøjtede areal. Den luftbårne afdrift består af dråber og partikler, der har så lille tyngde, at de følger luftens bevægelser. Den pt. anbefalede metode til at måle luftbåren afdrift er at opfange afdriften på samplers monteret på master i en afstand fra det behandlede areal, der er bestemt af afgrøde/kultur (ISO22866, 2005). Luftbåren afdrift har haft meget mindre fokus end sedimentationsafdrift i forhold til lovgivning og regulering. Samtidig er metodikken behæftet med større usikkerhed i form af den effektivitet, hvormed samplerne opfanger afdriften. I afdriftsforsøg indgår måling af den luftbårne fraktion derfor typisk ikke, og de undersøgelser, der er publiceret, må betegnes som sporadiske, da formålet typisk har været at sammenligne sprøjteteknikker. Nyere undersøgelser stiller yderligere spørgsmål ved, hvorvidt master opstillet nedenfor det sprøjtede område er tilstrækkeligt til at opfange hele fraktionen, eller om der også skal foretages sampling over det sprøjtede areal, når der anvendes tågesprøjter (Gil *et al.*, 2007). Der er gennemført meget få undersøgelser, hvor alle sprøjtefraktioner er målt, således at der kan opstilles en massebalance, og kun en af undersøgelserne er udført i en markafgrøde med en almindelig marksprøjte. Der foreligger derimod mange undersøgelser, hvor der er målt afsætning i målområdet (afsætning på afgrøde/planter + afsætning på jord). På baggrund af målt afsætning i målområdet samt ved at tage højde for forventet sedimentationsafdrift ved sprøjteopgaven har Jensen & Olesen (2014) i et nyere review beregnet massebalancer i disse undersøgelser. Reviewet viste, at der ofte ikke kan gøres rede for en forholdsvis stor del af den udsprøjtede dosering. Den manglende fraktion udgjorde for markafgrøder fra 5,5 - 26,1%, mens den for træfrugt sprøjtet med tågesprøjter i et enkelt tilfælde var oppe på 61,8%. Det er ikke muligt at afdække årsagen ud fra undersøgelserne, men reviewets konklusion er, at flere resultater indikerer, at den luftbårne afdrift kan udgøre en væsentlig del af den fraktion, der ikke kan gøres rede for.

Afdrift kan reduceres gennem sprøjteførerens valg af sprøjteteknik (dråbestørrelse, bomhøjde, kørehastighed, anvendelse af luftledsagelse mm), samt ved at udføre sprøjtning under gunstige vejrforhold, det vil sige lav vindhastighed, moderat temperatur samt relativ høj luftfugtighed. De få parallelle undersøgelser, der er udført, tyder på, at luftbåren afdrift og sedimentationsafdrift er korreleret (Jensen & Arvidsson, 2000). Sprøjtetekniske faktorer samt vejrforhold, der sikrer en begrænset sedimentationsafdrift, forventes derfor også at minimere den luftbårne afdrift.

En anden kilde til pesticider i atmosfæren er fordampning af aktivstoffer fra planter og jord i perioden efter udsprøjtning. Denne fraktion er bestemt af stoffets iboende egenskaber og af vejrforholdene i perioden efter udsprøjtning.

En generel matematisk model for transport og omsætning af pesticider kaldet PestSurf er opstillet (Styczen *et al.*, 2004). Denne model søger at beregne pesticiders eksponering i overfladevand, primært for små marknære vandløb. Som undermodel til PestSurf er udviklet en model for lufttransport og afsætning (PestDep) (Asman *et al.*, 2003). PestSurf bruger en meget simpel empirisk model (Smit *et al.*, 1997), der estimerer samlet fordampning over 7 dage som funktion af fysisk-kemiske egenskaber. En tidskala på 7 døgn er meget grov, sammenlignet med den tidskala, der gælder for transporten og processer i luften, men fokus i PestDep er ikke at beskrive afdampningen, men derimod at kvantificere transport og afsætning. Derfor er fokus i dette projekt netop at følge op på fordampning fra jord og planter fra udsprøjtede arealer for derved at understøtte den viden, som er i PestDep med en tidskala, der er kort nok til integrering i modeller for transport og processer i luften samt afsætning.

Fund af pesticider på afgrøder, der ikke er behandlet med produktet, kan skyldes sedimentationsafdrift, der typisk kontaminerer nabokulturer. En anden kilde er fjerntransport af pesticidet, som kan forekomme med luftbåren afdrift og/eller fordampning som kilde. NOVANA programmet (Ellermann *et al.*, 2019) omfatter målinger af våddeposition af 12 pesticider. I programmet indgår aktivstoffer, der er godkendt i Danmark, men også aktivstoffer, der ikke længere er godkendte. Der registreres forekomst af flere af de aktivstoffer, der ikke er godkendt i Danmark, og kilden formodes at være fjerntransport fra nabolande. For prosulfocarb konkluderer rapporten, at "Våddepositionen af prosulfocarb i 2017 lå på niveau med de tidligere år, og der kan ikke observeres en udviklingsendens". På baggrund af fundene af prosulfocarb i 2013 har SEGES i samarbejde med Syngenta og Globachem (firmaer med prosulfocarb produkter) udformet en handlingsplan for at minimere problemet. Handlingsplanen indeholder anbefalinger, som reducerer afdriften ved sprøjtning, og som forventes at reducere tabet ved fordampning. Endvidere har Miljøstyrelsen fra efteråret 2017 indført et krav om, at der skal anvendes en sprøjteteknik, der er klassificeret til minimum 75% afdriftsreduktion ved anvendelse af herbicider, der indeholder prosulfocarb.

Med stadig lavere detektionsgrænser øges sandsynligheden for, at der fremover gøres flere fund af pesticider på afgrøder forårsaget af fjerntransport med luftbåren afdrift og/eller fordampning som primær kilde. Projektet vil belyse, hvordan de 2 kilder er påvirket af valg af sprøjteteknik og vejrforhold på sprøjtetidspunktet og i perioden umiddelbart efter udsprøjtning, samt plante/afgrødedække på udbringningstidspunktet.

4.2 Formål

Projektet indeholdt oprindeligt 4 arbejdsopgaver med følgende formål:

1. Kvantificere fordampningen af prosulfocarb fra et sprøjtet areal efter udsprøjtning, under realistiske anvendelsesforhold om efteråret, hvor prosulfocarb typisk anvendes.
2. Gennemføre massebalanceundersøgelser og estimere omfanget af luftbåren afdrift i realistiske anvendelsesscenarier. Det er desuden formålet at undersøge korrelation mellem sedimentations- og luftbåren afdrift.
3. At undersøge om brillantsulfolavin, der anvendes som standard i afdriftsundersøgelser, giver anledning til en anden luftbåren afdrift end et flygtigt aktivstof eksemplificeret ved prosulfocarb.
4. Litteraturreview af atmosfæriske nedbrydningsprocesser som baggrund for at forudsige mulige nedbrydningsprodukter af prosulfocarb.

4.3 Projektets gennemførelse

De to førstnævnte formål og tilhørende feltforsøg var projektets hovedindhold. I feltforsøgene med måling af fordampning af prosulfocarb blev der målt afsætning under sprøjtebommen. Grundet lav genfinding af prosulfocarb i første års forsøg blev det besluttet at undersøge årsagen til dette i metodikforsøg. Resultaterne fra disse undersøgelser er indeholdt i afsnittet om fordampning af prosulfocarb. Ressourcerne til dette blev taget fra arbejdsopgave 3, sammenligning af afdrift af tracer og prosulfocarb, der udgik. Med en lav genfinding af prosulfocarb på objekter til måling af afdrift måtte det forventes at standardtraceren altid ville give højere værdier. I arbejdsopgave 4 var der oprindeligt alene planlagt et litteraturreview. Med medfinansiering fra Institut for Agroøkologi, samt i samarbejde med kolleger fra en af de førende europæiske grupper indenfor atmosfærekemi, den atmosfæriske pesticidforskningsgruppe i Valencia, blev formålet med denne arbejdsopgave udvidet til også at omfatte eksperimentelle undersøgelser. I de faciliteter gruppen råder over i Valencia (EUPHORE), blev der gennemført undersøgelser med henblik på at identificere de dominerende atmosfæriske nedbrydningsprodukter af prosulfocarb samt at bestemme halveringstiden for prosulfocarb i atmosfæren.

4.4 Rapportens opbygning

Rapporten består af 3 afsnit, hvor de gennemførte aktiviteter er afrapporteret.

Kvantificering af fordampning af prosulfocarb under realistiske anvendelsesforhold.

Massebalanceundersøgelser samt estimering af luftbåren afdrift i realistiske anvendelsesscenarier.

Litteraturreview af atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb samt eksperimentel identifikation af nedbrydningsprodukter og halveringstid af prosulfocarb.

Peter Borgen Sørensen, BIOS er hovedforfatter på afsnit 5. Kvantificering af fordampning af prosulfocarb med input fra Rossana Bossi, Kirsten Heinrichsson, Hans Albert Petersen og Peter Kryger Jensen.

Peter Kryger Jensen har skrevet afsnit 6. Massebalanceundersøgelser og luftbåren afdrift, og Hans Albert Pedersen har skrevet afsnit 7. Review om atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb.

5. Kvantificering af fordampning af prosulfocarb under realistiske anvendelsesforhold

5.1 Baggrund

Dette eksperiment følger de samme principper, som blev anvendt af Andersen *et al.*, 2006. Formålet er, at måle fordampningen som den udmøntes under realistiske forhold i marken. Da fordampning påvirkes af fysiske processer, som et resultat af en kompleks vekselvirkning mellem overfladers ruhed og vindpåvirkning er det svært eller nærmest umuligt at eftergøre en afdampning under laboratorieforhold.

5.2 Opstilling af feltundersøgelse

5.2.1 Dataopsamling

Opsamlingsmetoden bygger på afprøvede principper, som beskrevet i Andersen *et al.*, 2006. Målinger af pesticider foregår i en 10 m høj mast, hvor der opsamles prøver til analyse og samtidig foretages meteorologiske målinger. Pesticidopsamlerne skiftes manuelt efter sprøjtning ifølge skema (bilag 1). Der målt i højderne 0.3, 1.0, 2.0, 4.0 og 9.0 m i 2016 og 0.3, 1.0, 2.0 og 4.0 m i 2017. Der er også opsat baggrundsmålinger (ved 2 m højde), der løbende blev tilstræbt placeret opvinds for det sprøjtede, cirkulære bælte. Disse målinger følger den samme frekvens som målinger i masten. Opsamlere til baggrundsmålinger blev flyttet mellem målingerne under forsøget i forhold til vindretning.

Følgende meteorologiske parametre blev målt og bestemt under feltforsøget med brug af en Vaisala MAWS 301 meteorologi station: vindhastighed og vindretning (i 1, 3 og 5 meters højde), relativ fugtighed, temperatur og lufttryk.

Prosulfocarb opsamles ved at suge luft igennem en cylindrisk sandwich af PUF (polyurethan skum), XAD 2 (polymerresin) og PUF. Diameteren på PUF'en er 6.7 cm og længden er 2.8 cm. Der er 30 ml XAD mellem de 2 PUF-plader. Rengjort PUF og XAD placeres i en rengjort Pyrex flaske, hvor bunden er skåret af. Flaskens gevind skrues i et låg, der via en studs kobles til opsamlingsenheden på masten. Flaskerne er skærmet mod sollys og regn. Efter eksponering pakkes flasken i Rilsan poser og nedfryses ved -20°C indtil analysen.

Der blev suget med flow på omkring 150 l min⁻¹, dog er opstrømsmålinger foretaget med et flow på omkring 100 l min⁻¹. Flowet blev kontrolleret ved start og slut for hver opsamlingsperiode.

5.2.2 Sprøjtning med Boxer i fordampningsforsøg

Ved valg af areal til feltforsøgene er markens topografi af væsentlig betydning, når målingerne skal bruges til at beregne fordampningsflux. Forsøgene blev udført på flad mark udvalgt med stor afstand til læbælter, huse og andet, der kan forstyrre vinden. De 2 arealer, der blev anvendt i efteråret 2016 og 2017, ligger begge på Forskningscenter Flakkebjerg 55°19'N, 11°24'E. Et yderligere kriterie ved valg af marker er størst mulig afstand til naboarealer udenfor centrets arealer, hvor anvendelse af prosulfocarb i testperioderne ikke kan reguleres.

De 2 feltforsøg i et år er udført på samme mark med en tidsmæssig forskydning for at opnå forskelligt udviklingstrin af afgrøde og med et interval, der var så stort, at der ikke kunne registreres fordampning fra foregående applicering.

I markerne blev der etableret vinterbyg (2016) og vinterhvede (2017) med konventionel teknik og efter god normal praksis (tabel 1).

TABEL 1. Baggrundsdata om afgrøde, udvikling på sprøjtetidspunkt, sprøjteteknik og vejrforhold ved sprøjtning af de 4 feltforsøg.

	1. 2016	2. 2016	3. 2017	4. 2017
Afgrøde	Vinterbyg		Vinterhvede	
Sådato	2. september		19. september	
Udsædsmængde (kg/ha)	150		175	
Sprøjtedito	26. september	17. oktober	25. september	10. oktober
Vækststadiet BBCH	13-14	24	0 (ikke fremspiret)	12
Temperatur (C)	12-13	8	13	7-8
Luftfugtighed (%)	85	95	85	95
Vindhastighed (m/s)	1	3-4	3-4	1
Sprøjteteknik	Hardi MD-03, dyseydelse 1,1 l/min, 5 km/t, 264 l/ha			

Sprøjtning blev foretaget med en 12 m lifthængt sprøjte monteret med Hardi MD-03 minidrøft dyser (tabel 1) og en dosering af Boxer (Boxer, 800 g/l prosulfocarb, Syngenta Nordics A/S) på 5 l/ha svarende til 4000 gram aktivstof prosulfocarb pr/ha. Sprøjtning blev foretaget i et cirkeludsnit med en ydre diameter på 84 m og indre diameter på 60 m (figur 1) omkring målemasten. Ved hvert sprøjtetidspunkt blev der udtaget tankprøve til kontrol af dosering. Endvidere er sprøjtecomputerens log kontrolleret for korrekt udsprøjtet væskemængde pr./ha. Afgrødestadiet blev registreret ved sprøjtning, og der er taget fotos til eventuelle dækningsgradsbestemmelser (foto 1-4 nedenfor).



Forsøg 1. 26. september 2016.



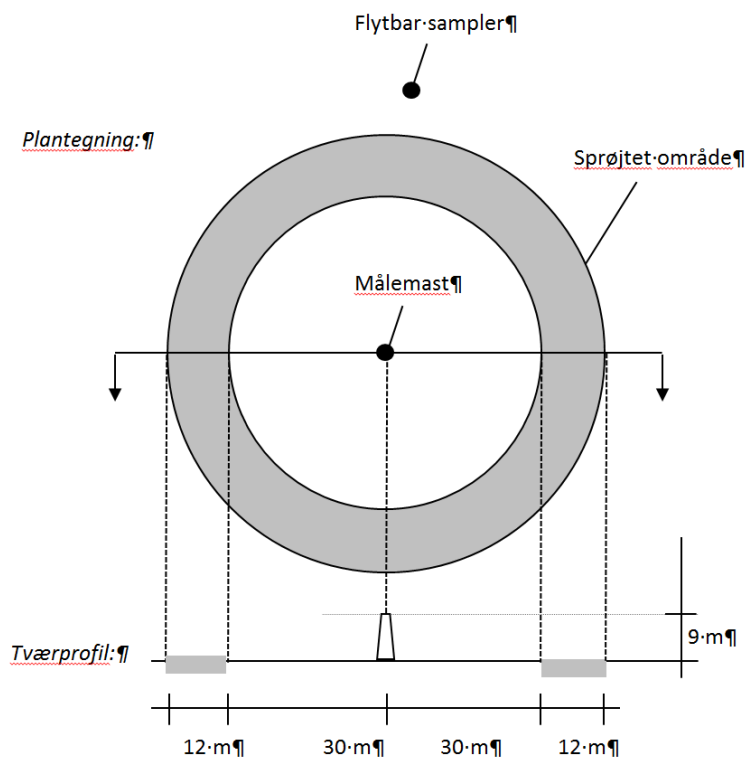
Forsøg 2. 17. oktober 2016.



Forsøg 3. 25. september 2017.

Forsøg 4. 10. oktober 2017.

Billede af afgrøde i de fire fordampningsforsøg taget på sprøjtedagen. Vinterbyg i 2016 og vinterhvede i 2017.



FIGUR 1. Skitse med mål for ringformet sprøjtning. Den flytbare sampler tilstræbes placeret opstrøms vindretningen.

Før sprøjtning blev der opsat objekter til opsamling af sprøjtevæske under sprøjtebommen. For hver kvart cirkelomgang blev der placeret et objekt centralt under bommen samt et objekt under hver sidesektion, det vil sige i alt 12 objekter til registrering af udsprøjtet dosering. I 2016 blev der anvendt petriskåle til denne opsamling. Baseret på lav genfinding i 2016 forsøgene blev der i 2017 anvendt objektglas til opsamling af sprøjtevæske under bommen. Straks efter sprøjtning blev petriskåle/objektglas indsamlet og opbevaret indtil analyse. Petriskålene fik låg på, så blev de samlet sammen og bragt ind i laboratoriet, hvor de med 100 ml metanol blev skyllet og overført til glasflaske og sat på frost indtil de skulle analyseres. Før indsamling af

objektglassene var der på forhånd hældt 100 ml acetonitril i flasker. Flaskerne blev medbragt i marken, og objektglassene blev samlet op med en pincet og kunne føres direkte ned i flaskerne med ekstraktionsmiddel. Flaskerne blev straks rystet og kom så også på frost ved -20 grader indtil analyse.

Den registrerede dosering på objektglas i 2017 var højere end i 2016 men stadig væsentligt under den udsprøjtede dosering. Der er efterfølgende gennemført yderligere et metodikforsøg for at undersøge genfinding af prosulfocarb. Forsøget blev gennemført i sprøjtekabine på Forskningscenter Flakkebjerg, det vil sige et miljø, hvor der ingen vind er under sprøjtning samt en meget høj luftfugtighed. Der er fremstillet en sprøjtevæske af prosulfocarb samt en fluorescerende tracer (brillantsulfoflavin). Der blev udtaget tankprøver lige før sprøjtning samt lige efter sprøjtning. Ved sprøjtning var der placeret 16 objektglas under sprøjtebommen i kabinen. Straks efter sprøjtning blev objektglassene indsamlet. De 8 blev analyseret for koncentration af prosulfocarb, og de andre 8 blev analyseret for koncentration af den fluorescerende tracer. Objektglas, der skulle analyseres for prosulfocarb, blev straks indsamlet i Duran flasker, tilsat 50 ml acetonitril og opbevaret køligt indtil analyse. Objektglas til analyse for fluorescerende tracer blev ligeledes indsamlet i flasker og opbevaret mørkt og køligt indtil analyse.

5.2.3 Analyse af luftprøver

Prosulfocarb blev ekstraheret ud af PUF og XAD med rysteeekstraktion og analyseret med LC-MS-MS (Liquid chromatography-tandem mass spectrometry).

Prøver, genfindinger og blind blev rysteeekstraheret. En prøve består af to PUF og 30 ml XAD-4. De tre dele blev analyseret hver for sig, idet PUF eller XAD blev overført til 250 ml Falconrør og tilsat 100 ml acetonitril. Falcon røret blev herefter roteret natten over. Ekstraktet blev fortyndet 1:1 med milliQ-vand og filtreret gennem 0.22µ filter.

Ekstrakterne blev analyseret med LC-MS-MS med Electrospray Ionization (ESI) i positiv ionisering.

Der er anvendt "rysteekstraktion" til ekstraktion af luftprøverne. Metoden er optimeret med henblik på at bruge det bedst egnede ekstraktionsmiddel, både i forhold til at opnå den bedst mulige genfindingsprocent og i forhold til en eventuelt senere opkoncentrering af ekstrakterne, taget prosulfocarbs lette fordampelighed i betragtning.

Det bedste ekstraktionsmiddel var acetonitril. Genfindingen i PUF var på 68-69%, og på XAD var genfindingen 61-65%. Langt det meste stof blev ekstraheret fra PUF.

5.2.4 Genfinding af prosulfocarb under sprøjtebom

Analyse af prosulfocarb i petriskåle (2016) og objektglas (2017) udlagt under sprøjtebommen blev omregnet til koncentration i forhold til teoretisk udsprøjtet mængde. Resultaterne fremgår af tabel 2.

TABEL 2. Genfinding af prosulfocarb (% af udsprøjtet dosering) i objekter placeret under sprøjtebommen under udsprøjtning.

Prosulfocarb genfinding (% af udsprøjtet dosering)			
2016		2017	
Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3	Forsøg 4
52	59	59	73

I 2016 blev der genfundet 52 henholdsvis 59% af den udsprøjtede dosering af prosulfocarb under sprøjtebommen. Til 2017 forsøgene var anvendelsen af petriskåle til opsamling af sprøjtevæske erstattet af objektglas. Det har forbedret genfinding af prosulfocarb under bommen med ca. 10%, men stadig kan der ikke redegøres for 25 – 40% af den udsprøjtede dosering. Det fremgår endvidere, at i begge år fandtes den laveste genfinding ved første sprøjtetidspunkt, hvor temperatur og luftfugtighed var mest gunstig for fordampning umiddelbart omkring sprøjtetidspunktet. Efterfølgende blev der gennemført et genfindingsforsøg i en lukket sprøjtekabine, hvor der blev udsprøjtet en blanding af prosulfocarb og brillantsulfoflavin (fluorescerende tracer). Der blev udtaget tankprøve umiddelbart før udsprøjtning samt umiddelbart efter udsprøjtning. For prosulfocarb blev der fundet 100% af den teoretisk koncentration i tankprøverne udtaget såvel før som efter udsprøjtning. For brillantsulfoflavin var det tilsvarende tal 104%. Analyse af objektglas for genfinding af prosulfocarb fra sprøjtekabine viste en værdi på 98% af den teoretisk forventede dosering. Det tilsvarende tal for genfinding af Brillantsulfoflavin var 111%, når der tages højde for indholdet i tankprøverne. Med den opsamlingsteknik, der blev anvendt i 2017 forsøgene, er det således muligt at opnå en genfinding på tæt ved de 100% af den teoretisk forventede værdi for prosulfocarb, når udsprøjtning udføres i en lukket sprøjtekabine, hvor der er vindstille og høj luftfugtighed.

5.3 Dataanalyse

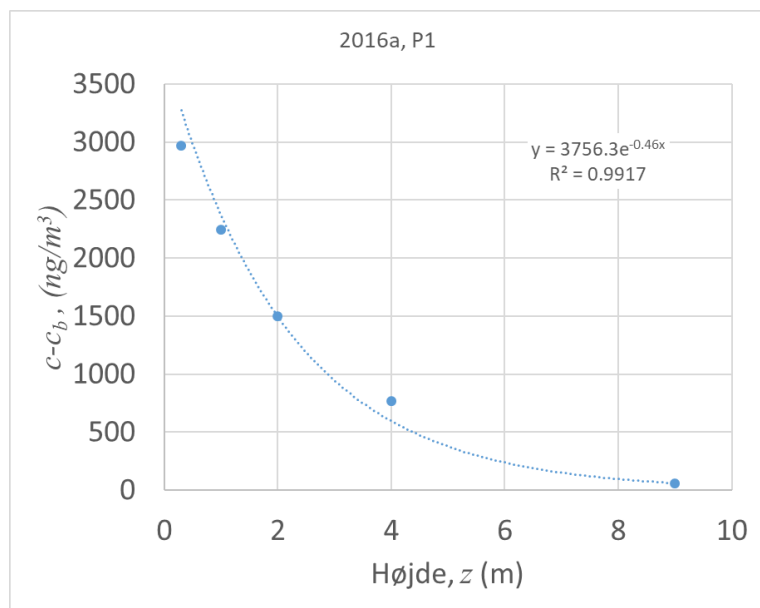
De målte luftkoncentrationer af prosulfocarb på masten er fratrukket baggrundskoncentration af prosulfocarb, der er registreret ved en luftmåling i vindsiden (flytbar sampler, figur 1). Der er dog en vis risiko for kontaminering af baggrundsmålingerne ved vindretningsskift under en måleperiode. I de tilfælde, hvor koncentrationen målt øverst i masten, var lavere end ved den flytbare baggrundssampler, blev denne måling brugt i stedet som baggrund. De målte luftkoncentrationer er analyseret med brug af en matematisk model, som beskrevet i bilag 2, og alle ligninger i dette bilag 2 refereres med et stort B før nummeringen. Metoden til beregning af fluks er også anvendt og diskuteret af Andersen *et al.*, (2006), samt Karlsson og Arvidsson (2015). I bilag 3 ses en tabel med alle koncentrationsprofilerne, der er fittet til ligning B8. Bilag 5 indeholder en oversigt over anvendte forkortelser af variable, konstanter med mere.

5.3.1 Eksempel

I nedenstående afsnit gennemgås en beregning af afdampningsflux for et enkelt tidspunkt. I tabel 3 ses målte luftkoncentrationer i forskellige højder over jorden. I tabellen er også vist koncentrationen af prosulfocarb justeret med fradrag for baggrundsmålingen, der er placeret i vindsiden af eksperimentet.

TABEL 3. Luftkoncentration af prosulfocarb målt i forskellig højde over jorden.

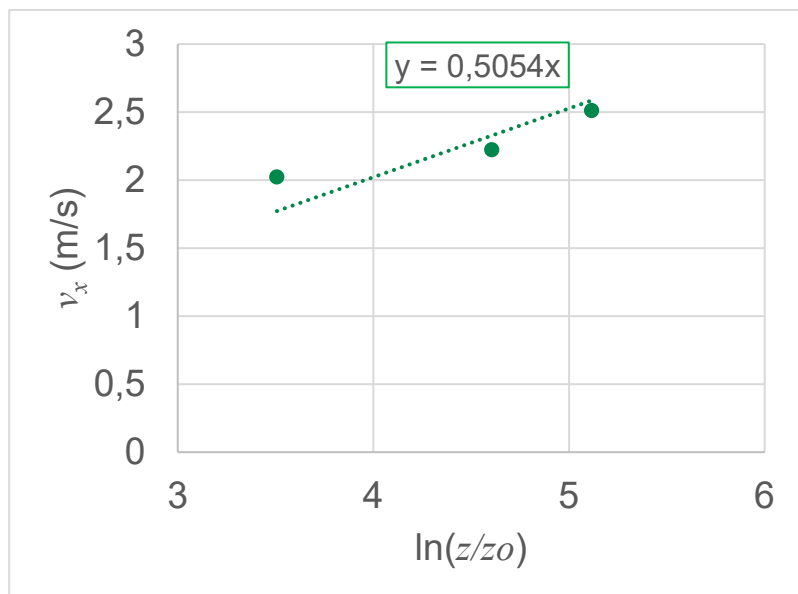
Højde (m)	Målt koncentration (ng/m ³)	Justeret koncentration ($c(z) - c_b$) (ng/m ³)
0.3	3002	2967
1	2281	2246
2	1536	1501
4	801	766
9	88	53
BKG(c_b)	35	



FIGUR 2. Luftkoncentration af prosulfocarb som funktion af højde over jord og fittet til ligning B8.

Relationen mellem højde og målt koncentration forudsættes at følge en eksponentiel relation, som vist på figur 2 med data fra tabel 3. Den eksponentielle relation (ligning B8) virkede typisk som en god tilnærmelse til variationen i højden og bliver evalueret i et efterfølgende afsnit. Den eksponentielle relation med højde er forudsat til at estimere θ_1 og θ_2 (ligning B8), som vist på figur 2.

Hvert sekund er der målt vindhastighed i tre højder på masten, og ud af dem er udtrukket gennemsnitsværdien for hvert minut den pågældende måleperiode til at estimere friktionshastigheden (u_f), med brug af ligning B4, og som vist i figur 2. En måleperiode er typisk mindst 1 time, så der er typisk brugt mindst 60 estimer, som vist på figur 3 til at estimere u_f .



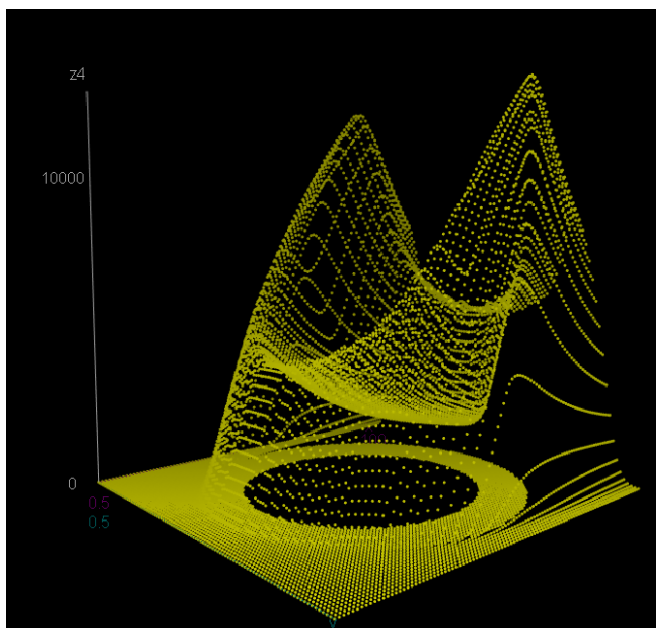
FIGUR 3. Vindhastigheden er målt i tre højder og brugt til at estimere friktionshastigheden (u_f) i ligning B4. I følge Ligning B4 svarer hældningskoefficienten ($= 0.5045$) til $\frac{u_f}{\kappa}$, og da værdien af Karmans tal (κ) er kendt ($=0.41$), kan friktionshastigheden estimeres.

Til estimerne af henholdsvis koncentrationsprofilen (figur 2) og friktionshastighed (u_f) (figur 3) er der brugt numerisk løsning af ligning B10, der i dette eksempel giver: $E(t)=507 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{s})$.

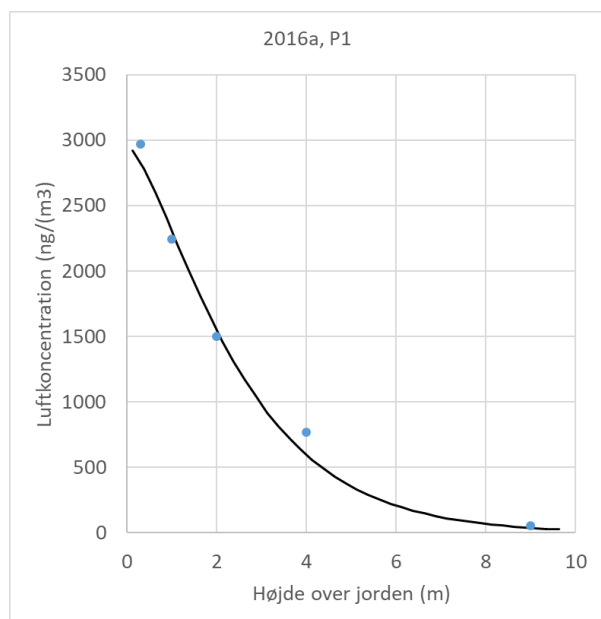
5.3.2 Evaluering af det eksponentielle koncentrationsprofil

I dette afsnit vil ligning B2 blive løst numerisk, under forudsætning af $R=0$, og for de forhold, som er vist på figur 2 med brug af den estimerede emission ($507 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{s})$) og hvor Ω i ligning B5 er justeret til, at modellen kan fitte luftkoncentrationens variation ved målemasten mellem de forskellige højder. På figur 4 ses den beregnede luftkoncentration i 1 m højde for hele forsøgsopstillingen, hvor det udsprøjtede område også er vist som en ring. Det ses, at beregningerne forudsiger store koncentrations-peaks, hvor luften passerer over siderne af ringen, da det er her vinden passerer den længste bane sprøjtet jord. Målemasten er placeret i midten af den antydede ring, så værdien der, estimerer den målte koncentration i 1 m højde.

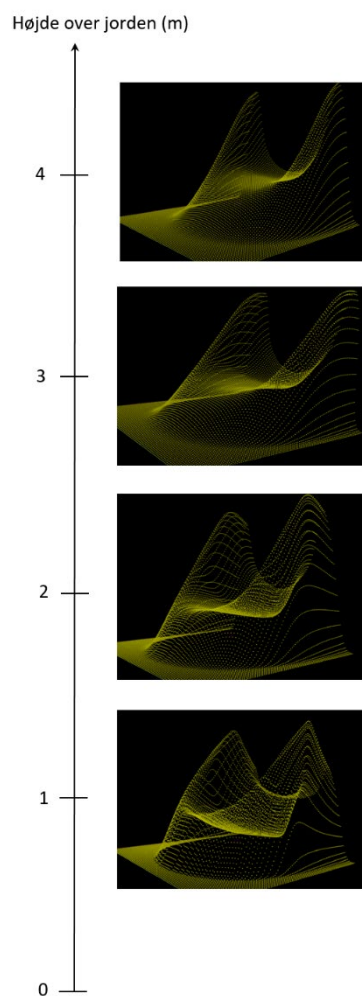
Den målte variation af luftkoncentrationer på målemasten er fittet til ligning B8 på figur 5. Der ses en relativ god sammenhæng mellem målingerne og ligning B8 og dermed, at forudsætningen om eksponentiel profil bliver bekræftet. Desuden viser figur 4, at forudsætningen om, at emissionen kan forudsættes fra en linjekilde og ikke fra en ringformet kilde, synes opfyldt. De beregnede luftkoncentrationer for henholdsvis 1, 2 og 3 m højde er vist i figur 5. Det ses tydeligt, at den beregnede luftkoncentration er meget varierende hen over forsøgsopstillingen på grund af den randformede udsprøjtning. Hvis der herskede tilstrækkelig kraftig dispersion på grund af turbulens på tværs af vindretningen, ville luftkoncentrationen omkring masten derfor let kunne øges af bidrag fra de højere luftkoncentrationer ude mod siderne. Det ville lede til, at emissionsestimatet med brug af ligning B9 overestimerede emissionen, og der ville være en diskrepans mellem luftkoncentrationsprofilen med brug af henholdsvis ligning B2 og ligning B9. Hvis det havde været tilfældet, ville de beregnede koncentrationsprofiler med brug af ligning B2 have vist større luftkoncentrationer end de målte, hvilket ikke er tilfældet.



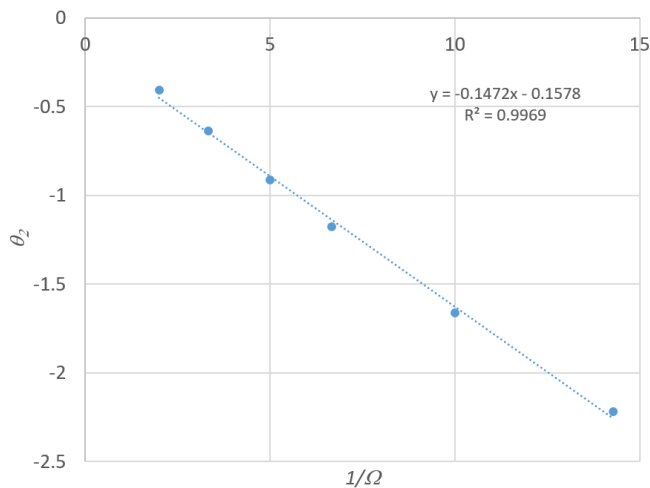
FIGUR 4. Den beregnede luftkoncentration i 1 m højde for hele forsøgsopstillingen, svarende til koncentrationsprofilen i figur 2, og hvor det sprøjtede område fremgår som en gul ring.



FIGUR 5. Den målte koncentrationsprofil fra figur 2 er sammenholdt med en beregnet profil, hvor den estimerede emission på 507 ng/(m²s) er anvendt (sort kurve). Desuden vises koncentrationsvariationen i planen i forskellige højde svarende til højderne for de målte koncentrationer.



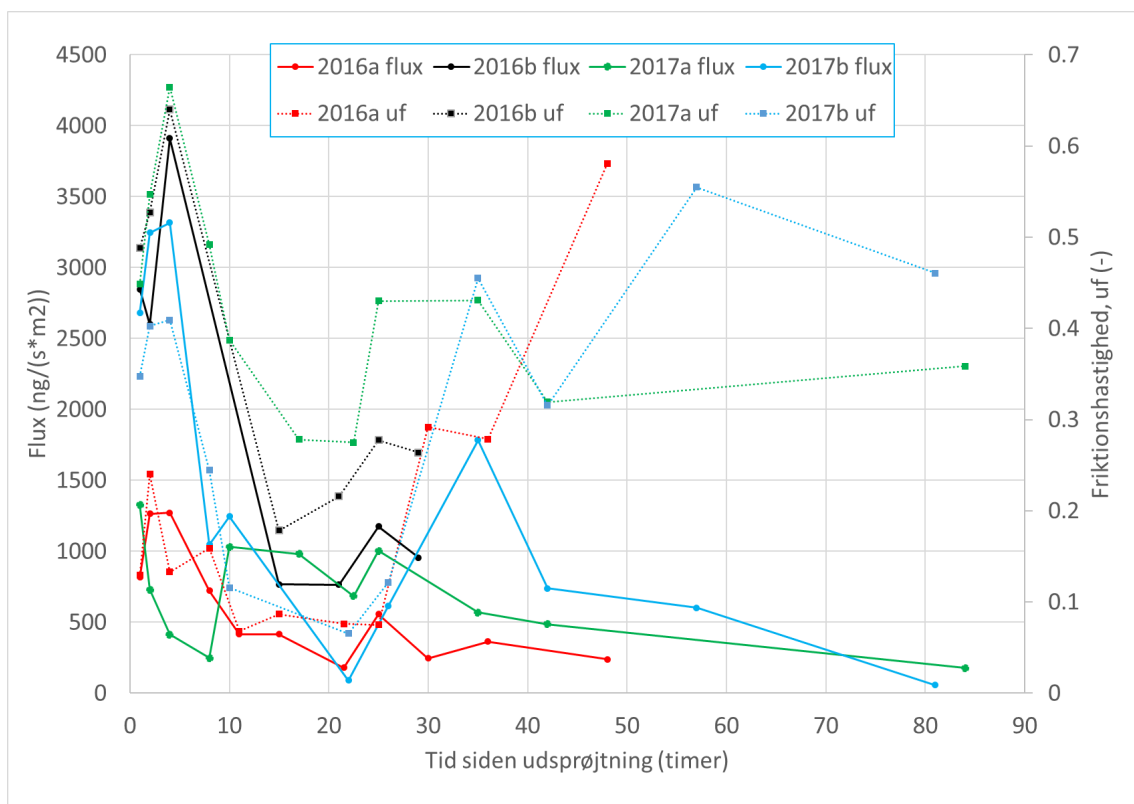
Den empiriske eksponentielle beskrivelse af koncentrationsprofilen som ses i figur 2 (ligning B8,) har en eksponent, der udtrykker variationen i koncentrationen med højden. Denne variation vil være bestemt af de aktuelle tids- og længdeskalaer, der er i opstillingen, samt dispersionen som er søgt udtrykt med ligning B5. Ved at bruge ligning B2 kan forskellige værdier af emission, friktionshastighed (u_f) og af relationen mellem friktionshastighed og dispersion udtrykt som " Ω " anvendes til at beregne forskellige koncentrationsprofiler, og hver af disse kan bruges til at fitte et eksponentielt udtryk som i figur 2. Det vil give en række fittede værdier af eksponenten (θ_2), og det er muligt at undersøge θ_2 afhængighed af henholdsvis emission, u_f og Ω . Et sådan numerisk eksperiment viser, at emissionen ikke synes at påvirke værdien af θ_2 , hvilket ikke overrasker. Desuden ses det, at u_f heller ikke har indflydelse, hvilket umiddelbart kan overraske, da friktionshastigheden klart påvirker dispersionen jf. ligning B5. Dog kan denne uafhængighed forklares på følgende måde: Dispersionen er forudsat lineær med friktionshastigheden i ligning B5. Det betyder, at en øget friktionshastighed giver en øget dispersion, men betyder også en højere vindhastighed og derfor, at tidsintervallet fra et luftelement passerer det udsprøjtede område, til det befinder sig ved målemasten mindskes. Disse to forhold modvirker hinanden, da der dels er en øget dispersion, men også en kortere tid for denne dispersion til at virke, før luften passerer målemasten. Da ligning B5 forudsætter lineær relation mellem dispersion og u_f bliver netto-resultatet, at eksponenten er uafhængig af u_f . På figur 5 er ligning B2 løst med brug af forskellige værdier af Ω til at beregne et koncentrationsprofil, som det ville være ved masten. Denne beregnede profil er fittet ligning B8 på samme måde som de eksperimentelle data for derved at bestemme eksponenten θ_2 . Den fundne relation mellem $1/\Omega$ og θ_2 synes tæt på lineær og er fittet til en linje på figur 6.



FIGUR 6. Sammenhæng mellem Ω og θ_2 hvor beregnede koncentrationsprofiler er fittet med ligning 8 efter samme princip, som det er gjort for målte koncentrationer.

5.3.3 Samlet analyse

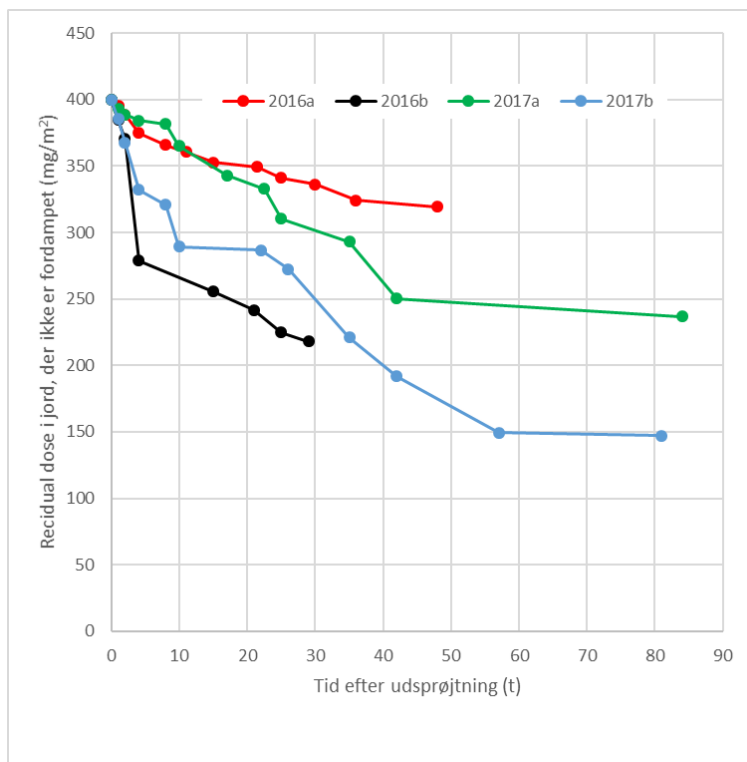
Alle målinger er blevet analyseret, som beskrevet i eksemplet, og resultatet ses på figur 7, hvor den fuldt optrukne kurve er fluksberegning, mens den stiplede kurve viser den tilhørende estimering af u_f . Der var tekniske vanskeligheder af enkelte målinger, der betyder, at der ikke er lige mange datapunkter for alle serier. I 2016 blev der desuden ikke målt i så lang en periode som i 2017.



FIGUR 7. Beregnet afdampning af prosulfocarb (flux) i hvert måleinterval ved hver af de 4 sprøjtninger. Desuden vises de tilhørende estimater af friktionshastigheden (u_f).

På figur 7 ses en tydelig døgnvariation med størst fordampning i dagtimerne. Desuden ses en betydelig forskel i fordampning mellem den første og den anden dag. Den samme forskel mellem dag og nat ses i friktionshastigheden med mest vind om dagen.

Fluxberegningerne kan bruges til at estimere den akkumulerede fordampning, der igen kan trækkes fra den nominelle udsprøjtede dosering (400 mg/m^2), for derved at estimere den ikke afdampede rest i jorden (figur 8). I beregning af ikke afdampet rest er der forudsat en lineær relation mellem punkterne i figur 7, hvilket giver en vis numerisk usikkerhed i estimatet af ikke afdampet rest.



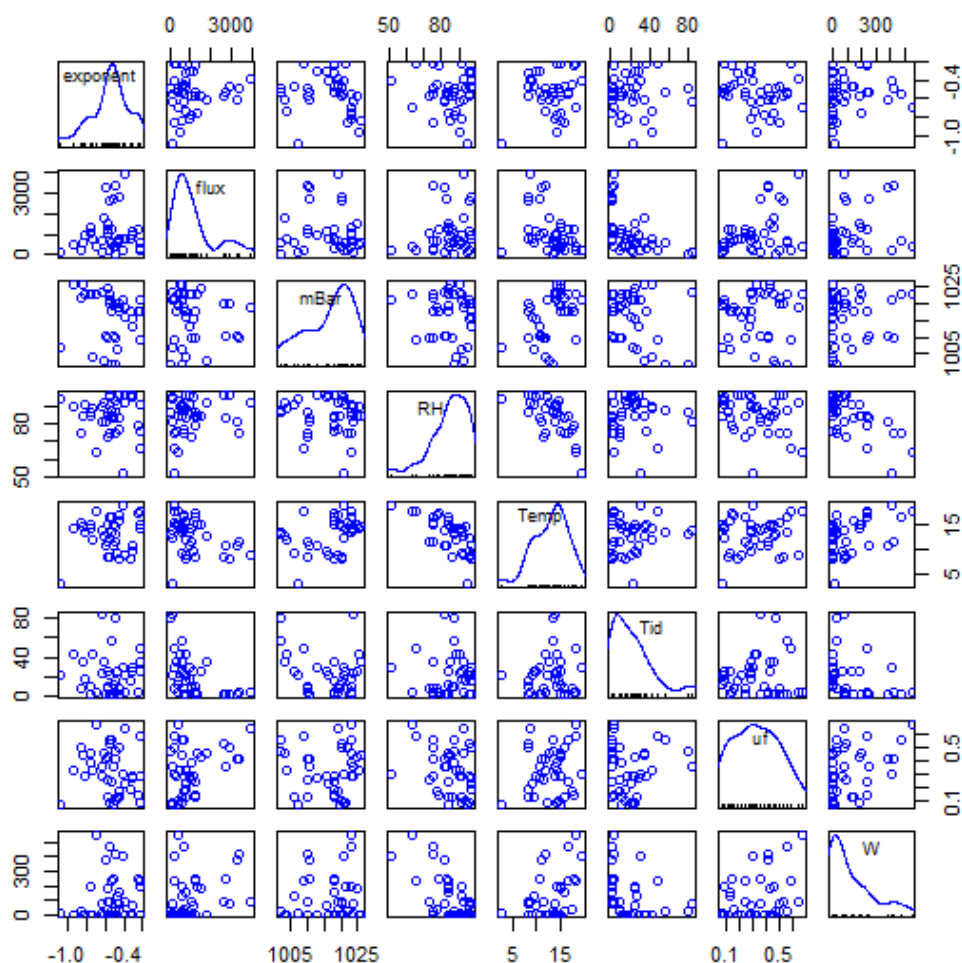
FIGUR 8. Beregnet restmængde af prosulfocarb som funktion af tid fra udsprøjtning i de 4 delforsøg. Den sprøjtede dosis er fratrasket akkumuleret afdampning for hver af de 4 sprøjtninger.

Det ses på figur 8, at afdampningen er en meget betydelig transportvej for prosulfocarb.

Følgende parametre er blevet målt:

1. Lufttryk, mBar (mBar)
2. Relativ fugtighed, RH (-)
3. Temperatur, Temp (Celcius)
4. Tid, Tid (Dag:timer:sekunder)
5. Vindhastighed i 3 højder omsat til friktionshastighed, u_f (m/s)
6. Solindstråling, W (w/m²)

Disse 6 parametre er plottet mod hinanden og mod den estimerede afdampningsfluks, benævnt: flux ($\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$), samt eksponenten (θ_2) i figur 9, til en generel grafisk vurdering af, om der er parvis korrelation. Lufttrykket synes ikke at udvise nogen korrelation med de øvrige parametre. Relativ luftfugtighed udviser en korrelation, der er negativ med temperatur, hvilket er naturligt, og temperaturen synes desuden at udvise svag korrelation med solindstrålingen (W). Tid og flux synes at have en korrelation med faldende flux for voksende tid. Omtrent sammen mønster ses mellem tid og solindstråling, hvilket er en konsekvens af forsøgsdesign, med mange målinger i starten af forsøget og færre målinger fra den efterfølgende aften og frem. Det kan give en bias i forståelsen af korrelationerne, da det kan være svært at skelne en effekt af tid fra en effekt af solindstråling på fluxen. Friktionshastigheden synes at korrelere positivt med fluksestimatet.



FIGUR 9. Generel grafisk vurdering af parvis korrelation for indgående variable. Diagonal boksen har navn efter den pågældende variabel, der er vist på y-aksen vandret og x-aksen lodret.

5.3.4 Opstilling af empirisk model for afdampningsflux

Afdampningsfluxen ($\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$) er forudsat afhængig af:

1. Proportional med mængden af stof, der ikke er afdampet (*Remain*, [ng/m^2]).
2. Eksponentielt afhængig af tiden på grund af binding, nedbrydning og transport dybere ned i jorden. Dette svarer til en første ordens fjernelse som typisk bruges for eksponeringsmodeller ved risikovurdering.
3. Afhængig efter en potensfunktion til friktionshastigheden på grund af, at vindfriktionen påvirker grænselaget mod jord og blade.
4. Eksponentielt afhængig af indstrålingsenergien (w/m^2), da den kan påvirke jordens overfladetemperatur og dermed fordampning af både stof og vand, hvor fordampning af vand giver opkoncentrering af stof i overfladen, der igen forstærker fordampningen ved øget temperatur. Overfladetemperaturen kan også påvirke nedbrydningen af stof, hvilket virker omvendt, med øget nedbrydning og dermed mindre fordampning ved øget temperatur.
5. Eksponentielt afhængig af luft temperatur (*Temp*).

Det giver følgende empiriske ligning:

$$E(t) = C_0 \cdot \text{Remain} \cdot e^{C_1 \cdot t} \cdot u_f^{C_2} \cdot e^{C_3 \cdot W} \cdot e^{C_4 \cdot \text{Temp}} \quad 1a$$

Ud fra Ligning 1a, formuleres følgende lineære model:

$$\log(E(t)) = \log(C_0) + \log(\text{Remain}) + C_1 \cdot t + C_2 \cdot \log(u_f) + C_3 \cdot W + C_4 \cdot \text{Temp} \quad 1b$$

Ud fra Ligning 1b, testes en empirisk model, hvor *Dose* og *kemisk struktur* holdes konstant og transport og omsætning i jordoverfladen forudsættes ens for de fire udsprøjtninger (tabel 4). For at tage hensyn til at der kan være faktorer specifikt for hver udsprøjtning, der ikke er med i modellen, indføres selve sprøjtningforsøget som random faktor.

TABEL 4. Koefficienttabel (Software R) for estimat til ligning 1b, hvor (Intercept) svarer til $\log(C_0)$ og Tid_sec svarer til C_1 .

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: logFlux ~ (1 | spraying) + offset(logRemain_ng) + W + Tid_sec +
  loguf + Temp
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 124.7

Scaled residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.6264 -0.3438  0.1444  0.6530  1.2496

Random effects:
 Groups   Name      Variance Std.Dev.
spraying (Intercept) 0.2513   0.5013
Residual          0.4162   0.6451
Number of obs: 40, groups:  spraying, 4

Fixed effects:
              Estimate      Std. Error t value
(Intercept) -11.558399111    0.954705033  -12.107
W            -0.001074479    0.000898027   -1.196
Tid_sec      -0.000006825    0.000001650   -4.136
loguf         0.614375401    0.232859497    2.638
Temp          0.007222449    0.058909621    0.123

Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: LogFlux
              Chisq Df Pr(>Chisq)
W              1.4316  1   0.23151
TidSec       17.1041  1 0.00003539 ***
Loguf         6.9611  1   0.00833 **
Temp          0.0150  1   0.90242
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

I tabel 4 ses nederst en test, der viser at bidraget til modellen fra henholdsvis W og $Temp$ ikke er signifikant forskellig fra 0 (henholdsvis $Pr=0.23$ og $Pr=0.90$). Det betyder, at den tendens til en korrelation mellem W og afdampningsflux, som er indikeret grafisk i figur 9, kan forklares gennem en co-variation mellem W og henholdsvis tiden og u_f .

På baggrund af analysen i tabel 4 elimineres W og $Temp$ fra modellen:

$$E(t) = C_0 \cdot Remain \cdot e^{C_1 \cdot t} \cdot u_f^{C_2} \quad 2a$$

Den lineære model har nu formen:

$$\log(E(t)) = \log(C_0) + \log(Remain) + C_1 \cdot t + C_2 \cdot \log(u_f) \quad 2b$$

Denne model estimeres og testes (tabel 5).

TABEL 5. Koefficienttabel (Software R) for estimat til ligning 2b, hvor (Intercept) svarer til $\log(C_0)$ og Tid-sec svarer til C_1 .

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula: logFlux ~ (1 | spraying) + loguf + offset(logRemain_ng) + Tid_sec
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 110.1

Scaled residuals:
    Min      1Q  Median      3Q      Max
-2.5440 -0.2542  0.1900  0.6941  1.4161

Random effects:
Groups   Name              Variance Std.Dev.
spraying (Intercept)  0.2225    0.4717
Residual              0.4135    0.6430
Number of obs: 40, groups: spraying, 4

Fixed effects:
              Estimate      Std. Error t value
(Intercept) -11.800916351    0.374002912 -31.553
loguf        0.503506518    0.181795602   2.770
Tid_sec      -0.000005889    0.000001432  -4.113
```

Det ses at koefficienten for $\log(u_f)$ har en værdi meget tæt på 0.5. Det er derfor muligt at formulere en model, der er simplere end ligning 2a:

$$E(t) = C_0 \cdot \text{Remain} \cdot \sqrt{u_f} \cdot e^{C_1 \cdot t} \quad 3a$$

Hvor den lineære form er:

$$\log(E(t)) = \log(C_0) + \log(\text{Remain}) + 0.5 \cdot \log(u_f) + C_1 \cdot t \quad 3b$$

ligning 3b er brugt som lineær model i koefficienttabellen vist i tabel 6.

TABEL 6. Koefficienttabel (Software R) for estimat til Lign 3b, hvor (Intercept) svarer til $\log(C_0)$ og Tid_sec svarer til C_1 .

```
Linear mixed model fit by REML ['lmerMod']
Formula:
logFlux ~ (1 | spraying) + offset(0.5 * loguf) + offset(logRemain_ng) +
  Tid_sec
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 108.5

Scaled residuals:
    Min      1Q  Median      3Q      Max
-2.5868 -0.2600  0.1907  0.6997  1.4377

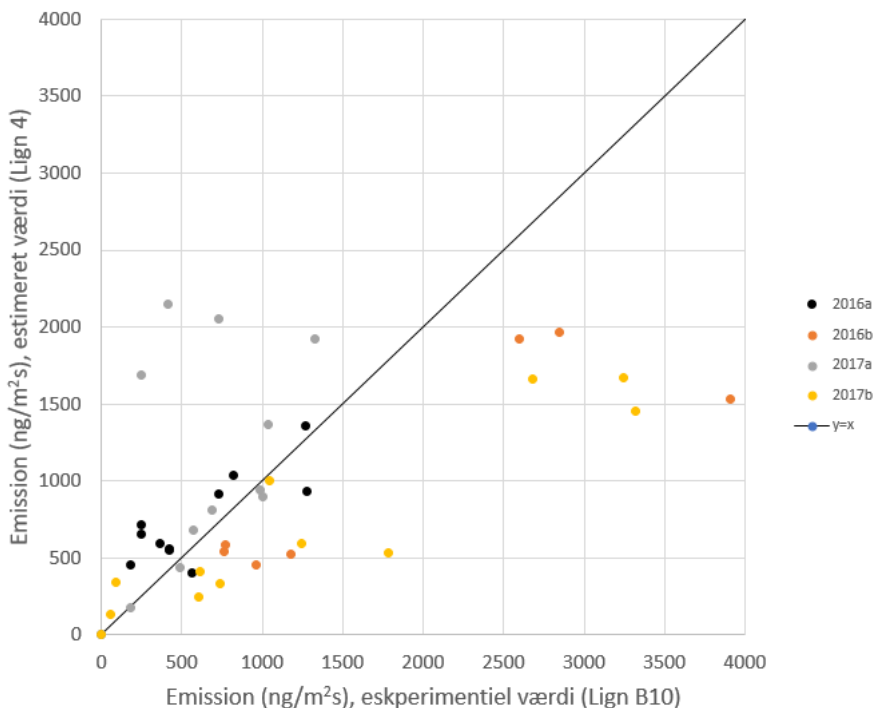
Random effects:
Groups   Name              Variance Std.Dev.
spraying (Intercept)  0.2179    0.4668
Residual              0.4024    0.6344
Number of obs: 40, groups: spraying, 4

Fixed effects:
              Estimate      Std. Error t value
(Intercept) -11.805710502    0.274679347 -42.98
Tid_sec      -0.000005885    0.000001401  -4.20
```

Med brug af estimaterne fra Tabel 6 vælges følgende empiriske model til at beskrive emissionen:

$$E(t) = 7.5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Remain} \cdot \sqrt{u_f} \cdot e^{-5.9 \cdot 10^{-6} \cdot t} \quad 4$$

På figur 10 ses samhørende værdier for estimeret emission (ligning 4) og eksperimentelt målte emissionsværdier.



FIGUR 10. Samhørende værdier for estimeret emission (ligning 4) og eksperimentel målt emission (ligning B10).

Det ses i Figur 10 at den empiriske model har udfordring med at estimere de højeste fluks målinger fra udsprøjtningerne 2016b og 2017b, mens nogle fluksmålinger fra udsprøjtning 2017a over estimeres.

I ligning 4 indgår den tilbageværende mængde prosulfocarb som uafhængig variabel og $E(t)$ udtrykker afdampet mængde i $\text{ng}/(\text{m}^2\text{s})$. En alternativ repræsentation kunne være at se på fordampningsflux relativ til den udbragte mængde (*Dose*):

$$E'(t) = \frac{\text{Remain}}{\text{Dose}} \cdot C_0 \cdot \sqrt{u_f} \cdot e^{C_1 \cdot t} \quad 5$$

Den samlede afdampede andel af den udsprøjtede mængde pr. areal (*Dose*, $[\text{ng}/\text{m}^2]$), der er afdampet til et bestemt tidspunkt vil svare til en integrering af ligning 5:

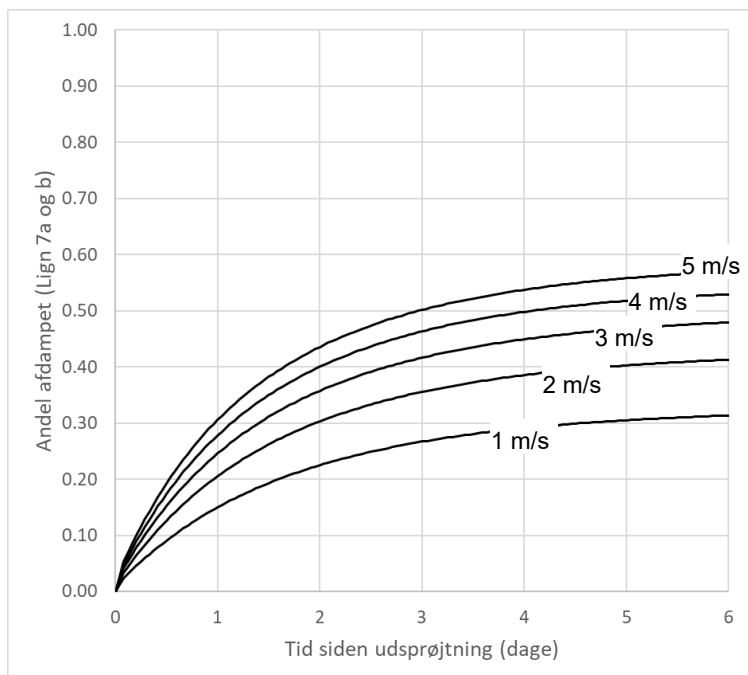
$$\text{Acc}E'(t) = \int_0^t E'(t) \cdot dt \quad 6$$

Forventningen til den afdampede andel kan bestemmes, for konstant værdi af u_f , ved hjælp af en numerisk approksimation til ligning 5 og 6.

$$\text{Acc}E'(t_n) \approx \text{Acc}E'(t_{n-1}) + \Delta t \cdot C_0 \cdot \sqrt{u_f} \cdot (1 - \text{Acc}E'(t_{n-1})) \cdot e^{C_1 \cdot t_n} \quad 7a$$

$$\text{Acc}E'(0) \approx \Delta t \cdot C_0 \cdot u_f \quad 7b$$

Ligning 7a og 7b er brugt for forskellige værdier af vindhastigheden i 2 m højde, svarende til henholdsvis 1 m/s (nederste kurve til), samt 2,3,4 og 5 m/s (øverste kurve) (figur 11).



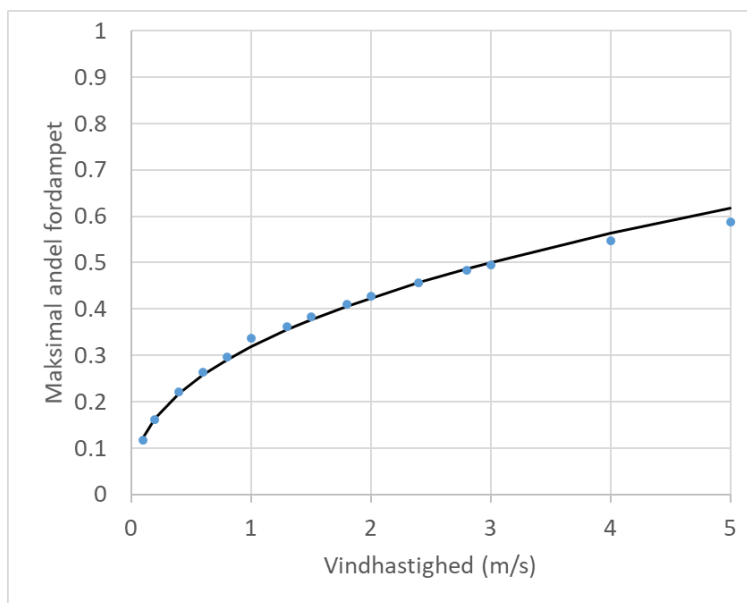
FIGUR 11. Beregnet andel prosulfocarb afdampet (ligning 7a og 7b) som en funktion af tid fra udsprøjtning og for forskellige konstante vindhastigheder i 2 m højde. Disse kurver er alene estimeret for prosulfocarb under de betingelser som herskede under eksperimenterne.

Ligning 7a og 7b kan beregnes for tiden gående mod uendelig for at estimere den maksimale fordampning under bestemte vindhastigheder (figur 12). Figuren viser maksimal fordampning under forudsætning af, at andre fjernelsesmekanismer (nedbrydning og udvaskning) ikke påvirker (reducerer) koncentrationen af prosulfocarb. De beregnede værdier kan fittes til følgende funktion (vist på figur 12):

$$Acc'_{t \rightarrow \infty} \approx 0,32 \cdot v^{0,41}$$

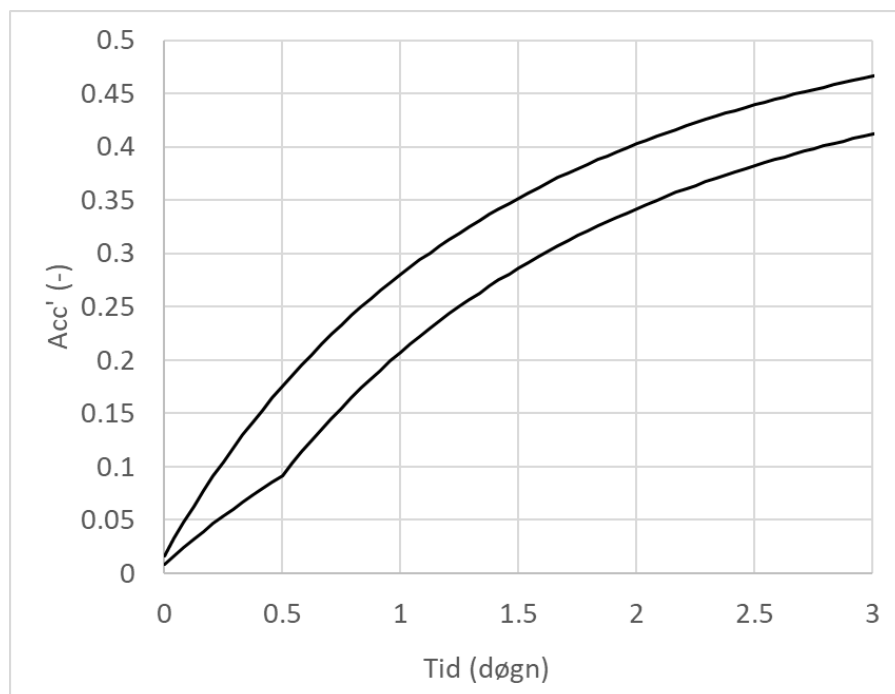
8

Hvor v er vindhastigheden i 2 m højde.



FIGUR 12. Totalt beregnet andel fordampet prosulfocarb (ligning 7a og 7b) ved uendelig lang tid og ved konstant vindhastighed (Maksimalt afdampet). Kurven er en fitning til punkterne med brug af ligning 8.

Da afdampningen både har en komponent styret af tiden og vindhastigheden vil vindhastigheden lige efter sprøjtning være mest kritisk. Det er illustreret i figur 13, hvor den nederste kurve beskriver afdampning, hvor der de første 12 timer efter udsprøjtning blæser med 1 m/s, og derefter med 4 m/s. Den øverste kurve er afdampning ved konstant vindhastighed på 4 m/s.



FIGUR 13. Beregnet akkumuleret afdampning af prosulfocarb (ligning 7a og 7b). Nederste kurve beskriver afdampning, hvor der de første 12 timer efter udsprøjtning blæser med 1 m/s, og derefter med 4 m/s i resten af perioden. Den øverste kurve er afdampning ved konstant vindhastighed på 4 m/s i hele perioden.

5.4 Diskussion og konklusion

Afdampningsflux blev undersøgt for prosulfocarb under realistiske forhold i marken, hvor der blev målt koncentrations- og vindprofil som funktion af højden over jorden samt registreret en række vejr- og baggrundsdata. Den målte koncentration og vindhastighed blev tolket med en simplificeret transport-dispersions model for gennem disse data at estimere en afdampningsfluks fra jordoverfladen. Afdampningsfluksen fra jorden er således målt indirekte gennem målt luftkoncentration af prosulfocarb og vindhastighed. Det ligger en række forudsætninger bag beregningen af afdampningsfluks, men en numerisk løsning af den generelle transport-dispersionsligning sammenholdt med de målte luftkoncentrationer, indikerer, at de anvendte forudsætninger havde tiltrækkelig gyldighed.

Det skal påpeges, at bestemmelsen af andel fordampet stof er mere usikker end bestemmelsen af de enkelte emissioner. Det skyldes at den samlede fordampede mængde beregnes ved at integrere emissionen med tiden. Denne integration er usikker, da emissionen svinger stærkt fra et tidspunkt til et andet, og integrationen forudsætter et lineært forløb mellem hver enkelt emissionsbestemmelse.

To faktorer udviste signifikant betydning for afdampningen ($p < 0.01$): (1) Vindhastigheden, der påvirker grænselaget langs jorden, hvor øget vindhastighed vil give øget afdampning; (2) Tiden, der inddrager adsorptionen, nedbrydning og transport ned i den porøse jordstruktur, hvor afdampning vil minskes med tiden. Alle 4 sprøjtetests blev samlet analyseret med denne statistiske model, der kan estimere forventet fordampning under forskellige vindhastigheder efter sprøjtning. Andre faktorer som eksempelvis temperatur forventes at bidrage til fordampning, men betydningen var ikke så markant, at der blev opnået en signifikant effekt i denne undersøgelse. Et andet forhold, der kan påvirke analysen, er,

at en række vejrpåre metre ofte er korrelerede variable. Eksempelvis stiger temperaturen typisk fra et lavpunkt omkring solopgang og indtil midt på eftermiddagen, hvorefter den aftager igen. Et tilsvarende forløb ses typisk for vindhastighed.

Modellen estimerede op til 60% total afdampning med vindhastigheder i 2 m højde på op til 5 m/s svarende til realistiske vindhastigheder i tiden efter sprøjtning. Modellen viste desuden, at vindhastigheden er en væsentlig faktor for afdampning, også selvom den er relativt svag. Modellen viser, at det er en fordel at sprøjte ved så lav vindhastighed som muligt, og såfremt den lave vindhastighed fortsætter det første døgn. Ved 1 m/s estimeres den totale afdampning til ca 30%. Selv ved meget lave vindhastigheder forekommer der således en ganske betydelig afdampning af prosulfocarb. Da den opstillede model alene er udviklet på baggrund af 4 udsprøjtninger, kan den ikke bruges generelt på landsplan i den form den har her. Den skal alene bruges til at estimere konsekvensen af vinden under de forhold, der blev testet og bruges til at undersøge, hvor stor betydning vinden har.

Der blev udført 4 sprøjtninger om efteråret i hhv. 2016 og 2017 over vintersæd i tidlige udviklingsstadier og dermed begrænset afgrødedække. Den primære afsætning af prosulfocarb var derfor på jord. Der blev målt en meget betydelig afdampning fra alle 4 sprøjtninger. Den maksimale fordampning målt over en time var 14 mg, hvilket skal sammenlignes med, at det blev sprøjtet med 400 mg/m², hvilket svarer til, at 3.5% af den udsprøjtede dosering fordampede på en time. Den maksimale fordampning af prosulfocarb, der er målt i denne undersøgelse, er noget større end den største fordampning målt af Andersen *et al.*, (2006) med en lignende metode. Andersen *et al.* målte en totalt afdampet mængde propachlor på henholdsvis 9,9 og 28,2% for bar jord og plantedækket jord.

I et peer review af prosulfocarb foretaget af EFSA (2007) er der rapporteret et tab af prosulfocarb på 18% fra jord og på 47% fra bønneblade på 24 timer. Tabet fra jord/blade formodes at være forårsaget af fordampning. Forsøget blev udført under kontrollerede forhold med en konstant vindhastighed på 1-2 m/s. Den model, der er udviklet i indeværende projekt, estimerer den fordampede mængde prosulfocarb de første 24 timer til ca 15% ved 1 m/s og til ca. 20% ved en vindhastighed på 2 m/s. Der er således god overensstemmelse med det tab fra jord på 18% på 24 timer, der er opgivet i EFSA rapporten.

I en svensk undersøgelse (Karlsson and Arvidsson, 2015) udført efter samme princip som i dette projekt, blev den totale fordampning af prosulfocarb målt til 24-66% om sommeren (juli) med plantedække, og 7-14% om efteråret (september) på bar jord. Den målte fordampning i sommertidspunkterne ligger i samme størrelsesorden som i dette projekt, når usikkerheden i metoden og den generelle variation mellem forsøgene tages med. Da fordampning er større fra planter, kan det være årsagen. Efterårsforsøgene er udført under forhold, der med hensyn til plantedække er mere sammenlignelige med indeværende projekt. Fordampningen, der er målt i de svenske forsøg i efteråret, ligger væsentligt under det, som er fundet i indeværende projekt. To af de tre svenske forsøg er udført ved meget svag vind (under 2 m/s), mens der i det tredje forsøg i perioder forekom lidt mere vind i enkelte tidsintervaller. Da de opgivne tidsintervaller for vindmåling og fordampningsmåling ikke stemmer overens, kan det ikke af rapporten konkluderes, hvilken effekt vinden har haft. De svenske resultater viste generelt en afdampningsfluks, som hurtigt klingede af efter det første døgn, mens fluksen i indeværende projekt var mere vedholdende efter det første døgn. Den svenske undersøgelse deler forsøgene op i henholdsvis plante dækket jord med tæt afgrøde og bar jord, mens dette projekt er gennemført i kornafgrøder i tidligt udviklingsstadium med begrænset plantedække. Selv om den svenske undersøgelse af prosulfocarb fordampning i efterårssituationen er udført ved lavere vindhastighed end i dette projekt, kan denne forskel ikke umiddelbart alene forklare den store forskel mellem afdampet mængde i de to studier. Det viser tydeligt, at det, med den nuværende viden, er svært at opstille sikre generelle regler for, hvad der skal til for at undgå en stor afdampningsfluks.

Bilag 1. Plan for dataindsamling

For 2016

26/9: Første udsprøjtning klokken 8:00

Klokkeslæt (ca.)		Sugetid (timer)
Start sug	Stop sug	
Dag 1		
Sprøjtning kl 8:00		
10:15	11:15	1
11:15	12:15	1
13:15	14:15	1
17:15	18:15	1
20:15	21:15	1
00:15	04:15	4
Dag 2		
7:30	8:30	1
10:30	12:30	2
18:30	20:30	2
Dag 3		
00:30	04:30	4
10:30	14:30	4

17/10: Anden udsprøjtning klokken 10:30

Klokkeslæt (ca.)		Sugetid (timer)
Start sug	Stop sug	
Dag 1		
Sprøjtning kl 8:00		
11:30	12:30	1
12:30	13:30	1
14:30	15:30	1
18:30	19:30	1
20:00	21:00	1
23:00	03:00	4
Dag 2		
6:30	7:30	1
9:15	11:15	2
15:15	17:15	2
21:15	01:15	4
Dag 3		
9:15	13:15	4

For 2017

25/9: Første udsprøjtning klokken 9:00

Klokkeslæt (ca.)		Sugetid (timer)
Start sug	Stop sug	
Dag 1		
Sprøjtning kl 9:00		
9:30	11:00	1,5
11:00	12:00	1
13:00	14:00	1
17:00	18:00	1
19:00	21:00	1
21:00	07:00	10
Dag 2		
7:00	8:00	1
9:00	13:00	4
20:00	21:00	1
21:00	09:00	12
Dag 4		
9:00	9:00	24

9/10: Anden udsprøjtning klokken 9:00

Klokkeslæt (ca.)		Sugetid (timer)
Start sug	Stop sug	
Dag 1		
Sprøjtning kl 9:00		
9:30	11:00	1,5
11:00	12:00	1
13:00	14:00	1
17:00	18:00	1
19:00	21:00	2
21:00	7:00	10
Dag 2		
7:00	8:00	1
9:00	13:00	4
20:00	21:00	1
21:00	09:00	12
Dag 3		
9:00	9:00	24
Dag 4		
9:00	9:00	24
Klokkeslæt (ca.)		Sugetid (timer)
Start sug	Stop sug	
Dag 1		
8:00	9:00	1*
Sprøjtning kl 9:00		
9:30	11:00	1,5
11:00	12:00	1
13:00	14:00	1
17:00	18:00	1
19:00	21:00	2
21:00	07:00	10
Dag 2		
7:30	8:30	1
9:00	13:00	4

Bilag 2. Matematisk model og forudsætninger bag massebalancemetoden

Styrende ligninger for målte luftkoncentrationer

Den generelle transport dispersions ligning for vægtløse stoffers transport i luft ser således ud:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla[D\nabla c] - \nabla[\vec{v}c] + R \quad \text{B1}$$

Hvor c er koncentrationen af stof i luften, t er tiden, ∇ er en operator, der betyder en rumlige partielle afledede i alle retninger (x, y og z), D er turbulent dispersion af stoffet på grund af virvler, der blander luften op, v er luftens middel bevægelseshastigheden (vindhastigheden), R er en mulig reaktion i luften, der tilfører eller fjerner stof.

Der forudsættes desuden følgende omkring luftstrømmen:

- Quasi-stationære forhold, hvor der ikke er betydelig lokal stof akkumulering i et luftvolumen ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$)
- At vindhastigheden i den givne højde over alt i forsøgsområdet er den samme som den, der er målt i den pågældende højde på masten (figur 1), hvilket betyder, at friktionen med jorden skal være ens overalt (ens ruhed), og at marken er åben med lang afstand til større forhindringer såsom træer etc.
- Ingen betydelig kemisk omdannelse af prosulfocarb i luftrummet over forsøget
- At x akse er defineret parallelt med den middelvindhastigheden, ($v_y \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \wedge v_z \frac{\partial c}{\partial z} = 0$), det vil sige rotations-symmetrisk opstilling, hvor retningen er defineret ud fra den aktuelle vindretning
- At dispersionen kun variere med højden z , ($\frac{\partial}{\partial y}[D \frac{\partial c}{\partial y}] = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \wedge \frac{\partial}{\partial x}[D \frac{\partial c}{\partial x}] = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$)

Med disse forudsætninger reduceres lign B1 til:

$$0 = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial c}{\partial z} \right] - v_x \frac{\partial c}{\partial x} + R \quad \text{B2}$$

Randbetingelserne mod jordoverfladen er henholdsvis:

$$|R|_{z=0} = E(t) \quad \text{B3a}$$

Hvor E er emissionen (masse/tid/areal) over det område, der er oversprøjtet, men følgende gælder over jordoverfladen alle andre steder:

$$|R|_{z=0} = 0 \quad \text{B3b}$$

Da det forudsættes, at der ikke foregår betydelige kemiske reaktioner i luften over forsøgsområdet:

$$|R|_{z>0} = 0 \quad \text{B3c}$$

Da vindhastigheden (profilen) forudsættes at svare til den målte på masten, giver det følgende udtryk for hastighedsprofilen:

$$v_x = \frac{u_f}{\kappa} \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad \text{B4}$$

hvor u_f er friktionshastigheden, κ er Karmans tal (≈ 0.41), og z_0 er ruhedslængden. u_f har en fysisk tolkning som vertikal turbulent flytning af bevægelsesmængde. Det er intuitivt forståeligt, at vindhastigheden vokser med højden over jorden, fordi den nederste luftmasse mod jorden "bremses" af en ruhed. Denne opbremsning vil ikke kunne foregå som simpel friktion mellem luftmolekylerne, da disse er for løse til at lave den nødvendige friktion mod hinanden til at forklare den ændrede hastighed med højden. Grunden til, at der alligevel sker en opbremsning, er, at "langsom" luft bevæger sig vertikalt på grund af turbulens lidt opad til "hurtig" luft, derved sker der en opbremsning af den hurtige luft, der omvendt accelererer den langsommere luft. Der sker derved en opblanding af bevægelsesmængde, hvor effekten af friktionen mærkes af luften oppe i højden, selvom molekylerne ikke direkte "gnider" mod hinanden. Det er den samme dispersion, der virker for stoftransporten, så bevægelsesmængde (moment) og stof (prosulfocarb) transporteres lodret mod højere

luftlag efter de samme principper. Derfor er u_f en nøgleparameter både i forhold til hastighedsprofilen og i forhold til frigivelsen af stof til luften over det sprøjtede areal. u_f kan således estimere dispersionskoefficienten, D :

$$D = \Omega \cdot z \cdot u_f \quad \text{B5}$$

Hvor Ω er en konstant.

Massebalance

Ud over forudsætningerne bag Lign. B2, forudsættes der ved massebalancemetoden følgende:

- At dispersion af stof på tværs af vindretningen ikke når at få betydning for de målte koncentrationsniveauer i midten på målemasten ($D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = 0$)
- At dispersion af stof i vindretningen er langt mindre end den konvektive transport ($\left| D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right| \ll \left| v_x \frac{\partial c}{\partial x} \right|$)
- At fjernelsen af stof i luften på grund af reaktioner (f.eks. fotokemisk) er neglisabel ($R=0$)

Med disse forudsætninger reduceres den styrende ligning til:

$$0 = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial c}{\partial z} \right] - v_x \frac{\partial c}{\partial x} + R \quad \text{B6}$$

Det betyder, at hvis massen af stof, der blæser forbi masten i 1 m tværsnit pr. tid bestemmes, så vil det afspejle fordampningen fra en tilsvarende 1 m bred stribe af jord opstrøms vinden, med en længde svarende til bredden af den udsprøjtede krans (12 m). Ligning A6 betyder også, at massen af stof pr. 1 tværsnit, der pr. tid bevæger sig over et punkt på jorden, kan beregnes som integralet i højde af produktet mellem luftkoncentration og vindhastighed:

$$M(t) = \int_0^\infty (c(z) - c_b) \cdot v_x(z) dz \quad \text{B7}$$

Hvor c_b er en eventuel baggrundskoncentration af stof, der ikke kommer fra forsøget, og som forudsættes konstant i højden. Vindhastigheden v_x kan bestemmes ved Lign. B4, mens koncentrationsbidraget fra udsprøjtningen ($c(z) - c_b$) forudsættes at følge en eksponentiel funktion:

$$(c(z) - c_b) = \theta_1 e^{\theta_2 z} \quad \text{B8}$$

Hvor θ_1 og θ_2 er empiriske konstanter, der fittes til de målte koncentrationsprofiler.

Den samlede masse, der transporteres pr. tid, kan relateres til en emission fra jordoverfladen ved at forudsætte, at der fordampes stof over hele bredden (L) af det udsprøjtede spor, med samme fluks over hele bredden:

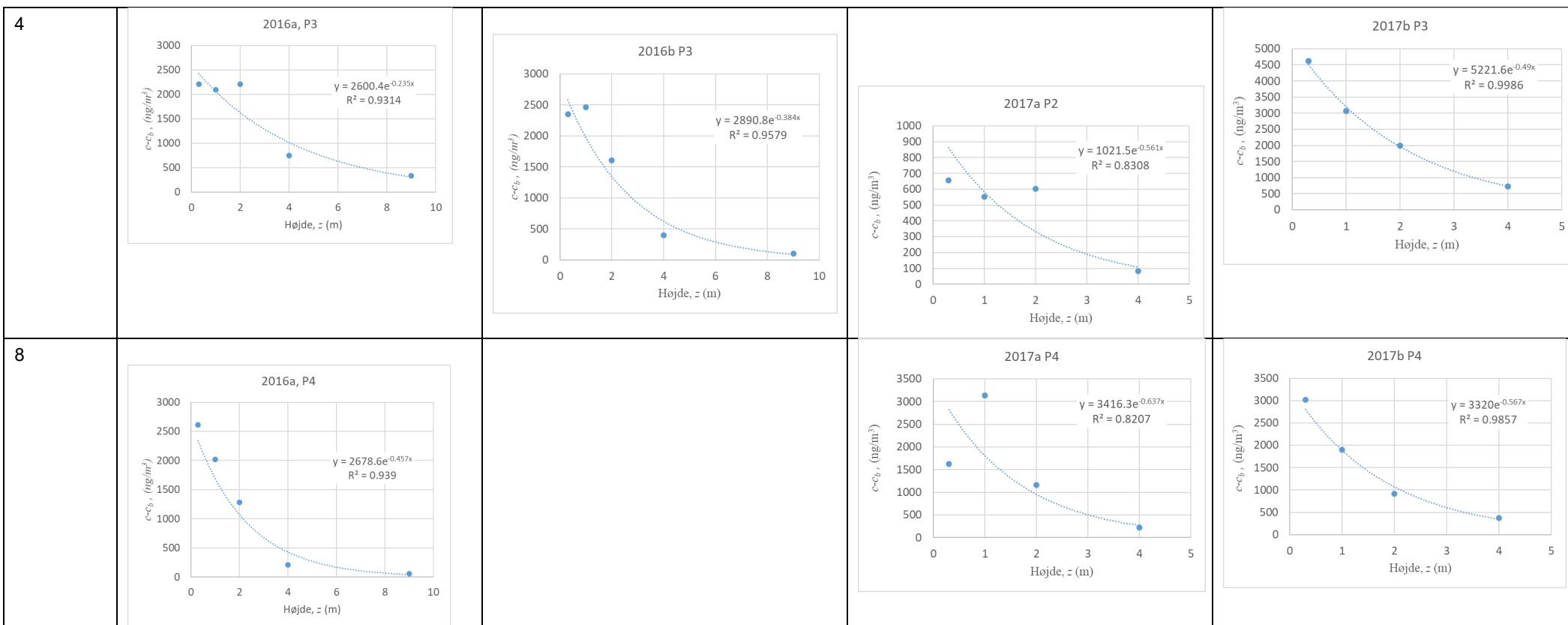
$$E(t) = \frac{M(t)}{L} \quad \text{B9}$$

Ligningerne B4, B7, B8 og B9 giver:

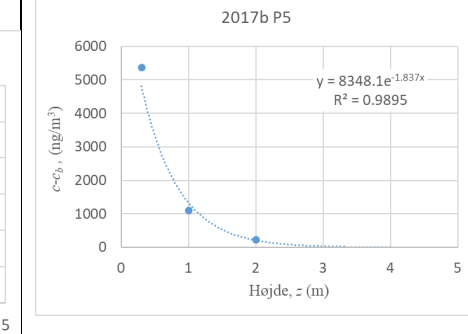
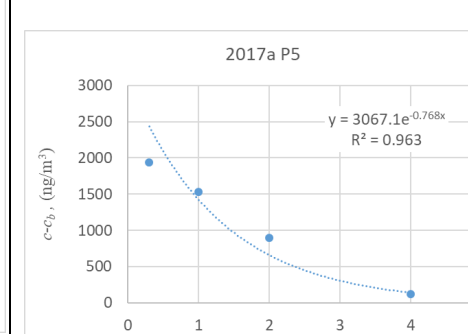
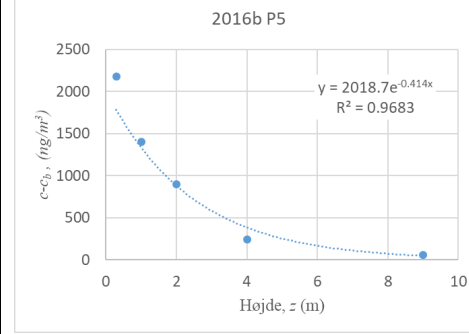
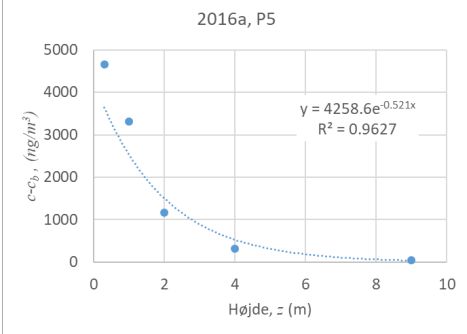
$$E(t) = \frac{u_f \cdot \theta_1}{L \cdot \kappa} \int_0^\infty e^{\theta_2 z} \cdot \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) dz \quad \text{B10}$$

Bilag 3. Koncentrationsprofiler justeret for baggrund

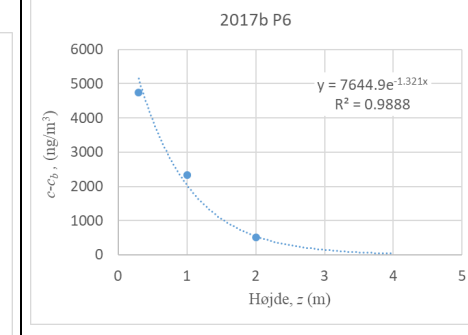
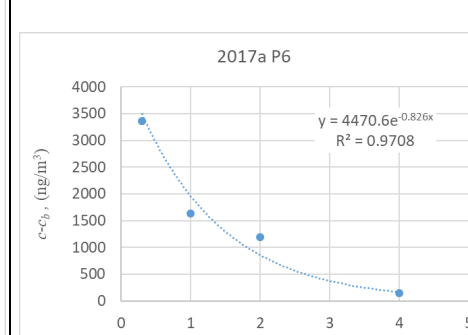
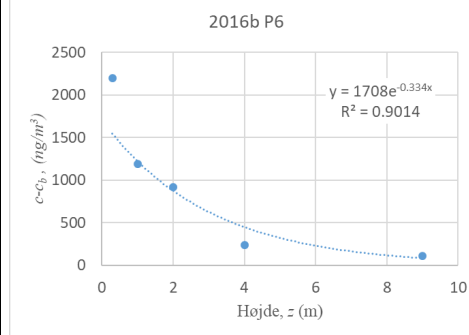
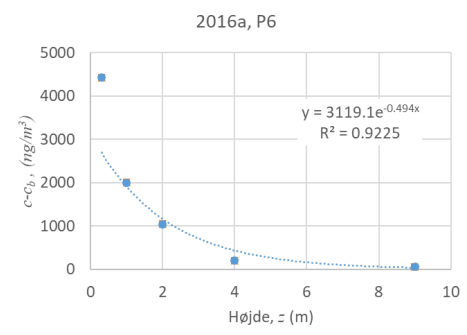
Ca. tid (timer)	Start 26/9-2016	Start 17/10-2016	Start 25/9-2017	Start 9/10-2017
1	2016a, P1 $y = 3756.3e^{-0.46x}$ $R^2 = 0.9917$	2016b P1 $y = 3493.5e^{-0.463x}$ $R^2 = 0.9723$	2017a P1 $y = 3393.5e^{-0.767x}$ $R^2 = 0.9253$	2017b P1 $y = 5425.2e^{-0.525x}$ $R^2 = 0.98$
2	2016a, P2 $y = 3733.1e^{-0.529x}$ $R^2 = 0.9987$	2016b P2 $y = 3806.5e^{-0.566x}$ $R^2 = 0.986$	2017a P2 $y = 1021.5e^{-0.561x}$ $R^2 = 0.8308$	2017b P2 $y = 6796.7e^{-0.605x}$ $R^2 = 0.9842$



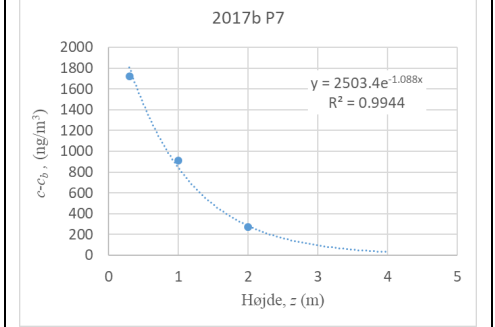
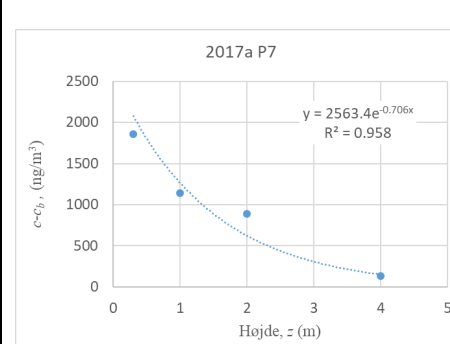
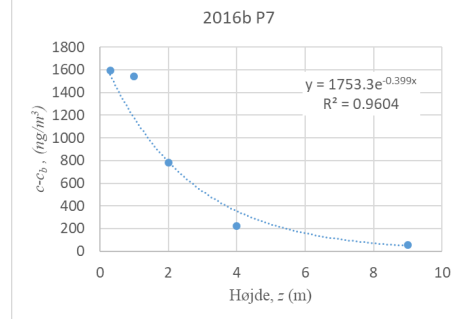
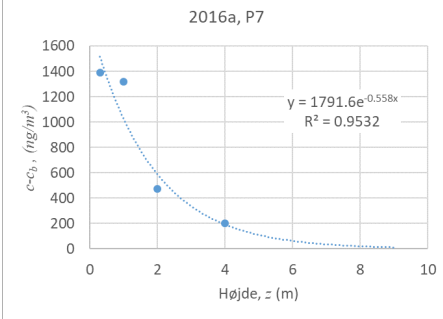
11



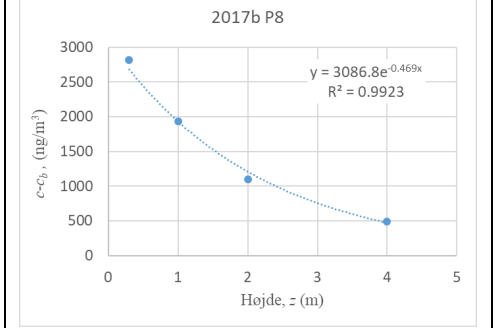
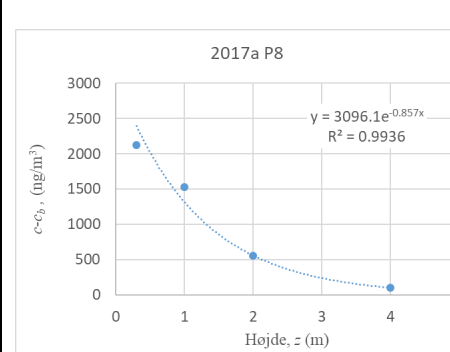
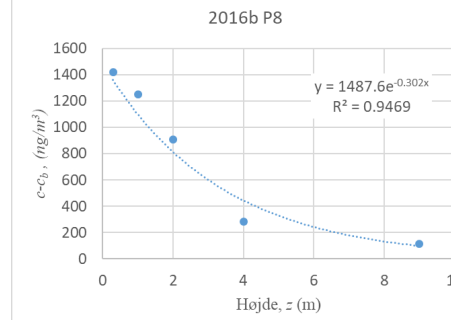
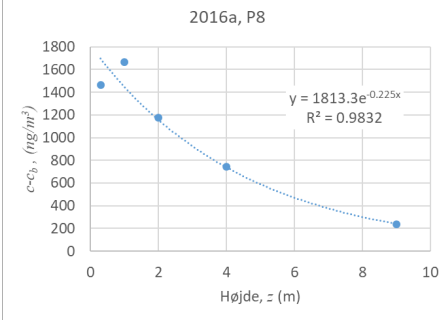
15



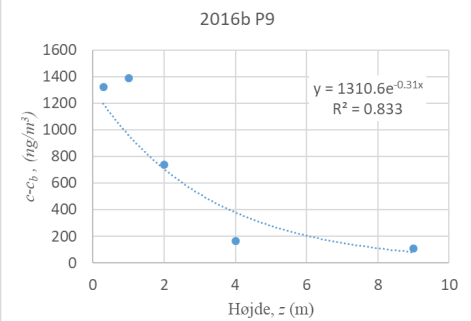
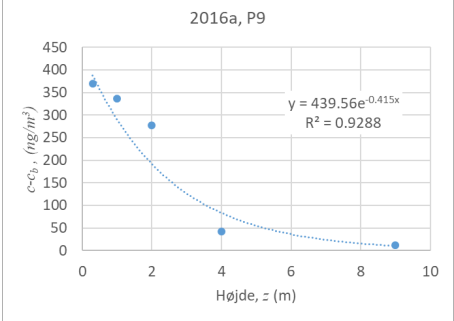
21.5



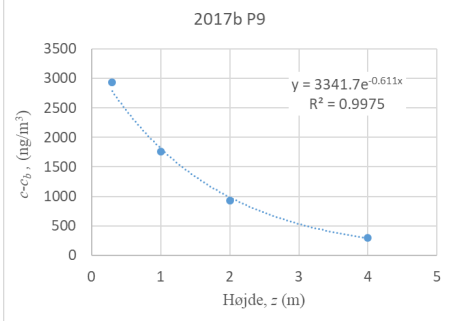
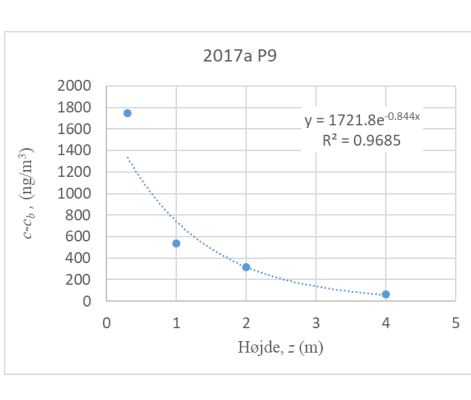
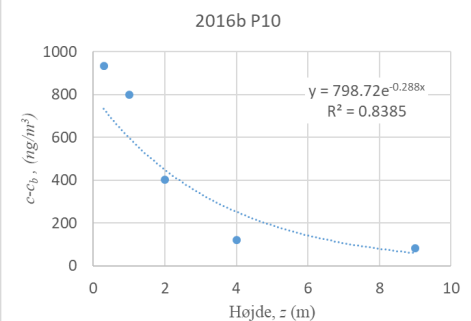
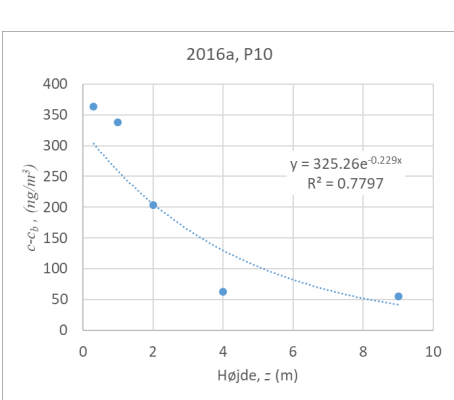
25



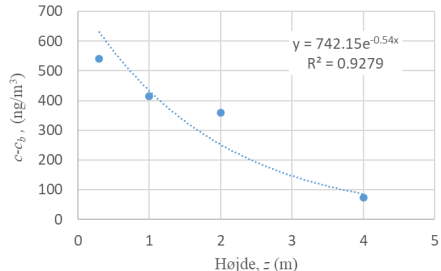
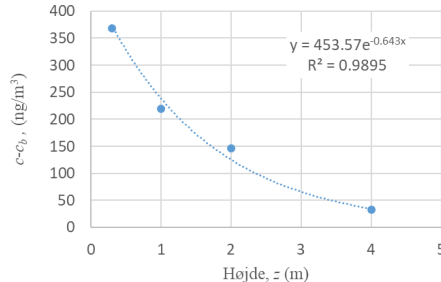
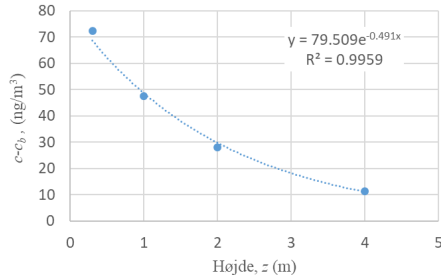
30



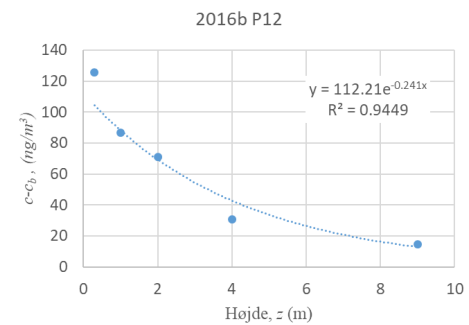
36



42			2017a P10 <table><caption>Data for 2017a P10</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>1700</td></tr><tr><td>1.0</td><td>850</td></tr><tr><td>2.0</td><td>400</td></tr><tr><td>4.0</td><td>100</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	1700	1.0	850	2.0	400	4.0	100	2017b P10 <table><caption>Data for 2017b P10</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>1800</td></tr><tr><td>1.0</td><td>1100</td></tr><tr><td>2.0</td><td>800</td></tr><tr><td>4.0</td><td>100</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	1800	1.0	1100	2.0	800	4.0	100				
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																											
0.5	1700																											
1.0	850																											
2.0	400																											
4.0	100																											
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																											
0.5	1800																											
1.0	1100																											
2.0	800																											
4.0	100																											
48	2016a, P11 <table><caption>Data for 2016a, P11</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>80</td></tr><tr><td>1.0</td><td>75</td></tr><tr><td>2.0</td><td>60</td></tr><tr><td>4.0</td><td>25</td></tr><tr><td>9.0</td><td>5</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	80	1.0	75	2.0	60	4.0	25	9.0	5	2016b P11 <table><caption>Data for 2016b P11</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>650</td></tr><tr><td>1.0</td><td>450</td></tr><tr><td>2.0</td><td>350</td></tr><tr><td>4.0</td><td>100</td></tr><tr><td>9.0</td><td>10</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	650	1.0	450	2.0	350	4.0	100	9.0	10		
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																											
0.5	80																											
1.0	75																											
2.0	60																											
4.0	25																											
9.0	5																											
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																											
0.5	650																											
1.0	450																											
2.0	350																											
4.0	100																											
9.0	10																											

57				2017b P11  <table><caption>Data for 2017b P11</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>550</td></tr><tr><td>1.0</td><td>420</td></tr><tr><td>2.0</td><td>360</td></tr><tr><td>4.0</td><td>80</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	550	1.0	420	2.0	360	4.0	80										
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																							
0.5	550																							
1.0	420																							
2.0	360																							
4.0	80																							
82			2017a P12  <table><caption>Data for 2017a P12</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>370</td></tr><tr><td>1.0</td><td>230</td></tr><tr><td>2.0</td><td>150</td></tr><tr><td>4.0</td><td>30</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	370	1.0	230	2.0	150	4.0	30	2017b P12  <table><caption>Data for 2017b P12</caption><tr><th>Højde, z (m)</th><th>c-c_b, (ng/m³)</th></tr><tr><td>0.5</td><td>75</td></tr><tr><td>1.0</td><td>48</td></tr><tr><td>2.0</td><td>28</td></tr><tr><td>4.0</td><td>12</td></tr></table>	Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)	0.5	75	1.0	48	2.0	28	4.0	12
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																							
0.5	370																							
1.0	230																							
2.0	150																							
4.0	30																							
Højde, z (m)	c-c _b , (ng/m³)																							
0.5	75																							
1.0	48																							
2.0	28																							
4.0	12																							

98



Bilag 4. Datatabel til den statistiske analyse

Forsøg Id	Tid	RH	Temp.	Solind- stråling	Lufttryk	Friktionshastighed (uf)	Flux
	Timer	%	Celcius	W/m ²	mBar	m/s	ng/(m ² s)
2016a	1	84	15.3	115.9288	1017	0.080184	506.8321
2016a	2	83.33333	15.80417	151.3502	1017.5	0.130219	737.4024
2016a	4	81.36111	17.06111	184.3092	1018	0.276708	2788.834
2016a	8	78	17.325	72.00425	1019	0.162128	787.0274
2016a	11	80.88889	15.62778	14.13619	1019.139	0.216971	1327.879
2016a	15	91.5	14.75	-0.07825	1020	0.108206	518.8611
2016a	21.5	95.5	13.3	2.125	1020.5	0.060292	142.3572
2016a	25	95.77143	12.67857	67.36846	1021.143	0.049333	366.6098
2016a	30	59.75	18.825	475.5525	1021.5	0.25286	213.1607
2016a	36	76.25773	14.53093	-0.01011	1018.546	0.250486	345.8188
2016a	48	68.02273	17.68864	98.16875	1009.136	0.586891	149.8364
2016b	1	97	7.92	50.0303	1020	0.529409	3088.5
2016b	2	97	8.126471	77.19603	1020.235	0.752146	3706.699
2016b	4	93.07317	8.734146	105.4107	1019.756	0.477787	3028.832
2016b	15	96	8	-0.111	1018	0.199248	857.4614
2016b	21	97	9	-0.111	1016	0.221022	781.6091
2016b	25	96.53125	9.440625	35.05084	1016	0.236581	1003.275
2016b	29	97	10.76429	0.522786	1013	0.256326	928.992
2017a	1	83.83333	15.13889	229.7528	1023	0.441751	3409.886
2017a	2	75.69444	16.47778	473.3375	1023	0.546926	4247.257
2017a	4	63.55556	17.92222	555.4328	1023	0.664628	5415.025
2017a	8	75.08333	15.675	27.24564	1022.056	0.491649	1861.256
2017a	10	84.08333	14.54444	0.342083	1023	0.387131	773.8144
2017a	18	91.125	13.68889	0.006564	1023	0.278234	889.0268
2017a	22.5	90.05556	13.92778	8.850083	1023.444	0.275015	428.8831
2017a	25	84.5	14.92014	181.6556	1024.799	0.43002	1543.48
2017a	35	84.58333	14.775	-0.03889	1025.889	0.43076	3079.934
2017a	46	90.42824	14.14931	0.965727	1025.639	0.319257	820.8689
2017a	82	81.73495	13.81192	80.55272	1023.326	0.341925	64.86063
2017b	1	83.27027	10.61622	253.0202	1010.622	0.344874	2662.092
2017b	2	81.86486	10.97568	381.6601	1010.514	0.399738	3222.915
2017b	4	75	11.65946	419.7958	1010	0.434842	3526.985
2017b	8	73.05405	11.42162	88.87014	1010	0.435179	1863.258
2017b	10	86.41667	8.490278	0.012778	1010	0.072584	781.4653
2017b	17	93.35833	4.585278	-0.00578	1008.311	0.022637	73.36098
2017b	22	94.75676	2.848649	8.805703	1007	0.065841	51.22132
2017b	26	91.11724	9.352414	134.6668	1006.145	0.121534	616.9879
2017b	35	92.19048	12.64286	0.004095	1002.968	0.463131	1815.356
2017b	42	88.70302	12.00673	0.977088	1003.884	0.314676	737.0092
2017b	57	87.62384	13.36574	29.55279	1002.134	0.554856	565.3901
2017b	81	87.32176	13.34873	30.16525	1002.042	0.461075	56.81202

Bilag 5. Oversigt over forkortelser anvendt i afsnit 5

$AccE'$:	Akkumuleret emission relativ til dose [-]
c :	Koncentration af stof i luften [ng/m ³]
C_0, C_1, C_2, C_3, C_4	Empiriske konstanter i Ligning 1a [-]
D :	Turbulent dispersion af stof [1/s]
E :	Emission af stof fra jordoverfladen [ng/(m ² s)]
E' :	Emission (afdampningsflux) relativt til udbragt dose [1/s]
L :	Bredde af det udsprøjtede spor [m]
R :	Reaktion (omdannelsen) af stof i luften [ng/(m ³ s)]
$Remain$:	Mængden af stof, der ikke er afdampet [ng/m ²]
t :	Tid [s]
t_n :	Tidspunkt for the <i>n</i> the tidsskridt [s]
$Temp$:	Temperatur (Celsius)
u_f :	Friktionshastighed [m/s]
v :	Tidslig middel vindhastighed [m/s]
v_x :	Horizontal tidslig middel af vindhastighed i x retning [m/s]
W :	Indstrålingsenergien (W/m ²)
z :	Højde over jordoverflade [m]
z_o	Ruhedslængde [m]
Ω :	Konstant, der relaterer dispersion til friktionshastighed [1/m ²]
κ :	Karmans tal (eller Kàrmàns tal) (=0.41)
θ_1, θ_2	Empiriske konstanter i Ligning B8 [-]

6. Massebalanceundersøgelser samt estimering af luftbåren afdrift i realistiske anvendelsesscenarier

6.1 Indledning

For at opnå en god effekt af pesticider kræves en ensartet fordeling samt en god afsætning på sprøjtemålet. Dette opnås med almindelig sprøjte teknik ved at fortynde pesticiderne med vand og udbringe den færdige sprøjtevæske med sprøjter, der forstøver væsken til dråber. På almindelige marksprøjter (bomsprøjter) foregår forstøvning ved, at væsken under hydraulisk tryk passerer igennem en dyse, hvor sprøjtevæsken forstøves til dråber ved passage af dysemundingen. Dysens udformning bestemmer dråbestørrelsesfordelingen. Dysens udformning afgør ligeledes fordelingen af væske under dysen således, at der opnås en ensartet fordeling af sprøjtevæske under sprøjtebommen ved anvendelse af korrekt bomhøjde.

Fordeling af sprøjtevæske ved at forstøve sprøjtevæsken til dråber over sprøjtemålet indebærer en risiko for tab til omgivelserne under udbringningen. Den forstøvede sprøjtevæske er udsat for vindens påvirkning under transport fra dyse til afgrøde/sprøjtemål, og dette medfører et tab i form af afdrift til omgivelserne. Tabets størrelse afgøres af forstøvning/dråbestørrelse (Zande *et al.*, 2000; Arvidsson *et al.*, 2011a; Nuyttens *et al.*, 2007) samt primært vindhastighed (Hobson *et al.*, 1993; Gilbert & Bell, 1988). En række studier viser således en tæt korrelation mellem andelen af de mindste dråber med en diameter på under ca. 0,1 mm og afdriftens omfang (Hobson *et al.*, 1993; Nuyttens *et al.*, 2010). Ved dråbedannelsen fra traditionelle hydrauliske dyser forstøves sprøjtevæsken til dråber med forskellig størrelse, en såkaldt dråbestørrelsesfordeling. De små afdriftsfølsomme dråber er således et nødvendigt onde, såfremt der ønskes en middeldråbestørrelse i den finere ende af det spektrum dyser klassificeres efter. Dyser, der betegnes som afdriftsreducerende med en forstøvning klassificeret i det grove til meget grove spektrum, producerer derfor også en lille andel af disse særligt afdriftsfølsomme dråber. En række andre sprøjte tekniske forhold (Miller & Smith, 1997; Huijsmans *et al.*, 1997; Miller, 1999) og vejrparametre samt forhold omkring topografi, plantedække, læbælter etc. påvirker ligeledes afdriftens omfang (Felsot *et al.*, 2011; Reichenberger *et al.*, 2007). Afdrift defineres som den andel af det udsprøjtede pesticid, der transporteres ud af den sprøjtede mark med vinden i dråbeform uden at have været afsat i den sprøjtede mark.

Afdrift opdeles ofte i sedimentationsafdrift og luftbåren afdrift. Opdelingen er dog glidende og skyldes primært måleteknik, hvor sedimentationsafdrift opfanges på horisontale objekter i stigende afstand i vindretningen fra det sprøjtede areal, mens den luftbårne afdrift opfanges på objekter på en mast typisk placeret 5 meter fra det sprøjtede areal (ISO22866, 2005; BBA, 1992). I langt de fleste undersøgelser måles der alene på sedimentationsafdrift, mens kombineret måling af sedimentations- og luftbåren afdrift kun er foretaget i enkelte undersøgelser (Arvidsson, 1997; Porskamp *et al.*, 1995; Porskamp *et al.*, 1997). Arvidssons undersøgelse (Arvidsson, 1997; Arvidsson *et al.*, 2011a) er den største med over 100 delforsøg, hvor der er målt både sedimentations- og luftbåren afdrift. Resultaterne fra Arvidssons undersøgelse viste, at den luftbårne afdrift, var større end sedimentationsafdrift. Sedimentationsafdrift kan typisk beskrives med en kurve, hvor værdierne aftager eksponentielt med stigende afstand fra det sprøjtede areal. Den mængde sedimentationsafdrift, der afsættes i større afstand end 5 m fra det sprøjtede areal udgør typisk en meget lille andel af den samlede sedimentationsafdrift. Den luftbårne afdrift, der registreres på master i 5 m afstand fra det sprøjtede areal, udgøres hovedsageligt af små dråber med begrænset tyngde, som primært transporteres med de herskende luftstrømninger (Asman *et al.*, 2003).

Luftbåren afdrift kan opsamles på passive eller aktive samplere. Passive samplere opsamler afdrift ved, at de luftbårne dråber afsættes under luftstrømmens passage forbi sampleren, mens aktive samplere består af enheder, der suger luftstrømmen igennem en matrice, hvor de luftbårne dråber afsættes. Ved måling af luftbåren afdrift anbefales ofte passive samplere (ISO22866, 2005; BBA, 1992), og der har været gennemført test med forskellige typer af passive samplere (Herbst & Molnar, 2002) som peger på små cylinderformede objekter som den mest effektive sampler. Passive samplere har generelt en lavere effektivitet til at opfange luftbårne partikler end aktive samplere og anvendelse af passive samplere til opsamling af luftbårne partikler/dråber giver en lavere opsamlingseffektivitet og dermed en underestimering af den luftbårne afdrift (Arvidsson *et al.*, 2011b). Undersøgelser af Stallinga *et al.* (2008) viste, at effektiviteten af aktive og passive samplere afhang af måleafstand til det sprøjtede areal, og generelt må det konkluderes, at teknikken til sampling og kvantificering af luftbåren afdrift stadig er til diskussion (Gil & Sinfort, 2005; Arvidsson *et al.*, 2011b; Ellis *et al.*, 2014).

Ved godkendelse af pesticider er det alene sedimentationsafdrift, der indgår ved vurdering og fastsættelse af bufferzonekrav. I en række europæiske lande anvendes de såkaldte Ganzelmeier værdier (Ganzelmeier *et al.*, 1995; Rautmann *et al.*, 2001), mens andre europæiske lande som eksempelvis Holland anvender nationale data (van de Zande *et al.*, 2015). De hollandske værdier for sedimentationsafdrift (van de Zande *et al.*, 2012) ligger betydeligt højere end Ganzelmeier værdierne, og i en rapport af van de Zande *et al.* (2015) er mulige årsager til forskellene gennemgået og diskuteret.

I SETAC regi pågår der pt. et arbejde med at undersøge årsager til, at der findes forskelle i standardværdier for sedimentationsafdrift målt i forskellige medlemslande samt muligheder for at harmonisere metodikken til måling af sedimentationsafdrift. En analyse af standardafdriftsværdier fra en række institutter, der gennemfører sådanne undersøgelser, peger på, at faktorer som sprøjte teknik og vejrforhold ikke kunne forklare forskellene mellem de opnåede standardafdriftscurver, men at der også var en signifikant "institutfaktor", som må tilskrives, at der anvendes forskellig metodik, som påvirker niveauet (præsentation ved SETAC-møde 2017). Der er ligeledes i SETAC regi gennemført afdriftsforsøg, hvor 3 metodikker er sammenlignet, og som netop peger på, at metodikken kan påvirke værdien for den afdriftscurve, der opnås. Det gennemførte arbejde i SETAC regi har ikke ført til en harmonisering af metodikken ved måling af sedimentationsafdrift.

Da måling af luftbåren afdrift kun er gennemført i få studier, foreligger der få undersøgelser af massebalancen ved sprøjtning, som det også fremgår af et nyere review (Jensen & Olesen, 2014). Det fremgår ligeledes af samme review, at der i mange tilfælde ikke kan redegøres for en væsentlig fraktion af den udsprøjtede dosering.

Formålet med dette delprojekt var at gennemføre forsøg, hvor der måles både på afsætning i det sprøjtede område samt på sedimentationsafdrift og luftbåren afdrift. Afsætning i det sprøjtede område måles såvel i vindside som læside af sprøjtebommen efter en sprøjtning, der gennemføres i direkte sidevind i et enkelt sprøjtespor. Formålet er at undersøge, hvor følsomme tre typisk anvendte sprøjte teknikker er ved sprøjtning i sidevind. Der gennemføres i alt 4 delforsøg, hvor det tilsigtes, at en eller flere af de faktorer, der påvirker afdrift, 1. vindhastighed, 2. temperatur samt 3. luftfugtighed, varierer.

6.2 Metode & materialer

Der blev udført i alt 4 forsøg på arealer ved Forskningscenter Flakkebjerg 55°19'N, 11°24'E, tre forsøg i 2016 og et forsøg i 2017. I alle forsøg indgik følgende tre sprøjte teknikker med konventionel hydraulisk marksprøjte.

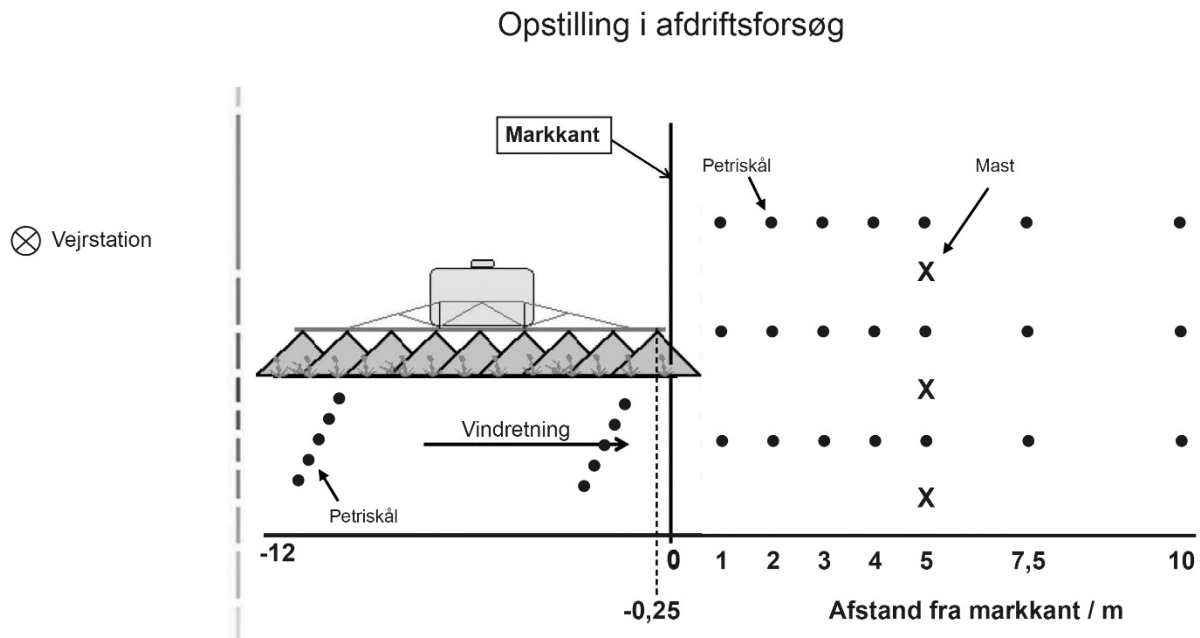
Faktor 1. Sprøjte teknik

1. Dyse Hardi F-02, 0,8 l/min, 160 l/ha ved 6 km/t
2. Dyse Hardi LD-02, 0,8 l/min, 160 l/ha ved 6 km/t
3. Dyse Hardi MD-02, 0,8 l/min, 160 l/ha ved 6 km/t

Der blev anvendt dyser af Hardi fabrikat men generelt repræsenterer de tre valgte teknikker standard sprøjteteknikker klassificeret som henholdsvis en fin forstøvning (1), en medium forstøvning (2) samt en teknik, der er klassificeret som grov (3) efter den internationale standard (Southcombe *et al.*, 1997). Det var planlagt at gennemføre forsøgene på dage, hvor der forventes en vindhastighed på 3-5 m/s.

I forsøgene blev der anvendt en 12 meter konventionel sprøjte og en bomhøjde 50 cm. Der blev sprøjtet et enkelt sprøjtespor begge veje før indsamling af objekter til opsamling af sprøjtevæske og afdrift.

Der blev anvendt en protokol, der er i overensstemmelse med ISO22866 (2005), og den protokol, der anvendes af det tyske Julius Kühn Institut (tidligere BBA) (BBA, 1992) ved måling af afdrift. Som sprøjtevæske blev der anvendt vand tilsat en fluorescerende tracer, Brillantsulfoflavin, i en dosering på 200 g/ha. Der køres i et spor med vindretningen vinkelret (der accepteres afvigelse på $\pm 30^\circ$) på kørselsretning. Der sprøjtes fra 25 meter før første række opsamlere/master til 25 meter efter sidste række opsamlere/master til måling af afdrift. Forsøgsopstillingen er vist i billede 1 - 3.



Billede 1. Skematisk opstilling i afdriftsforsøg.



Billede 2. Luftfoto af opstilling ved afdriftsforsøg. Forrest kørespor med objekter opsat i vindside og læside. Bagerst i billedet objekter til opsamling af sedimentationsafdrift i 3 rækker med målepunkter i stigende afstand fra det sprøjtede kørespor. Bagerst tre rækker med master placeret 5 meter fra det sprøjtede areal.



Billede 3. Oversigt over opstilling ved afdriftsforsøg. På fotoet passerer rækken af objekter opsat i køresporet til måling af afsætning under sprøjtebommen. Bagerst i billedet ses rækker af objekter til opsamling af sedimentationsafdrift samt master til opsamling af luftbåren afdrift.

Det sprøjtede område defineres som afstand til yderdyse + $\frac{1}{2}$ dyseafstand, det vil sige til 25 cm efter yderste dyse. 25 cm fra yderste dyse er 0-punkt ved måling af afstand til opsamlere af afdrift.

Til opsamling i målområde blev der opstillet 5 petriskåle med opsamling i vindsiden 1-2 meter fra bomende samt 5 petriskåle i læsiden ligeledes 1-2 m fra bomende. De 5 skåle blev placeret med en indbyrdes afstand på 12,5 cm imellem, så de 5 skåle dækkede afstanden/intervallet 1-2 m fra bomenden i begge sider.

Til opsamling af afdrift blev der opstillet 3 rækker med 5 meters indbyrdes afstand, hver række bestod af en række petriskåle samt af en fire meter høj mast.

Til opsamling af sedimentationsafdrift blev der placeret petriskåle i 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 og 10 meter fra 0-punkt. Desuden blev der placeret en petriskål opvinds til måling af eventuel baggrundsemission. Der blev således opsat 3 rækker med hver 7 skåle = 21 skåle til opsamling af sedimentationsafdrift, 10 skåle til afsætning under bom, samt en skål til baggrund i alt 32 petriskåle pr. kørsel/gentagelse.

Fem meter fra 0-punkt blev der opstillet 3 master med en indbyrdes afstand på 5 m. På masterne blev der monteret stålpinde med en diameter på 2 mm og længde på 60 mm (heraf 55 mm eksponeret længde som anvendes ved beregninger af absolut afdrift) i følgende højder: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 – 3,0 – 3,5 samt 4 meters højde. Der blev monteret to pinde pr. højde, som efterfølgende blev indsamlet til en prøve pr. højde. Stålpindene blev efter hver kørsel indsamlet i små flasker.

Ved sprøjtning blev der ved passage af de opstillede master og objekter registreret følgende vejrforhold: vindhastighed i 2 meters højde, temperatur og luftfugtighed. Der blev desuden opsamlet en tankprøve pr. gentagelse.

Efter hver indsamling blev petriskåle og flasker med stålpinde opbevaret mørkt og køligt ved 5°C indtil analyse for fluorescens. Traceren er stabil ved opbevaring under disse forhold. Ved analyse blev traceren, brillantsulfoflavin opløst med vand samt 0.1% non-ionic additiv, og koncentrationen af fluorescerende tracer blev bestemt på et Perkin Elmer model LS 50B spectrometer. Prøvens indhold blev kvantificeret ud fra en standardrække med kendt indhold af brillantsulfoflavin i måleområdet. Fra koncentration af brillantsulfoflavin i en delprøve blev det totale indhold i prøven udregnet og beregnet i forhold til den udsprøjtede dosering af tracer. For prøver under bommen i målområdet samt sedimentationsafdrift er resultaterne beregnet som en procentdel af den udsprøjtede dosering. For sedimentationsafdrift er der desuden beregnet samlet afdrift i afstanden 1-5 m samt 1-10 m fra det sprøjtede areal. De 2 summer er beregnet ved at interpolere mellem punkterne 1-5 samt 1-10 og beregne arealet under de 2 sumkurver. Den samlede afdrift i 1-5 m samt i 1-10 m fra det sprøjtede areal beregnes herefter som en procentdel af den samlede udsprøjtede dosering. Skellen mellem afdrift i 1-5 m og i 1-10 m er gjort ud fra den betragtning, at der måles luftbåren afdrift 5 m fra det sprøjtede areal. I princippet vil sedimentationsafdrift på større afstand end 5 m derfor allerede kunne være registreret som luftbåren afdrift.

For luftbåren afdrift er der dels vist den totale mængde tracer opsamlet pr. prøve ved hver højde. Endvidere er der beregnet en akkumuleret værdi for luftbåren afdrift ved masten. Denne er beregnet ud fra den målte mængde tracer pr. stålpinde. Denne mængde er divideret med stålpindens længde for at opnå den afsatte mængde pr. enhed. Der er interpoleret mellem værdier målt i de enkelte højder på masten. Der er ikke medregnet bidrag over fire meters højde, selvom det fremgår, at der må forventes et lille bidrag over denne maksimale målehøjde. Der er desuden extrapoleret fra 0,5 m højde til jordoverflade. De extrapolerede værdier ved jordoverflade (0 m) ligger typisk i samme størrelse som værdierne i 0,5 m højde. De extrapolerede værdier er medtaget i resultater for afsat mængde i forskellige højder på mast. Arealet under den kurve, der fremkommer ved denne interpolation (og extrapolation), er derefter beregnet som den samlede mængde luftbåren afdrift 5 m fra det sprøjtede areal. Stålpindenes diameter var to millimeter, og den luftbåren afdrift i procent af udsprøjtede mængde er herefter beregnet som en procentdel af den dosering, der udsprøjtes på en tilsvarende bredde. I princippet skal værdien herefter multipliceres med en faktor for samplingseffektivitet, det vil sige, hvor stor en del af den afdrift, der passerer forbi det areal en sampler dækker, som faktisk afsættes på samleren. Der findes ikke valide angivelser af samplingseffektivitet, og der er derfor alene foretaget en diskussion af emnet.

Statistisk er forsøgene opgjort enkeltvis. For afsætning i målområdet under sprøjtebommen er der testet for forskel mellem de tre anvendte sprøjteknikker og beregnet LSD værdier. For afdriftsmålingerne (både sedimentation og

luftbåren afdrift) er der ligeledes testet for hovedeffekt af sprøjteteknik. Der er desuden for hver enkelt afstand/højde angivet standardfejl (SEM) for pågældende måling.

6.3 Resultater & diskussion

6.3.1 Vejrforhold ved sprøjtning

De gennemsnitlige værdier for vindhastighed, temperatur og luftfugtighed på sprøjtedagene er vist i tabel 8.

Tabel 8. Gennemsnitlig vindhastighed, lufttemperatur og luftfugtighed ved afdriftsforsøg.

Forsøg nummer og dato	Vindhastighed (m/s)	Temperatur (°C)	Luftfugtighed (relativ)
1. 24. maj 2016	4,7	17	83
2. 21. juni 2016	4,2	19	64
3. 22. november 2016	2,5	8	90
4. 5. juli 2017	3,0	14	73

I forsøg 1, 2 samt 4 var der en stabil vindhastighed i den øvre ende af det område, hvor marksprøjtning typisk gennemføres samt sammenlignelige temperatur og luftfugtighedsforhold. I forsøg 3 var temperaturen væsentligt lavere end i de øvrige forsøg, og vindforholdene var mere ustabile og med en gennemsnitlig lavere vindhastighed. Vindforholdene var derfor mest sammenlignelige for de 3 teknikker i forsøg 1, 2 og 4, mens de varierende vindforhold formodes at have indflydelse på forskelle mellem de 3 sprøjteteknikker i forsøg 3.

Vindhastigheden målt ved kørsel med de enkelte teknikker er vist i tabel 9.

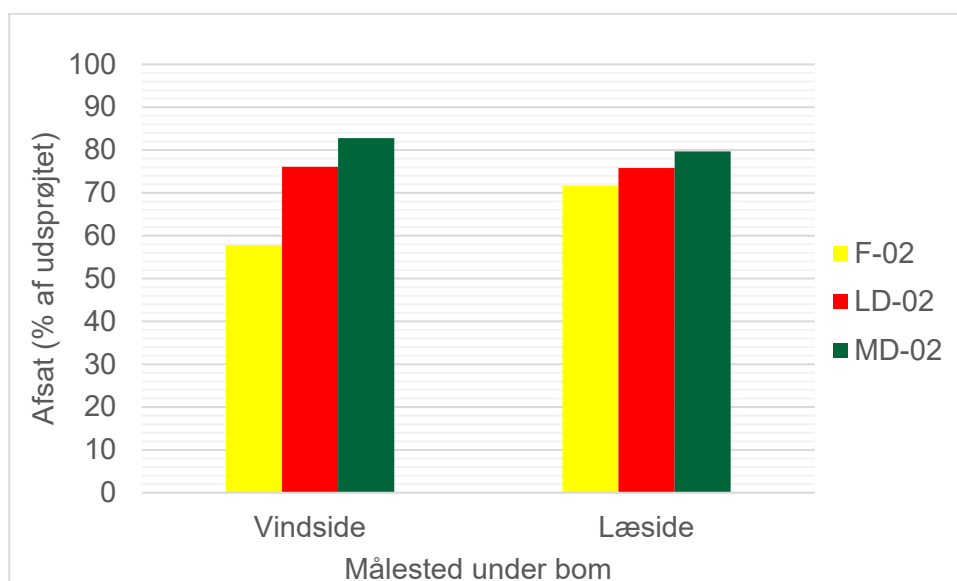
Tabel 9. Vindhastighed (m/s) for hver af de 3 sprøjteteknikker i de 4 afdriftsforsøg. Tabellen viser gennemsnit for de 3 gentagelser samt maksimum og minimum i parentes. Ved hver kørsel er middel vindhastighed målt i en periode på 10 sekunder mens sprøjten passerer rækkerne med samplere.

Forsøg nummer og dato	Teknik 1 F-02	Teknik 2 LD-02	Teknik 3 MD-02
1. 24. maj 2016	4,4 (3,7-4,8)	5,0 (4,1-5,7)	4,6 (3,4-5,6)
2. 21. juni 2016	4,3 (4,0-4,7)	4,3 (3,8-4,9)	4,1 (3,1-5,1)
3. 22. november 2016	2,4 (1,9-2,7)	2,6 (1,9-2,7)	2,6 (1,0-3,5)
4. 5. juli 2017	3,1 (2,9-3,3)	3,0 (2,8-3,4)	3,0 (2,9-3,1)

Som det fremgår af tabel 9, er der opnået tilnærmelsesvis samme gennemsnits vindhastighed for de tre sprøjteteknikker i de enkelte forsøg, hvilket er væsentligt for at opnå et korrekt grundlag for sammenligning. Den største forskel forekom i forsøg 1, hvor der var mere end 10% forskel i vind mellem F-02 og LD-02 teknikkerne. Det er dog ikke kun den gennemsnitlige vindhastighed for de tre gentagelser, der har betydning, men også variationen, og her var der betydeligt større variation i forsøg 3.

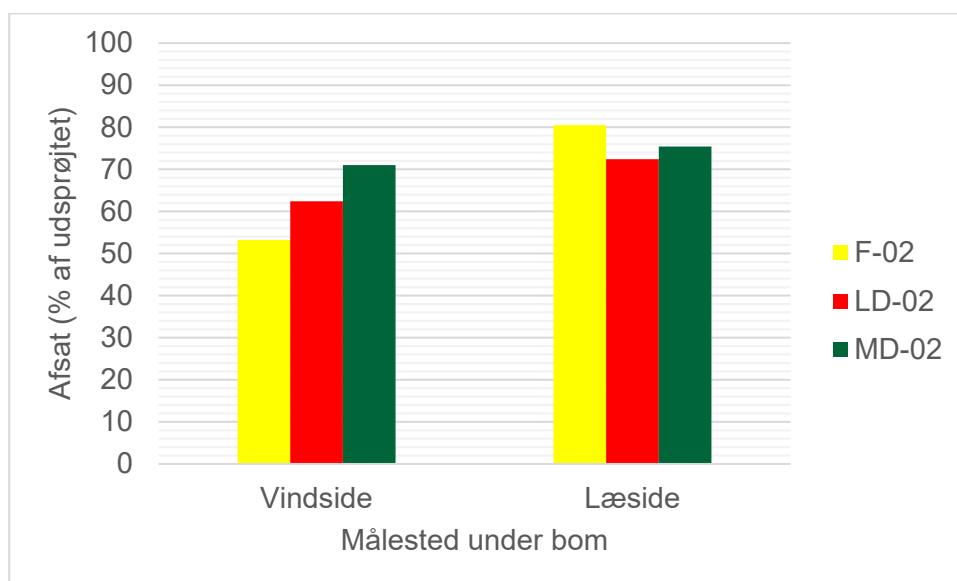
6.3.2 Afsætning under bom

Resultaterne for afsætning under sprøjtebom i de 4 enkeltforsøg er vist i figur 14-17. I de to forsøg med den højeste vindhastighed (1 & 2) ses tilnærmelsesvist samme billede i afsætning under bommen ved måling i vindsiden. I vindsiden under sprøjtebommen er der målt en signifikant mindre afsætning med den fineste forstøvning (F-02), i forhold til de 2 andre sprøjteteknikker og teknikken med medium forstøvning (LD-02) har tilsvarende givet en signifikant mindre afsætning end den grove forstøvning (MD-02) i disse to forsøg. I forsøg 4 ses et næsten tilsvarende resultat i vindsiden, hvor der dog kun er sikker forskel på afsætning mellem den grove forstøvning (MD-02) og de 2 andre teknikker F-02 og LD-02. Resultaterne for afsætning i læside i de tilsvarende tre forsøg (1,2 og 4) er lidt mere varierende.

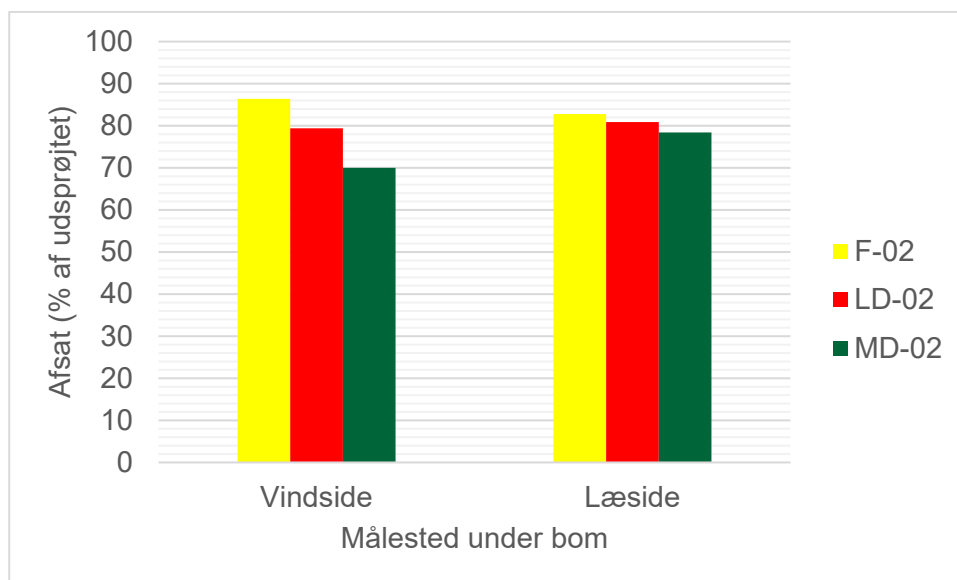


Figur 14 Afsætning af tracer i to positioner under sprøjtebommen en meter fra bomende i henholdsvis vindside og læside. Forsøg 1. LSD=6,7.

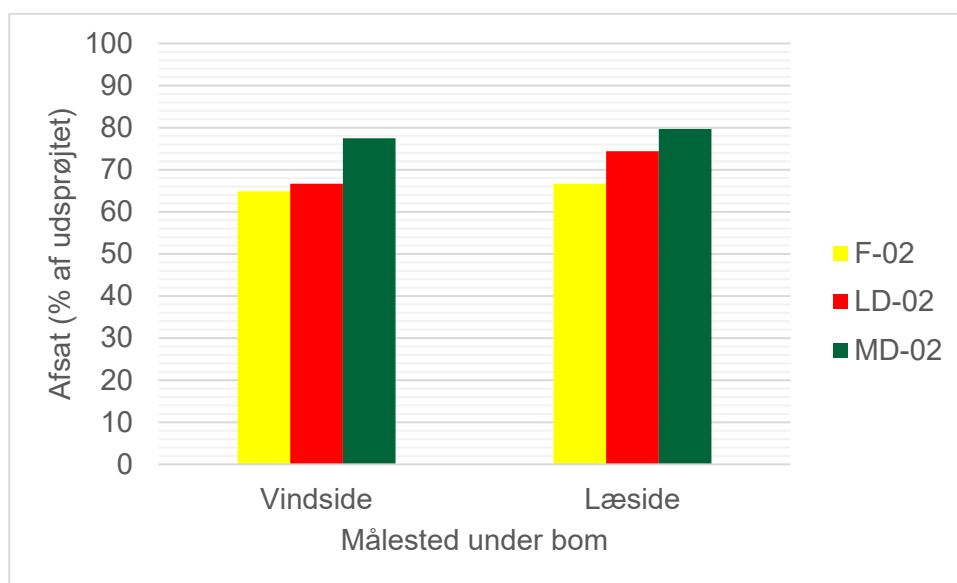
I forsøg 1 og 4 er rækkefølgen således den samme med stigende afsætning jo grovere forstøvning, der er anvendt, dog kun med signifikant forskel mellem den fineste forstøvning (F-02) og den groveste (MD-02). I forsøg 2 har den fine forstøvning (F-02) afsat mere i læsiden end de to øvrige teknikker. Resultaterne i forsøg 3 (figur 16) er afvigende i forhold til de 3 øvrige forsøg, og resultaterne skal tages med et vist forbehold, da vindforholdene udover at være generelt svagere end i de øvrige forsøg var præget af meget større variation, hvilket delvist også giver sig udtryk i LSD værdien. Selvom den gennemsnitlige vindhastighed i forsøg 3 var tilnærmelsesvis ens for de tre teknikker, var specielt MD-02 teknikken udsat for stor variation i vindhastighed mellem de 3 gentagelser. I forsøget er der en enkelt signifikant forskel mellem afsætning i vindside mellem teknikkerne, hvor der er målt en større afsætning med den fine F-02 teknik i forhold til den grove MD-02 teknik.



Figur 15. Afsætning af tracer i to positioner under sprøjtebommen en meter fra bomende i henholdsvis vindside og læside. Forsøg 2. LSD=5,5.



Figur 16. Afsætning af tracer i to positioner under sprøjtebommen en meter fra bomende i henholdsvis vindside og læside. Forsøg 3. LSD=10,8.



Figur 17. Afsætning af tracer i to positioner under sprøjtebommen en meter fra bomende i henholdsvis vindside og læside. Forsøg 4. LSD=8,2.

Generelt for de tre forsøg med højere vindhastighed (fsg. 1, 2 og 4) ses det, at der er opnået en mere ensartet afsætning med den grove forstøvning (MD-02) i forhold til medium (LD-02) og specielt fin forstøvning (F-02). I tabel 10 er vist afsætning under bommen for de 2 sektioner, vindside og læside, samt gennemsnittet for de 2 sektioner. Tabellen viser dels resultaterne i gennemsnit for alle fire forsøg og tabel 11 de tilsvarende resultater for de tre forsøg 1,2 og 4 med højest vindhastighed og mest stabile vindforhold.

Tabel 10. Gennemsnitlig afsætning under bommen (% af udsprøjtet dosering) i henholdsvis vindside, læside og gennemsnit for de 2 sektioner. Resultatet er vist som et gennemsnit for alle 4 forsøg.

Målested under sprøjtebom	Teknik 1	Teknik 2	Teknik 3
---------------------------	----------	----------	----------

	F-02	LD-02	MD-02
Vindside	65,6	71,2	75,3
Læside	75,4	75,9	78,3
Gns. vind- og læside	70,5	73,5	76,8

Tabel 11. Gennemsnitlig afsætning under bommen (% af udsprøjtet dosering) i henholdsvis vindside, læside og gns for de 2 sektioner. Resultatet er vist som et gennemsnit for de tre forsøg med mest vind samt stabile vindforhold (forsøg 1,2 og 4).

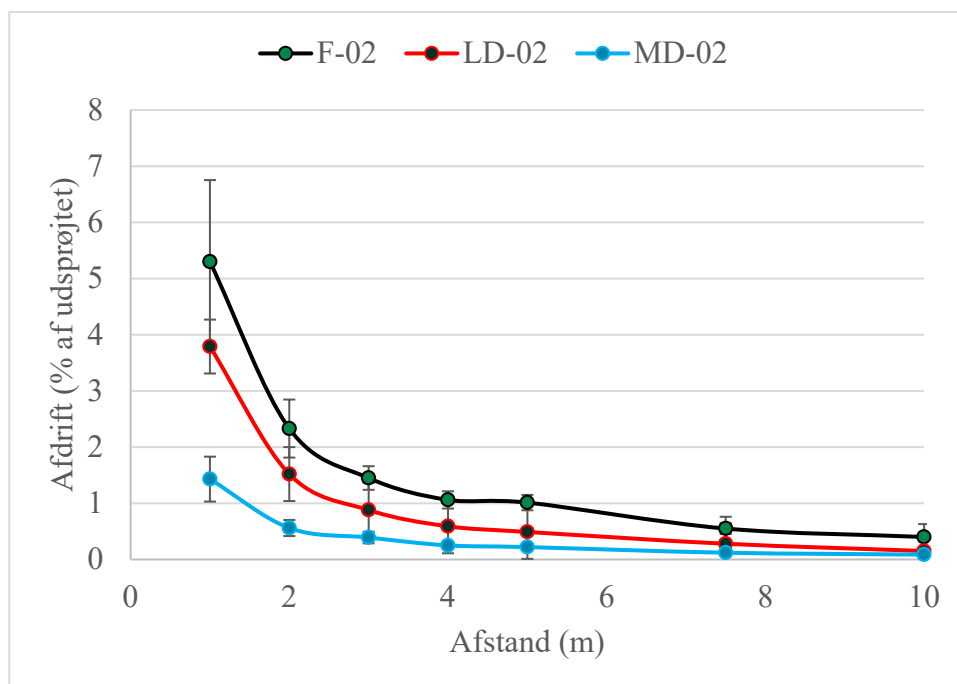
Målested under sprøjtebom	Teknik 1 F-02	Teknik 2 LD-02	Teknik 3 MD-02
Vindside	58,6	68,4	77,1
Læside	73,0	74,2	78,3
Gns. vind- og læside	65,8	71,3	77,7

I forsøgene er der kun sprøjtet i et enkelt sprøjtespor i sidevind. Ved sprøjtning af et større areal vil der efterfølgende blive gennemført sprøjtning af flere spor parallelt med det første sprøjtespor. Det vil udviske en del af den forskel, der ses i disse forsøg, men forskellene er et udtryk for, hvor følsomme de tre teknikker er ved almindeligt forekommende vindforhold. Den grove teknik (MD-02) har således en fordel ved at sikre en mere ensartet afsætning under bommen. Når der afsættes mindre under bommen i vindside med specielt den fineste teknik (F-02), er det et udtryk for, at en del af sprøjtevæsken flyttes med vinden. Det giver anledning til mere uens afsætning i den sprøjtede mark, og den dråbefraktion, der flyttes, er de små dråber, som samtidig er den fraktion, der er tæt korreleret til en sprøjtekniks afdriftspotentiale.

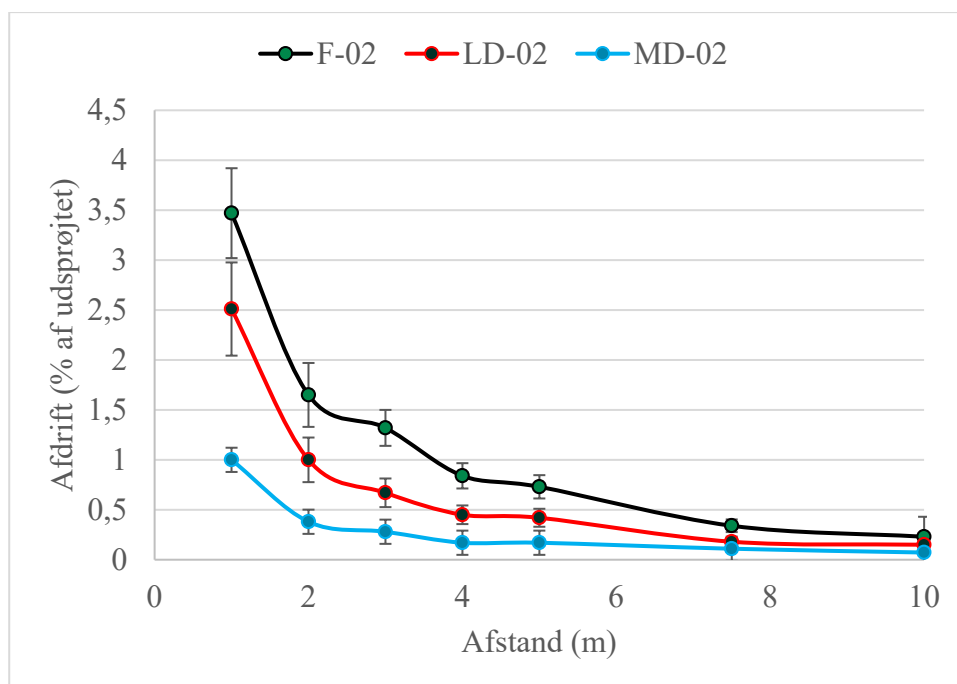
Af tabel 10 fremgår endvidere, at der totalt er opsamlet fra 70,5 – 76,8% af den udsprøjtede dosering i gennemsnit af vind- og læside, med mindst andel for den fine (F-02) teknik og mest med den grove teknik (MD-02).

6.3.3 Sedimentationsafdrift

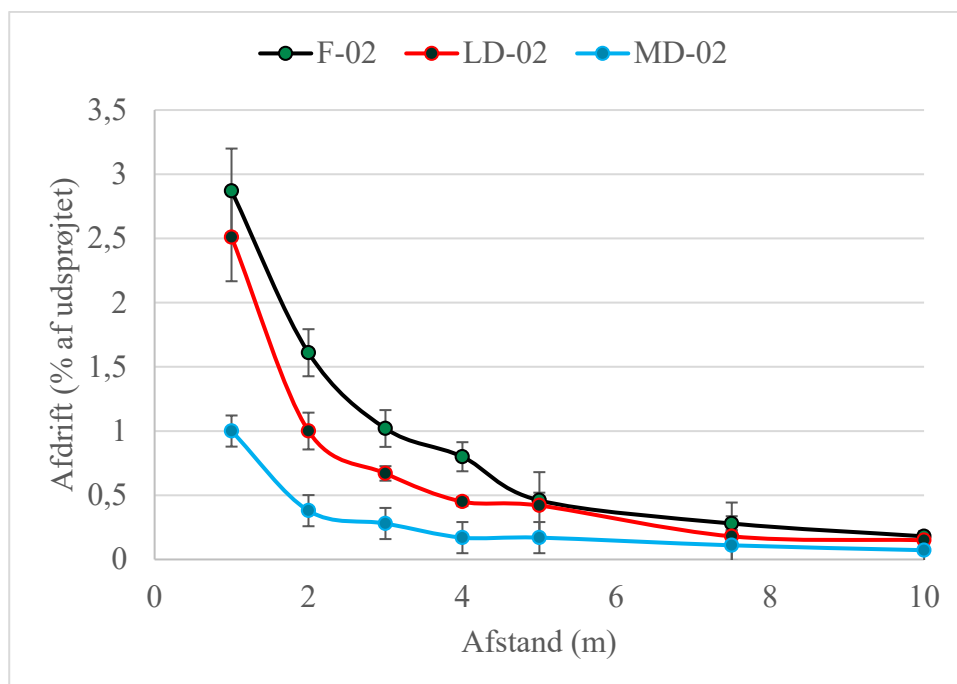
Mængden af sedimentationsafdrift målt i de 4 afdriftsforsøg er vist i figur 18-21. Afdrift i stigende afstand fra det sprøjtede areal er i figurerne vist som en procentdel af den udsprøjtede dosering. Bemærk at der er anvendt forskellig Y-skala i de 4 forsøg, men at det generelt er relativt små forskelle i absolutte afdriftsværdier mellem forsøg 1, 2 og 4, mens den lavere vindhastighed i forsøg 3 er afspejlet ved en halvering af afdriftsværdierne. I forhold til de generelle vindforhold er det overraskende, at der er fundet de absolut højeste værdier i forsøg 4, hvor vindhastigheden var lavere end i forsøg 1 & 2. Forskelle i temperatur og luftfugtighed kan ikke forklare forskellen. I alle 4 forsøg ses samme rækkefølge i sedimentationsafdrift for de tre testede sprøjteknikker og som forventet med størst afdrift fra den fine (F-02) teknik, og mindst fra den grove (MD-02), mens sprøjteknikken klassificeret som medium forstøvning (LD-02) i alle forsøg ligger intermedært. Der er i alle 4 forsøg statistisk signifikant forskel på de 3 teknikker. Den medium forstøvende sprøjteknik (LD-02) svarer i forstøvning til de referencedyser, der er anvendt af de tyske (JKI) og hollandske (WAU) institutioner, der udfører afdriftsforsøg. De værdier for sedimentationsafdrift, der er opnået i de 4 gennemførte forsøg, ligger for sammenlignelige afstande mellem de værdier, der er opgivet af van de Zande *et al.* (2015) for Tyskland henholdsvis Holland. Værdier er dog kun marginalt højere end de værdier, der er opgivet fra Tyskland, og når der tages højde for, at de 4 forsøg er udført ved højere vindhastighed end de tyske afdriftsforsøg, må det konkluderes, at værdierne for sedimentationsafdrift ligger meget tæt på de tyske værdier.



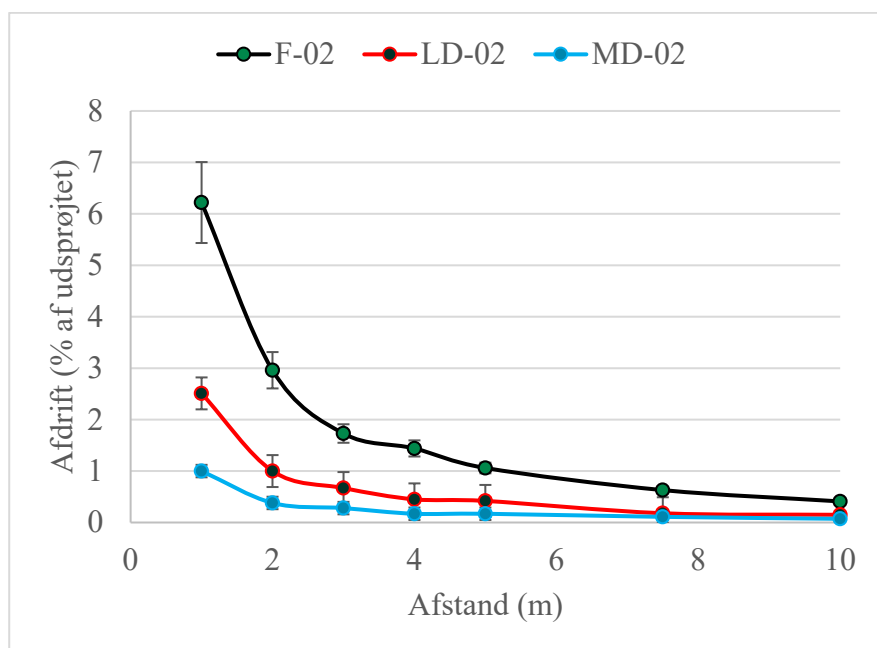
Figur 18. Sedimentationsafdrift i stigende afstand i vindretningen fra det sprøjtede areal. Standard error of mean (SEM) er angivet med lodrette streger. Forsøg 1.



Figur 19. Sedimentationsafdrift i stigende afstand i vindretningen fra det sprøjtede areal. SEM er angivet med lodrette streger. Forsøg 2.



Figur 20. Sedimentationsafdrift i stigende afstand i vindretningen fra det sprøjtede areal. SEM er angivet med lodrette streger. Forsøg 3.



Figur 21. Sedimentationsafdrift i stigende afstand i vindretningen fra det sprøjtede areal. SEM er angivet med lodrette streger. Forsøg 4.

I tabel 12 er sedimentationsafdriften summeret til en total for mængden af sedimentationsafdrift registreret i afstanden 1-10 m ved, at interpolere lineært mellem de afstande, hvor der er målt og beregne arealet under kurven. Dette resultat er derefter beregnet som en procentdel af den udsprøjtede mængde. Det fremgår, at afdriften i dette interval ca. halveres ved at skifte fra den fine F-02 til medium, LD-02, og yderligere halveres ved at skifte til den grove MD-02.

Tabel 12. Summeret sedimentationsafdrift i afstanden 1-10 m fra det sprøjtede areal (% af udsprøjtet dosering).

Sprøjteteknik	Forsøg				Gns.
	1	2	3	4	
F-02	0,93	0,66	0,55	1,10	0,81
LD-02	0,55	0,40	0,23	0,41	0,40
MD-02	0,23	0,17	0,11	0,17	0,17

I tabel 13 er vist de tilsvarende summerede værdier for afdrift i afstanden 1-5 m fra det sprøjtede areal. Denne fraktion er beregnet særskilt, da sedimentationsafdrift, der registreres i større afstand end 5 m fra det sprøjtede areal, i princippet indgår i den luftbårne afdrift, der måles på masterne, der er placeret 5 m fra det sprøjtede areal. Det fremgår, at forskellen i afdrift mellem de 3 teknikker er i samme størrelse, når der måles på denne fraktion. Det fremgår ligeledes, at den mængde afdrift, der er målt i intervallet 1-5 m fra det sprøjtede areal, udgør ca. 75% af den totale afdrift, der måles i intervallet 1-10 m fra det sprøjtede areal. Som det fremgår af kurveforløbene i figur 5-8, kan sedimentationsafdrift beskrives med en simpel eksponentielt aftagende funktion.

Tabel 13. Summeret sedimentationsafdrift i afstanden 1-5 m fra det sprøjtede areal (% af udsprøjtet dosering).

Sprøjteteknik	Forsøg				Gns.
	1	2	3	4	
F-02	0,67	0,49	0,42	0,81	0,60
LD-02	0,43	0,30	0,12	0,33	0,30
MD-02	0,17	0,12	0,09	0,13	0,12

Når der i tabel 5 & 6 er beregnet summeret afdrift, indgår intervallet fra 0-1 m fra det sprøjtede areal ikke. Det skyldes, at den del af doseringen, der afsættes i dette område, er en kombination af afdrift og direkte oversprøjtning. Med anvendelse af almindelige hydrauliske dyser anvendes en bomhøjde på ca. 0,5 m for at opnå den bedste fordeling af sprøjttevæske under bommen. Med denne bomhøjde har dyserne netop dobbelt overlap, men det betyder også, at en del af sprøjtetouchen fra den yderste dyse afsættes i området, der er defineret som udenfor det sprøjtede areal (0-punkt defineres som 25 cm fra yderste dyse) og derfor i princippet er afdrift. Afsætning i dette område har ikke uvæsentlig betydning ved opstilling af massebalance for en sprøjtning. Hvis man eksempelvis anvender en værdi for 0-punktet på ca. 100% af udsprøjtet dosering (som værdierne er i læside under bom) og en værdi på ca. 5% i 1 m afstand (som typisk målt med F-02 teknik) giver det et samlet bidrag på 4,4% til massebalancen, da der er sprøjtet med en 12 m sprøjte (100 + 5/2/12).

6.3.4 Luftbåren afdrift

Resultaterne af måling af den luftbårne afdrift målt i fem meters afstand fra det sprøjtede areal er vist i tabel 14-17, der viser de absolutte målinger af sporstof i de målte højder. I alle 4 enkeltforsøg var der statistisk signifikant forskel på de tre sprøjteteknikker. I forsøg 3 var der som tidligere diskuteret ustabile vindforhold under sprøjtningen. Derudover blev der anvendt et batch af den fluorescerende tracer med lille aktivstofindhold. Det betød, at mange af målingerne af luftbåren afdrift var tæt på detektionsgrænsen og dermed meget usikre. Resultaterne for dette forsøg skal derfor tages med forbehold. For de øvrige 3 forsøg, 1, 2 og 4 er der en række fælles konklusioner. Det kan dels bemærkes, at den luftbårne afdrift i 4 m højde er ca. 1/10 af værdien i 0,5 m højde, og det fremgår således, at en mindre del af den luftbårne afdrift må forventes at være passeret forbi masterne i over 4 m højde. En del af den luftbårne afdrift spredes således hurtigt i højden, men som det fremgår af profilerne i tabellerne, må det forventes at være en meget begrænset del af den luftbårne afdrift, der passerer i over 4 m højde.

Tabel 14. Luftbåren afdrift målt på master placeret 5 m fra det sprøjtede areal. Afdrift er angivet som mængde sporstof pr sampler (µg/sampler). SEM i parentes. Forsøg 1.

Teknik

Højde (m)	F-02	LD-02	MD-02
0,5	1,86 (0,24)	0,75 (0,11)	0,37 (0,06)
1,0	1,69 (0,18)	0,68 (0,07)	0,31 (0,04)
1,5	1,24 (0,14)	0,51 (0,05)	0,24(0,03)
2,0	0,90 (0,15)	0,36 (0,05)	0,18(0,02)
2,5	0,60 (0,13)	0,28(0,04)	0,14(0,02)
3,0	0,42 (0,10)	0,20(0,04)	0,11 (0,02)
3,5	0,25(0,07)	0,15 (0,03)	0,06 (0,01)
4,0	0,14 (0,05)	0,10 (0,02)	0,04 (0,01)

Tabel 15. Luftbåren afdrift målt på master placeret 5 m fra det sprøjtede areal. Afdrift er angivet som mængde sporstof pr sampler (µg/sampler). SEM i parentes. Forsøg 2.

Teknik			
Højde (m)	F-02	LD-02	MD-02
0,5	1,26 (0,53)	0,47 (0,26)	0,23 (0,12)
1,0	1,29 (0,56)	0,41 0,28)	0,22 (0,09)
1,5	1,10 (0,45)	0,40(0,26)	0,18 (0,07)
2,0	0,78 (0,35)	0,33 (0,16)	0,13 (0,05)
2,5	0,50 0,17)	0,25 (0,11)	0,11 (0,03)
3,0	0,36 (0,14)	0,18 (0,09)	0,10 (0,06)
3,5	0,21 (0,14)	0,10 (0,07)	0,04 (0,01)
4,0	0,15 (0,13)	0,07 (0,05)	0,03 (0,01)

Tabel 16. Luftbåren afdrift målt på master placeret 5 m fra det sprøjtede areal. Afdrift er angivet som mængde sporstof pr. sampler (µg/sampler). SEM i parentes. Forsøg 3.

Teknik			
Højde (m)	F-02	LD-02	MD-02
0,5	0,012 (0,005)	0,004 (0,001)	0,006 (0,001)
1,0	0,010 (0,005)	0,004 (0,001)	0,006 (0,006)
1,5	0,009 (0,004)	0,006 (0,004)	0,005 (0,002)
2,0	0,006 (0,002)	0,004 (0,001)	0,004 (0,002)
2,5	0,007 (0,004)	0,004 (0,001)	0,004 (0,001)
3,0	0,004(0,002)	0,004 (0,001)	0,004 (0,001)
3,5	0,004 (0,002)	0,004 (0,001)	0,004 (0,002)
4,0	0,003 (0,001)	0,003 (0,000)	0,003 (0,000)

Tabel 17. Luftbåren afdrift målt på master placeret 5 m fra det sprøjtede areal. Afdrift er angivet som mængde sporstof pr. sampler (µg/sampler). SEM i parentes. Forsøg 4.

Teknik			
Højde (m)	F-02	LD-02	MD-02
0,5	1,51 (0,39)	0,42 (0,12)	0,20 (0,07)
1,0	1,73(0,51)	0,51 (0,13)	0,22 (0,09)
1,5	1,44 (0,63)	0,48 (0,09)	0,20 (0,07)
2,0	1,19 (0,47)	0,38 (0,07)	0,18 (0,08)
2,5	0,98 (0,47)	0,37 (0,09)	0,15 (0,05)
3,0	0,63 (0,39=	0,25 (0,09)	0,11 (0,06)
3,5	0,47 (0,19)	0,14 (0,07)	0,07 (0,03)
4,0	0,28 (0,21)	0,09 (0,04)	0,05 (0,02)

En anden konklusion, der kan drages af de tre forsøg, er, at forskellen i luftbåren afdrift er større end de tilsvarende resultater for sedimentationsafdrift. Det fremgår således allerede af profilerne i tabel 14 – 17, at forskellen i luftbåren afdrift mellem den fine teknik (F-02) og teknikken med medium forstøvning (LD-02) er væsentligt større end en faktor 2, som der blev fundet i forskel for sedimentationsafdrift. For medium og grov forstøvning er forskellen i luftbåren afdrift ca. en faktor 2 som for sedimentationsafdrift.

Den luftbårne afdrift er ligeledes forsøgt kvantificeret. Dette er som for sedimentationsafdrift gjort ved at interpolere/ekstrapolere mellem de enkelte målepunkter og beregne arealet under den profilkurve, der fremkommer. Der er interpoleret mellem værdierne fra 0,5 – 4,0 m højde, og der er ekstrapoleret til 0 m højde. Ekstrapolationsværdien i 0 m højde varierer afhængig af hvilken kurveform, der forventes, men ved test af de ekstremer, der fremkom ved ekstrapolation med brug af forskelligt antal af de øvrige målehøjder til ekstrapolationen, påvirkede dette maksimalt den samlede sum af luftbåren afdrift med under 5%. Der er i sumberegningen ikke medregnet bidrag over 4 m højde. Måling af den luftbårne afdrift blev foretaget på cylindre med en diameter på 2 mm. Summen, der fremkommer ved beregning af arealet under profilerne i ovenstående regnestykke, er derefter beregnet i procent af den dosering, der er udsprøjtet i en tilsvarende bredde på 2 mm i det sprøjtede areal. Resultatet af denne beregning er vist i tabel 18.

Af tabel 18 fremgår, at forskellen i luftbåren afdrift mellem fin forstøvning (F-02) og medium forstøvning (LD-02) er større end den tilsvarende forskel i sedimentationsafdrift. I gennemsnit af forsøg 1, 2 og 4 var den luftbårne afdrift således 2,6 gange højere med F-02 end med LD-02 mens den tilsvarende forskel var en faktor 2 i sedimentationsafdrift (tabel 6). Dette er i overensstemmelse med den undersøgelse, der blev gennemført af Jensen & Arvidsson (2000), der konkluderede, at et skifte til en grovere forstøvning generelt reducerede den luftbårne afdrift mere end sedimentationsafdriften.

Tabel 18. Summeret luftbåren afdrift registreret på mast placeret 5 m fra det sprøjtede areal (% af udsprøjtet dosering). Gns. Forsøg 1, 2 og 4. For beregning se tekst.

Sprøjteteknik	Forsøg				Gns. af forsøg 1,2 samt 4
	1	2	3	4	
F-02	2,44	1,52	(0,49)	1,54	1,83
LD-02	1,03	0,58	(0,27)	0,49	0,70
MD-02	0,49	0,28	(0,32)	0,22	0,33

Som det fremgår er der nogle usikkerhedsmomenter ved beregning af den absolutte mængde luftbårne afdrift. En yderligere og meget væsentlig usikkerhed er samplingseffektiviteten af de anvendte samplere. Der er ingen tvivl om at en passiv sampler underestimerer den luftbårne afdrift som diskuteret i indledningen, men hvilken effektivitet der kan anvendes er uvist. Hvis man sammenligner resultaterne for summeret sedimentationsafdrift i tabel 6 med resultaterne for summeret luftbåren afdrift i tabel 18, fremgår det, at den luftbårne afdrift er en faktor 2,3-3,0 højere for alle tre testede teknikker allerede inden, der er taget hensyn til en faktor for samplingseffektivitet. Dette resultat stemmer godt overens med Arvidssons (1997), der fandt, at den luftbårne afdrift generelt var væsentligt større end den summerede sedimentationsafdrift i 1-5 m afstand.

6.3.5 Total afdrift

Den samlede afdrift, der er målt, udgøres af summen af sedimentations afdrift i 1-5 m afstand + den luftbårne afdrift. Den beregnede totale afdrift fra de tre sprøjteteknikker er vist i tabel 19.

Tabel 19. Samlet afdrift fra de tre testede sprøjteteknikker (% af udsprøjtet dosering). For sedimentationsafdrift er medregnet alle 4 forsøg for luftbårne afdrift er medtaget forsøg 1, 2 og 4.

Sprøjteteknik	Afdriftsform		
	Sedimentation (1-5 m afstand)	Luftbåren	Samlet afdrift (sedimentation + luftbåren)
F-02	0,60	1,83	2,43
LD-02	0,30	0,70	1,00
MD-02	0,12	0,33	0,45

6.3.6 Massebalance

I de fire forsøg er det målt afsætning under bommen i det sprøjtede område, og der er målt på sedimentations- og luftbårne afdrift. Teoretisk skal de 3 fraktioner summere op til den udsprøjtede dosering. Den målte afsætning i målområdet under bommen varierer fra 70,6 – 76,8% af den udsprøjtede dosering for de tre testede sprøjteteknikker med lavest genfinding for den fine forstøvning (F-02) og højest genfinding for den grove forstøvning (MD-02). Den samlede afdrift fra de tre sprøjteteknikker varierede i omvendt rækkefølge med størst total afdrift fra den fine forstøvning (F-02) og mindst fra den grove forstøvning (MD-02). Dertil kommer det bidrag, der afsættes i afstanden 0-1,0 meter fra det sprøjtede areal og er en blanding af direkte afsætning og sedimentations afdrift, som i disse forsøg kan sættes til 4,4%. Summen af alle bidrag summerer til ca. 75 – 80% af den udsprøjtede dosering for de 3 sprøjteteknikker, hvor sprøjteteknikken klassificeret som fin (F-02), har den laveste genfinding, mens den højeste genfinding er fundet for den sprøjteteknik, der er klassificeret som grov (MD-02). I forsøg med undersøgelser af massebalancer ved sprøjtning med mark- og tågesprøjter ses ofte, at der ikke kan redegøres for hele den udsprøjtede dosering (Jensen & Olesen, 2014). Det kan skyldes flere forhold eksempelvis, at metodikken til kvantificering af de enkelte fraktioner ikke er fuldt udviklet. Metodikken med opsamling på passive samplere, som er anvendt her, må således forventes at underestimere den absolutte luftbårne afdrift, men det formodes dog, at metoden har et retvisende relativt forhold mellem de sammenlignede sprøjteteknikker. Afsætning i målområdet direkte under sprøjtebommen formodes at være den væsentligste årsag til, at massebalancen ikke kommer tættere på den samlede udsprøjtede dosering. I en tidligere undersøgelse er fotostabiliteten af den anvendte tracer undersøgt, og med en eksponeringstid på maksimalt 10 minutter fra traceren er udsprøjtet til objekterne er indsamlet, kan fotonebrydning ikke forklare en signifikant del af den del af doseringen, der ikke kan redegøres for i massebalancen. En anden årsag kunne være selve afsætningen og retention af dråber i petriskålen under bommen. Dette vil kræve særskilte metodikundersøgelser. I forhold til sedimentationsafdrift formodes det, at det arbejde, der pt. pågår i SETAC regi, vil konkludere på metodevalg til kvantificering af denne fraktion.

6.4 Konklusion

Med konventionel sprøjteteknik anvendes dyser, der producerer dråber ved, at sprøjtevæsken med hydraulisk tryk presses gennem dyseåbningen. Dysens udformning og væsketrykket bestemmer dråbestørrelsesfordelingen. Jo finere forstøvning, der anvendes, jo mere afdriftsfølsom er teknikken, men små dråber er samtidig mere udsat for vindens påvirkning inden for det sprøjtede område. De små dråber flyttes let af vinden, og dette kan medføre uensartet fordeling på det sprøjtede areal. Det fremgår således, at der opnås en mere robust teknik med en mere ensartet fordeling i det sprøjtede område, når sprøjteteknikken ændres fra fin til grov forstøvning. Ved dette skift i sprøjteteknik sker der samtidig en markant reduktion i sedimentations afdrift. I dette studie reduceres sedimentationsafdrift således med ca. 50% ved at skifte fra fin forstøvning til medium forstøvning, og yderligere med ca. 50% ved at skifte fra medium til grov forstøvning. Standardværdier for sedimentationsafdrift danner basis for fastsættelse af bufferzonekrav ved registrering af pesticider. Der er langt mindre fokus på den luftbårne afdrift, og der er gennemført langt færre studier, ligesom metodikken stadig er under udvikling. Sedimentationsafdrift afsættes tæt på det sprøjtede areal, mens en væsentlig fraktion af den luftbårne

afdrift kan transporteres over længere afstande. I dette studie fandt vi en luftbåren afdrift, der var op til en faktor 3 større end sedimentationsafdrift, selvom metodikken må formodes at underestimere den absolutte størrelse på luftbåren afdrift. De to former for afdrift er ikke meget tæt korreleret. Således viste såvel dette studie som et andet større studie (Jensen & Arvidsson, 2000), at den luftbårne afdrift reduceres forholdsvis mere end sedimentationsafdrift ved at ændre sprøjteteknikken fra fin forstøvning til medium forstøvning. Derimod blev de to afdriftsformer reduceret forholdsvis lige meget ved at skifte fra medium til grov forstøvning.

7. Review af atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb samt eksperimentel identifikation af nedbrydningsprodukter og halveringstid af prosulfocarb

Institut for Vand og Miljø ved Sveriges Landbrugsuniversitet gennemførte i årene inden 2015 en undersøgelse af fordampning og afsætning af pesticider under Skandinaviske klimaforhold (Karlsson & Arvidsson, 2015). Blandt de undersøgte pesticider i årrækken 2008-2010, fenpropimorph, pendimethalin, pirimicarb, og prosulfocarb, viste prosulfocarb generelt størst tendens til fordampning, målt som horizontal flux, om end tolclofos-methyl og lindan, der først inkluderedes i undersøgelsen fra 2009, viste en sammenlignelig (tolclofos-methyl) eller endnu større fordampningstendens (lindan) end prosulfocarb. Om sommeren var fordampningen stærkt temperaturafhængig, og uden plantedække var den afhængig af jordens fugtighed.

Afslutningsvis påpegede rapporten vigtigheden af yderligere studier under varierende vejrforhold for at klarlægge betydningen af forskellige faktorer med indvirkning på fordampning, samt pesticidernes endelige skæbne, inklusive eventuel kemisk nedbrydning i atmosfæren eller transport over større afstande.

I sin risikovurdering for prosulfocarb konkluderede det Europæiske Fødevarerikkerhedsagentur EFSA (2007), at den tilsigtede anvendelse af prosulfocarb ikke gav anledning til fund af pesticidrester eller nedbrydningsprodukter i færdige fødevarer, og at der fandtes tilstrækkelig information til en miljøvurdering. Et kritisk punkt var beskyttelse af vandorganismer og vandmiljø, der ikke vurderedes tilstrækkelig ved anvendelse af en 10-m bufferzone ved sprøjtning. Derudover viste sundheds- og miljørisikovurderingen, at der ikke var uacceptable risici ved anvendelse af prosulfocarb, når der blev anvendt personligt beskyttelsesudstyr ved sprøjtning samt en 5-m bufferzone til beskyttelse af non-target plante- og dyreliv.

Der fandtes i litteraturen ingen studier af nedbrydning af prosulfocarb i atmosfæren inden publiceringen af studiet udført af Muñoz, Borrás, Ródenas, Vera, and Pedersen (2018) som en del af dette projekt og begrænsede data på atmosfærisk transport og afsætning af prosulfocarb. Sidstnævnte er undersøgt sammen med pendimethalin, da begge herbicider har et relativt højt damptryk (Jensen, Spliid, & Svensmark, 2007). Transport og nedbrydning af prosulfocarb i vand, jord, og planter er mere velundersøgt med ca. 20 publikationer. Prosulfocarb tilhører klassen af thiocarbamat-herbicider, og for gruppen som helhed findes der flere data: Atmosfærisk transport af thiocarbamater har været genstand for en håndfuld studier, mens nedbrydning i vand, jord, og planter er velundersøgt. Denne litteraturgennemgang bestræber sig derfor på at gennemgå den tilgængelige litteratur for prosulfocarb indenfor 1) atmosfærisk nedbrydning, 2) atmosfærisk transport og afsætning og 3) øvrig transport og nedbrydning. Hvor der ikke findes litteratur tilgængelig, eller kun findes meget få studier, er studiet udvidet til at omfatte thiocarbamater generelt. Her må dog bemærkes, at egenskaberne for de øvrige thiocarbamater kan afvige kraftigt fra prosulfocarb.

7.1 Atmosfærisk nedbrydning af prosulfocarb

Der fandtes indtil 2016 ingen referencer i den videnskabelige litteratur, men i forbindelse med indeværende projekt igangsattes et studium, der udførtes i European Photoreactor (EUPHORE) simulationskammeret ved Middelhavets Center for Miljøundersøgelser (Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM)) i Valencia (Muñoz *et al.*, 2018). Ifølge (EFSA, 2007) klassificeredes prosulfocarb i Holland som lettere flygtigt samtidig med, at den anslåede

halveringstid for prosulfocarb efter Atkinsons metode for indirekte fotooxidation via reaktion med hydroxyl radikaler var 3.9 timer. Studiet ved CEAM konkluderede, at indirekte fotooxidation var den dominerende nedbrydningsvej, dog var forsvindingstiden 6.2 timer ved en højere koncentration af hydroxylradikaler end antaget i Atkinsons beregning. Ikke desto mindre pegede både beregninger og eksperimentelle resultater på, at størstedelen af den fordampede prosulfocarb burde nedbrydes på mindre end en dag under forudsætning af solskin, og at prosulfocarb under de rette vejrforhold derfor ikke transporteres atmosfærisk over større afstande.

Bortset fra prosulfocarb, er der udført adskillige studier på fotokemisk nedbrydning af thiocarbamater i opløsning ved brug af katalysatorer (BiVO_4 , TiO_2) og det er observeret, at nedbrydningsprodukterne i disse reaktioner minder om dem, der observeres for gasfasereaktioner (Vidal, Dinya, Mogyorodi, & Mogyorodi, 1999). I gasfase er antallet af studier dog noget mindre, f.eks. Kwok and Atkinson (1995); Kwok, Atkinson, and Arey (1992), hvorfor de øvrige foto- og radikalkemiske processer er inkluderet i dette afsnit uanset, at de ikke er udført i gasfase.

Gaber *et al.*, Fahmy (2000) studerede termolyse og fotolyse af arylthiocarbamater i acetone, men studiet omfattede ikke S-benzyl-thiocarbamater som prosulfocarb og udførtes ikke i gasfase. Konstantinou, Zarkadis, and Albanis (2001) undersøgte den fotokemiske nedbrydning af molinat, et andet thiocarbamat herbicid i vand, og fandt en halveringstid på 60 dage. Nedbrydningsprodukter som 4-ketomolinat og et mættet N-methylazepinonderivat identificeredes ved massespekrometri. Den fotokemiske nedbrydning af thiobencarb, som deler strukturelementer med prosulfocarb undersøgtes af Lai, Chen, Chang, Lu, and Wu (2014) ved tilstedeværelsen af en bismuth vanadat katalysator, hvilket resulterede i 97% nedbrydning i løbet af fem timer. En række nedbrydningsprodukter identificeredes, og disse dannede basis for en foreslået nedbrydningsvej, der involverede enten aromatisk hydroxylering, kløvning af C-S bindingen, eller N-dealkylering. Aromatiske slutprodukter inkluderede derivater af benzaldehyd og benzyl mercaptan, samt N,N-diethyl thiocarbamat eller carbamat. Ruza and Casida (1985) havde forinden undersøgt nedbrydningen af thiobencarb og diallat, et andet thiocarbamat, og fundet, at thiobencarb var det mest fotolabile stof af de to. Nedbrydningen resulterede i dannelsen af otte produkter i et udbytte over 3%, og disse udgjorde en delmængde af strukturerne observeret af Lai *et al.* (2014). Vidal *et al.* (1999) undersøgte nedbrydningen af thiocarbamat herbicider i vand som resultat af UV-stråling ved tilstedeværelsen af en titandioxid katalysator og fandt en forsvindingsrate der var meget ens for de fire undersøgte stoffer. Mineraliseringsraten, derimod, var forskellig ud fra hvilket, det konkluderedes, at nedbrydningen foregik via intermediater med en betragtelig levetid. Igen identificeredes en række intermediater, og disse dannedes via oxidation af substituenten, isomerisering af thiocarbamaten, tab af substituenten fra nitrogen eller svovl, samt dannelsen af di- og trisulfider. Chen, Wu, Elovitz, Linden and Suffet (2008) målte hastighedskonstanter for reaktionen af flere pesticider, deriblandt thiocarbamaterne EPTC og molinat, med hydroxylradikaler dannet ved hjælp af ozon og hydrogenperoxid, men konkluderede, at hastighedskonstanterne blev overestimeret på grund af den direkte reaktion mellem pesticid og ozon.

Ved undersøgelse af den atmosfæriske nedbrydning af prosulfocarb ved EUPHORE kastedes lys på de ovenstående emner: Konklusionen var, at mens reaktionen med ozon var ubetydelig, kan prosulfocarb nedbrydes igennem fotooxidation via reaktioner med OH radikaler i en tidsskala på mindre end én dag, og at denne rate minder meget om et andet thiocarbamat, S-ethyl-N,N-dipropylthiocarbamate (EPTC) (Kwok *et al.*, 1992). Nedbrydningen påvirkes af mængden af sollys og NO_x koncentrationen, og der må tages forbehold for forskellen mellem spanske og danske vejrforhold. Da nedbrydningen hovedsageligt sker ved dagslys, forventes det, at den atmosfæriske transport af prosulfocarb er begrænset til korte distancer om dagen. Om natten vil prosulfocarbs forsvindingstid derimod være lang nok til, at transport over store afstande, afhængig af vindforhold, vil kunne forekomme (Muñoz *et al.*, 2018). Uanset forskellige eksperimentelle betingelser er der god overensstemmelse imellem resultaterne fra Kwok *et al.* (1992) for EPTC samt EFSA (2007) og Muñoz *et al.* (2018) for prosulfocarb.

7.2 Atmosfærisk transport og afsætning af prosulfocarb

Carlsen, Spliid and Svensmark (2006) kvantificerede den primære afdrift af ti herbicider og fandt, at den maksimale afsætning af prosulfocarb var 0.1% tæt ved marken, og aftog eksponentielt med distancen, til ca. halvdelen ved en afstand på 25 m. Værdierne for prosulfocarb var sammenlignelige med værdierne for de øvrige undersøgte herbicider. I et andet studie (Carlsen, 2006) undersøgtes den sekundære afdrift, fordampningen, og her viste der sig at være et relativt højt tab af prosulfocarb på 75% fra glasplader over en periode på 25 timer, selv om fordampningen strengt taget

ikke kunne adskilles fra fotokemisk nedbrydning. Den sekundære afdrift undersøgte ligeledes af Jensen *et al.* (2007), som fandt et lignende tab på 80% efter 48 timer fra kålblade, men næsten ingen fordampning fra jord. De Schampheleire, Spanoghe, Brusselman and Sonck (2007) vurderede risikoen for skader som følge af afdrift ved sprøjtning med prosulfocarb ud fra direktiv 91/414/EC, og konkluderede, at sprøjtning var sikkert under forudsætning af en bufferzone på 3-18 m. Villiot *et al.* (2018) kvantificerede atmosfæriske pesticider i Reims i Frankrig i årene 2012-2015 og fandt, at prosulfocarb var et af de hyppigst forekommende over 1 ng m^{-3} og målte den højeste koncentration af prosulfocarb (40.6 ng m^{-3}) i efteråret 2015, hvor nedbørsmængden var exceptionelt lav.

Igen er der ud over prosulfocarb udført studier på andre thiocarbamat herbicider. Sorption og fordampning af EPTC, vernolat og cycloate undersøgte af Ekler (1988), der fandt en invers sammenhæng mellem sorption og fordampning, og denne sammenhæng var uafhængig af, om thiocarbamat herbicidet anvendtes som formulering eller udelukkende som aktivstof. Waite, Cessna, Grover, Kerr and Snihura (2002) undersøgte den atmosfæriske koncentration af thiocarbamat triallat sammenlignet med 2,4-D og fandt, at den var højest omkring sprøjtetidspunktet. Både damptryk og sorption var højere for triallat, mens vandopløseligheden var lavere. Dette kom blandt andet til udtryk i prøvetagningen, der anvendte PUF/XAD samplers meget lig dem, der anvendtes til indeværende projekt. Samplerne var dækket med et filter, og her afsattes størstedelen af 2,4-D, mens stort set al triallat satte sig på selve sorbentmaterialet i samplerne. Dette indikerer, at triallat var tilstede i gasfasen i atmosfæren, i modsætning til 2,4-D, der var bundet til partikler i atmosfæren. Derudover var koncentrationen af triallat på sit højeste i maj og i juli måned, og afsætningen var svagt påvirket af nedbørsmængderne. Endelig var triallat stort set ikke tilstede i overfladefilm, muligvis på grund af tendens til fordampning.

7.3 Øvrig transport og nedbrydning af prosulfocarb

7.3.1 Nedbrydning

Adriaanse, Boesten and Crum (2013) målte en halveringstid for prosulfocarb på 3 dage i stillestående vand, hvilket antages at være et resultat af biologisk nedbrydning, da laboratorietests i vand viste en meget længere halveringstid på ca. 200 dage. Arts *et al.* (2006) fandt en forsvindingstid (DT_{50}) på 6-7 dage fra vand i kunstige grøfter uafhængig af simuleret afdrift, hvilket var længere end for de øvrige undersøgte herbicider. Gaillard *et al.* (2016) fandt, at forsvindingen af prosulfocarb fra en fransk fiskedam var lavere end for andre pesticider, og spekulerede i, at årsagen var prosulfocarbs kompleksering med opløst organisk materiale.

Nedbrydning i jorden undersøgte af Rouchaud, Neus, Callens and Bulcke (1997), der fandt halveringstider på enten ca. to uger eller en måned, afhængig af om accelereret biologisk nedbrydning var induceret ved hjælp af forudgående prosulfocarb behandlinger, men senere isolerede Gennari, Ambrosoli, Negre, and Minati (2002) mikrober, der nedbrød prosulfocarb og fandt, at jord inokuleret med disse nedbrød prosulfocarb mindre effektivt. Dette antoges at være, fordi mikroberne i inokulatet forstyrrede den naturlige mikrobielle befolkning via sideroforer og antibiotiske forbindelser, hvilket gjorde, at den totale nedbrydning af prosulfocarb faldt. Scherner *et al.* (2018) undersøgte effekten af dyrkningsmetoden på forsvindingen af prosulfocarb ved både hjælp af HPLC og et vindaks-baseret bioassay og fandt generelt hurtige forsvindingstider i forhold til både Rouchaud *et al.* (1997) og Gennari *et al.* (2002). Braun, Luks and Schmidt (2017) undersøgte omsætningen af ^{14}C -mærket prosulfocarb i både jord og vand/sediment systemer, og fandt, at mineralisering og dannelse af ikke-ekstraherbare rester tilsammen tegnede sig for ca. 20% af den i forsøget målte radioaktivitet.

7.3.2 Transport

Bernhardt and Ruck (2004) påviste prosulfocarb sammen med askillige andre herbicider i både stemflow og throughfall fra bøgetræer kort efter tidspunktet for sprøjtning, og Busetti, Ruff and Linge (2015) påviste forekomsten af prosulfocarb i australsk genanvendt regnvand, der endog var behandlet ved hjælp af omvendt osmose og UV bestråling.

Nègre, Passarella, Boursier, Mozzetti, and Gennari (2006) fandt, at prosulfocarbs sorbering til jorden øgedes med mængden af organisk materiale, men at uorganisk materiale ligeledes kunne spille en rolle. Sorberingen faldt med øget pH, især for blandede organisk-uorganiske overflader under let basiske betingelser. Neumann, Liess, and Schulz (2003) fandt, at prosulfocarb var et af de hyppigst forekommende pesticider i forbindelse med udviklingen af en monitoreringsmetode for vandforurening i Nordrhein-Westfalen i Tyskland, både for punktkilder (Neumann *et al.*, 2003; Neumann *et al.*, 2002) og ikke-punktkilder (Neumann *et al.*, 2002). Salembier, Copin, Deleu, Gomand, and Lorette

(1992) publicerede en nedbrydningskurve for de øverste 5 cm af jordlaget, der viste, at mindre end 20% af prosulfocarb, der anvendtes på vinterafgrøder, kunne genfindes efter to måneder, og Spliid, Helweg and Heinrichson (2006) undersøgte udvaskningen sammen med 20 andre pesticider i et fuldskala biobed. Her var genfindingen af prosulfocarb i de øverste 10 cm af jordlaget ca. 5% og forsvindende lille efter 169 dage. Koncentrationen af prosulfocarb i det udvaskede vand var under detektionsgrænsen under hele forløbet, hvad der langt fra var tilfældet for de mere mobile pesticider.

7.4 Sammenfatning

Taget under et tyder disse studier på, at prosulfocarb bindes til jord og planter, hvorfra det under de rette betingelser kan fordampe, drive og afsættes via nedbør, forudsat at det ikke nedbrydes fotokemisk i atmosfæren. Under normale omstændigheder må størstedelen af den fordampede prosulfocarb imidlertid forventes at nedbrydes via indirekte fotooxidation på mindre end en dag. Bindingen til jord er kraftigere end til planter, hvorfor størstedelen af fordampningen finder sted fra bladoverflader. Med undtagelse af vandmiljø fandt EFSA, at der ikke var uacceptable risici ved den tilsigtede anvendelse af prosulfocarb ved brug af personligt beskyttelsesudstyr og bufferzoner ved sprøjtning.

8. Referencer

- Adriaanse, P.I., Boesten, J.J.T.I. & Crum, S.J.H. 2013. Estimating degradation rates in outdoor stagnant water by inverse modelling with TOXSWA: a case study with prosulfocarb. *Pest Management Science*, 69(6), 755-767. doi:10.1002/ps.3435.
- Andersen H.V., Bossi, R., Jensen, N.O., Sørensen, P.B., Spliid, N.H. & Jensen, P.K., 2006. Målinger af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning, Faglig rapport fra DMU, nr. 587.
- Arts, G.H.P., Buijse-Bogdan, L.L., Belgers, J.D.M., van Rhenen-Kersten, C.H., van Wijngaarden, R.P.A., Roessink, I., Maund, S.J., van den Brink, P.J. & Brock, T.C.M. 2006. Ecological impact in ditch mesocosms of simulated spray drift from a crop protection program for potatoes. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2(2), 105-125. doi:10.1002/ieam.5630020204.
- Arvidsson, T. 1997. Spray drift as influenced by meteorological and technical factors. A methodological study. Doctoral thesis Swedish University of Agricultural Sciences. *Acta Universitatis Agriculturae Sueciae, Agraria* 71 144 pp.
- Arvidsson, T., Bergstrøm, L. & Kreuger, J. 2011a. Spray drift as influenced by meteorological and technical factors. *Pest Management Science* 67, 586-598.
- Arvidsson, T., Bergstrøm, L. & Kreuger, J. 2011b. Comparison of collectors of airborne spray drift. Experiments in a wind tunnel and field measurements. *Pest Management Science* 67, 725-733.
- Asman, W., Jørgensen, A. & Jensen, P.K. 2003. Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies. *Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen. Pesticides Research* nr 66, 171 pp.
- BBA. 1992. Richtlinien für die prüfung vom Pflanzenschutzmitteln teil VII 2 1.1 Messung der direkten abtrieb beim ausbringen von flüssigen Pflanzenschutzmitteln im Freiland. Biologischen Bundesanstalt Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik, Braunschweig 1992.
- Bernhardt, A. & Ruck, W. 2004. Determination of herbicides in stemflow and throughfall of beeches (*Fagus sylvatica* L.) and in rainfall. *Chemosphere*, 57(10), 1563-1570. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.07.041.
- Braun, K.E., Luks, A.-K. & Schmidt, B. 2017. Fate of the ¹⁴C-labeled herbicide prosulfocarb in a soil and in a sediment-water system. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52(2), 122-130. doi:10.1080/03601234.2016.1248140.
- Busetti, F., Ruff, M. & Linge, K.L. 2015. Target screening of chemicals of concern in recycled water. *Environmental Science-Water Research & Technology*, 1(5), 659-667. doi:10.1039/c4ew00104d.
- Carlsen, S.C.K., Spliid, N.H. & Svensmark, B. 2006. Drift of 10 herbicides after tractor spray application. 2. Primary drift (droplet drift). *Chemosphere*, 64(5), 778-786. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.060.
- Chen, W.R., Wu, C., Elovitz, M.S., Linden, K.G. & Suffet, I.H.M. 2008. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Research*, 42(1-2), 137-144. doi:10.1016/j.watres.2007.07.037.
- De Schamphelaere, M., Spanoghe, P., Brusselman, E. & Sonck, S. 2007. Risk assessment of pesticide spray drift damage in Belgium. *Crop Protection*, 26(4), 602-611. doi:10.1016/j.cropro.2006.05.013.
- EFSA. 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance prosulfocarb. *EFSA Journal*, 5(8), 111r. doi:10.2903/j.efsa.2007.111r.
- Ekler, Z. 1988. Behavior of thiocarbamate herbicides in soils - adsorption and volatilization. *Pesticide Science*, 22(2), 145-157. doi:10.1002/ps.2780220206.
- Ellermann, T., Bossi, R., Nygaard, J., Christensen, J., Løfstrøm, P., Monies, C., Grundahl, L., Geels, C., Nielsen, I.E. & Poulsen, M.B. 2019. Atmosfærisk deposition 2017. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi. 88 s. Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 304.
- Ellis, M.C.B., Lane, A.G., O'Sullivan, C.M., Alanis, R., Harris, A., Stallinga, H. & van de Zande, J.C. 2014. Bystander and resident exposure to spray drift from orchard applications: field measurements, including a comparison of spray drift collectors. *Aspects of Applied Biology* 122, 187-194.
- Felsot, A.S., Unsworth, J.B., Linders, J., Roberts, G., Rautman, D., Harris, C. & Carazo, E. 2011. Agrochemical spray drift; assessment and mitigation - A review. *J. Env. Sci. Health, Part B* 46, 1-23.

- Gaber, A.M., Aly, M.M. & Fahmy, A.M. 2000. Thermolysis and photolysis of aryl thiocarbamate derivatives. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 166, 243-251. doi:10.1080/10426500008076545.
- Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C. & Banas, D. 2016. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 23-35. doi:10.1007/s11356-015-5378-6.
- Ganzelmeier, H., Rautmann, D., Spangenberg, R., Streloke, M., Herrmann, M., Wenzelburger, H.J. & Walter, H. 1995. Studies on the spray drift of plant protection products. Result of a test program carried out throughout the Federal Republic of Germany. *Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtsch., Berlin-Dahlem*, Heft 305.
- Gennari, M., Ambrosoli, R., Negre, M. & Minati, J.L. 2002. Bioavailability and biodegradation of prosulfocarb in soil. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 37(4), 297-305. doi:10.1081/pfc-120004471.
- Gil, Y. & Sinfort, C. 2005. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmos. Environ.* 39, 5183-5193.
- Gil, Y., Sinfort, C., Brunet, Y., Polveche, V. & Bonicelli, B. 2007. Atmospheric loss of pesticides above an artificial vineyard during air-assisted spraying. *Atmos. Environ.* 41, 2945-2957.
- Gilbert, A.J. & Bell, G.J. 1988. Evaluation of drift hazards from pesticide spray application. *Aspects of Applied Biology* 17, 363-375.
- Herbst, A. & Molnar, G. 2002. Vergleich verschiedener Abdriftkollektoren im windkanal. *Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig, Ger.)* 54, 233-238.
- Hobson, P.A., Miller, P.C.H., Walklate, P.J., Tuck, C.R. & Western, N.M. 1993. Spray drift from hydraulic nozzles: the use of a computer simulation model to examine factors influencing drift. *Journal of Agricultural Engineering Research* 54, 293-305.
- Huijsmans, H.J., Porskamp, H.A.J. & van de Zande, J.C. 1997. Drift(beperking) bij de toediening van gewasbeschermingsmiddelen. Evaluatie van de drift van spuitvloestof bij bespuitingen in de fruitteelt, de volveldsteelten en de boomteelt (stand van zaken december 1996). IMAG-DLO. Rapport dienst landbouwkundig onderzoek, Instituut voor milieu- en agritechniek, 97-04, 40 pp.
- ISO 22866. 2005. Equipment for crop protection – Methods for the field measurement of spray drift. International Standardisation Organisation, Geneva, 2005.
- Jensen, A.R., Spliid, N.H. & Svensmark, B. 2007. Determination of volatilization (dissipation) and secondary deposition of pesticides in a field study using passive dosimeters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(13-14), 913-926. doi:10.1080/03067310701455955.
- Jensen, P.K. & Arvidsson, T. 2000. Does droplet size affect airborne drift and sedimentation drift to the same extent? *Pesticide Application. Aspects of Applied Biology* 57, 91-96.
- Jensen, P.K. & Olesen, M.H. 2014. Spray mass balance in pesticide application: A review. *Crop Protection* 61, 23-31.
- Karlsson, S. & Arvidsson, T. 2015. Volatilization and dry deposition of pesticides under Scandinavian climatic conditions – a three-year field study at Lövsta (central Sweden). Department of Aquatic Sciences and Assessment, SLU, Sweden. Rapport 2015:3.
- Konstantinou, I.K., Zarkadis, A.K. & Albanis, T.A. 2001. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, 30(1), 121-130.
- Kwok, E.S.C. & Atkinson, R. 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmospheric Environment*, 29(14), 1685-1695. doi:https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00069-B.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R. & Arey, J. 1992. Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environmental Science & Technology*, 26(9), 1798-1807. doi:10.1021/es00033a014.
- Lai, H.-F., Chen, C.-C., Chang, Y.-K., Lu, C.-S. & Wu, R.-J. 2014. Efficient photocatalytic degradation of thiobencarb over BiVO₄ driven by visible light: Parameter and reaction pathway investigations. *Separation and Purification Technology*, 122, 78-86. doi:10.1016/j.seppur.2013.10.049.
- Miller, P.C.H. 1999. Factors influencing the risk of drift into field boundaries. *Proc. The 1999 Brighton Crop Protection Conference – Weeds*, 439-446.
- Miller, P.C.H. & Smith, R.W. 1997. The effects of forward speed on the drift from boom sprayers. *Proc the 1997 Brighton Crop Protection Conference – Weeds*, 399-406.

- Muñoz, A., Borrás, E., Ródenas, M., Vera, T. & Pedersen, H.A. 2018. Atmospheric oxidation of a thiocarbamate herbicide used in winter cereals. *Environmental Science & Technology*. doi:10.1021/acs.est.8b02157.
- Nègre, M., Passarella, I., Boursier, C., Mozzetti, C. & Gennari, M. 2006. Evaluation of the bioavailability of the herbicide prosulfocarb through adsorption on soils and model soil colloids, and through a simple bioassay. *Pest Management Science*, 62(10), 957-964. doi:10.1002/ps.1264.
- Neumann, M., Liess, M. & Schulz, R. 2003. A qualitative sampling method for monitoring water quality in temporary channels or point sources and its application to pesticide contamination. *Chemosphere*, 51(6), 509-513. doi:10.1016/s0045-6535(02)00632-x.
- Neumann, M., Schulz, R., Schafer, K., Muller, W., Mannheller, W. & Liess, M. 2002. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research*, 36(4), 835-842. doi:10.1016/s0043-1354(01)00310-4.
- Nuyttens, D., de Schampheleire, M., Baetens, K. & Sonck, B. 2007. The influence of operator-controlled variables on spray drift from field crop sprayers. *Transactions of the ASABE* 50, 1129-1140.
- Nuyttens, D., de Schampheleire, M., Verboven, P. & Sonck, B. 2010. Comparison between indirect spray drift assessment methods. *Biosystems Engineering* 105, 2-12.
- Porskamp, H.A.J., Michielsen, J.M.G.P., Huilsmans, J.F.M. & van de Zande, J.C. 1995. Emissiebeperkende spuittechnieken voor de akkerbouw. Rapport IMAG-DLO Landbouwkundig Onderzoek, 95-19. ISBN 90-5406-119-7.
- Porskamp, H.A.J., Michielsen, J.M.G.P. & van de Zande, J.C. 1997. Driftbeperkende spuittechnieken voor de bloembollen. Rapport IMAG-DLO Landbouwkundig Onderzoek, 97-08. ISBN 90-5406-156-1.
- Rautmann, D., Streloke, M. & Winkler, R. 2001. New basic drift values in the authorization procedure for plant protection products, In: R. Forster & M. Streloke. Workshop on risk management and risk mitigation measures in the context of authorization of plant protection products, (WORMM) 27.-29. September 1999. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtschaft., Berlin-Dahlem, Heft 381. 133-141.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A. & Frede, H-G. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: A review: *Science of the Total Environment* 384, 1-35.
- Rouchaud, J., Neus, O., Callens, D. & Bulcke, R. 1997. Enhanced soil biodegradation of prosulfocarb herbicide in barley crop. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 58(5), 752-757.
- Ruzo, L. O. & Casida, J.E. 1985. Photochemistry of thiocarbamate herbicides - oxidative and free-radical processes of thiobencarb and diallate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(2), 272-276. doi:10.1021/jf00062a029.
- Salembier, J. F., Copin, A., Deleu, R., Gomand, M. & Lorette, H. 1992. Relation between the behaviour in soil and the biological effects of herbicides in western Europe countries. Paper presented at the Proceedings of the 1st International Weed Control Congress.
- Scherner, A., Schreiber, F., Fomsgaard, I. S., Melander, B., Avila, L. A. & Kudsk, P. 2018. Effect of tillage systems on the dissipation of prosulfocarb herbicide. *Weed Technology*, 32(2), 195-204. doi:10.1017/wet.2017.103.
- Smit, A.A.M.F.R., van den Berg, F. & Leistra, M. 1997. Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Report Environmental Planning Bureau Series 2. Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Southcombe, E.S.E., Miller, P.C.H., Ganzelmeier, H., van de Zande, J.C., Miralles, A. & Hewitt, A.J. 1997. The international (BCPC) spray classification system including a drift potential factor. Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference - Weeds. 1997. November 1997. Brighton. UK. p.371-380.
- Spliid, N.H., Helweg, A. & Heinrichson, K. 2006. Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere*, 65(11), 2223-2232. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.049.
- Stallinga, H., Holterman, H.J., Michielsen, J.M.G.P. & van Velde, P. 2008. A two-year experimental study on airborne drift using active and passive sampling techniques. *Aspects of Applied Biology* 84, 1-8.
- Styczen, M., Petersen, S., Olsen, N.K. & Andersen, M.B. 2004. Technical documentation of PestSurf, a model describing fate and transport of pesticides in surface water for Danish conditions. *Pesticides Research* no. 64. 2004.
- Van de Zande, J.C. Porskamp, H.A.J., Michielsen, J.M.G.P., Holterman, H.J. & Huijsmans, J.F.M. 2000. Classification of spray applications for driftability, to protect surface water. *Aspects of Applied Biology* 57, International Advances in Pesticide Application 2000, 57-65.

- Van de Zande, J.C., Holterman, H.J. & Huijsmans, J.F.M. 2012. Spray drift assessment of exposure of aquatic organisms to plant protection products in the Netherlands. Part 1: Field crops and downward spraying. Wageningen UR Plant Research International, Plant Research International Report 419, Wageningen. 84p.
- Van de Zande, J.C., Rautmann, D., Holterman, H.J. & Huijsmans, J.F.M. 2015. Joined spray drift curves for boom sprayers in the Netherlands and Germany. Report 526. Plant Research International.
- Vidal, A., Dinya, Z., Mogyorodi, F. & Mogyorodi, F. 1999. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B-Environmental*, 21(4), 259-267. doi:10.1016/s0926-3373(99)00019-3.
- Villiot, A., Chrétien, E., Drab-Sommesous, E., Rivière, E., Chakir, A. & Roth, E. 2018. Temporal and seasonal variation of atmospheric concentrations of currently used pesticides in Champagne in the centre of Reims from 2012 to 2015. *Atmospheric Environment*, 174, 82-91. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.11.046.
- Waite, D.T., Cessna, A.J., Grover, R., Kerr, L.A. & Snihura, A.D. 2002. Environmental concentrations of agricultural herbicides: 2,4-D and triallate. *Journal of Environmental Quality*, 31(1), 129-144.

Samlet forståelse af spraydrift, luftbåren afdrift og fordampning

Projektet havde følgende formål: 1. Kvantificering af fordampningen af prosulfocarb fra et sprøjtet areal efter udsprøjtning under realistiske anvendelsesforhold om efteråret, hvor prosulfocarb typisk anvendes. 2. Gennemførelse af massebalanceundersøgelser, estimering omfanget af luftbåren afdrift i realistiske anvendelsesscenarier undersøgelse af korrelation mellem sedimentations- og luftbåren afdrift. 3. Undersøge om brillantsulfoflavin, der anvendes som standard i afdriftsundersøgelser, giver anledning til en anden luftbåren afdrift end et flygtigt aktivstof eksemplificeret ved prosulfocarb. 4. Et litteraturreview af atmosfæriske nedbrydningsprocesser som baggrund for at forudsige mulige nedbrydningsprodukter af prosulfocarb.

Formålet med projektet var at bidrage med viden om de to tabskilder, luftbåren afdrift og fordampning, som er dårligst belyst. Der blev gennemført 4 afdriftsforsøg under tilstræbt varierende vejrforhold. I forsøgene indgik tre typisk anvendte sprøjteteknikker, kategoriseret som fin, medium henholdsvis grov forstøvning. I forsøgene blev såvel sedimentations- som luftbåren afdrift målt. Undersøgelsen viste, at den luftbåre afdrift var 2,5 – 3 gange større end sedimentationsafdriften. Det må samtidig forventes, at den luftbåre afdrift underestimeres med den samplingsteknik, der blev anvendt.

Fordampningen af prosulfocarb kunne beskrives med en model med to signifikante parametre, 1) tid efter udsprøjtning samt 2) vindhastighed. Fordampning aftager med tiden som følge af adsorption, transport og nedbrydning. Vindhastigheden påvirker grænselaget langs jorden, og stigende vindhastighed øger fordampningen. Da fordampningen aftager med tiden er lav vindhastighed i den første periode efter udsprøjtning væsentligst for at sikre en lav fordampning. Modellen estimerer, at den samlede mængde prosulfocarb, der fordamper i perioden efter udsprøjtning, udgør 32% ved en konstant vindhastighed på 1 m/s. Den fordampede andel vokser til 50% henholdsvis 62% ved konstante vindhastigheder på 3 m/s henholdsvis 5 m/s. Den opstillede models estimering af fordampning af prosulfocarb ved lav vindhastighed er i god overensstemmelse med den fordampning, der er rapporteret i EFSA's peer review af prosulfocarb.

Det gennemførte litteraturreview konkluderede, at den atmosfæriske transport af prosulfocarb i dagslys forventes at være begrænset til korte distancer på grund af nedbrydning i sollys. I mørke er nedbrydningen mindre, og transport over større afstande vil kunne forekomme.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvaj 5
5000 Odense C

www.mst.dk