

**Miljøministeriet** Miljøstyrelsen

## **NoNewBAM**



Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 219

Februar 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere: Carsten Suhr Jacobsen, Pedro Carvalho, Sif Burlin Svendsen, Lea Ellegaard-Jensen, Kai Bester, Lars Kjerulf Petersen, Christian Nyrop Albers, Ole Stig Jacobsen, Sachin Karan, Annette Elisabeth Rosenbom, Jes Vollertsen

#### ISBN: 978-87-7038-602-

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.	Sammendrag	5
1.1	Udvaskning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter gennem grus	5
1.2	Overfladeafstrømning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter fra	
	befæstede arealer	5
2.	Baggrund	6
3.	Materialer og metoder	8
3.1	Analytisk kemisk metode	8
3.1.1	Prøvetagning og opbevaring	9
3.1.2	Analyse af diflufenican og metabolitterne i vand ved HPLC-MS/MS	9
3.1.3	Analyse af diflufenican og metabolitter i jord med ASE-HPLC-MS/MS	10
3.1.4	Glyphosat- og AMPA-analyser i vand med HPLC-MS/MS	11
3.1.5	Analyse af prøver for identifikation af mulige metabolitter fra diflufenican	12
3.2	Karakterisering af jord og grus	12
3.3	Nedbrydning af diflufenican, AE-B og AE-O i jord og grus samt analyse for	
	eventuelle nye ukendte metabolitter	13
3.4	Mineralisering af diflufenican og glyphosat i jord og grus	14
3.5	Sorption af diflufenican, AE-B, AE-O og glyphosat i jord og grus	14
3.5.1	Sorption af diflufenican	14
3.5.2	Sorption af glyphosat	16
3.6	Aging af diflufenican	16
3.7	Søjleforsøg	17
3.7.1	Materialevalg til søjleforsøg	17
3.7.2	Opsætning af søjleforsøg	18
3.7.3	Pakning af grussøjler	18
3.7.4	Udtagning af jordsøjler	19
3.7.5	Fordeling af søjler i skab på tag	19
3.7.6	Tracertest i søjler	19
3.7.7	Klimadata og nedbør	21
3.7.8	Sprøjtning af søjler	24
3.7.9	Overfladeafstrømning	24
3.8	Modellering	26
3.9	Adfærdsundersøgelse	26
3.10	Atløb at diflutenican og glyphosat samt metabolitter med overfladevand fra	
	villakvarter	27
4.	Resultater	28
4.1	Nedbrydning af diflufenican - herunder dannelse og videre nedbrydning af	
	nedbrydningsprodukter	28
4.1.1	Screening for nye metabolitter	28
4.1.2	Nedbrydning af diflufenican	28
4.1.3	Nedbrydning af henholdsvis AE-B og AE-0	30
4.2	Mineralisering af diflufenican og glyphosat	31
4.2.1	Mineralisering af diflufenican	31
4.2.2	Mineralisering af glyphosat	33

4.3	Sorption af diflufenican og glyphosat	36
4.3.1	Adsorption af diflufenican - Kinetik	36
4.3.2	Adsorption af diflufenican - effekt af koncentration og formulering	37
4.3.3	Desorption af diflufenican	39
4.3.4	Adsorption af de to nedbrydningsprodukter AE-B og AE-0	41
4.3.5	Adsorption af glyphosat	41
4.3.6	Adsorption af glyphosat og effekt af koncentration	43
4.4	Aging af diflufenican	44
4.5	Søjleudvaskning	46
4.5.1	Udvaskning af diflufenican	46
4.5.2	Udvaskning af AE-O	47
4.5.3	Udvaskning af AE-B	51
4.5.4	Udvaskning af glyphosat og nedbrydningsprodukter fra søjler	54
4.6	Diflufenican og nedbrydningsprodukter fra fladeforsøg	55
4.7	Glyphosat og AMPA fra fladeforsøg	57
4.8	Modellering af udvaskning	60
4.8.1	Optimerede parametre	61
4.8.2	Stabilgrus	61
4.8.3	Slotsgrus	64
4.8.4	Jyndevad, landbrugsjord	65
4.8.5	Simulering af søjleforsøg med diflufenican	67
4.8.5.1	Stabilgrus	67
4.8.5.2	Slotsgrus	68
4.8.5.3	Jyndevad	69
4.9	Overfladeafløb i villakvarter	70
4.10	Spørgeskemaundersøgelse	71
5.	Diskussion	73
5.1	Nedbrydning og mineralisering af diflufenican og glyphosat herunder	
	dannelse og videre nedbrydning af nedbrydningsprodukter	73
5.2	Sorptionsforhold for diflufenican samt metabolitter i landbrugsjord og	
	grustyper	74
5.3	Søjleudvaskning	74
5.4	Modellering af udvaskning	76
5.5	Overfladeafstrømning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter fra flise- og	
	grusbelægninger	77
5.6	Brug og fund af herbicider i villakvarter i Silkeborg	77
6.	Konklusion og anbefalinger	79
6.1	Brug for specifikke test	79
6.2	Keeper L som kilde til grundvandsforurening?	79
6.3	Keeper L som kilde til overfladevandsforurening?	79
7.	Litteratur	80
Bilag 1 A	kkumuleret genfindelse	83

### 1. Sammendrag

### 1.1 Udvaskning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter gennem grus

To metabolitter fra diflufenican (AE-0 og AE-B) dannes i både landbrugsjord (Jyndevad) og i grus (Slotsgrus). Specielt metabolitten AE-B er interessant, da den dannes i både landbrugsjord og grus, men tilsyneladende kun videreomdannes i landbrugsjorden, mens den ophobes i gruset.

Glyphosat blev delvist omdannet til metabolitten AMPA i de undersøgte jorde og begge stoffer sorberedes stærkt både til landbrugsjorde og de forskellige grustyper. I modsætning til diflufenican, blev 35-60 % af glyphosaten mineraliseret i alle jorde og grustyper i løbet af 100 dage.I forsøg med berigelse af diflufenican-nedbrydere oversteg den kumulative mineralisering på intet tidspunkt 8% i løbet af mere end et halvt år. Det blev derfor vurderet, at nedbrydningen ikke kunne fortages af en renkultur – men nærmere co-metabolsk nedbrydning.

Søljeforsøg viste, at metabolitten AE-0 gennem hele forsøget blev udvasket fra søjler med Stabilgrus og skærver i koncentrationer mellem 1 og 1,5 µg pr liter. Tilsvarende blev metabolitten AE-B udvasket gennem alle testede grustyper, men også gennem den lerede landbrugsjord fra Silstrup i koncentrationer over grænseværdien.

Den markant højere udvaskning gennem grus end gennem sandet landbrugsjord tilskriver vi, at sorptionen af diflufenican var meget højere i de testede landbrugsjorde end i gruset. Sorptionen af de to metabolitter AE-0 og AE-B til alle jord- og grustyper var samtidig væsentlig lavere end sorptionen af moderstoffet.

Der blev på intet tidspunkt udvasket glyphosat fra søjler med grus eller Jyndevad-jord, mens glyphosat udvaskedes i koncentrationer over grænseværdien fra Silstrup-jord kort efter sprøjtning. AMPA blev fundet i perkolatet fra Silstrup-søjler hen mod slutning af forsøgsperioden.

Sommeren 2018 var en meget tør dansk sommer og eftersom søjlerne ikke blev vandet, var der kun meget lidt perkolat at analysere på.

#### 1.2 Overfladeafstrømning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter fra befæstede arealer

Måling for diflufenican i overfladevand fra et villakvarter i Silkeborg viste, at diflufenican kun blev fundet i den første nedbørshændelse i juni 2018. Derimod blev glyphosat og AMPA fundet både i overfladeafløb fra overfladeforsøget med fliser og grus samt i overfladevand fra villakvarteret. Vi gennemførte samtidig en spørgeskemaundersøgelse, der viste at Keeper L (som indeholder både diflufenican og glyphosat) kun blev brugt på en mindre del af arealet, mens glyphosat alene blev brugt mere udbredt.

### 2. Baggrund

I dette kapitel gennemgås kort baggrunden for at foretage undersøgelser af diflufenican og glyphosats nedbrydning og udvaskning - specielt for anvendelse på udyrkede arealer

Udvaskningsrisiko efter anvendelse af pesticider på udyrkede arealer, såsom indkørsler, gårdspladser, flisegange, under frugtbuske m.m., adskiller sig i hovedreglen fra landbrugsområder, primært fordi arealerne adskiller sig på indhold af humus i jorden. Desuden er der typisk ikke tilførsel af organisk materiale på de udyrkede arealer, hvilket kan have en betydning for visse mikrobiologiske processer.

Brug af herbicider til kontrol af ukrudt på udyrkede arealer har historisk set ført til de største forureningsproblemer i dansk grundvand. Blandt hovedsynderne er f.eks. nedbrydningsproduktet BAM fra herbicidet dichlobenil, der har ført til talrige lukninger af vandboringer (Elkjær et al., 2002), men også nedbrydningsprodukter fra gruppen af triazinherbicider, der også blev brugt på udyrkede arealer, er eksempler på gamle stoffer, hvis udvaskningsrisiko ikke var testet tilstrækkeligt.

Fælles for de herbicider, der har ført til de største udvaskninger (enten af stoffet selv eller af metabolitter), er, at stofferne virker gennem jordvandet og at virkningen holder i hele sommerperioden, så grundejeren kun skal udbringe stoffet om foråret. I dag anvendes blandt andet diflufenican i ukrudtsmidlet Keeper L, der tilsvarende kun skal udbringes i foråret og holder ukrudt væk i hele sommerperioden.



**FIGUR 2.1.** Diflufenican sælges i en formulering sammen med glyphosat (Keeper L). Glyphosat bekæmper etableret ukrudt, mens diflufenican hæmmer fremspiring af nyt ukrudt. Billedet er fra et byggemarked i Roskilde; her er stofferne ikke altid låst inde

Ukrudtsmidler til total bekæmpelse med diflufenican indeholder alle også glyphosat, der også findes i flere forskellige formuleringer som eneste aktivstof. Glyphosat virker gennem bladene og antages at sorberes eller nedbrydes hurtigt i jord og grus, når temperaturen er over 10°C (Muskus et al., 2019), men da glyphosat bruges i meget store mængder, er det medtaget i projektet.

Diflufenican og glyphosats godkendelse til brug på udyrkede arealer er baseret på en vurdering, der stammer fra forsøg udført på landbrugsjorde. Da diflufenicans godkendelse især bygger på, at stoffet i meget høj grad bindes til organiske partikler i jorden, er anvendelsen af diflufenican teoretisk stærkt problematisk på jorde, der ikke indeholder mange organiske komponenter – som f.eks. befæstede plader, grusstier mm. Diflufenican har betydelig anvendelse i jordbruget sammenlignet med salget til brug på befæstede arealer, der er relativt lille.

Det er velkendt, at sorptionskoefficienter stiger med tiden og at organiske kemikalier bliver sværere at ekstrahere fra jord over tid (Kah & Brown, 2007; Mamy & Barriuso, 2007). Denne proces kaldes typisk for "aging" eller "aged sorption", omend definitionerne ikke er entydige i den videnskabelige litteratur. Da der ikke findes gode danske ord for "aging" og "aged sorption", anvender vi de engelske termer i dette afsnit. Aging forårsager en tilsyneladende forsvinding af et stof som diflufenican, på trods af dets fortsatte tilstedeværelse i jorden. Også levende organismer oplever denne forsvinding i form af en mindre biotilgængelighed (Alexander, 2000), og aging kan derfor være af betydning for nedbrydning af organiske stoffer i jord.

Formål: Projektet har til formål at undersøge om ukrudtsmidlet Keeper L (med aktivstofferne diflufenican og glyphosat) udvasker mere gennem typiske belægninger på udyrkede arealer end det gør gennem landbrugsjord.

### 3. Materialer og metoder

#### I dette kapitel gennemgås de metoder, kalibreringer og principper der har været lagt til grund for resultaterne

#### 3.1 Analytisk kemisk metode

Diflufenican (Analytisk standard) (Tabel 3.1), blev indkøbt fra Sigma-Aldrich. Diflufenicans metabolitter, AE-B, AE-0 og AE-C blev indkøbt fra Apollo Scientific, (Cheshire, UK), Chemieliva Pharmaceutical Co., Ltd (Chongqing, Kina) og Sigma-Aldrich (Darmstadt, Tyskland). Glyphosat og glyphosat-metabolitten AMPA blev indkøbt fra Sigma-Aldrich (Darmstadt, Tyskland). De mærkede standarder diflufenican-D3, glyphosat-13C og AMPA-(13C, 15N, D2) der blev brugt som interne standarder (IS), blev indkøbt fra Toronto Research Chemicals (Toronto, Canada) og Sigma-Aldrich (Darmstadt, Tyskland). Sodium azid blev indkøbt fra Sigma-Aldrich (Darmstadt, Tyskland). Vand, metanol, acetonitrile (LiChrosolv gradient grade) samt ammonium acetate (pro-analysis) og ammonium hydroxide (Suprapure) blev indkøbt fra Merck (Darmstadt, Tyskland).

Almindeligt navn (Acronym)	Systematisk navn (CAS no.)	Struktur formel
Diflufenican (DFF)	N-(2,4-difluorfenyl)-2-[3- (trifluormethyl)fenoxy]-3-pyridinecarboxamide <i>(83164-33-4)</i>	
AE-B	2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]pyridine-3-carboxylic acid [EFSA Ref: AE-B107137] <i>(36701-89-0)</i>	
AE-0	2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]pyridine-3-carboxamide [EFSA Ref: AE-0542291] (923557-73-7)	
AE-C	2,4-difluoroaniline [Ref: AE C522392] <i>(367-25-9)</i>	H <sub>2</sub> N F
Glyphosat	Glyphosat (1071-83-6)	он о
AMPA	(Aminomethyl)phosphonic acid (1066-51-9)	ОН NH <sub>2</sub> НО—Р—/ П

TABEL 3.1. Identifikation af stofferne.

En blandet stamopløsning af diflufenican og metabolitterne i metanol (800 µg/L) blev fremstilet fra stamopløsninger af de individuelle stoffer (1 g/L). En IS-stamopløsning (1 mg/L) og en spike-opløsning (200 µg/L) af diflufenican-D3 blev fremstillet i metanol. Kalibreringstandarder fra 0.001 µg/L til 200 µg/L indeholdende IS (5 µg/L) blev fremstillet i metanol til brug for valide-ring og rutinekalibrering.

En blandet stamopløsning med glyphosat og AMPA (5000  $\mu$ g/L, fremstillet årligt) blev fremstillet i vand fra individuelle stamopløsninger (1 g/L, fremstillet årligt). En IS-spike-opløsning (2.5 mg/L, fremstillet halvårligt) blev fremstillet i vand med både glyfosat-13C og AMPA-(13C, 15N, D2). Kalibreringstandarder fra 0.05  $\mu$ g/L til 100  $\mu$ g/L indeholdende IS (50  $\mu$ g/L) i vand blev fremstillet hver måned til brug for validering og rutinekalibrering. De vandbaserede glyfosat- og AMPA-standarder blev opbevaret i køleskab og blev testet til at være stabile under disse tidsperioder og forhold.

#### 3.1.1 Prøvetagning og opbevaring

Vandige prøver blev opsamlet i glasflasker og opbevaret ved 4°C. Stabiliteten af alle målstofferne (glyphosat, diflufenican og metabolitter) blev testet ved to koncentrationer (4 µg/L og 40 µg/L) i spiket nedsivningsvand samt vand fra Roskilde fjord. Alle stoffer på nær AE-0, var stabile under de testede forhold i mindst 20 dage, da koncentrationsændringer var mindre end 20 % i perioden. I løbet af 10 dage blev alt AE-0 nedbrudt i den lave koncentration, og 62 % blev nedbrudt ved den høje koncentration.

Jordprøver kan opbevares på frys uden forventede tab af målstoffer. De frosne jordprøver blev taget ud af fryseren dagen før ekstraktion og tøede op over natten på køl, hvorefter de blev homogeniseret før videre aktiviteter. Jordekstrakter i organiske opløsningsmidler er stabile i længere tid end vand, hvorfor stabiliteten under disse forhold ikke blev testet.

#### 3.1.2 Analyse af diflufenican og metabolitterne i vand ved HPLC-MS/MS

Aliquoter af vandprøverne (1 mL) blev blandet med IS i HPLC-glas. Prøverne blev herefter direkte injiceret i HPLC'en (10 µL), og analyseret med et Agilent 1200 Serien binært LC gradientsystem (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), koblet til en 5500 QTRAP-MS (AB Sciex, Framingham, MA, USA) med elektrospray-ionisering i positivt tilstand (ESI(+)).

Den kromatografiske separation blev udført med en Synergy Polar-RP-kolonne (L 150 mm, ID 2 mm, partikler 4 mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA) ved 20 °C.

Flow-raten var 300  $\mu$ L/min, og HPLC-gradienten bestod af vand med 0.2 % myresyre (A) og metanol med 0.2 % myresyre (B). Den følgende gradient blev brugt: 0 $\rightarrow$ 3 min: 0 % B; 3 $\rightarrow$ 4.5 min: gradient 0 $\rightarrow$ 100 % B; 4.5 $\rightarrow$ 6.5 min: 100 % B.; 6.5 $\rightarrow$ 6.6 min: gradient 100 $\rightarrow$ 0 % B; 6.6 $\rightarrow$ 15 min: 0 % B.

MS-detektering var ved 400°C med multi-reaktionsmonitering (MRM) (detaljer er vist i Tabel 3.2).

**TABEL 3.2.** Retentionstid og optimerede MS-betingelser (Declustering potential (DP), indgangspotentiale (EP), kollisionsenergi (CE) og celleudgangspotentiale (CXP) og for analysen af diflufenican og metabolitterne AE-B, AE-0 og AE-C. For hvert stof, blev begge Multiple Reaktion Monitering (MRM)-transitioner brugt som kvantifikatorer.

Navn	ID	MW g/mol	Forløber	Produkt	DP	EP	CE	СХР	Retentions- tid min
Diflufenican	DFF 266	204	395	266	141	10	35	28	10.02
	DFF 246	394	395	246	141	10	51	38	10.92
Diflufenican-D <sub>3</sub>	DFF-d3 268	007	398	268	81	10	33	28	40.04
	DFF-d3 248	397	398	248	81	10	49	22	10.91

	AE-B 266	000	284	266	96	10	23	42	10.14
AE-D	AE-B 246	283	284	246	96	10	40	21	10.14
	AE-O 266	000	283	266	91	10	27	28	10.12
AE-U	AE-O 238	282	283	238	91	10	42	12	10.13
45.0	AE-C 110	129	130	110	96	10	22	18	4.50
AE-C	AE-C 83		130	83	90	10	32	14	4.52

Kalibreringen blev foretaget fra 0.04  $\mu$ g/L til 40  $\mu$ g/L. Kalibreringskurven blev plottet med lineær regression med en "1/x vægtning", og der var god linearitet for alle stoffer (n=14; R2 > 0.98).

Metodens detektionsgrænse var under den typiske standard for pesticider (0.1 µg/L), bortset fra AE-C (Tabel 3.3). Genfindelsesværdier var inden for det optimale interval 80-120 %, med en standardafvigelse på under 20 %. Metoden var derfor robust til at håndtere de opsamlede prøver i projektet, bortset fra analyse af AE-C. AE-C blev derfor analyseret kvalitativt igennem projektet, men ikke kvantitativt.

**TABEL 3.3.** Detektion og genfindelse af diflufenican og metabolitter i vandige prøver.

Navn	Intern standard	Genfindelse [%] ± standard afvigelse [%] (Intern kalibrering) <sup>a</sup>	Genfindelse [%] ± standard afvigelse [%] (Intern kalibrering) <sup>b</sup>	Instrument LOD (μg/L) <sup>c</sup>	Instrument LOQ (µg/L)°
Diflufenican	Diflufenican-D <sub>3</sub>	101 ± 10	$96\pm 8$	0.02	0.07
AE-B	Diflufenican-D <sub>3</sub>	$106\pm13$	$88\pm4$	0.05	0.17
AE-O	Diflufenican-D <sub>3</sub>	100 ± 7	$88\pm5$	0.02	0.06
AE-C	Diflufenican-D <sub>3</sub>	-	$90\pm9$	0.14	0.48

a Genfindelsesfunktion testet for spikede niveauer på 0.1 µg/L i tre forskellige vandprøver: Fra Roskilde Fjord, perkolat fra grus og skærve-kolonnen, samt perkolat fra gruskolonnen (Slotsgrus) (dobbelt injektioner, tre vand-prøver, n=6).

b Genfindelsesfunktion testet for en række koncentrationer (0.4, 4 og 40 μg/L), i perkolat fra Slotsgrus, Silstrup og Jyndevad (dobbelt injektioner, tre vandprøver, tre koncentrationer, n=12).

c Beregnet som gennemsnit af forskellen mellem MeOH blank-prøverne og MeOH-spikede prøver n=3, og krydstjekket med S/N.

#### 3.1.3 Analyse af diflufenican og metabolitter i jord med ASE-HPLC-MS/MS

Målstofferne diflufenican, AE-B og AE-0 blev ekstraheret fra jord- og grusprøverne med accelereret solvent-ekstrahering (ASE), og derefter analyseret med flydende kromatografi koblet med tandem massespektrometri (HPLC-MS/MS). Før ekstraktion, blev prøverne homogeniseret med en spatel. ASE celler (10mL) blev fyldt med 1.00 g af prøven blandet med ca. 1.5 g hydromatrix (Varian, Palo Alto, CA, USA). Overskydende volumen blev fyldt med ca. 3 g Ottawa sand (Fisher Scientific, Hampton, New Hampshire, USA). I begge ender af ASE-cellen var et glasfiberfilter placeret (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). Prøverne blev ekstraheret med en ASE 350 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) med de følgende optimerede forhold: tryk 1500 psi, temperatur 80 °C, statisk tid 5 min, opvarmnings tid 1 min, flush 60 %, purge 60 s. Der blev kørt to cyklusser per prøve; den første med en blanding af metanol:acetonitril (1:1), den anden med metanol:vand (1:1). Efter ekstrahering blev 1 mL af det kombinerede ekstrakt (ca. 35 mL) overført til HPLC glas, og 50  $\mu$ L IS - diflufenican-d3 i metanol (200 ng/mL) tilføjet. Ekstrakterne blev analyseret med HPLC-MS/MS under samme forhold som vandprøverne.

#### 3.1.4 Glyphosat- og AMPA-analyser i vand med HPLC-MS/MS

Aliquoter af vandprøverne (1 mL) blev blandet med IS i HPLC-glas. Prøverne blev herefter direkte injiceret i HPLC'en (10 µL), og analyseret med et Agilent 1200 Series binary LC gradient system (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), koblet til en 5500 QTRAP-MS (AB Sciex, Framingham, MA, USA) med elektrospray-ionisering i positiv tilstand (ESI(+)).

Den kromatografiske separation blev udført med en Luna NH2 (L = 50 mm, ID = 2 mm, partikel størrelse 3  $\mu$ m, Phenomenex, Torrance, CA, USA) ved 30°C.

Flow-raten var 400  $\mu$ L/min, og HPLC-gradienten bestod af ammoniumacetat 10mM pH10 (A) og acetonitrile (B). Den følgende gradient blev brugt: 0 $\rightarrow$ 1 min: 80 % B; 1 $\rightarrow$ 4 min: gradient 80 $\rightarrow$ 10 % B; 4 $\rightarrow$ 4.1 min: gradient 10 $\rightarrow$ 80 % B; 4.1 $\rightarrow$ 10 min: 80 % B.

MS-detektering var ved 400°C med multireaktion-monitering (MRM) (detaljer er vist i tabel 3.4).

**TABEL 3.4.** Retentionstid og optimerede MS-betingelser (Declustering potential (DP), Indgangspotentiale (EP), Kollisionsenergi (CE) og celleudgangspotentiale (CXP) og for analysen af glyphosat og AMPA. For hvert stof, blev begge Multiple Reaktion Monitering (MRM)-transitioner brugt som kvantifikatorer.

Navn	ID	MW g/mol	Forløber	Produkt	DP	EP	CE	CX P	Retention tid min.
Glyphosat	Glyphosat T1	100	168	63	-70	-10	-32	-9	0.54
	Glyphosat T2	168	168	79	-45	-10	-58	-13	6.54
	Glyphosat IS T1	100	169	63	-65	-10	-30	-7	0.54
Glyphosat IS	Glyphosat IS T2	169	169	79	-40	-10	-56	-19	0.54
	AMPA T1	110	110	63	-87	-10	-42	-28	0.04
AMPA	AMPA T2		110	79	-72	-10	-24	-7	6.04
AMPA IS	AMPA IS T1		114	63	-90	-10	-42	-25	0.04
	AMPA IS T2	114	114	79	-80	-10	-34	-7	6.04

Kalibrering blev foretaget fra 0.1  $\mu$ g/L til 100  $\mu$ g/L. Kalibrering blev plottet med lineær regression med en "1/x vægtning", og der var god linearitet for alle stoffer (n=12; R2 > 0.98).

Genfindelsesværdier var inden for det optimale interval 80-120 %, med en standardafvigelse på under 20 %. Metodens detektionsgrænse var under den typiske standard for pesticider (0.1  $\mu$ g/L) for glyfosat, mens AMPA overskred denne standard med en detektionsgrænse på 0.14  $\mu$ g/L (tabel 3.5).

Vi fandt derfor metoden robust til at håndtere de indsamlede prøver i projektet, da 90 % af arbejdet forventedes at fokusere på prøver med Keeper L applikation med et højt indhold af glyphosat. TABEL 3.5. Karakteristika af analysemetode af glyphosat og AMPA i vandige prøve.

Navn	Intern standard	Genfindelse [%] ± standard afvigelse [%] (Intern kalibre- ring) <sup>a</sup>	Genfindelse [%] ± standard afvigelse [%] (Intern kalibre- ring) <sup>b</sup>	Instrument LOD (µg/L)°	Instrument LOQ (µg/L)⁰	
Glyphosat	Glyphosat- <sup>13</sup> C	$98\pm9$	102 ± 3	0.04	0.13	
AMPA	AMPA-( <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N, D <sub>2</sub> )	98 ± 4	97 ± 2	0.14	0.44	

### 3.1.5 Analyse af prøver for identifikation af mulige metabolitter fra diflufenican

Analyserne blev foretaget med et Ultimate 3000 dual gradient low pressure mixing HPLC system (Dionex, ThermoScientific) koblet til en API4000 MS (AB Sciex, Framingham, MA, USA) med elektrospray-ionisering i positiv tilstand (ESI(+)). Den kromatografiske separation blev udført med en Synergy Polar-RP kolonne (L 150 mm, ID 2 mm, particles 4 mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA) ved 20 °C.

Flowraten var 250 µL/min, og HPLC-gradienten bestod af vand med 0.2 % myresyre (A) og metanol med 0.2 % myresyre (B). Den følgende gradient blev brugt:  $0 \rightarrow 3$  min: 0 % B;  $3 \rightarrow 18$  min: gradient  $0 \rightarrow 100 \%$  B;  $18 \rightarrow 21$  min: 100 % B;  $21 \rightarrow 21.5$  min: gradient  $100 \rightarrow 0 \%$  B;  $21.5 \rightarrow 25$  min: 0 % B. Injektionsvolumen var  $100 \mu$ L (vand- og jordekstrakt). MS Q1-scanninger blev foretaget i intervallet 50 til 420 Da med en cyklustid på 1 sek.

#### 3.2 Karakterisering af jord og grus

De fem materialer Jyndevad, Silstrup, Slotsgrus, Stabilgrus og Rørrendegård gårdsplads blev karakteriseret med standardiserede jordkarakteriseringsmetoder (Gregorich og Carter, 2007). Teksturkarakterisering blev foretaget med hydrometermetoden (Gregorich og Carter, 2007). Kalkindhold blev bestemt med et Bernard Calcimeter. pH blev målt i jord-vand/CaCl2 suspensioner. Organisk C og N blev målt med tør forbrænding på et ANCA SL/20-20-instrument, efter fjernelse af karbonater med syre. Den totale P-fraktion samt den uorganiske fraktion blev målt separat. For den totale P-fraktion, blev organisk P først omdannet til uorganisk P ved afbrænding af prøverne i en muffelovn ved 500 °C i en time. Herefter blev P-indholdet bestemt i begge prøvetyper (afbrændt og ikke afbrændt) ved at ekstrahere P med syre. Ekstraktet blev filtreret, og P-indholdet målt med Flow Injektion Analyse. Det gravimetriske vandindhold i prøverne blev bestemt ved brug af en 5-bars trykmembrancelle ved pF=2.2.

	Jyn	Slot	Sil	Stab	Rør
Ler (<2 µm) (%)	<1	3	11.35	3.22*	3.33*
Silt (2-20 μm) (%)	5	3	19.48	3.14*	9.64*
Fint sand (20-200 $\mu$ m) (%)	16	10	32.81	3.31*	8.26*
Groft sand (0.2-2 mm) (%)	78	59	24.97	65.66*	35.97*
Grus (2-4.75 mm) (%)	0	22	0	21.46*	39.48*
Kalk	NM	6.4	NM	25	27.6
pH (vand, ratio 1:2,5)	6.0	8.4	6.47	9.03	8.02
pH (0.01 <i>CaCl</i> <sub>2</sub> ratio 1:2,5)	5.4	7.7	6.00	7.79	7.31
pH (0.001 CaCl <sub>2</sub> ratio 1:2,5)	5.7	8.0	6.29	8.36	7.76
<i>C<sub>org</sub></i> (%)	1.9	0.17	1.88	0.36	2.14
N <sub>org</sub> (%)	0.17	0.01	0.22	0	0.08
$P_{total} (\mu g P O_4 - P/g \text{ material})$	493	524	508	161	459
$P_{inorg} (\mu g P O_4 - P/g \text{ material})$	347	496	309	185	417
Vand indhold ved pF=2.2 (g/g)	0.12	0.070	0.268	0.052	-

**TABEL 3.6.** Karakterisering af de to jorde Jyndevad (Jyn) og Silstrup (Sil), samt de tre grustyper Slotsgrus (Slot), Stabilgrus (Stab) og Rørrendegård gårdsplads (Rør).

Kalkindholdet blev målt i de tre grustyper, da teksturkarakterisering som standard kun udføres, hvis kalkindholdet er under 10 % (Landbrugsministeriet, 1976). Stabilgrus og Rørrendegård har et kalkindhold på over 10 %, og teksturkarakteriseringen (\*) for disse to grustyper skal derfor tages som vejledende.

#### 3.3 Nedbrydning af diflufenican, AE-B og AE-O i jord og grus samt analyse for eventuelle nye ukendte metabolitter

Nedbrydningen af diflufenican, AE-B og AE-0 blev studeret i separate inkubationer ved et vandindhold svarende til markkapacitet (pF=2.2).

Nedbrydningen af hvert stof blev studeret separat i to jordtyper (Jyndevad og Silstrup) samt i to grustyper (Slotsgrus og Stabilgrus). Som en kontrol for abiotisk nedbrydning, blev hvert stof ydermere inkuberet separat i Jyndevad jord og Slotsgrus behandlet med natriumazid.

Alle inkubationer, inklusive de azid-behandlede abiotiske kontroller, blev sat op på samme måde:

Brune glasflasker (60 mL) blev fyldt med 10 g fugtig (vandindhold ved pF=2.2) siet jord (2 mm) eller grus (4.76). For at undgå overførelse af metanol til inkubationerne og dermed påvirke de mikrobielle populationer (Brinch et al., 2002), blev de respektive stoffer spiket på 100 mg Ottawa-sand (50-70 mesh particle size, Sigma-Aldrich), og efterladt i et stinkskab, så metanolen kunne fordampe. Den følgende dag blev det spikede sand blandet med jorden eller gruset i de brune glasflasker. Den endelige koncentration i jorden/gruset var 330 ng/g, svarende til applikationsraten i landbruget på 120 g/ha (EFSA, 2006) ved en dybde på 2 cm og en volumenvægt på 1430 kg/m3.

Glasflaskerne blev dækket til med perforeret aluminiumsfolie, og placeret i et mørkt klimarum ved 16°C. Hver uge blev vandindholdet i inkubationerne kontrolleret ved vejning. Fordampet vand blev kompenseret ved tilsætning af vandhanevand. På definerede tidspunkter i løbet af 150 dage, blev glasflasker (triplikater) overført fra klimarummet til en fryser ved -18°C for senere at blive ekstraheret og analyseret. Prøvetagning for diflufenican i Jyndevad og Slotsgrus blev foretaget følgende dage efter tilsætning: dag 0, 1, 3, 5, 7, 11, 14, 17, 22, 28, 39, 42, 58, 73, 91, 112, 133 og 150. For AE-B og AE-0, foregik prøvetagningen på dag 0, 1, 3, 5, 7, 11, 14, 17, 22, 28, 39, 42, 58, 73, 91 og 112. Prøvetagning for diflufenican i Silstrup og Stabilgrus

foregik på dag 0, 5, 11, 22, 39, 91 og 150. For de abiotiske kontroller blev der kun taget prøver på dag 0, 58 og 133.

Udvalgte jordekstrakter fra nedbrydningsforsøget af diflufenican i jord blev screenet for dannelse af andre metabolitter end AE-B, AE-0 og AE-C ved brug af metoden beskrevet i afsnit 3.1.5.

Der blev desuden foretaget en opfølgende test for at lave en fuld vurdering af evt. nye metabolitter. Slotsgrus og jord fra Jyndevad blev spiket med en høj koncentration (2000 ng/g) af enten diflufenican, AE-B, AE-0 og AE-C (separate inkubationer), samt en blank kontrol (0 ng/g), og blev derefter inkuberet ved stuetemperatur (20 °C), beskyttet for lys. Prøver blev opsamlet fra glassene efter 1 og 4 måneder, og ekstraheret med ASE-metoden beskrevet i afsnit 3.1.3, og analyseret som beskrevet i afsnit 3.1.5.

#### 3.4 Mineralisering af diflufenican og glyphosat i jord og grus

Mineralisering af diflufenican og glyphosat blev studeret ved anvendelse af hhv. 14C-ringmærket diflufenican og 14C-glyphosat, der blev tilsat på sporniveau (10.000 DPM) samtidigt med umærket pesticid. Stofferne blev tilsat jorden, som for de kemiske undersøgelser, omtalt i afsnit 3.2.2 resulterende i koncentrationer på 0,33  $\mu$ g/g og 3,3  $\mu$ g/g for diflufenican og 1,96  $\mu$ g/g og 19,6  $\mu$ g/g for glyphosat.

Jord eller grus blev opblandet med sterilt MilliQ vand 1:1 og inkuberet i glasflasker med tætsluttende låg i mørke ved 16°C under tilstedeværelse af en basefælde; et glasreagensglas med 1ml 1N NaOH internt placeret i flasken. Med jævnlige mellemrum over 100 dage blev NaOH udskiftet. Den NaOH, der blev fjernet fra flasken, blev overført til et scintilationsrør og tilsat en scintilationsvæske. 14C indholdet blev målt ved hjælp af scintilationstælling. Der blev opsat forsøg med alle jord- og grustyper med rent glyphosat, rent diflufenican eller med formuleret Keeper L, der indeholder begge aktivstoffer. Alle behandlinger blev udført i triplikat.

Fra kolber med konstateret mineralisering af enten diflufenican eller glyphosat blev 100  $\mu$ l af jord/grus slurry overført til 5 ml Bushnell Hass medium med tilsat radioaktivt glyphosat eller deflufenican. Tilsvarende blev slurry overført til Bushnell Hass medie tilsat 1% casoaminoacids samt radioaktivt mærket glyphosat eller diflufenican.

Mineralisering blev observeret ved ugentlig skiftning af basefælde og data blev akkumuleret. Da det viste sig, at mineraliseringen aldrig kom over 8 procent i løbet af 244 dage – og i øvrigt ikke fremviste det forventede sigmoide forløb – blev det besluttet at indstille søgningen efter isolater.

### 3.5 Sorption af diflufenican, AE-B, AE-O og glyphosat i jord og grus

#### 3.5.1 Sorption af diflufenican

1 g jord (fraktion < 2 mm) eller 2 g grus (fraktion < 5 mm) blev suspenderet i 9 ml elektrolytopløsning (1 mM CaCl2) i et reagensglas og tilsat natriumazid (20 μL, 100 g/L), som hæmmer biologisk aktivitet. Prøven blev inkuberet 24 timer ved 10°C med langsom "end over end" rotation. 1 mL 14C-mærket pesticid blev tilsat i den ønskede koncentration, evt. sammen med formuleret produkt. I tilfælde, hvor sorption af formuleret produkt blev undersøgt, udgjorde 14Cmærket pesticid op til 25 % af den totale pesticidkoncentration, dvs. formuleringen måtte fortyndes 25 % ved den laveste udgangskoncentration for at kunne anvende metoden. Ved højere udgangskoncentrationer, var fortyndingsfaktoren dog langt mindre. Efter yderligere 24 timers inkubation med langsom rotation ved 10°C, blev reagensglasset centrifugeret, hvorefter koncentrationen af pesticid (dvs. mængden af radioaktivitet) blev bestemt for vandfasen ved hjælp af scintilationstælling. Herefter blev fordelingskoefficienten, Kd, beregnet mellem de to faser. For at kunne vurdere den eksperimentelle usikkerhed, blev alle sorptionsforsøg udført i duplikat og endvidere blev hver duplikat analyseret med dobbeltbestemmelse. Vi brugte glasrør med aluminiumsindlæg og centrifugering i 15 min. ved 1300g i forsøgene med diflufenican, hvorimod vi for glyphosat brugte 15 mL centrifugerør af polypropylen og centrifugering ved 3000g. Efter udtagning til scintilationstælling, blev al supernatant dekanteret (det blev afvejet, hvor meget der rent faktisk kunne fjernes) og der blev tilsat 9 mL frisk 1 mM CaCl2 samt 20 µL 10 % NaN3 til måling af desorption. Efter grundig resuspendering af jordpartikler, blev rotationen genoptaget ved 10°C og efter 24 timer blev én gange 1 mL udtaget til måling af desorption på scintilationstæller.

Diflufenican adsorberede lidt til glas, og vi inkluderede derfor kontrolprøver uden grus eller jord. Sorptionen til glasrør og aluminiumsindlæg var dog meget lille i forhold til sorption til både grus og jord.

For at vurdere den nødvendige inkubationstid til sorptionsforsøgene, blev der udført et lille kinetikstudie med fire jord- og grustyper: Stabilgrus, Slotsgrus, pløjelag fra Silstrup og pløjelag fra Jyndevad. Forsøget blev kørt over seks dage med en udgangskoncentration på 19 µg/L 14C-diflufenican. Jord:væske-forholdet var enten 1:10 (markjorde) eller 2:10 (grusjorde) og forsøget foregik i glasflasker med aluminiumsindlæg i låget.

Da sorption af pesticider oftest er afhængig af pesticidkoncentrationen, således at en større andel af pesticidet sorberes ved lave pesticidkoncentrationer sammenlignet med ved høje pesticidkoncentrationer, anvendte vi flere udgangskoncentrationer for både diflufenican og glyphosat. For diflufenican var vi bundet af både den øvre vandopløselighed (opgivet til 50  $\mu$ g/L i vand) og den nedre detektionsgrænse for scintilationstælling (ca. 0.05  $\mu$ g/L, svarende til en udgangskoncentration på et par  $\mu$ g/L før sorption til en markjord). Vi valgte derfor tre udgangskoncentrationer på 4, 19 og 50  $\mu$ g/L uden formulering og 19, 190, 1900  $\mu$ g/L med formulering. 19  $\mu$ g/L er lavest mulige udgangskoncentration med formulering, hvis ikke den radioaktive tracer skal fortynde det formulerede produkt for meget. Koncentrationen af diflufenican i en Keeper L brugsopløsning ("tankblanding") er 120 mg/L og de tre udgangskoncentrationer med formulering svarer dermed til en 63-6300x fortynding af en tankblanding. Som mellemfortynding mellem det formulerede produkt og sorptionsflaskerne blev enten anvendt en normal tankblanding (til 190 og 1900  $\mu$ g/L udgangskoncentration) eller en 10 x fortyndet tankblanding (til 19  $\mu$ g/L udgangskoncentration).

For glyphosat, kunne vi variere koncentrationen noget mere end for diflufenican, da vi ikke var bundet af en øvre opløselighed. Vi anvendte fire udgangskoncentrationer for glyphosat: 24, 120, 1200, 12000 µg/L.

For at kunne beskrive koncentrationsafhængigheden, anvendte vi for diflufenican Freundlichligningen:

$$C_s = K_F \times C_w^n$$
 Freundlich-ligningen

hvor Cs er pesticidkoncentrationen i jorden i  $\mu$ g/kg og Cw er koncentration i vandfasen i  $\mu$ g/L. KF kaldes Freundlich-koefficienten og svarer til Kd ved en pesticidkoncentration på 1  $\mu$ g/L i vandfasen. n kaldes Freundlich-eksponenten, og angiver om der er en simpel direkte sammenhæng mellem koncentrationen i jorden og koncentrationen i vandfasen (n= 1), eller om sorptionen stiger med faldende pesticidkoncentration (n<1). I praksis anses sorptionen først for alvor at være koncentrationsafhængig ved n<0,9.

For diflufenican, beskrev Freundlich-isotermen kurveforløbet fint. Freundlich-ligningen var derimod ikke god til at beskrive glyphosats sorption, som udviste større koncentrationsafhængighed end ligningen er i stand til at beskrive. Et alternativ kunne være Langmuir-isotermer, der tidligere har givet gode fits for glyphosats sorption til goetit (Day et al., 1997), men de er ikke så gode for sorption til jord. En udvidet Freundlich-model, oprindeligt udviklet til sorption af fosfat til jord (Sibbesen, 1981; Ratkowsky, 1986), kunne bedre beskrive glyphosats sorption (de Jonge et al., 2001; Albers et al., 2019).

Den udvidede Freundlich-ligning har en ekstra parameter, D, som kompenserer for den større koncentrationsafhængighed.

$$C_{s} = K_{Fex} \times C_{w}^{n_{ex}C_{w}^{-D}} \qquad \text{Udvidet Freundlich-ligning}$$

hvor, KFex er den udvidede Freundlich-koefficient (svarende til Kd ved en pesticidkoncentration på 1 µg/L i vandfasen), nex er den udvidede Freundlich-eksponent og D beskriver sorptionens udvidede koncentrationsafhængighed.

#### 3.5.2 Sorption af glyphosat

Ligesom for diflufenican, var der behov for at finde en passende inkubationstid til sorptionsforsøgene med glyphosat. Vi ved fra tidligere eksperimenter, at i visse jorde kan glyphosats adsorptionskinetik variere betydeligt med koncentrationen. Vi udførte derfor kinetikforsøget ved to udgangskoncentrationer (120 og 12000 µg/L). Vi inkluderede også det formulerede produkt i det indledende forsøg med den høje glyphosatkoncentration.

#### 3.6 Aging af diflufenican

Nogen gange beskrives den fuldstændige forsvinding af et stof over tid, uden at stoffet er mineraliseret eller fordampet, også som "aging". I andre tilfælde betegnes det som "bound residue" eller "Non-extractable residue (NER)", da det ikke kan ekstraheres. Vi vil i denne rapport anvende begreberne "aged sorption" om det pesticid, som er i ligevægt med vand, men hvor denne ligevægt til stadighed forskydes over tid, "aged pesticid" som dét pesticid, som ikke er i umiddelbar ligevægt med vand, men dog kan ekstraheres med kraftig solvent eller komplekserende stof og "bound residue" om den rest, som sidder så kraftigt bundet, at det ikke kan ekstraheres og som sandsynligvis er omdannet i forhold til det oprindelige pesticid. Denne fraktion vil altså sandsynligvis ikke kunne frigives igen i form af det oprindelige stof, mens det som er "aged pesticid" sandsynligvis vil kunne frigives fra jorden over (lang) tid.

Det er ikke let at designe eksperimenter, som viser, hvilken form for aging, der er sket i en jord, og ofte er det endnu sværere at tolke, hvor tilgængelige de forskellige fraktioner er for nedbrydning og nedsivning og med hvilken kinetik. Vi valgte at arbejde videre med nedfrosne prøver fra nedbrydningsforsøget i form af en sekventiel ekstraktion af udvalgte prøver. Hvis aging så ud til at spille en stor rolle for skæbnen af diflufenican i jord, ville vi dernæst designe et forsøg til at udforske processerne og betydningen nærmere. Vi udvalgte én grustype (Slots-grus) og én markjord (Jyndevad) og fem tidspunkter efter forsøgsstart (0, 28, 58, 91 og 133 dage). For hvert tidspunkt og jordtype ekstraherede vi jord fra to uafhængige inkubationsglas med følgende sekventielle ekstraktion på ASE.

	Ekstraktion 1	Ekstraktion 2	Ekstraktion 3	Ekstraktion 4	Ekstraktion 5
Solvent(s):	Vand	Metanol:Vand	Metanol:Acetonitril	Metanol:Vand	Metanol:Eddikesyre
(ratio)	(0.001 M CICl <sub>2</sub> )	(1:1)	(1:1)	(1:1)	(9:1)
Temperatur:	Off (21°C)	Off (21°C)	80 °C	80 °C	180 °C
Opvarmnings-tid (min):	0	0	5	5	9
Statisk tid (min):	30	5	5	5	5

TABEL 3.7. De fem ekstraktionsniveauer.

Den vandige Ekstraktion 1 uden opvarmning og tryk blev valgt for at se, om den vandekstraherbare fraktion faldt over tid, altså om der foregik processer der ledte til "aged sorption". Forholdene var ikke de samme, som i sorptionsforsøgene, og man kan ikke sammenligne Kdværdier beregnet ud fra denne ekstraktion med de Kd-værdier, som ses i tabel 4.2, men vi kan formode at de to er korreleret med hinanden. Et relativt fald i Ekstraktion 1-fraktionen må altså tages som et udtryk for, at der foregår "aged sorption", som defineret i f.eks. EFSA (EFSA, 2015).

Ekstraktion 2 blev valgt som en mild ekstraktion, som vil ekstrahere alt diflufenican, som er i umiddelbar ligevægt med jordvæsken, uden at være begrænset af f.eks. vandopløseligheden af diflufenican. En relativ stigning i denne fraktion over tid vil altså også indikere, at der foregår "aged sorption" samt evt. andre "milde" aging-processer.

Ekstraktion 3 blev valgt som en hård ekstraktionsmetode, lig den som blev anvendt i nedbrydningsforsøgene, således at det kan sammenlignes, om Ekstraktion 1 og 2 har påvirket, hvad der kan ekstraheres med denne metode.

Ekstraktion 4 blev ligeledes inkluderet for at kunne sammenligne med nedbrydningsforsøget, da dette trin efterfulgte den hårde ekstraktionsmetode (svarende til Ekstraktion 3) i nedbrydningsforsøget for at ekstrahere vandopløselige nedbrydningsprodukter.

Endelig blev ekstraktion 5 valgt, som en meget hård ekstraktionsmetode, med både organisk solvent, organisk syre og kraftig varme, i et forsøg på at ekstrahere evt. meget hårdt bundne fraktioner af diflufenican.

#### 3.7 Søjleforsøg

#### 3.7.1 Materialevalg til søjleforsøg

Søjlerne blev konstrueret, så den væske der fandt vej gennem søjlerne ned i prøveflaskerne ikke var i kontakt med andet materiale end rustfrit stål. Dette blev gjort fordi indledende undersøgelser viste, at diflufenican adsorberede til alle former for plast, inklusive teflon-typerne PTFE og FEP (om end i mindre grad end andre plasttyper, figur 3.1). Selv til glas, kan diflufenican adsorbere en smule.



**FIGUR 3.1.** Test af diverse materialer for sorption af diflufenican. I figuren til venstre er "intet" et tomt glas, dvs. de manglende ca. 16 % er diflufenican sorberet til selve prøveglasset. Til venstre er anvendt en klassisk "rysteteknik" til bestemmel-se af adsorption. Til højre er adsorption til flader bestemt ved at placere ca. 1 mL vand indeholdende diflufenican på en overflade, lade den stå koldt og fugtigt natten over og analysere diflufenicankoncentrationen i vandet dagen efter.

#### 3.7.2 Opsætning af søjleforsøg

Der blev opsat i alt 24 rustfri stål-søjler (15 x 40 cm) med grus eller landbrugsjord, fordelt på tre grustyper og to jordtyper. Fire replikate søjler samt en ekstra for hver af de tre grustyper med datalogning for vandindhold (1 stk. TDR, installeret til måling i 15-20 cm dybde) og temperatur (2 stk. termofølere installeret i 7 og 31 cm dybde). Jordsøjlerne blev hentet intakt på to marker tilhørende Varslingssystemet for Pesticider (Silstrup og Jyndevad, 18. maj 2017) ved at trykke søjlerne ned med GEUS' borerig (figur 3.2) mens grussøjlerne blev pakket i laborato-riet d. 3. august 2017.





#### 3.7.3 Pakning af grussøjler

Nederst i søjlen blev et groft rustfri stålfilter (1-mm masker, Streno, Farum) placeret oven på et finere rustfri stålfilter (125-µm masker, Streno, Farum). Derefter blev der placeret 200 mL kvartssand (KIS 000 fra Silhorko, 0.2-0.3 mm), svarende til ca. 1.2 cm, og grus til 37 cm fra bundet, hvorefter søjlen blev vejet igen for at sikre, at gruset blev pakket til den foreskrevne densitet. Vandindholdet i Stabilgruset var ved pakning 6 % (vægt/vol) og i Slotsgrus 7 % (vægt/vol). Den optimale fugtighed for tæt pakning er for Stabilgrus 7 % (Kristensen og Sørensen, 2014) og for Slotsgrus 9 %

(https://ign.ku.dk/slotsgrus/dokumenter/Slotsgrus\_\_anl\_gsvejledning\_net.pdf\_copy) - altså meget tæt på fugtigheden i det grus vi pakkede, og det kunne da også lade sig gøre at pakke til den ønskede densitet ved jævnligt at stampe med en stålkerne (se foto ovenfor). Efter pakning blev revnen mellem søjlesko og selve søjlen forseglet med en silikonefuge. Denne fuge kommer ikke på noget tidspunkt i kontakt med det nedsivende vand. Replikate grussøjler blev pakket identisk som følger:

- Alle søjler havde et areal på 177 cm2 (indre diameter 15 cm).
- Alle indeholdt nederst 1.2 cm KIS 000. Herover har de:
  - G: 36 cm Stabilgrus med densitet på 2.1 g/cm3 (ved vandindhold på 6 %)
  - SG: 36 cm Slotsgrus med densitet på 2.0 g/cm3 (ved vandindhold på 7 %)
  - G+S: 26 cm Stabilgrus med densitet på 2.1 g/cm3 og 10 cm skærver (Safestone 11/16, sort hyperit-diabas)

#### 3.7.4 Udtagning af jordsøjler

Efter udtagning, placeredes jordsøjlerne udendørs i skygge indtil d. 3. august 2017, hvor de samtidig med grussøjlerne blev sat i søjlesko med stålnet: Silstrupsøjler blev vendt på hovedet og ca. 1.2 cm jord fjernet og erstattet med fint kvartssand som i grusprøverne. Jyndevadsøjler kunne ikke vendes på hovedet men blev lagt ned, 50-100 mL jord (ca. ½ cm) blev fjernet og erstattet med fint kvartssand ved at placere en passende bunke kvartssand på det fine rustfri stålfilter og så blev søjlerne sænket ned over bunken og roteret, indtil sandet havde fordelt sig i hulrummet nederst i søjlen.

Mens alle grussøjler indeholdt 36 cm grus/skærver, var der lidt forskel på højden af jordsøjlen i de otte landbrugsjorde:

Si1: 33 cm; Si2: 33 cm; Si3: 33 cm; Si4: 32 cm Jy1: 36 cm; Jy2: 35 cm; Jy3: 36 cm; Jy4: 34 cm

#### 3.7.5 Fordeling af søjler i skab på tag

SG, log	G+S 4	G 2	Si 3	SG 4	Si 4	SG 2	Jy 4			
G+S, log	Jy 2	G 1	Jy 1	Tom	Si 2	G 3	G+S 3			
G, log	SG1	G+S 1	Si 1	Jy 3	G+S 2	G 4	SG 3			
	Front af skab (mod nordøst)									

TABEL 3.8. Rumlig fordeling af søjler i lysimetret efter opsætning på taget af GEUS.

Kode:

G = Stabilgrus (36 cm) SG = Slotsgrus (36 cm) G+S = Skærver + Stabilgrus (10+26 cm) Si = Silstrup (32-33 cm) Jy = Jyndevad (34-36 cm) Tom = Uden jord Log = TDR (15-20 cm dybde) og termofø

Log = TDR (15-20 cm dybde) og termofølere (7 og 31 cm dybde) installeret - ingen pesticidanalyser i disse



**FIGUR 3.3.** Venstre: De 24 søjler umiddelbart efter opsætning i august 2017. Højre: Søjlerne er opsat i et form for skab, som kan åbnes for adgang til prøvetagningsflaskerne. Det isolerede skab blev opvarmet til 2°C om vinteren og nedkølet til 11°C om sommeren.

#### 3.7.6 Tracertest i søjler

Den 4. september 2017, dvs. efter en måned på taget, blev der igangsat en tracertest forud for sprøjtningen med pesticid. Som tracer blev anvendt bromid (Br-), som blev tilsat i form af en KBr-opløsning. Til hver søjle blev tilsat 88 mL (svarende til 5 mm nedbør) med en bromid-koncentration på 500 mg/L. Efter hver større nedbørshændelse blev der udtaget prøve til måling for bromid på en ion-kromatograf. Bromidkoncentration, sat over for nettonedbøren (den gennemsivede regnmængde) i den enkelte søjle, ses i figur 3.4. Det ses tydeligt, at der er forskel mellem alle jord- og grustyper. For de tre grustyper, finder bromiden hurtigst vej gennem søjlerne med 10 cm skærver øverst. Herefter følger Stabilgruset og til sidst Slotsgruset. Efter ca. 100 mm nettonedbør er næsten al bromid ude af alle 12 grussøjler med gennemsnitlig genfinding i de tre grustyper på 95 % af det tilsatte bromid. Variationen mellem replikate grussøjler var meget lille både med hensyn til genfinding og kurveforløb. Dette viser, at søjlerne er pakket ensartet.



**FIGUR 3.4.** Tracerforsøg med bromid. Bromidkoncentrationen er sat over for nettonedbøren for den enkelte søjle, defineret som den mængde perkolat der er afvejet fra den enkelte opsamlingsflaske.

De to jorde opførte sig noget anderledes end de tre grustyper. For det første opførte bromid sig ikke konservativt, idet kun ca. halvdelen af det tilsatte bromid blev genfundet i udløbet. For det andet var der temmelig stor forskel på replikate søjler. For det tredje udviste særligt Silstrup-søjlerne en meget hurtig stigning i bromidkoncentration efterfulgt af et langsom fald, hvilket er et helt anderledes kurveforløb end der sås for både Jyndevad og de tre grustyper. Denne forskel i udvaskning formodes at være forårsaget af en mere markant grad af præferentiel transport af bromid igennem Silstrup-søjlerne end igennem de andre søjler, hvor bromiden primært i starten transporteres hurtigt via makroporer igennem søjlerne og senere foregår via diffusion af bromid fra jordmatrixen og ud i makroporesystemet. I figur 3.5 er bromidkoncentrationer sat over for prøvetagningsdato, hvilket tydeliggør forskellene på individuelle søjler fra Jyndevad og Silstrup.



**FIGUR 3.5.** Tracerforsøg med bromid, påbegyndt 4. september 2017. Bromidkoncentrationen er sat over for prøvetagningsdato. Desuden ses vejrdata i form af dagsværdier (døgnmiddelværdier) for nedbør, TDR (vandindhold i 15-20 cm dybde) og jordtemperatur (middel på tværs af grustyper i 7 og 31 cm dybde) fra 29. august. Under tracerforsøget blev der ved en fejl ikke opsamlet data for TDR og temperatur i søjlen med skærver+Stabilgrus, så data er kun for søjler med Stabilgrus og Slotsgrus.

#### 3.7.7 Klimadata og nedbør

Den nedbør, der faldt i forsøgsperioden, blev målt på to måder, dels med nedbørsmåler og dels ved at registrere, hvor meget perkolat der var i opsamlingsflasken til søjlen uden grus eller jord ("Tom") ved hver prøvetagning. De to kurver afveg kun lidt fra hinanden (figur 3.6), hvilket viser, at der ikke har været fordampning af nævneværdig betydning fra den tomme søjle.



**FIGUR 3.6.** Målt akkumuleret nedbør versus akkumuleret nedbør beregnet ud fra perkolatet i den tomme søjle.

Perkolat-kurven for den tomme søjle kan sammenlignes med de tilsvarende kurver for de andre søjler, hvorved der kan fås en idé om, hvor meget nedbør, der fordampede fra de forskellige jord- og grustyper (figur 3.7). Der fordampede mest (ca. 50 % over hele perioden) fra Silstrup-jord, efterfulgt af Jyndevad-jord, Slotsgrus, Stabilgrus og skærver+Stabilgrus (ca. 15 % fordampning over hele forsøgsperioden). Fra starten af april 2018 til starten af august 2018 faldt der kun ca. 70 mm regn, hvilket er helt usædvanligt (på et gennemsnitligt år falder der knap 200 mm i denne periode). Det var kun søjlerne med skærver på toppen, som havde udvaskning af betydning i den periode (figur 3.7), hvilket understreger, at fordampningen mindskes kraftigt med 10 cm skærver på toppen.



**FIGUR 3.7.** Nedbør (tom søjle) samt gennemsnitlig nettonedbør for de fem søjletyper. Venstre: Akkumuleret nettonedbør for hele forsøgsperioden (fra tracerforsøg påbegyndt 4/9-2017). Højre: Gennemsnitlig samlet nettonedbør i løbet af forsøgsperioden med standardafvigelse angivet for de fire replikate søjler.

I selve søjlerne blev der for de tre grustyper målt jordfugtighed med TDR i 15-20 cm dybde og temperatur i 7 og 31 cm dybde. Disse data bruges til modelarbejdet, som præsenteres i afsnit 3.8, men de overordnede data er vist i figur 3.8.



**FIGUR 3.8.** Nedbør, jordfugtighed og jordtemperatur i søjlerne over hele forsøgsperioden. Pludselige fald i jordfugtighed i vinter-perioden skyldes ikke udtørring, men at porevandet fryser til is.

#### 3.7.8 Sprøjtning af søjler

Den 31. oktober 2017 blev søjlerne sprøjtet med Keeper L. Der anvendtes dosis og blandingsforhold efter producentens anvisning, dvs. 3 mL koncentreret Keeper L pr. liter vand og 100 mL brugsopløsning pr. m2 svarende til 1,8 mL pr. søjle. Brugsopløsningen skulle ifølge koncentrationer angivet på deklarationen indeholde 120 mg/L diflufenican og 750 mg/L glyphosat. Disse koncentrationer blev bekræftet ved LC-MS/MS-analyse, ligesom det blev konstateret, at brugsopløsningen ikke indeholdt nogen af de nedbrydningsprodukter, der blev analyseret for i projektet (<0,007% af moderstofkoncentrationen). Omregnet betyder det så, at der med 1,8 mL brugsopløsning blev tilført 216 µg diflufenican og 1350 µg glyphosat.

For at fordele en så lille volumen jævnt over søjlens overflade, anvendtes en pasteurpipette af glas, hvis spids var trukket over en gasflamme, så åbningen ("dysen") blev meget fin. Resultatet var en meget jævn fordeling af Keeper L på overfladen af gruset. I jordsøjlerne, hvor der var vegetation til stede, blev Keeper L ligeledes jævnt fordelt, således at noget ramte jorden og andet ramte planterne.



FIGUR 3.9. Foto fra sprøjtning med Keeper L d. 31/10-2017.

Umiddelbart inden sprøjtning blev perkolat fra alle søjler indsamlet og analyseret for begge pesticider og deres nedbrydningsprodukter. Der blev ikke konstateret koncentrationer over detektionsgrænsen for nogen af stofferne.

#### 3.7.9 Overfladeafstrømning

I tillæg til søjleforsøget, blev der opsat to flader på hver 1 m2 (98x104 cm). Der blev konstrueret to identiske 12 cm dybe bakker af rustfri stål, som blev fyldt med hhv. Stabilgrus og Slotsgrus (figur 3.10). Oven på Stabilgruset blev der lagt betonfliser (14x21 cm). Fugerne i betonfliserne blev fyldt med Ottawa-kvartssand (20-30 mesh, Fisher Scientific), som på forhånd var testet til ikke at adsorbere diflufenican (Kd = 0,6). Bakkerne var lavet således, at evt. overfladeafstrømning opsamledes for sig i en åben rende (5,7 x 104 cm). Dette vil mest være aktuelt for den flisebelagte flade og ved kraftige regnskyl, men da det var en åben rende, blev der også opsamlet lidt vand direkte fra regnen (svarende til ca. 1/17 af den regn der falder på fladerne).



FIGUR 3.10. Skitse af forsøget med to stk. 1m2-flader. Skitsen er ikke målfast.

Fladerne blev pakket og fliserne lagt i november 2017 og sprøjtning med Keeper L blev foretaget d. 16/8-2018. Ligesom for søjlerne, blev der sprøjtet med den dosis, som blev anbefalet af producenten (dvs. 100 mL brugsopløsning pr. flade, påført med Pasteurpipette af glas med ekstra fin åbning). På etiketten på Keeper L står endvidere, at på fliser skal man sprøjte "...på revnerne mellem fliserne, hvor nyt ukrudt kan fremspire". Da man ikke kan forvente, at en almindelig haveejer præcisionssprøjter, som vi ville kunne med en laboratoriepipette, valgte vi at sprøjte i et spor på ca. 5 cm, centreret omkring fliserevnerne (figur 3.11). På fladen med bart Slotsgrus, blev Keeper L fordelt jævnt udover hele fladen.



FIGUR 3.11. Opsætning af stålbakker, pakning af grus samt sprøjtning efter fliselægning.

Natten efter sprøjtning faldt en smule regn (2-3 mm), hvorefter der var tørt indtil otte dage efter sprøjtning, hvor en våd periode begyndte med ca. 40 mm nedbør på under en uge (figur 3.7 og 3.8). Herefter fulgte igen en tør periode. Det akkumulerede perkolat fra de to flader ses i figur 3.12. Den større mængde perkolat fra den flisebelagte flade skyldes hovedsageligt en mindre fordampning i forhold til fra Slotsgrus-fladen. Omvendt blev der opsamlet lidt mere vand fra renden foran Slotsgruset end fra renden foran belægningsstenene (figur 3.12). Dette, sammenholdt med de mængder vand, som blev opsamlet i renden i forhold til fra fladerne, tyder på at overfladeafstrømningen udgør en meget lille del af den mængde regn, der falder på fladerne med den anvendte forsøgsopstilling.



**FIGUR 3.12.** Venstre: Akkumuleret perkolat fra fladeforsøget. Da arealet af hver flade er tæt på 1 m2 svarer 1 L til ca. 1 mm nettonedbør. Højre: Akkumuleret afstrømning fra fladernes render. Der kan dels være tale om regn faldet direkte i renden (svarende i volumen til 1/17 af dét, som falder på fladen) dels om overfladeafstrømning fra fladerne.

#### 3.8 Modellering

Modelleringen af søjleforsøgene blev udført i den tredimensionale kode HydroGeoSphere (Therrien et al., 2010) kapabel til beskrivelse af variabel-mættet strømning og stoftransport. I HydroGeoSphere beregnes strømningen med Richard's ligning og stoftransporten med advektionsdiffusionsligningen. Nedbrydningen blev simuleret med en førsteordens nedbrydningsrate, mens sorptionen blev beskrevet med distributionskoefficienten. Den målte temperatur i søjlerne (figur 3.8) fra udbringningen med Keeper L den 31. oktober 2017 og de efterfølgende fem måneder, var ca. 10°C lavere (6°C) end temperaturen, hvorunder nedbrydningsraterne blev analyseret (16°C). Således har vi for alle tre søjler også udført simuleringer med en nedbrydningsrate svarende til en faktor 2,5 lavere end den analyserede nedbrydningsrate (biologiske processer, herunder mikrobielle, mindskes typisk med faktor ca. 2,5 ved temperaturfald på 10°C).

Kalibreringen blev udført inverst med værktøjet PEST (Doherty, 2015) koblet til HydroGeo-Sphere. Alle søjlerne blev simuleret som en rektangulær søjle med en udbredelse af 15x15x36 cm i xyz-retningen. Imens der blot er én celle i det horisontale plan, er der i z-retningen en diskretisering på 0,5 cm svarende til 72 celler.

Som randbetingelse blev anvendt målt nedbør i toppen af modeldomænet. Nedbøren blev omsat til nettonedbør (nedbør minus fordampning) ved hjælp af en initial faktor precipfact på 0,5. Fordampningen blev ikke målt, hvorfor precipfact blev kalibreret på baggrund af tracertesten. Som nedre randbetingelse, anvendtes en såkaldt fri afdræningsrand, der på baggrund af mætningsgraden og den mættede hydrauliske ledningsevne Ks ledte vandet ud gennem bunden af søjlen. Pedotransfer-funktionen "Rosetta" (Shaap et al., 2001) blev anvendt til at estimere de initiale hydrauliske materialeegenskaber (parametre) for de forskellige typer af søjler på baggrund af kornstørrelsesfordelingen.

#### 3.9 Adfærdsundersøgelse

I sommeren 2018, blev der gennemført en spørgeskemaundersøgelse om brugen af Keeper L og andre bekæmpelsesmidler på flisebelagte og grusdækkede områder i private haver. Undersøgelsen var adresseret til beboerne i det relevante opland til projektets undersøgelse af emissioner af diflufenican og glyphosat til regnvand, og formålet var at sammenligne haveejernes brug af bekæmpelsesmidler med forekomsten af restprodukter i regnvandet. Formålet var derudover at få en fornemmelse af haveejernes brug af Keeper L og tilgang til ukrudtsbekæmpelse. Spørgeskemaet blev i midten af juni udsendt med post til samtlige adresser i oplandet, og der blev givet mulighed for at besvare både online og på papir (præfrankeret svarkuvert var vedlagt). Der kom i alt 69 besvarelser svarende til 40 % af de 171 husstande, til hvem spørgeskemaet blev sendt. Det er en ganske flot svarprocent, som gav et godt grundlag for at bedømme brugen af Keeper L i det pågældende område.

#### 3.10 Afløb af diflufenican og glyphosat samt metabolitter med overfladevand fra villakvarter

Afløb af diflufenican, glyphosat og metabolitter med overfladevand blev testet i et villakvarter i Silkeborg (Bollmann et al., 2014). Området dækker 140 villaer, svarende til 21.5 ha. Området er udstyret med et regnvandsbassin og prøverne er udtaget i kloakkerne 10 meter før udløb til regnvandsbassinet.

Vandafstrømningen på udtagelsespunktet blev målt med et flydende magnetisk flowmeter (Optiflux 2000, DN400, Krohne, Duisburg, Germany). En automatisk vandprøvetager (ISCO 6712, Teledyne ISCO, Lincoln, NE, USA) blev styret af flowmeteret og udtog derfor flowproportionale prøver af regnvandet. De udtagne prøver blev opbevaret i mørke og ved 6–12°C året rundt. Efter en nedbørshændelse, blev flaskerne udskiftet med rene flasker og opbevaret på køl indtil analyse.

Vi planlagde at starte prøvetagningen i april 2018. På grund af tekniske problemer med flowmeter og den automatiske prøvetager startede vi først i juni 2018. Fra juni til afslutningen i november registrerede vi otte regnhændelser med mellem 0.04 - 0.8 mm h-1.

Prøver blev analyseret for jordherbicidet diflufenican og dets metabolitter AE-O, AE-B og AE-E, samt for glyphosat og dets metabolit AMPA, som tidligere beskrevet.

### 4. Resultater

I dette kapitel gennemgår vi data fra laboratorie- og søjleforsøg om nedbrydning, mineralisering, sorption, aging, søjleudvaskning og modellering af diflufenican og dets metabolitter AE-O og AE-B samt glyphosat og dets metabolit AMPA. Desuden gennemgås resultatet af målinger i villakvarter i Silkeborg, herunder en sociologisk undersøgelse af beboernes adfærd

#### 4.1 Nedbrydning af diflufenican - herunder dannelse og videre nedbrydning af nedbrydningsprodukter

#### 4.1.1 Screening for nye metabolitter

Jordekstrakter fra repræsentative tidspunkter fra nedbrydningsstudiet blev screenet for nye – ikke kendte - nedbrydningsprodukter. Resultaterne viste ingen dannelse af andre nedbrydningsprodukter end stofferne AE-0, AE-B og AE-C. Jordekstrakter udgør en kompliceret matrix, med en høj grad af kemisk kontaminering og forstyrrende forbindelser for den gennemførte non-target-analyse. Da metabolitter og mellemprodukter normalt dannes i meget lavere koncentrationer end moderstoffet, hvilket også var observeret for de kendte metabolitter AE-B og AE-0, kom det derfor ikke som en overraskelse at nye metabolitter ikke kunne ses i jordekstrakterne.

På trods af dette, blev der foretaget en opfølgende test (sektion 3.3) for at lave en fuld vurdering af evt. nye metabolitter. Kompleksiteten af kromatogrammerne var uændret i forhold til den første screening af jordekstrakterne fra nedbrydningsforsøget, og ud over de allerede kendte produkter, blev ingen relevante peaks/forbindelser identificeret.

#### 4.1.2 Nedbrydning af diflufenican

Nedbrydningskurver for diflufenican i de fire materialer (Jyndevad og Silstrup jorde samt Slotsgrus og Stabilgrus) er vist i figur 4.1 som procent af startkoncentration af diflufenican som en funktion af tid. Hvert punkt er et gennemsnit af koncentrationen i tre glasflasker fra samme tidspunkt. Nedbrydningen af diflufenican var signifikant i Jyndevad, Silstrup og Slotsgrus prøverne, mens nedbrydningen for Stabilgrusprøverne ikke var signifikant. Efter 150 dage var diflufenican ikke blevet fuldt nedbrudt i nogen af prøverne. Omkring 60 % af det spikede diflufenican var fjernet i Jyndevad prøverne efter de 150 dage, mens kun 40 % var væk i Silstrup prøverne. I begge grustyper var der blevet fjernet mindre end 20 % diflufenican.

Nedbrydningen i Jyndevad og Slotsgrus prøverne kunne beskrives både som førstegrads-nedbrydning samt lineær nedbrydning, med et bedre fit for Jyndevad end Slotsgrus. Nedbrydningen i Silstrup kunne kun beskrives som lineær nedbrydning. Diflufenican blev nedbrudt hurtigst i Jyndevad (DT50≈130 dage), herefter Silstrup (DT50≈200 dage) og Slotsgrus prøverne (DT50>250 dage. Nedbrydningskonstanter samt halveringstid kan ses i tabel 4.1.

Alle prøverne fra diflufenican-inkubationerne blev undersøgt for dannelse af metabolitterne AE-B og AE-0. På intet tidspunkt i løbet af de 150 dage, var koncentrationen af AE-0 over detektionsgrænsen. AE-B-dannelse blev derimod observeret i Jyndevad og Slotsgrus-inkubationerne. Figur 4.2 viser dannelseskurvene af AE-B, der korresponderer til nedbrydningskurverne for diflufenican-inkubationerne i Jyndevad og Slotsgrus (figur 4.1). De to dannelseskurver i Jyndevad og Slotsgrus har et forskelligt forløb. I Jyndevad, fulgte AE-B-dannelsen et mønster, hvor koncentrationen først steg indtil dag 40, til omkring 6 % af den tilsatte diflufenican-startkoncentration; derefter faldt koncentrationen. Der er derfor ingen indikationer på akkumulering af AE-B fra Jyndevad prøver spiket med diflufenican.

I Slotsgrus, havde AE-B-dannelsen et andet mønster. I løbet af de 150 dage forsøget varede, blev koncentrationen af AE-B ved med at stige, hvilket indikerer at AE-B-dannelsen i Slotsgrus er højere end nedbrydningen. Efter 150 dage nåede AE-B koncentrationen op på ca. 8 % af diflufenican-startkoncentrationen, og der var ingen tegn på begyndende afbøjning. Det kan derfor konkluderes, at metabolitten AE-B akkumuleres i Slotsgrus spiket med diflufenican.

SFO zo Nedbrydnings-Nedbrydnings-R<sup>2</sup> konstant K **DT**<sub>50</sub> konstant K  $\mathbb{R}^2$ **DT**<sub>50</sub> Diflufenican Jyndevad  $0.0055 \pm 0.0004$ 0.77 127  $0.39 \pm 0.03$ 0.77 129 Silstrup  $0.24 \pm 0.47$ 0.59 208 Slotsgrus  $0.0018 \pm 0.0003$ 0.37 374  $0.18 \pm 0.03$ 0.34 285 Stabilgrus \_ 2 2 ---AE-B  $0.0068 \pm 0.0004$ Jyndevad 0.91 60  $0.68 \pm 0.04$ 0.86 74 Slotsgrus  $0.0036 \pm 0.0006$ 0.48 191  $0.25 \pm 0.04$ 0.43 202 AE-0  $0.0092 \pm 0.0006$ Jyndevad 0.85 75  $0.57 \pm 0.05$ 0.77 88 Slotsgrus 2 2 2 2 2

**TABEL 4.1.** Nedbrydningskinetikmodeller for nedbrydningen af diflufenican, AE-B og AE-0 i Jyndevad, Silstrup, Slotsgrus og Stabilgrus materialer. SFO = Single First Order (Førstegradsnedbrydning), ZO= Zero order (Lineær nedbrydning).



**FIGUR 4.1.** Nedbrydningsforsøg med diflufenican i Jyndevad, Slotsgrus, Silstrup og Stabilgrus materialer. Hvert punkt er et gennemsnit af koncentrationen af diflufenican i tre prøver som procent af diflufenican-koncentrationen ved forsøgets start, med standardafvigelsen vist som fejllinje.



# **FIGUR 4.2.** Dannelse af metabolitten AE-B fra diflufenican-nedbrydningsforsøg i Jyndevad og Slotsgrus materialer. Hvert punkt er et gennemsnit af koncentrationen af AE-B i tre prøver, med standardafvigelsen vist som fejllinje, og AE-B koncen-trationen er vist som procent af diflufenican-koncentrationen ved forsøgets start, udregnet på molbasis.

#### 4.1.3 Nedbrydning af henholdsvis AE-B og AE-0

Nedbrydningen af henholdsvis AE-B og AE-0 blev fulgt i Jyndevad og Slotsgrus materialer i 112 dage under de samme forhold som for diflufenican. Nedbrydningen ses i figur 4.3, med tilhørende nedbrydningskonstanter og halveringstider i tabel 4.1. Nedbrydningen af AE-B var signifikant i både Jyndevad og Slotsgrus, og kan beskrives både med førsteordens- og lineærnedbrydning. AE-B blev nedbrudt hurtigere i Jyndevad (DT50≈60 dage) end i Slotsgrus (DT50≈200 dage). Nedbrydningen af AE-0 var kun signifikant i Jyndevad, hvor både førsteordens- og lineær nedbrydning kan beskrive forløbet. I Slotsgrus var der en stor variation af koncentrationen af AE-0 i starten, hvilket umuliggjorde at bruge både førsteordens- og lineær-nedbrydning.

AE-B blev dannet i inkubationerne med AE-0. Her ses, ligesom for AE-B-dannelsen fra diflufenican, at AE-B blev dannet i højere grad i Slotsgrus end i Jyndevad.



**FIGUR 4.3.** Nedbrydningsforsøg med hhv. AE-B og AE-0 i Jyndevad og Slotsgrus materialer. Nedbrydningen af hhv. AE-B og AE-0 er vist som procent af deres startkoncentrationer. AE-Bdannelsen fra AE-0 er vist som procent af koncentrati-onen af AE-0 ved forsøgets start, udregnet på molbasis. Hvert punkt er et gennemsnit af tre prøver, med standard-afvigelsen vist som fejllinje.

#### 4.2 Mineralisering af diflufenican og glyphosat

Den næsten fuldstændige mineralisering (normalt frigives omkring 50 % som CO<sub>2</sub> og 50 % optages i cellemasse) skete for glyphosat i begge landbrugsjorde samt i alle de testede grustyper. Denne mineralisering var ikke afhængig af om stoffet tilsættes i en anbefalet dosis eller 10 gange så koncentreret. Der er ligeledes ingen effekt på mineraliseringen af glyphosat om det er tilsat som rent stof eller som en del af det færdigt formulerede produkt.

#### 4.2.1 Mineralisering af diflufenican

Mineraliseringen af diflufenican blev ligeledes udført med anbefalet eller 10 gange dosis. Mineraliseringsforsøgene er udført med anvendelse af både rent stof og med stoffet spiket ind i færdigformuleret Keeper L.

Op til maks. 7 % af diflufenican tilsat som rent stof til test jorde og grus, blev mineraliseret i de to landbrugsjorde Silstrup og Jyndevad i løbet af 100 dage (figur 4.4 og 4.5). I Stabilgrus, Slotsgrus og materiale fra gårdspladsen på Rørrendegård, var mineraliseringen på niveau med mineraliseringen i den autoklaverede grusprøve. Der er desværre ikke lavet kontrol på, om den autoklaverede prøve (Sterilt grus/sand) har kunne opretholde den initiale sterilitet. Men yderligere forsøg indikerer at aerosoler er transporteret til basefælden.

Efter opblanding af 14C diflufenican med salgsproduktet Keeper L, skete mineraliseringen hurtigere i alle jord- og grustyper (figur 4.6), også i den "sterile" grus/sand prøve. Mineraliseringen gik også her hurtigst i de to landbrugsjorde, Jyndevad og Silstrup, der nåede henholdsvis 18 og 10 % i løbet af 100 dage.

En højere koncentration af diflufenican, tilsat som formuleringen Keeper L, sænkede igen mineraliseringen til cirka samme niveau (figur 4.7) som mineraliseringsforsøgene med rent diflufenican (figur 4.4 og 4.5).



**FIGUR 4.4.** Mineralisering af rent diflufenican ved anbefalet koncentration i test jorde og grus i løbet af 100 dage.



**FIGUR 4.5.** Mineralisering af rent diflufenican ved 10 gange anbefalet koncentration i test jorde og grus i løbet af 100 dage.







**FIGUR 4.7.** Mineralisering af formuleret diflufenican ved 10 gange anbefalet koncentration i test jorde og grus i løbet af 100 dage.

#### 4.2.2 Mineralisering af glyphosat

Glyphosat blev ikke mineraliseret i steril grus (figur 4.8) men i alle de testede jord- og grustyper (figur 4.9 - 4.11). Glyphosat blev tilsat både som rent stof (1x og 10x af anbefalet koncentration) og formuleret i Keeper L (1x og 10x af anbefalet koncentration).



FIGUR 4.8. Mineralisering af glyphosat i sterilt grus i løbet af 100 dage.



**FIGUR 4.9.** Mineralisering af glyphosat i Stabilgrus (øverst) og Slotsgrus (nederst) i løbet af 100 dage. Materialet er tilsat anbefa-let dosis (Stiplede linjer) og 10 gange den anbefalede dosis (optrukne linjer). Glyphosat er tilsat som rent stof (rød) eller i formulering (blå). Mineraliseringen af glyphosat i Stabilgrus nåede mellem 35 og 50 % i løbet af 100 dage uanset formulering og koncentration. Der var en tendens til at den lave koncentration uden Keeper L-formuleringen mineraliseredes hurtigere end de øvrige formuleringer og også nåede et højere niveau ved afslutningen af forsøget.

Mineraliseringen af glyphosat i Slotsgrus lå for de tre formuleringer (rent stof 1x og 10x anbefalet koncentration samt formuleret 1x anbefalet koncentration) omkring 30 %, mens glyphosat mineraliseredes hurtigere og til et højere niveau (40 %) formuleret i den høje 10x-koncentration.

I landbrugsjorden fra Silstrup (figur 4.11) mineraliseredes glyphosat uanset formulering og koncentration til omkring 40 % i løbet af 100 dage. I landbrugsjorden fra Jyndevad, mineraliseredes glyphosat også nemt (figur 4.12) og mineraliseringen nåede 35 % - 40 % i løbet af 100 dage, undtagen for den opsætning, hvor der blev anvendt formuleret glyphosat i normalkoncentrationen. Mens den højeste glyphosat mineralisering sås for gårdspladsmaterialet på Rørrendegård med ca. 50% mineraliseret for alle behandlingerne efter 100 dage (figur 4.13).



**FIGUR 4.10.** Mineralisering af glyphosat i Silstrup landbrugsjord i løbet af 100 dage. Materialet er tilsat anbefalet dosis (Stiplede linjer) og 10 gange den anbefalede dosis (optrukne linjer). Glyphosat er tilsat som rent stof (rød) eller i formulering (blå).



**FIGUR 4.11.** Mineralisering af glyphosat i Jyndevad landbrugsjord i løbet af 100 dage. Materialet er tilsat anbefalet dosis (Stiplede linjer) og 10 gange den anbefalede dosis (optrukne linjer). Glyphosat er tilsat som rent stof (rød) eller i formulering (blå).



**FIGUR 4.12.** Mineralisering af glyphosat i Rørrendegård gårdspladsgrus i løbet af 100 dage. Materialet er tilsat anbefalet dosis (Stiplede linjer) og 10 gange den anbefalede dosis (optrukne linjer). Glyphosat er tilsat som rent stof (rød) eller i formulering (blå).

#### 4.3 Sorption af diflufenican og glyphosat

#### 4.3.1 Adsorption af diflufenican - Kinetik

For de to markjorde, foregik langt det meste adsorption inden for de første 24 timer. For de to grustyper, foregik ca. halvdelen af den opnåede adsorption inden for seks timer, hvorefter der var en langsom, men fortsat adsorption over resten af forsøgsperioden. Af praktiske grunde og for at kunne sammenligne med andre studier, der typisk anvender 24 timers ligevægtsindstilling, blev det besluttet at køre de egentlige adsorptionsforsøg over 24 timer. Det skal dog holdes for øje, at specielt i grus sker der en fortsat adsorption efter 24 timer.


**FIGUR 4.13.** Tidsafhængig adsorption af diflufenican med udgangskoncentration på 19 µg/L. Middel af duplikate prøver. Stabil-grus dog kun en enkelt prøve, da den ene replikat gik tabt. Fejllinjer angiver min./maks.-værdier.

Efter seks dages adsorption, blev væsken i sorptionsglassene udskiftet med ny væske uden diflufenican og desorberet diflufenican blev målt i væsken over seks dage. Resultatet af desorptionsforsøget viste, at i markjordene blev en ny sorptionsligevægt etableret inden for få timer og ligevægten var nogenlunde den samme som under adsorptionen. Det vil sige, at i markjord ser adsorberet diflufenican ud til at kunne desorberes igen meget hurtigt. I begge de to grusjorde foregik en desorption over de første seks timer, hvorefter en ny ligevægt så ud til at være etableret. Denne var dog højere (Kd ca. dobbelt så høj) end det sås efter adsorptionen. Det vil sige, at i grusjorde foregår en hurtig desorption, men kun af en del af det adsorbered diflufenican.

På baggrund af desorptionseksperimentet, blev det besluttet også at måle desorptionen over 24 timer i de egentlige sorptionseksperimenter.



**FIGUR 4.14.** Tidsafhængig desorption af diflufenican. Middel af duplikate prøver. Stabilgrus dog kun en enkelt prøve, da den ene replikat gik tabt under adsorptionen. Fejllinjer angiver min./maks.-værdier.

### 4.3.2 Adsorption af diflufenican - effekt af koncentration og formulering

Indledende forsøg viste, at der kun var en lille sorption til de anvendte glasflasker. De viste dog også, at ved de tre højeste koncentrationer (50-1900  $\mu$ g/L, såvel med som uden formulering) var det ikke muligt at holde al diflufenican i opløsning uden tilstedeværelse af jord eller grus. Det samme problem oplevede vi i sorptionsforsøg med skærver og for de to højeste koncentrationer, også for Stabilgrus. Dette viste for det første, at under de anvendte forhold lå vandopløseligheden af diflufenican et sted mellem 19 og 50 µg/L (altså lidt lavere end opgivet) og endvidere at i fortyndet produkt virkede formuleringen ikke ordenligt i forhold til at holde diflufenican i opløsning. Det betyder så også, at vi for Stabilgrus og skærver ikke kunne bruge sorptionsforsøgene med de højeste koncentrationer og dermed ikke kunne beregne Freundlich-isotermer for Stabilgrus og skærver med formulering (kun én succesfuld forsøgskoncentration) og kun med meget dårlig bestemmelse for skærver uden formulering og Slotsgrus med formulering (kun to succesfulde koncentrationer). For de to markjorde samt for Slotsgrus med uformuleret diflufenican, opnåede vi dog fine sorptionsisotermer og Freundlich-ligningen beskrev isotermerne for sorption af diflufenican udmærket (figur 4.15).



**FIGUR 4.15.** Adsorption af diflufenican ved forskellige pesticidkoncentrationer og med/uden formulering. Forholdet mellem diflu-fenican og formuleringsstoffer svarer ved alle formulerings-koncentrationer til dét, som er i Keeper L-produktet. Data er fittet til Freundlichisotermen ().

Adsorptionsdata viste tydelig forskel på markjorde og grus (figur 4.15 og tabel 4.2). Kd- og KFværdier var mere end 10 gange større i begge markjorde i forhold til begge grustyper. For de nedknuste skærver kunne ikke udledes en KF-værdi pga. delvis udfældning af diflufenican ved udgangskoncentration på 50 µg/L, men Kd-værdier ved de to laveste udgangskoncentrationer viste lignende lav sorption som i de to grustyper. For Slotsgrus og de to markjorde, var der ikke den store koncentrationsafhængighed, hvilket ses af n-værdier over 0,9 og den begrænsede variation i Kd-værdier ved forskellig udgangskoncentration (tabel 4.2). For Stabilgrus og især for skærverne, sås den klart største adsorption til gengæld ved den laveste udgangskoncentration. Det kunne tyde på at antallet af bindingssteder er meget begrænset i de to materialer.

Forsøg med sorption af diflufenican som formuleret produkt (Keeper L) tilsat lidt 14C-diflufenican som sporstof gav store udfordringer for de svagt-sorberende jorde, da den fortyndede formulering ikke kunne holde al diflufenican i opløsning ved udgangskoncentration på 190 og 1900 µg/L. Der er derfor kun sorptionsdata for alle materialetyper ved den laveste udgangskoncentration (19 µg/L), hvor der ikke sås nogen effekt af formuleringen. For de to markjorde samt Slotsgrus, sås ingen specielt ændret sorption ved de højere udgangskoncentrationer med formulering. Det tyder altså ikke på at formuleringen ændrer sorptionskoefficienterne inden for det målte område. Omvendt er det klart, at diflufenicans meget lave vandopløselighed (omkring 50 µg/L) øges med tilsætning af formulering og derved kan mobiliteten i jorden selvfølgelig også påvirkes.

**TABEL 4.2.** Adsorptionsparametre for diflufenican. "-" angiver ikke mulighed for måling på grund af udfældning af diflufenican. Skærver var diabas-skærver anvendt i det udendørs søjleforsøg, men nedknust til < 5 mm. Stabil- og Slotsgrus er fraktionen af de to grustyper, som kunne passere en 5-mm sigte. Silstrup og Jyndevad er fraktionen af de to jordty-per, som kunne passere en 2-mm sigte. Freundlichkoefficienten (KF) angiver den beregnede Kd-værdi ved en vandig ligevægtskoncentration på 1 μg/L.

	<i>K<sub>d</sub></i> u.	formul (L/kg)	ering			K <sub>d</sub> me	d formu (L/kg)	ulering		
Udgangskonc. (µg/L)	4	19	50	K <sub>F</sub>	n	19	190	1900	K <sub>F</sub>	n
Stabilgrus	6,7	4,0	-	-	-	4,2	-	-	-	-
Slotsgrus	9,9	9,3	10,2	9,3	1,02	12,6	10,1	-	-	-
Skærver	13,9	5,1	-	-	-	5,9	-	-	-	-
Silstrup	146	126	121	131	0,93	139	110	95	139	0,93
Jyndevad	98	102	91	96	0,99	92	71	73	91	0,95

## 4.3.3 Desorption af diflufenican

Desorptionsforsøg viste, at diflufenican ved alle koncentrationer kunne desorberes fra både jord og grus. Dog opnåedes i alle tilfælde lidt højere KF-værdier ved desorption end ved adsorption, og der er dermed ikke tale om en indstilling til fuldstændig samme ligevægt efter desorptionen.



**FIGUR 4.16.** Desorption af diflufenican ved forskellige pesticidkoncentrationer og med/uden formulering.

**TABEL 4.3.** Desorptionsparametre for diflufenican. "-" angiver ikke mulighed for at måle på grund af udfældning af diflufenican. Skærver var diabas-skærver anvendt i det udendørs søjle-forsøg, men nedknust til < 5 mm. Stabil- og Slotsgrus er fraktionen af de to grustyper, som kunne passere en 5 mm sigte. Freundlichkoefficienten (KF) angiver den beregne-de Kd-værdi ved en vandig ligevægtskoncentration på 1  $\mu$ g/L.

	<i>K</i> <sub>d</sub> u. formulering (L/kg)				K <sub>d</sub> med formulering (L/kg)					
Udgangskonc. (µg/L)	4	19	50	K <sub>F</sub>	n	19	190	1900	K <sub>F</sub>	n
Stabilgrus	16,9	10,2	-	-	-	10,3	-	-	-	-
Slotsgrus	16,2	17,6	20,4	16,1	1,09	24,3	14,4	-	-	-
Skærver	39,6	15,9	-	-	-	16,9	-	-	-	-
Silstrup	211	178	167	179	0,92	185	138		178	0,92
Jyndevad	127	126	113	120	0,97	115	88	89	112	0,94

## 4.3.4 Adsorption af de to nedbrydningsprodukter AE-B og AE-0

Vi havde ikke adgang til de to nedbrydningsprodukter med radioaktiv mærkning, men da det var ønskeligt at kende de to stoffers sorptionsegenskaber i hhv. jord og grus, opsatte vi et mindre forsøg, hvor AE-B og AE-0 blev tilsat til A-horisonten fra Jyndevad og til Slotsgrus, adsorberede 24 timer på samme måde som i forsøgene med diflufenican og blev analyseret i den vandige fase ved hjælp af HPLC-MS/MS (se metode i afsnit 3.1.2). Igen blev tre udgangskoncentrationer: 2,5, 7,5 og 22,5 µg/L anvendt.



**FIGUR 4.17.** Adsorption af de to nedbrydningsprodukter af diflufenican, AE-0 og AE-B, ved forskellige pesticidkoncentrationer. Data er fittet til Freundlich-isotermen ().

De to nedbrydningsprodukter udviste langt mindre adsorption til både jord og grus end moderstoffet. AE-0 adsorberede ca. 25 gange mindre til jord og ca. otte gange mindre til grus. AE-B adsorberede ca. 150 gange mindre til jord i forhold til diflufenican og ca. 18 gange mindre til grus. Inden for det undersøgte koncentrationsinterval, var der ikke den store koncentrationsafhængighed for adsorption af AE-0 til jord og grus og for adsorption af AE-B til grus (n mellem 0,87 og 0,91). For adsorption af AE-B til jord fra Jyndevad, var der til gengæld en betydelig koncentrationsafhængighed (n = 0,78), med betydelig større adsorption ved udgangskoncentration på 2,5  $\mu$ g/L end ved udgangskoncentrationer på 7,5 og 22,5  $\mu$ g/L (tabel 4.4).

**TABEL 4.4.** Adsorptionsparametre for AE-B og AE-0. Slotsgrus er fraktionen, som kunne passere en 5 mm sigte. Freundlich-koefficienten (KF) angiver den beregnede Kd-værdi ved en vandig ligevægtskoncentration på 1  $\mu$ g/L.

	AE-0 K <sub>d</sub> (L/kg)				AE-B K <sub>d</sub> (L/kg)					
Udgangskonc. (µg/L)	2,5	7,5	22,5	K <sub>F</sub>	n	2,5	7,5	22,5	K <sub>F</sub>	n
Slotsgrus	0,84	0,93	0,63	1,1	0,87	0,10	0,08	0,12	0,53	0,91
Jyndevad	3,3	3,0	2,5	3,8	0,88	0,42	0,20	0,23	0,63	0,78

### 4.3.5 Adsorption af glyphosat

Ligesom for diflufenican, var der behov for at finde en passende inkubationstid til sorptionsforsøgene med glyphosat. Vi ved fra tidligere eksperimenter, at i visse jorde kan glyphosats adsorptionskinetik variere betydeligt med koncentrationen. Vi udførte derfor kinetikforsøget ved to udgangskoncentrationer (120 og 12000 µg/L). Vi inkluderede også det formulerede produkt i det indledende forsøg med den høje glyphosatkoncentration.

Ved både lav og høj koncentration, foregik langt det meste af adsorptionen inden for de første 6-24 timer i både markjorde og grus. For de to grustyper sås, ved begge glyphosatkoncentrationer, men især for den høje koncentration, en fortsat stigning i adsorptionen efter de første 24 timer, mens der for markjordene sås en meget lille sorption efter 24 timer og kun ved den høje koncentration. Faktisk sås et lille fald i sorption efter 48 timer i de to markjorde.





Det sorberede glyphosat kunne kun delvist desorberes. Til gengæld var der ingen større tidsafhængighed af desorptionen, bortset fra i Slotsgrus, hvor der ved den lave glyphosatkoncentration blev desorberet mere, jo længere tid, der blev inkuberet. Selv efter 144 timer, var ligevægtskoefficienten dog noget højere i desorptionseksperimentet (124 L/kg) sammenlignet med den ligevægt der blev opnået i adsorptionseksperimentet (54 L/kg). Desorptionen af glyphosat er altså enten ufuldstændig eller meget langsom, også i grus.



**FIGUR 4.19.** Tidsafhængig desorption af glyphosat. Middel af duplikate prøver. Fejllinjer angiver min./maks.-værdier.

Det formulerede produkt gav fuldstændig samme adsorption af glyphosat, som det ikke-formulerede (figur 4.20). Evt. effekt af formulering må forventes at være højere, desto højere pesticidkoncentration, da koncentrationen af pesticid og formulering følges ad. Da udgangskoncentrationen i dette forsøg svarede til den højeste i projektets sorptionseksperimenter, kunne der derfor ikke forventes effekt af formulering ved øvrige glyphosatkoncentrationer.



**FIGUR 4.20.** Adsorption af glyphosat med/uden formulering med en udgangskoncentration på 12000 µg/L.

På baggrund af ovenstående forsøg, blev det besluttet at udføre de egentlige adsorptionsforsøg med 24 timers adsorption. Det blev endvidere besluttet ikke at lave flere glyphosatsorptionsforsøg med det formulerede produkt og ikke at lave flere desorptionsforsøg.



## 4.3.6 Adsorption af glyphosat og effekt af koncentration

**FIGUR 4.21.** Freundlich-isotermer ("potens", sort linje) samt den udvidede Freundlich-isoterm (rød linje). Koncentrationer i µg/L på x-aksen og µg/kg på y-aksen.

Sorptionen af glyphosat var størst til pløjelaget fra Silstrup (KFex = 306) efterfulgt af pløjelaget fra Jyndevad (101) og de to grustyper (47-66), se tabel 4.5. Ligesom for diflufenican, var der altså mindst sorption af glyphosat til grusjordene, men ved lave glyphosatkoncentrationer ikke så markant mindre, som for diflufenican. Ved den højeste glyphosatkoncentration, var forskellen mellem jord og grus dog af samme størrelse, som for diflufenican. Koncentrationsaf-hængigheden er altså større for gruset, hvilket indikerer at gruset "løber tør" for glyphosat-bin-

dingssteder langt hurtigere end markjordene. Der er dog også forskel på de to grustyper i forhold til koncentrationsafhængigheden. Ved lav glyphosatkoncentration, er sorptionen lidt større til Stabilgrus end til Slotsgrus, men ved høj koncentration udviser Slotsgruset en dobbelt så stor adsorption. Det vil sige, at der er flere bindingssteder tilgængeligt i Slotsgruset men at affiniteten til de enkelte bindingssteder er mindst lige så høj i Stabilgruset.

**TABEL 4.5.** Adsorption af glyphosat. Kd-værdier ved forskellige udgangskoncentrationer (24-12000  $\mu$ g/L) samt udvidet Freund-lich-parametre (), hvor KFex er den udvidede Freundlich-koefficient, som svarer til en beregnet Kd-værdi ved en vandig ligevægtskoncentration på 1  $\mu$ g/L glyphosat, Cw er koncentrationen af glyphosat i væskefasen og Nex og D er parametre, der beskriver koncentrationsafhængigheden af sorptionen. Værdier er middel af duplikate prøver.

	<i>K</i> <sub>d</sub> -værdier				Udvidet Freundlich-parametre			
	24 µg/L	120 µg/L	1200 µg/L	12000 μg/L	K <sub>Fex</sub>	n <sub>ex</sub>	D	
Stabilgrus	68	48	17	2,5	65,8	1,05	0,054	
Slotsgrus	50	31	14	4,9	46,9	0,94	0,026	
Silstrup	291	289	212	70	306	1,13	0,043	
Jyndevad	121	109	84	31	101	1,22	0,042	

# 4.4 Aging af diflufenican

I alle grafer, er data gennemsnit af de to uafhængige inkubationsglas og evt. fejllinjer viser maksimum- og minimumværdier. Generelt sås følgende mønstre (figur 4.22): I Slotsgrus blev ca. 20 % af den totale mængde diflufenican målt i Ekstraktion 1, 40 % i hver af Ekstraktion 2 og 3 og mindre mængder (0-2 %) i hver af Ekstraktion 4 og 5. I Jyndevad-jord blev en lille fraktion (2-4 %) af den totale ekstraherede mængde fundet i Ekstraktion 1, ca. 50 % blev målt i hver af ekstraktion 2 og 3 og dernæst igen meget små fraktioner (0-2 %) i hver af Ekstraktion 4 og 5.



**FIGUR 4.22.** Relativ fordeling af diflufenican i forskellige Ekstraktions-fraktioner over tid. Bemærk at det er den relative fordeling. Generelt ekstraheredes en mindre og mindre total mængde diflufenican i løbet af eksperimentet.

En eventuel relativ ændring i den fraktion, der ekstraheres med den vandige Ekstraktion 1, kan fortælle om en ændring i den fraktion af diflufenican, der står i umiddelbar ligevægt med porevandet. En form for Kd-værdi kan altså beregnes ved at dividere summen af Ekstraktion 2-5 med Ekstraktion 1. Denne "Kd" kan ikke sammenlignes direkte med Kd-værdier fra sorptionsforsøgene, men kan indikere en relativ ændring i denne over tid. Som det ses i figur 4.23, er der for både Slotsgrus og Jyndevad-jord en mindre stigning i "Kd" over tid. Stigningen er størst i Slotsgrus (fra ca. 40 til ca. 75). Det ses også, at "Kd" er ca. 10 gange større i Jyndevad-jord end i Slotsgrus, hvilket svarer til forskellen i KF-værdi i sorptionsforsøgene (tabel 4.5). "Kd" efter 0 dages inkubation er dog ca. fire gange større end KF, hvilket viser, at ligevægten mellem vand og jord ikke nåede at indfinde sig i løbet af de 30 minutter Ekstraktion 1 varede.



**FIGUR 4.23.** Ændring i "Kd" over tid. "Kd" beregnes som summen af Ekstraktion 2-5 divideret med Ekstraktion 1.

Ekstraktion 1 og 2 er begge milde ekstraktionsmetoder. Hvis summen af disse divideres med summen af svært-ekstraherbart diflufenican (Ekstraktion 3 til 5), ses en udvikling over tid for både Slotsgrus og Jyndevad-jord (figur 4.24). For begge jord- og grustyper, halveres den let-ekstraherbare del relativt til den svært-ekstraherbare del.



**FIGUR 4.24.** Udvikling i forhold mellem let ekstraherbart diflufenican (Ekstraktion 1+2) og svært ekstraherbart diflufenican (Eks-traktion 3-5).

Hvis der alene ses på den meget hårde ekstraktionsmetode 5, er det tydeligt, at der relativt set sker en stigning i denne fraktion over tid (figur 4.25). Set i forhold til den totale mængde diflufenican i systemet, var det dog en meget lille andel, der ekstraheredes i Ekstraktion 5. Den manglende genfinding i Jyndevad-jorden (se nedbrydningsforsøg afsnit 4.1) blev altså kun marginalt forbedret med det ekstra hårde ekstraktionstrin. Ekstraktion 5 var altså enten ikke velvalgt i forhold til at ekstrahere hårdt bundet diflufenican fra jord, eller der er en betydelig dannelse af "bound residue" i systemet, som så kan være diflufenican i mere eller mindre omdannet form.



**FIGUR 4.25.** Andel af den totale ekstraherbare diflufenican, som blev ekstraheret i det afsluttende ekstra hårde ekstraktionstrin 5.

Alt i alt ser det ud til, at der over nogen måneders inkubation foregår aging-processer mht. diflufenican, men også at aging ikke ser ud til at være af stor betydning for skæbnen af diflufenican i jord og grus. Der blev derfor ikke udført opfølgende aging-forsøg. Aging-processerne ser ud til at foregå i mindst lige så høj grad i Slotsgrus som i jord fra Jyndevad. Dette var ikke ventet på forhånd, og mekanismen for aging af diflufenican ser således ikke ud til at være relateret til indholdet af organisk stof, hvilket ellers ofte antages at være tilfældet for hydrofobe stoffer som diflufenican.

# 4.5 Søjleudvaskning

## 4.5.1 Udvaskning af diflufenican

Diflufenican blev ikke fundet over kvantifikationsgrænsen på 0,07  $\mu$ g/L i perkolat fra nogen af grus-

søjlerne, bortset fra et enkelt fund i lav koncentration i to af søjlerne med Stabilgrus (figur 4.27). Med landbrugsjorden fra Jyndevad, blev der heller ikke fundet diflufenican i perkolatet, mens der i perkolatet fra Silstrup-søjlerne blev fundet op til 1,9 μg/L diflufenican. I søjlerne Si 1 og Si 2 blev der fundet diflufenican allerede ved første prøvetagning otte dage efter sprøjtning. Det tyder på en hurtig præferentiel strømning gennem makroporer i disse to søjler, hvilket kan bekræftes af tracerforsøget, mængden af kolloider i perkolatet (figur 4.26) samt observationer af vandopstuvning lige efter regnhændelser, hvor der ikke stod vand på søjle Si 1 og Si 2, mens især søjle Si 4 drænede meget langsomt af (ofte over flere uger).



**FIGUR 4.26.** Foto af perkolat fra Silstrup-søjlerne den 23. oktober 2017, 23 dage efter sprøjtning med Keeper L. Den grumsede farve i især Si 1 skyldes sandsynligvis kolloider udvasket med hurtigt-strømmende vand gennem makroporer.

Perkolat fra S1 og S2 indeholdt diflufenican indtil den tørre periode i forår/sommer 2018 satte ind (figur 4.27). Efterfølgende sås ingen diflufenican i perkolatet fra disse to søjler. Til gengæld

sås pludselig høje koncentrationer af diflufenican i perkolatet fra søjle Si 4 efter den lange tørre periode. Hydrologisk havde denne søjle også ændret sig, da den pludseligt drænede af lige så hurtigt som de øvrige Silstrup-søjler.



**FIGUR 4.27.** Diflufenican i perkolat fra søjleforsøg. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (1-4). X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I appendiks figur A1, ses tilsvarende grafer med tidsakse.

### 4.5.2 Udvaskning af AE-O

Det første nedbrydningsprodukt fra diflufenican er AE-0. For søjlerne med Slotsgrus og landbrugsjord fra Jyndevad var der, ligesom for moderstoffet, ingen fund i perkolatet. I de tre øvrige søjletyper viste analyserne af dette nedbrydningsprodukt et helt andet billede, end det sås for moderstoffet. I Silstrup-søjlerne sås kun et par enkelte fund i koncentration op til 0,4 µg/L, mens der både for søjlerne med Stabilgrus og specielt søjlerne med 10 cm skærver oven på Stabilgrus sås gentagne fund i alle søjler i koncentrationer op til 1,4 µg/L. For søjlerne med skærver sås de første fund efter ca. seks uger (figur 4.28), i hvilke der var perkoleret vand, svarende til ca. 80 mm nettonedbør. Herefter steg koncentrationen i løbet af et par måneder til ca. 1  $\mu$ g/L i alle fire replikate søjler. Efter yderligere knap et halvt år med nogenlunde konstante koncentrationer af AE-0, begyndte koncentrationen at falde til en koncentration omkring 0,2  $\mu$ g/L ved forsøgsafslutning.

I de fire søjler, som var pakket alene med Stabilgrus, var udvaskningen af AE-0 ikke nær så stor, som hvis der var skærver på toppen. I disse søjler gik der mere end et halvt år fra sprøjtning til stoffet sås i perkolatet, og koncentrationen toppede i alle søjler omkring 0,4 μg/L. Ved forsøgsafslutning var der dog, ligesom for søjlerne med skærver, fortsat AE-0 i perkolatet fra Stabilgrussøjlerne, ca. 0,2 μg/L. Den forsinkede udvaskning i Stabilgrussøjlerne sammenlignet med skærver+Stabilgrussøjlerne, kan ikke alene skyldes simpel retention. Der er 36 cm Stabilgrus i Stabilgrussøjlerne mod 26 cm Stabilgrus i søjlerne med skærver på toppen, hvilket kunne begrunde, at udvaskningen skulle ske ca. 40 % senere fra de rene Stabilgrussøjler. Gennembruddet i Stabilgrussøjlerne kommer dog først efter ca. 200 mm nettonedbør, mens det allerede kommer efter ca. 80 mm, når der er skærver på toppen, altså ca. 150 % senere.



**FIGUR 4.28.** AE-0 i perkolat fra søjleforsøg. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (1-4). X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I figur 4.29 ses tilsvarende grafer med tidsakse.



**FIGUR 4.29.** AE-0 i perkolat fra søjleforsøg. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (1-4).



**FIGUR 4.30.** AE-B i perkolat fra søjleforsøg. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (1-4). X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I figur 4.31 ses tilsvarende grafer med tidsakse.

### 4.5.3 Udvaskning af AE-B

Nedbrydningsproduktet AE-B kan dannes ud fra AE-0 og muligvis også direkte ud fra diflufenican. Det er tidligere fundet under lerede forsøgslokaliteter i Varslingssystemet for Pesticider, men ikke under den sandede Jyndevad-mark (Rosenbom et al., 2017). Nogenlunde i overensstemmelse med dette, sås meget lidt AE-B i perkolatet fra Jyndevad-søjlerne (få fund, op til 0,4 µg/L, figur 4.30) og mere i perkolatet fra Silstrup-søjlerne (flere fund, op til 1,6 µg/L). Tidsmæssigt var der også stor forskel på, hvornår AE-B observeredes i perkolatet. I Silstrup-søjlerne sås det fra 1 til 6 måneder efter sprøjtning, mens det i Jyndevad-søjlerne først observeredes i august 2018, næsten 10 måneder efter sprøjtning. AE-B sorberede ikke af betydning til jorden fra Jyndevad og den største koncentration i Silstrup-jorden var fra søjle Si 4, som ikke udviste præferentiel strømning før den tørre periode, så forskellen skyldes næppe simpel retention i Jyndevad-søjlerne. På trods af forskelle mellem jordtype og mellem replikate søjler, var disse forskelle dog små i forhold til, hvis jordsøjlerne sammenlignes med grussøjlerne. Generelt sås højere koncentrationer og især en meget længere periode med udvaskning af AE-B fra grussøjlerne sammenlignet med jordsøjlerne. For både Stabilgrussøjler og Slotsgrussøjler, sås AE-B i perkolatet fra ca. to måneder efter sprøjtning og helt indtil forsøgsafslutning 12 måneder senere, dog i de sidste par måneder med lave koncentrationer omkring eller under kvantifikationsgrænsen på 0,17  $\mu$ g/L. I Stabilgrus var den maksimale koncentrationer i august 2018, næsten 10 måneder efter sprøjtning.

I søjlerne med skærver+Stabilgrus, var mønsteret lidt anderledes. AE-B kunne måles i perkolatet allerede efter ca. en måned og koncentrationskurven dannede herefter en fin top med maksimum på ca. 1,2 μg/L tre måneder efter sprøjtning, hvorefter koncentrationen faldt til under kvantifikationsgrænsen (0,17 μg/L) ca. fem måneder efter sprøjtning og til under detektionsgrænsen (0,05 μg/L) efter yderligere et par måneder. Variationen mellem replikater var meget lille. Sammenlignes med AE-0, var den maksimale koncentration altså ca. den samme, men perioden, hvor der sås udvaskning, var meget kortere for AE-B i søjlerne med skærver+Stabilgrus. For søjlerne med ren Stabilgrus, var det lige omvendt med højere koncentrationer og en meget længere periode med udvaskning af AE-B sammenlignet med AE-0. Der skal naturligvis tages det forbehold, at der ved forsøgsafslutningen fortsat kunne måles AE-0 i perkolatet, men det viser, at laget med skærver har en enorm betydning for udvaskningen af diflufenicans nedbrydningsprodukter, både i forhold til mængde og i forhold til for hvilket nedbrydningsprodukt, der ses i den største udvaskning.



**FIGUR 4.31.** AE-B i perkolat fra søjleforsøg. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (1-4).

Ud over AE-0 og AE-B, blev der også målt for nedbrydningsproduktet AE-C. Dette stof var under < detektionsgrænsen på 0,14  $\mu$ g/L i samtlige perkolat-prøver, og der er således ikke noget der tyder på, at det nedsiver fra hverken grus eller landbrugsjord.

På baggrund af målte koncentrationer og perkolat-volumener, er det muligt at beregne, hvor stor en del af den tilførte diflufenican (216 µg pr. søjle), som blev genfundet i perkolatet - enten

som moderstof eller som nedbrydningsprodukt. For Stabilgrus, er ca. 2 % af det tilsatte diflufenican udvasket gennem søjlerne, hovedsageligt i form af AE-B. For Slotsgrus var det lidt mindre, ca. 1,4 %, der blev udvasket, udelukkende som AE-B. Søjlerne med skærver+Stabilgrus gav den største udvaskning, svarende til ca. 4 % af det tilsatte diflufenican (2,3 % som AE-0 og 1,6 % som AE-B). I Silstrup-søjlerne udvaskedes ca. 1 % af det tilsatte diflufenican, i form af både moderstof (0,3 %), AE-0 (0,1 %) og AE-B (0,6 %).

### 4.5.4 Udvaskning af glyphosat og nedbrydningsprodukter fra søjler

Keeper L indeholder udover diflufenican også herbicidet glyphosat, i en koncentration, der er ca. seks gange højere (målt i masse) end koncentrationen af diflufenican. Der var dog langt færre fund af både glyphosat og dets primære nedbrydningsprodukt AMPA i perkolatet fra søjlerne, og de fleste analyse-resultater for disse stoffer er derfor placeret i Appendiks. Faktisk var det kun i Silstrup-søjlerne, at der kunne måles glyphosat og AMPA over kvantifikationsgrænserne på hhv. 0,13 og 0,44 µg/L, og i næsten alle prøver fra grussøjlerne og fra Jyndevad-jorden, var koncentrationen mindre end detektionsgrænsen på hhv. 0,04 og 0,14 µg/L.



**FIGUR 4.32.** Glyphosat og AMPA i perkolat fra søjler med Slotsgrus (venstre) og landbrugsjord fra Silstrup (højre). De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (blå = rep 1., rød = rep. 2, grøn = rep. 3, lilla = rep. 4). X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I figur 4.33, ses tilsvarende grafer med tidsakse.

I Silstrup-søjlerne sås, ligesom det var tilfældet for diflufenican (figur 4.27), en stor udvaskning (op til 12 μg/L) umiddelbart efter sprøjtning, i to af de replikate søjler, Si 1 og Si 2. Udvaskningen af glyphosat ser altså også ud til at afhænge af en meget hurtig præferentiel strømning, som i starten af forsøget så ud til at være særligt markant i Si 1, som også er den søjle, der udviste stor udvaskning af begge herbicider allerede ved første regnhændelse efter sprøjtning. Faktisk sås ingen udvaskning af glyphosat fra Si 3 og Si 4 før efter den tørre periode i forår/sommer 2018, hvor Silstrup-søjlerne tydeligvis ændrede hydrauliske egenskaber. Igen er der tale om helt samme mønster som det sås for diflufenican. På trods af meget forskellige kemiske egenskaber, ser udvaskningen af de to moderstoffer fra Silstrup-søjlerne altså ud til at afhænge af de samme mekanismer, sandsynligvis relateret til præferentiel strømning. Også nedbrydningsproduktet AMPA, udvaskedes pludselig i Si 3 og Si 4 efter den tørre periode (figur 4.32).



**FIGUR 4.33.** Glyphosat og AMPA i perkolat fra søjler med landbrugsjord fra Silstrup over tid. De forskellige farver repræsenterer forskellige replikate søjler (blå = rep 1., rød = rep. 2, grøn = rep. 3, lilla = rep. 4).

Det skal understreges, at koncentrationen af glyphosat og AMPA i perkolatet i Silstrup-søjlerne er en minimumskoncentration, da vi kun målte på den opløste fraktion og da tidligere studier har vist, at der kan sidde en del glyphosat bundet til kolloider i drænvand fra landbrugsjord (Gjettermann et al., 2009; Kjær et al., 2011).

## 4.6 Diflufenican og nedbrydningsprodukter fra fladeforsøg

Allerede ved første prøvetagning, dagen efter sprøjtning, viste analyserne spor af diflufenican i perkolatet fra begge belægningstyper (figur 4.34). I Slotsgrusbelægningen steg koncentrationen i perkolatet til ca. 10 µg/L otte dage efter sprøjtning, hvilket var den højest målte koncentration af diflufenican i perkolat i forsøget. Herefter varierede koncentrationen de næste par måneder fra 1 til 9 µg/L, hvorefter den faldt jævnt til ca. 0,1 µg/L ved forsøgsafslutning, knap fem måneder efter sprøjtning. Fra flisebelægningen var der, som nævnt, en smule udvaskning af diflufenican ved første prøvetagning og så igen mod slutningen af forsøgsperioden, hvor koncentrationen i perkolatet steg til omkring 1 µg/L. Alt i alt var der altså langt mere udvaskning af diflufenican gennem fladerne end gennem søjlerne, hvilket muligvis skyldes, at der på fladerne var 12 cm grus mod 36 cm grus i søjlerne. Det kan dog virke overraskende at dette skulle have så stor effekt, ligesom det er overraskende, at der udvaskes mere diflufenican fra Slotsgrusbelægningen end fra belægningen med fliser+Stabilgrus, på trods af at infiltrationen fra flisebelægningen er større. Det skal dog pointeres, at der ved forsøgsafslutning fortsat udvaskedes en del diflufenican fra den flisebelagte flade.



**FIGUR 4.34.** Koncentration af diflufenican (grøn), AE-B (lilla), AE-0 (sort) og AE-C (orange) fra fladeforsøget. X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I figur 4.35 ses tilsvarende grafer med tidsakse.

Analyserne af diflufenicans nedbrydningsprodukter i perkolatet fra fladerne viste samme overordnede billede som søjleforsøget med AE-B som dét nedbrydningsprodukt, der udvaskede mest, men hvor også AE-0 udvaskede, mens AE-C ikke observeredes. Allerede ca. en uge efter sprøjtning, kunne der måles AE-B i perkolatet fra begge flader og herefter varierede koncentrationen voldsomt gennem forsøgsperioden, med maksimale koncentrationer på ca. 8 µg/L i perkolatet fra begge flader, men også med prøvetagninger, hvor stoffet slet ikke kunne måles. Også AE-0 blev målt få uger efter sprøjtning og igennem resten af forsøgsperioden, men her var udsvingene meget mindre; i perkolatet fra Slotsgrus typisk mellem 0,1 og 0,5 µg/L og i perkolatet fra den flisebelagte flade typisk omkring 1 µg/L, faldende til omkring 0,5 µg/L ved forsøgsafslutning. Det er interessant, at der er AE-0 i perkolatet fra Slotsgrussøjlerne og heller ikke blev observeret i nedbrydningsforsøgene. AE-0 dannes altså også i Slotsgrus, men omdannes muligvis ret hurtigt videre til AE-B, hvorfor det ikke blev observeret i hverken nedbrydningsforsøget eller i søjlerne, hvor opholdstiden har været noget længere.



**FIGUR 4.35.** Koncentration af diflufenican (grøn), AE-B (lilla), AE-0 (sort) og AE-C (orange) fra fladeforsøget.

Der blev også analyseret prøver fra afløbet fra renderne på de to flader. Disse data var lidt sværere at tolke, da vandet enten var en blanding af overfladeafstrømning og regn faldet direkte i renden eller udelukkende direkte regn. De opsamlede mængder tydede på, at den største del af det opsamlede vand har været regn faldet direkte i renden, men med perioder med bidrag fra afstrømning. På trods af den lille overfladeafstrømning, og dermed den lidt svære tolkning, har vi valgt at præsentere analyserne under de tilsvarende grafer for perkolat i figur 4.35. Bortset fra enkelte isolerede målinger af AE-B og AE-O, som i øvrigt faldt sammen, hvilket tyder på at der var tale om reel afstrømning, var det udelukkende diflufenican selv, som måltes i renderne. Koncentrationen var højest umiddelbart efter sprøjtning (op til 11 µg/L), hvilket kunne tyde på afdrift fra fladerne enten under sprøjtning eller i forbindelse med opsprøjt under regnvejr. Det kan ikke udelukkes at diflufenican også afstrømmede fra overfladen af Slotsgrus og fliser, men da der ikke var sammenfald mellem diflufenican og dets nedbrydningsprodukter (figur 4.35), er det vanskeligt at konkludere, at der er tale om egentlig afstrømning. Da der tilsyneladende var mest afstrømning fra Slotsgrusfladen og da diflufenican samtidig udviste de største og længstvarende koncentration i renden med Slotsgrus, kan det omvendt heller ikke udelukkes, at der i hvert fald delvist var tale om reel overfladeafstrømning.

## 4.7 Glyphosat og AMPA fra fladeforsøg

I modsætning til søjleforsøget, hvor der ikke observeredes glyphosat eller dets nedbrydningsprodukt AMPA i perkolatet fra nogle af grussøjlerne, så vi en betydelig udvaskning af begge stoffer fra begge fladebelægninger. De højeste koncentrationer af glyphosat sås inden for den første måned efter sprøjtning; op til 59 μg/L i perkolat fra Slotsgrus og op til 16 μg/L i perkolat fra den flisebelagte flade. Efter tre måneder, blev glyphosat ikke længer målt i perkolatet fra nogen af fladerne. Ligesom det var tilfældet for diflufenican, sås den største perkolat-koncentration af moderstof mod forventning fra fladen med Slotsgrus.

AMPA kunne måles i perkolatet allerede få dage efter sprøjtning i koncentrationer op til ca. 9  $\mu$ g/L fra begge belægningstyper. I perkolatet fra Slotsgrus, sås AMPA indtil knap tre måneder efter sprøjtning, og fra flisebelægningen udvaskedes AMPA i resten af forsøgsperioden. Der var to prøvetagninger, hvor koncentrationen var under kvantifikationsgrænsen på 0,44  $\mu$ g/L, men ellers lå koncentrationen af AMPA i flise-perkolatet nogenlunde stabilt på mellem 6 og 9  $\mu$ g/L.



**FIGUR 4.36.** Koncentration af glyphosat (blå) og AMPA (rød) fra fladeforsøget. X-aksen er angivet som akkumuleret perkolat (nettonedbør). I figur 4.37 ses tilsvarende grafer med tidsakse.

I afløbet fra renderne, sås igen mest stof i Slotsgrusfladen; faktisk sås stort set ingenting i renden fra den flisebelagte flade (figur 4.36). I modsætning til diflufenican, sås både moderstof og nedbrydningsprodukt i renden fra Slotsgrusfladen, hvilket viser, at der i hvert fald ikke alene er tale om afdrift under sprøjtning. Den højeste koncentration af AMPA var 7 μg/L d. 3/12-2018, samme dato, hvor der sås både AE-B og AE-0 i samme prøve. Det tyder altså på, at der op til denne dato har været en nedbørshændelse, der har ført til reel overfladeafstrømning indeholdende AE-B, AE-0 og AMPA. Både d. 29/11 og 2/12 faldt ca. 10 mm regn med intensiteter omkring 2 mm pr. time, så hvis der er sket overfladeafstrømning, må det i så fald være i forbindelse med disse to nedbørshændelser.



FIGUR 4.37. Koncentration af glyphosat (blå) og AMPA (rød) fra fladeforsøget.

Ser man på den samlede masse af pesticid, som blev genfundet i enten perkolat eller afstrømning, skete den største udvaskning fra sprøjtning med diflufenican fra Slotsgrusfladen (3,9 % mod 3,3 % fra den flisebelagte) med AE-B som det dominerende stof, efterfulgt af diflufenican og AE-0 (figur 4.34). Fra den flisebelagte flade udvaskedes mere AE-0 end diflufenican. For glyphosat+AMPA udvaskedes samlet set mest fra den flisebelagte flade (ca. 2,5 % af det tilsatte) og dér hovedsageligt i form af AMPA. Fra Slotsgrusfladen udgjorde glyphosat en større masse end AMPA og cirka lige meget glyphosat udvaskedes fra de to belægningstyper. For begge flader og alle stoffer gælder, at langt den største masse blev genfundet i perkolatet. Udvaskningen var for alle stoffer større fra fladerne end fra søjlerne pakket med grus. For diflufenican inklusive nedbrydningsprodukter, kun lidt større, men for diflufenican selv og for glyphosat+AMPA markant større, idet der for disse stoffer slet ikke sås udvaskning fra grussøjlerne.



**FIGUR 4.38.** Akkumuleret genfinding af diflufenican og glyphosat fra fladeforsøget, enten i form af moderstof eller i form af et af nedbrydningsprodukterne fordelt på fladetype. Der er tale om en sum af perkolat og overfladeafstrømning, men med perkolatet som langt den største bidragende prøvetype. Forskellige farver er de forskellige stoffer: Diflufenican (grøn) samt nedbrydningsprodukterne AE-B (lilla) og AE-0 (sort) og glyphosat (blå) samt nedbrydningsproduktet AMPA (rød).

## 4.8 Modellering af udvaskning

Inden simulering af søjleforsøgene med anvendelse af diflufenican, blev der udført invers kalibrering for hver søjle på baggrund af tracertesten med bromid. Ved at anvende tracerforsøget som udgangspunkt for kalibreringen, antages det, at bromid er konservativt, hvilket vil sige, at bromid er non-reaktivt. Udledte nedbrydningsrater (tabel 4.1) samt Kd-værdier (tabel 4.2) for diflufenican og dennes nedbrydningsprodukter, blev anvendt i simuleringen af diflufenican på Stabilgrus, Slotsgrus og jord fra Jyndevad. Derfor er der i kalibreringen fokus på søjlerne med disse tre jordtyper. Grundet manglende udledning af skæbneparametre betyder det, at der ikke er udført simuleringer for søjlerne med skærver på toppen samt søjlerne, der repræsenterer landbrugsjord fra Silstrup. For alle søjlerne gælder, at der blev kalibreret mod bromid-koncentrationer i de udtagne vandprøver, den målte vandmængde og vandindholdet målt mellem 15-20 cm fra toppen af søjlen. Sidstnævnte blev ikke anvendt for søjlen fra Jyndevad, idet der ikke blev installeret TDR-måler i disse. Ved at udføre en kalibrering mod vand såvel som stoftransport, sikredes en kalibrering, der tog hensyn til, at en given parameter kunne påvirke strømning og stoftransport. Ved f.eks. at kalibrere mod strømningsobservationer alene, vistes der substantielle forskelle i optimerede parameterværdier sammenlignet med kalibrering mod strømnings- og stoftransportsobservationer (Zheng and Bennet, 2001). Yderligere, for at tildele alle tre typer observationer lige stor betydning i kalibreringen, var bidraget til objektivfunktionen ens for de tre grupper.

## 4.8.1 Optimerede parametre

De hydrauliske parametre udledt i Rosetta er anvendt som initiale værdier i kalibreringen. Under de indledende følsomhedsanalyser viste nogle parametre at være korreleret, hvorfor disse parametre blev udeladt for at sikre en kalibrering uden indbyrdes parameter-afhængighed. Korrelerede parametre med lavest følsomhed blev udeladt fra kalibreringen, da korrelerede parametre ikke opnår unikke optimerede parametre (Doherty, 2015). Det vil sige, at parameterbestemmelserne ville være usikre. Derfor er Rosetta-bestemte initiale parametre bibeholdt for korrelerede parametre med lavest følsomhed. De optimerede parametre er vist i tabel 4.7 sammen med den beregnede afvigelse i root mean square error, RMSE (tabel 4.6).

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} (obs_i - sim_i)^2}{n}\right)^{0.5},$$

hvor n er antallet af observationer, og obs samt sim er henholdsvis målte og simulerede værdier.

## 4.8.2 Stabilgrus

Kalibreringsresultaterne med målte bromidkoncentrationer, akkumuleret målt nettonedbør og vandindhold er vist i figur 4.39, hvor det fremgår, at der er god overensstemmelse mellem målte og simulerede værdier for bromidkoncentrationerne. Der er således minimal afvigelse mellem simulerede og målte værdier, hvilket er understøttet af den beregnede RMSE på 2 mg/L (tabel 4.6). De kalibrerede parameterværdier er vist i tabel 4.7. Den optimerede Ks, svarende til 264 cm/dag, er sammenlignelig med et tidligere studie, hvor Ks blev udledt til 184 cm/dag (Vejdirektoratet, 2015). Yderligere er der god overensstemmelse mellem optimeret porøsitet og van Genuchten-parameteren alfa i tabel 4.6 og de udledte værdier fra Vejdirektoratet (2015) svarende til 0,19 og 0,22 for henholdsvis porøsitet og alfa.



**FIGUR 4.39.** Kalibrering af tracerforsøget i Stabilgrus. Figuren viser simulerede og observerede/målte værdier for de tre anvendte observationsgrupper.

TABEL 4.6. Beregnede RMSE-værdier for de	e forskellige observ	vationsgrupper.
--	----------------------	-----------------

Søjle	Bromidkoncentration [mg/L]	Akkumuleret nettonedbør [mm]	Vandindhold [-]
Stabilgrus	2.0	37	0.04
Slotsgrus	4.4	42	0.05
Jyndevad	8.5	178	-

Søjle	Parameter	Rossetta	Kalibreret/anvendt værdi	Enhed
Stabilgrus	Ks	706.15	265	cm/dag
	А	0.04	0.12	1/cm
	*N	3.36	3.36	-
	*θr	0.05	0.054	cm3/cm3
	Θs	0.34	0.25	cm3/cm3
	Dispersivity	0.10	0.55	cm
	Precipfact	0.50	0.28	-
	*diffusion	1.61	1.61	cm2/dag
Slotsgrus	Ks	500	128	cm/dag
	А	0.04	0.08	1/cm
	*N	3.06	3.06	-
	*ፀr	0.05	0.053	cm3/cm3
	Θs	0.34	0.22	cm3/cm3
	Dispersivity	0.1	0.3	cm
	Precipfact	0.5	0.26	-
	*diffusion	1.61	1.61	cm2/dag
Jyndevad	Ks	310	309	cm/dag
	А	0.03	0.04	1/cm
	Ν	2.67	4.17	-
	Θr	0.05	0.05	cm3/cm3
	Θs	0.37	0.35	cm3/cm3
	*dispersivity	0.1	0.1	cm
	Precipfact	0.5	0.33	-
	*diffusion	1.61	1.61	cm2/dag

**TABEL 4.7.** Kalibrerede og anvendte parameterværdier. \*Angiver parametre, der ikke er medtaget i kalibreringen.

Den akkumulerede nettonedbør følger det observerede mønster, omend der en forskydning i simuleringen af den akkumulerede nettonedbør (figur 4.39). Den beregnede RMSE er 37 mm, og den optimerede precipfact er 0.28, hvilket svarer til at nedbørsinputtet er reduceret med 72 % i forhold til den målte nedbør. Dette er en relativ stor andel, som antages at indgå i evapotranspirationen. Dog er det simulerede vandindhold i søjlen i god overensstemmelse med målte værdier på nær ved opstart (figur 4.39), og den beregnede RMSE er 0.04. Samtidig er forløbet i den akkumulerede nettonedbør overensstemmende med det målte på nær fra den 4-8. september 2017, hvor den simulerede akkumulerede nettonedbør er underestimeret evt. forårsaget af et i modellen initialt for lavt vandindhold, hvorefter den simulerede akkumulerede nettonedbør de næste to dage stiger mere end den målte. Denne forskydning imellem den simulerede og målte akkumulerede nettonedbør på næsten ca. 70 mm kan skyldes, at modellen i forhold til virkeligheden er begrænset ved, at der i) er anvendt en gennemsnitlige fordampningskonstant faktor precipfact over hele simuleringsperioden for at approksimere nettonedbøren, idet der ikke foreligger data, der muliggør en estimering af en tidslig fordelt precipfact via kalibrering og ii) ikke er inkluderet fordampning i selve modellen; men den indgår i toppen af modeldomænet via den tilførte nettonedbør korrigeret for precipfact. Det bemærkes dog, at forskydningen i den akkumulerede nettonedbør finder sted den 9-10. september 2017, hvorefter forskellen imellem den observerede og simulerede ikke giver ophav til en øget forskydning

(figur 4.39). Det vil sige, at forskydningen på de cirka 65 mm er en konsekvens af en difference imellem observeret og simuleret nettonedbør den 9-10. september 2017, hvorfor der ikke er tale om en anvendt precipfact, der konstant genererer for meget nettonedbør. Desuden har denne to dages forskydning på cirka 20 mm mellem den simulerede og observerede akkumulerede nettonedbørskurve ikke nævneværdig indflydelse på modellens efterfølgende evne til at beskrive det observerede vandindhold i jorden og koncentrationsniveau (figur 4.39). Idet diflufenican-forsøget initieres omkring to måneder efter den initiale forskydning, også i simuleringen, vurderes det, at de nævnte begrænsninger ved modellen ikke påvirker de simulerede udvaskningskoncentrationer. På baggrund af den overordnede gode kalibrering mod alle tre observationsgrupper vurderes, at de kalibrerede værdier er repræsentative for søjlerne med Stabilgrus.

### 4.8.3 Slotsgrus

Kalibreringsresultaterne mod de tre observationsgrupper er vist i figur 4.40, hvor det fremgår, at der er god overensstemmelse mellem målte og simulerede værdier for bromidkoncentrationerne. Som det var tilfældet for Stabilgrus, er der minimal afvigelse mellem simulerede og målte værdier, hvilket er understøttet af den beregnede RMSE på 4,4 mg/L (tabel 4.6). Igen er de optimerede parametre overordnet velbestemt (tabel 4.6). For Slotsgrus, er K også den mest følsomme parameter (ikke vist), og den optimerede værdi er 128 cm/dag, hvilket er lavere end Vejdirektoratet (2015), hvor den udledte værdi var 306 cm/dag. Dog har andre studier til at bestemme hydrauliske egenskaber for Slotsgrus udledt Ks -værdier svarende til 259 og 691 cm/dag (Bergager, 2013). Dette indikerer et relativt stort spænd i udledte Ks-værdier for Slotsgrus, hvorfor den optimerede Ks-værdi vurderes at være repræsentativ for nærværende søjleforsøg med Slotsgrus.

Mens den optimerede porøsitet (tabel 4.7) er sammenlignelig med Vejdirektoratet (2015), der udledte en værdi på 0,24, er den optimerede alfa ikke sammenlignelig. Dog er den kalibrerede værdi sammenlignelig med initialværdien udledt fra Rosetta. Idet Rosetta-værdierne er udregnet på baggrund af målte data, vurderes det, at optimerede værdier er det mest repræsenta-tive.

Den simulerede akkumulerede nettonedbør er forskudt i forhold til den målte (figur 4.32), hvilket også er tilfældet med Stabilgrus (figur 4.33). Yderligere er den optimerede precipfact for Slotsgrus også overensstemmende med Stabilgrus (tabel 4.7). Den optimerede precipfact svarer til, at 74 % af den målte nedbør fordamper i søjlerne med Slotsgrus. Dog gælder det også for Slotsgrus, at det simulerede vandindhold stemmer godt overens med det målte, idet RMSE for vandindholdet er 0,05.



**FIGUR 4.40.** Kalibrering af tracerforsøget i Slotsgrus. Figuren viser simulerede og målte værdier for de tre anvendte observationsgrupper.

### 4.8.4 Jyndevad, landbrugsjord

De indledende parameterfølsomhedsanalyser viste korrelation mellem adskillige følsomme parametre - og indledende kalibrering med ikke-korrelerede parametre resulterede i utilfredsstillende simulering i forhold til målte data. Dette kan indikere, at konceptualiseringen af Jyndevad-søjlen som værende homogen ikke er retvisende. Da det er velkendt, at Jyndevad landbrugsjorden er heterogen (Rosenbom et al., 2009), kan dette være en mulig forklaring på den mangelfuld konceptualisering. En anden årsag til korrelationen mellem parametrene er sandsynligvis, at der ikke indgik TDR-målinger i kalibreringen. Dermed er der begrænset information til at reducere parameterkorrelationen. I forhold til kalibreringen af Jyndevad-søjlen, er alle følsomme parametre medtaget for at opnå bedre kalibrering mod bromidtracerforsøget, omend disse parametre ikke vil være unikke. Det vil sige, at der kan være flere kombinationer af parameterværdier, der medfører tilfredsstillende simulering mod målte bromidkoncentrationer samt akkumuleret nettonedbør. Dog blev der, som ved kalibrering af grussøjlerne, taget udgangspunkt i de Rosseta-udledte parameterværdier.



**FIGUR 4.41.** Kalibrering af tracerforsøget i Jyndevad jord. Figuren viser simulerede og målte værdier for de tre anvendte observa-tionsgrupper.

Da der i tracerforsøget blot blev genfundet 40 % af den tilsatte bromidmængde i udløbet af Jyndevad-søjlerne, er der også anvendt 40 % af den anvendte bromidkoncentration som model-input. Kalibreringsresultaterne mod bromidkoncentrationer og akkumuleret nettonedbør er vist i figur 4.41, hvor det fremgår, at der simuleres højere bromidkoncentrationer end de målte. Den beregnede RMSE (8.5 mg/L) er også væsentlig højere end, hvad det var tilfældet for Stabilgrus såvel som Slotsgrus (tabel 4.6). Det er dog tydeligt, at de simulerede bromidkoncentrationer følger det målte mønster. Det vil sige, at den simulerede gennembrudskurve generelt følger den målte. Der er væsentlige usikkerheder i de optimerede parametre. Ks, der er den mest følsomme parameter, har et stort usikkerhedsinterval (tabel 4.7). Den optimerede Ksværdi (253 cm/dag) for Jyndevad landbrugsjord er sammenlignelig med tidligere studier, hvor det blev fundet at Ks er 276 cm/dag (Lindhardt et al., 2000).

Den simulerede akkumulerede nettonedbør for landbrugsjorden blev forøget markant i forhold til den målte (den beregnede RMSE er 178 mm) i starten af forsøget, grundet meget nedbør, som ikke blev korrigeret korrekt tidsligt for fordampning grundet manglende data herpå og der-

for er anvendelsen af den optimerede precipfact på 0.52. Dette svarer til, at nettonedbørsinputtet blev reduceret 48 % i forhold til den målte nedbør. Det vil sige, at der i søjlerne simuleres højere akkumuleret nettonedbør end målt. Dette var også tilfældet for simuleringerne af søjlerne med grus.

## 4.8.5 Simulering af søjleforsøg med diflufenican

For alle søjler gælder det, at der er anvendt udledte skæbneværdier i form af sorption, hvor det er antaget, at Kd er lig Kf, og nedbrydningsrater, som omtalt i afsnit 4.1. Tabel 4.8 angiver de anvendte nedbrydningsrater for den repræsenterede temperatur under laboratorieforsøgene (16□C) og søjleforsøgene med udbringningen af diflufenican (6□C). Det bemærkes, at der for Stabilgrus ikke blev bestemt en nedbrydningsrate, hvorfor skæbneparametre for Slotsgrus er anvendt for diflufenican-simuleringen i Stabilgrus. De udledte nedbrydningsrater er et udtryk for den totale nedbrydning i jorden. Derfor er nedbrydningen i simuleringerne også defineret for det totale volumen. Yderligere er de optimerede parameterværdier på baggrund af tracer-forsøget for de hydrauliske egenskaber anvendt (Optimerede parametre). På baggrund af udvaskede AE-0-koncentrationer i Stabilgrus samt målte koncentrationer af AE-B, er følgende nedbrydningsvej for diflufenican antaget DFF->AE-0->AE-B. Det skyldes, at de udvaskede koncentrationer af AE-B var større end AE-0, hvorfor det formodes at dannelsen af AE-B er forårsaget af nedbrydningen af AE-0.

**TABEL 4.8.** Nedbrydningsrater under den udledte temperatur på 16  $\Box$ C og ved 6  $\Box$ C, hvor det er antaget at nedbrydningsraten er mindsket med faktor 2,5.

Søjle	Temperatur	DFF	AE-0	AE-B
	[°C]		[1/dag]	
Stabilgrus/Slots-	16	0.0018	0.0069	0.0036
grus	6	0.0007	0.0027	0.0014
Jyndevad	16	0.0055	0.0092	0.0068
	6	0.0022	0.0037	0.0027

### 4.8.5.1 Stabilgrus

Nedbrydningsraten for AE-0 blev ikke udledt for Stabilgrus, hvorfor der på baggrund af nedbrydning (afsnit 4.1) blev estimeret en halveringstid på 100 dage svarende til en nedbrydningsrate på 0,0069 1/d. Ved at anvende de udledte skæbneparametre i form af Kd og nedbrydningsrate, skete der ingen udvaskning af nedbrydningsprodukterne AE-0 eller AE-B. Dette er modstridende med resultaterne fra søjleforsøgene, hvor en mindre koncentration af AE-0 blev målt, mens relative store koncentrationer af AE-B blev målt (figur 4.29 og 4.30). De simulerede resultater viser, at diflufenican blev tilbageholdt i den øvre del af den simulerede søjle, og at AE-0 og AE-B kun nåede at bevæge sig hhv. ca. 10 og 20 cm ned i søjlen, før de blev nedbrudt (figur 4.42). Samtidig fremgår det, at der under anvendelse af de to nedbrydningsrater ikke ændredes på udvaskningsmønstret. Det vil sige, at de simulerede koncentrationer, om end større ved anvendelse af en lavere nedbrydningsrate, ikke ændrede udbredelsen i dybden.



**FIGUR 4.42.** Stoftransportsimulering af diflufenican (DFF), AE-0 og AE-B i Stabilgrus. Plottet viser udbredelsen af de simulerede stoffer i sidste tidsskridt. De fuldt optrukne og stiplede linjer repræsenterer simuleringer med en nedbrydningsrate ved henholdsvis 16oC og 6oC.

Indledende simuleringer af diflufenican til AE-0 viste, at Kd for AE-0 er afgørende i forhold til de simulerede udvaskningskoncentrationer. For at illustrere betydningen af Kd, er sorptionskoefficienten forsøgt reduceret med en faktor 2 og 4 (figur 4.43). Med en halvering af Kd for AE-0 og AE-B, udbredtes koncentrationerne længere ned i søjlen omend der stadig ikke udvaskedes nedbrydningsprodukter fra bunden af søjlen (figur 4.36A). Ved yderligere at halvere de udledte Kd -værdier, simuleres der udvaskningskoncentrationer for både AE-0 og AE-B (figur 4.43). Det er tydeligt, at den lavere sorptionskoefficient for AE-B i forhold til AE-0 medførte en større udbredelse af AE-B gennem søjlen.



**FIGUR 4.43.** Stoftransportsimulering af diflufenican (DFF), AE-0 og AE-B i Stabilgrus med reducerede Kd -værdier. Plottet viser udbredelsen af de simulerede stoffer i sidste tidsskridt. A, Kd for AE-0 og AE-B lig henholdsvis 0,55 og 0,27. B, Kd for AE-0 og AE-B lig henholdsvis 0,28 og 0,13.

#### 4.8.5.2 Slotsgrus

Resultaterne for simuleringen af diflufenican og nedbrydningsprodukter gennem Slotsgrus er vist i figur 4.44. Som det var tilfældet for Stabilgrus, simuleres der ingen udvaskning af hverken diflufenican eller nedbrydningsprodukterne. For søjlerne med Slotsgrus, blev der målt udvaskning af AE-B, mens der ikke blev detekteret udvaskning af AE-0 (se figur 4.29 og 4.30). Som det også fremgår ved simuleringen af diflufenican i Stabilgrus, ændres koncentrationens udbredelse ikke i dybden under anvendelse af de to nedbrydningsrater (figur 4.44).



**FIGUR 4.44.** Stoftransportsimulering af diflufenican (DFF), AE-0 og AE-B i Slotsgrus. Plottet viser udbredelsen af de simulerede stoffer i sidste tidsskridt. De fuldt optrukne og stiplede linjer repræsenterer simuleringer med en nedbrydningsrate ved henholdsvis 16oC og 6oC.

#### 4.8.5.3 Jyndevad

Resultaterne for simuleringen af diflufenican gennem landbrugsjorden er vist i figur 4.45. Sammenlignet med simuleringen af diflufenican gennem søjlerne med grus, er det tydeligt, at der skete en større nedbrydning af diflufenican, idet der ved slutningen af simuleringen blot var en mindre mængde af diflufenican tilbage i søjlen. AE-0 simuleredes ikke til at udbredes langt igennem søjlen. Samtidig simuleredes en større koncentration af AE-B grundet den hurtigere nedbrydning af AE-0 sammenlignet med grussøjlerne. Der simuleredes ikke udvaskning af AE-B, som det blev målt. Simuleringen af AE-B i landbrugsjorden viste den største udbredelse ned i gennem søjlen, set i forhold til de simulerede grussøjler. Som det er tilfældet i de øvrige simuleringer af diflufenican, ændredes udbredelsen ikke i dybden under anvendelse af de to forskellige nedbrydningsrater (figur 4.45).



**FIGUR 4.45.** Stoftransportsimulering af diflufenican (DFF), AE-0 og AE-B i landbrugsjord fra Jyndevad. Plottet viser udbredelsen af de simulerede stoffer i sidste tidsskridt. De fuldt optrukne og stiplede linjer repræsenterer simuleringer med en nedbrydningsrate ved henholdsvis 16oC og 6oC.

# 4.9 Overfladeafløb i villakvarter

Resultaterne for måling af diflufenican, glyphosat samt disses metabolitter under regnhændelser i villakvarteret i Silkeborg er vist i Tabel 4.9.

Diflufenican blev kun fundet  $(0.08 - 0.13 \ \mu g/L)$  i den første regnhændelse i juni 2018, og vi fandt ingen af de tre kendte metabolitter.

Glyphosat blev målt ( $0.36 - 2.41 \ \mu g/L$ ) i to af regnhændelserne, mens nedbrydningsproduktet AMPA blev fundet en gang ( $1.7 \ \mu g/L$ ) efter én regnhændelse i september.

**TABEL 4.9.** Overfladevands indhold af diflufenican og dets metabolitter AE-O, AE-B og AE-C samt glyphosat og metabolitten AMPA efter regnhændelser i villakvarteret i Silkeborg i løbet af sommer og efterår 2018

	Data	Detelier	Koncentration µg/L							
-lændelse	Dato	Detaijer	Diflufenican	AE-B	AE-0	AE-C	Glyphosat	AMPA		
		1 (0 - 30 min)	0.09	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
Nedbør 1ª	22/06- 2018	2 (30 - 60 min)	0.13	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
Hændelse Nedbør 1ª Nedbør 2ª Lille byge 3ª Nedbør 4ª Tør 1ª		3 (60 - 90 min)	0.08	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
N - dh - o 03	28/07-	1 ( 0 - 30 min)	0.07	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.43</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.43</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>1.43</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	1.43	<lod< td=""></lod<>		
Nedbør 2ª	2018	2 (30 - 60 min)	<loq< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>2.41</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>2.41</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>2.41</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>2.41</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	2.41	<lod< td=""></lod<>		
Lille byge	23/08- 2018	1 ( 30 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
3 <sup>a</sup>		2 ( 30 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
Nadhan 48	07/09-	1 (0 - 90 min)	<loq< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.70</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.70</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.70</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.70</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>1.70</td></lod<>	1.70		
Nedbør 4ª	2018	2 (90 - 180 min)	<loq< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
Tør 1ª	19/09- 2018		<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>		
Na dhan Câ	20/09-	1 (0 - 30 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.36</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.36</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.36</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0.36</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0.36	<lod< td=""></lod<>		
Neapør 6°	2018	2 (30 - 60 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.46</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.46</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0.46</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0.46</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0.46	<lod< td=""></lod<>		

Tør 2ª	04/10- 2018		<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<></th></lod<>	<lod< th=""><th><lod< th=""></lod<></th></lod<>	<lod< th=""></lod<>
Tør 3 <sup>b</sup>	08/11- 2018		<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		1 (første 30 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		2 (30 - 60 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		3 (60 - 90 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		4 (90 - 120 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Nedbør 7 <sup>b</sup>	13/11- 2018	5 (efter, 120 - 150 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		6 (efter, 150 - 180 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		7 (efter, 180 - 210 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		8 (efter, 210 - 240 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		9 (efter, 240 - 270 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Tør 4 <sup>b</sup>	16/11- 2018		<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		1 (0 -30 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		2 (30 - 60 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
Nedbør 8 <sup>b</sup>	29/11- 2018	3 (60 - 90 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		4 (90 - 120 min)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
		5 (efter, 9.5 timer)	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>

a Prøverne opsamlet til og med 4. oktober blev opbevaret på køl mellem 1,5 og 4,5 måneder før analyse. b Prøverne opsamlet i november 2018 blev opbevaret på køl mellem 10 og 30 dage.

# 4.10 Spørgeskemaundersøgelse

De væsentligste resultater af undersøgelsen er for det første, at Keeper L kun bliver anvendt i meget begrænset omfang i oplandet, og for det andet, at lugning er langt den mest udbredte metode til at fjerne ukrudt fra fliser og grus.



FIGUR 4.46. Anvendelse af herbicider på fliser / grus i villakvarteret i Silkeborg.



FIGUR 4.47. Metode til at bekæmpe ukrudt fra fliser/grus i villakvarteret ved Silkeborg.

Som det fremgår af figur 4.46, så svarer 51 % af respondenterne, at de hverken bruger glyphosat eller nogen andre bekæmpelsesmidler på deres flise- og/eller grusarealer. Det kan tilføjes at 64 % svarer nej til at have brugt bekæmpelsesmidler i andre dele af haven, dvs. bede, plæne og drivhus, de seneste tre år.

Vi kan derudover af figurerne 4.46 og 4.47, se at

- Keeper L er ikke meget brugt. 6 % af respondenterne (fire husstande) angiver at have brugt Keeper-L inden for de sidste tre år og lidt flere, 9 % (seks husstande), angiver at have brugt det på et eller andet tidspunkt. Ingen bruger det altid. Hvis vi tillader os at lade resultatet være dækkende for hele området, kan vi forvente, at omkring 10-15 husstande bruger Keeper L engang imellem eller har brugt det på et eller andet tidspunkt.
- Hvis man bruger bekæmpelsesmidler, er det snarere Roundup end Keeper L. 48 % (33 husstande) har brugt Roundup eller andre glyphosatholdige midler mindst én gang på fliser/grus inden for de seneste tre år. 12 % bruger altid eller ofte Roundup til at fjerne ukrudtet i grus og fliser.
- Det er værd at bemærke, at ukrudtsmidler bliver brugt lejlighedsvist snarere end som den gængse fremgangsmåde. At dømme ud fra kommentarer skrevet i spørgeskemaet, er det for nogle af respondenterne vitterlig kun blevet brugt én gang i en ekstraordinær situation.
- Langt den mest udbredte metode til at fjerne ukrudt mellem fliser og i grus er at luge det væk. Hele 51 % gør det enten altid eller ofte og yderligere 23 % gør det engang imellem. Den næstmest udbredte metode er at brænde det væk. 19 % gør det altid eller ofte.
## 5. Diskussion

Der er stor forskel i udvaskningsrisikoen for diflufenican og glyphosat. Vi tillægger den samlede vurdering af lav mineralisering af diflufenican samt omdannelse af diflufenican til den meget persistente og svagt sorberende metabolit AE-B som problematisk for anvendelse på udyrkede områder. Glyphosat og dets metabolit udvaskes kun i begrænset omfang. Derimod viser vores overfladeforsøg høj afstrømning af både diflufenican og glyphosat og deres metabolitter.

De udførte søjleudvaskningsforsøg og målinger på nedbørshændelser fra et villakvarter er gennemført i den meget tørre og varme sommer 2018, hvorfor de målte udvaskningstal kunne være endnu højere – og udvaskningen af især metabolitten AE-B vil være mange gange over grænseværdien

### 5.1 Nedbrydning og mineralisering af diflufenican og glyphosat herunder dannelse og videre nedbrydning af nedbrydningsprodukter

Diflufenican nedbrydes hurtigere i landbrugsjorden fra Jyndevad end i landbrugsjorden fra Silstrup – og generelt hurtigere i landbrugsjorde end i grus. Mineralisering af glyphosat viste sig i alle tilfælde at ligge på et højt niveau. Litteraturen tyder på at denne nedbrydning er meget temperaturafhængig (Muskus et al., 2019; Bento et al., 2016). Vore forsøg blev udført ved 16°C og det ser ud til at glyphosat relativt nemt nedbrydes under disse forhold.

Nedbrydning af herbicider kan hæmmes af en høj sorption, idet stoffet er mindre biotilgængeligt. Sorption af diflufenican er højere i Silstrup- end i Jyndevadjorden, hvorfor nedbrydningen er tilsvarende lavere. Sorptionsundersøgelserne understøtter denne teori, da en stærkere sorption af diflufenican blev observeret i Silstrup sammenlignet med Jyndevad. Resultatet af nedbrydningseksperimentet af diflufenican i landbrugsjord svarer godt til resultaterne præsenteret i EFSA (2006) og Bending et al. (2006).

Diflufenicans halveringstid var mere end 250 dage i Slotsgrus og det blev ikke signifikant nedbrudt i Stabilgrus. Diflufenican kan derfor karakteriseres som meget persistent i grus, da halveringstiden er mere end 180 dage (European Parliament and Council, 2014). AE-B blev dannet i Slotsgrus, med en dannelseskurve der over 150 dage, hverken stabiliserer eller aftager, og AE-B er derfor en sandsynlig persistent metabolit dannet i grus. Nedbrydningsstudierne af AE-B alene i Slotsgrus, gav en halveringstid af AE-B på over 180 dage, hvilket også karakteriserer AE-B som meget persistent.

Den mikrobielle masse og/eller aktivitet antages altid at være lavere i jord med lavt indhold af organisk materiale, såsom undergrund eller byjord og grus (Federle et al., 1986; Jacobsen et al., 1998; Willems et al., 1996). Nedbrydningen af herbicider forventes således også at være lav i sådanne materialer (Jacobsen et al., 1998), hvilket disse nedbrydningsstudier også viser. Vores forsøg med isolering af renkulturer af diflufenican viste, at nedbrydningen af diflufenican ikke kunne føre til vækst af en renkultur med evnen til at nedbryde diflufenican. Denne observation understøtter hypotesen om co-metabolsk nedbrydning af diflufenican.

Mikrobiel nedbrydning finder sted, når pesticidet er tilgængeligt. Nogle afvigelser fra dette er abiotisk eller kemisk nedbrydning, som også kan foregå, når pesticidet er sorberet. I den foreliggende undersøgelse viste abiotiske test, at hverken diflufenican eller metabolitterne havde en signifikant abiotisk nedbrydning i Slotsgrus. Bending et al. (2006) så heller ingen målbar nedbrydning af diflufenican i deres sterile jordprøver, og det undersøttes også af en undersøgelse der viser at diflufenican og AE-B ikke undergår hydro- eller fotolyse (EFSA, 2007). Således konkluderes nedbrydningen af diflufenican og dets metabolitter AE-B og AE-0 at være mikrobiel nedbrydning.

### 5.2 Sorptionsforhold for diflufenican samt metabolitter i landbrugsjord og grustyper

Forskellen i sorption af diflufenican mellem markjorde og grus skyldes nok hovedsageligt forskelle i indhold af organisk stof. Overfladeareal og lerindhold kan i nogle tilfælde have betydning for sorption af pesticider, men da de to grustyper både indeholder mere ler og har større overfladeareal end A-horisonten fra Jyndevad, ser organisk stof ud til at være den afgørende parameter for sorption af diflufenican. Slotsgrus udviser dog lidt større sorption end Stabilgrus, specielt ved en udgangskoncentration på 19 µg/L, hvilket kunne skyldes et højere lerindhold. I de to markjorde, hvor organisk kulstof må formodes at stå for næsten al adsorptionen af diflufenican, kan beregnes en KFOC på hhv. 6869 (Silstrup) og 5053 (Jyndevad). Disse er inden for det interval for KFOC, som ses i EFSA-evalueringen for diflufenican på landbrugsjorde (1532-7431) (EFSA, 2006). For grusjordene kan beregnes en KFOC på hhv. 1861 (Stabilgrus) og 5471 (Slotsgrus).

Angående aging-forsøgene med diflufenican, var effekten, som nævnt i afsnit 4.4, ikke stor i forhold til hvad der kan ses for mange andre organiske stoffer, men det var dog tydeligt at der foregik aging-processer i jorden. Dette sås både ved et fald i forholdet mellem let- og sværtekstraherbart diflufenican over tid og en stigning over tid i ekstraktionsudbytte med den meget hårde ekstraktionsmetode 5. Der arbejdes pt. i EU (EFSA) med udarbejdelsen af et "guidancedocument" for at inkludere aging-processer i godkendelsen af pesticider i EU. I det udkast som foreligger, som hidtil har været afvist, men muligvis snart vedtages, arbejdes med begrebet aged-sorption, som er stigningen i sorptionskoefficienter over tid (Beulke og van Beinum, 2012; EFSA, 2015; Ockleford et al., 2018). Dette foreslås målt som mængden af det pesticid, som ikke ekstraheres med vand, men som kan ekstraheres med organiske solventer, divideret med mængden af vandekstraherbart pesticid. Her vil så ses en stigning over tid, hvis der foregår "aged-sorption". I vores aging-forsøg, er denne fremgangsmåde approksimeret med summen af ekstraktion 2-5 divideret med ekstraktion 1 (figur 4.23). Det skal understreges, at der ikke er tale om helt samme fremgangsmåde, som foreslået i EU, da vi også anvendte ASEekstraktion til den vandige ekstraktion. Stigningen i forholdet mellem ekstraktion 2-5 og 1 kan dog godt tages som et udtryk for en mindskning i den fraktion af diflufenican, der står i umiddelbar ligevægt med porevandet, som også er den fraktion der ses på i forbindelse med "aged-sorption". I Slotsgruset var stigningen over tid ret tydelig, mens der var en større usikkerhed på stigningen i Jyndevad-jorden, hvilket nok bl.a. skyldes, at det var en meget lille fraktion af den totale mængde diflufenican, som kunne ekstraheres med den vandige ekstraktion 1. I vores tilfælde bør faldet over tid i figur 4.24 (let over svært ekstraherbart diflufenican) derfor tillægges mere vægt i forhold til tolkning om der foregår aging, men dette er til gengæld vanskeligere at sammenligne direkte med metoden foreslået i EU.

#### 5.3 Søjleudvaskning

Sandsynligvis har den kraftige udtørring i den meget tørre periode i 2018 medført dannelsen af sprækker i Silstrupsøjlerne, som ikke har lukket sig helt efter genfugtning. Det kan således være svært at tolke udvaskningen af diflufenican i disse søjler efter den tørre periode, men

overordnet set kan det konkluderes, at inden for forsøgsperioden udviste diflufenican kun udvaskning af betydning i (nogle af) Silstrup-søjlerne, mens de forskellige gruspakninger og landbrugsjorden fra Jyndevad ikke gav anledning til udvaskning af diflufenican gennem mere end et år efter sprøjtning med Keeper L. I forhold til landbrugsjordene, stemmer disse resultater godt overens med resultaterne fra Varslingssystemet for Pesticider, hvor diflufenican blev fundet i drænvand og grundvand på forsøgsmarken i Silstrup, men ikke på forsøgsmarken i Jyndevad (Rosenbom et al., 2017).

I de fire søjler, som var pakket alene med Stabilgrus, var udvaskningen af AE-0 ikke nær så stor, som hvis der var skærver på toppen. I disse søjler gik der mere end et halvt år fra sprøjtning til stoffet sås i perkolatet, og koncentrationen toppede i alle søjler omkring 0,4 μg/L. Ved forsøgsafslutning var der dog ligesom for søjlerne med skærver, fortsat AE-0 i perkolatet fra Stabilgrussøjlerne, ca. 0,2 μg/L. Den forsinkede udvaskning i stabilgrussøjlerne sammenlignet med skærver+Stabilgrussøjlerne kan, som nævnt i afsnit 4.5.2, ikke alene skyldes simpel retention. AE-0 ser altså ud til at blive dannet hurtigere med skærver på toppen, evt. allerede i selve skærverne. Dette må dog forblive spekulativt, da vi ikke har inkluderet skærverne i nedbrydningsforsøgene.

Det er interessant, at AE-0 ikke observeres i perkolatet fra Slotsgrussøjlerne. Forskellen i forhold til Stabilgrus kan ikke skyldes at stoffet tilbageholdes i Slotsgrus, da sorptionen til Slotsgrus er minimal. Forskellen må altså enten skyldes, at AE-0 ikke dannes i Slotsgrus, eller at det hurtigt videreomdannes til f.eks. AE-B. Med tanke på nedbrydningsforsøgene, er begge muligheder åbne, da AE-0 ikke blev konstateret under nedbrydning af diflufenican i Slotsgrus, men samtidig konstateredes det, at AE-0 kunne omdannes til AE-B i Slotsgrus.

Det er endvidere interessant, at udvaskningen af AE-0 for de to pakninger med Stabilgrus var både langvarig og med temmelig høje koncentrationer, på trods af at AE-0 ikke blev identificeret i nedbrydningsforsøgene med diflufenican i denne grustype. Det viser, at man skal være varsom med at overføre resultater fra nedbrydningsforsøg til dynamiske systemer.

Resultaterne for AE-0 og landbrugsjorde passer igen fint med dét, som blev observeret i Varslingssystemet for Pesticider, hvor AE-0 ikke blev fundet i hverken Silstrup eller Jyndevad (Rosenbom et al., 2017).

Det skal understreges, at andre ukendte nedbrydningsprodukter end AE-0, AE-B og AE-C kan være dannet i systemet, da vi har anvendt en analysemetode, der specifikt analyserer for bestemte (kendte) nedbrydningsprodukter. Det forekommer dog sandsynligt, at en meget stor del af det tilsatte diflufenican enten er blevet helt nedbrudt eller stadig sidder i søjlerne. Hvis det sidste er tilfældet, kan det enten være i form af moderstof, der på grund af stor sorption kun langsomt nedsiver, eller i mere eller mindre fast bundet form. Sorption til grus er dog begrænset, og der burde have været gennembrud for diflufenican i hvert fald i søjlerne med skærver+Stabilgrus, hvis der alene var tale om en simpel retention. Alternativt har der foregået forskellige aging-processer, der har ført til kemisk binding eller fysisk tilbageholdelse af diflufenican i søjlerne. Aging-processer så ikke ud til at være specielt kraftige for diflufenican i hverken jord eller grus, men yderligere undersøgelser vil være nødvendige for at udelukke denne mulighed.

Det er velkendt at randstrømning kan forekomme i forbindelse med søjleforsøg. I jorde med høj hydraulisk ledningsevne (Jyndevad samt grus), vil evt. makroporer langs søjlevæggen dog ikke blive aktiveret under umættet strømning og randstrømning forventes ikke at være et metodisk problem. Omvendt kan randstrømning forekomme i søjler med jord fra den lerede lokalitet (Silstrup). Data fra Silstrup-søjlerne viste betydelig større variation end fra de andre søjler og skal derfor tolkes med større varsomhed end data fra de øvrige søjler. Søjleudvaskningsforsøget er designet til at vise om en større mængde af pesticiderne og deres kendte metabolitter udvaskes gennem forskellige typer grusmaterialer end gennem to forskellige landbrugsjorde. I en konkret risikovurdering, skal den underliggende jordtype og geologi selvfølgelig inkluderes, når man ønsker at beskrive udvaskningen i 1 meters dybde.

### 5.4 Modellering af udvaskning

I forbindelse med kalibreringen af Stabilgrus, Slotsgrus og landbrugsjorden, lykkedes det at optimere realistiske parameter-værdier, der generelt er sammenfaldende med tidligere studier. Simulerede gennembrudskoncentrationer for bromid er overordnet sammenlignelige med målte data og specielt for søjlerne med Stabil- og Slotsgrus. For landbrugsjorden Jyndevad, er der simuleret for høje koncentrationer i forhold til målte, men med ens tidslige tendenser i forhold til maksimalt gennembrud. Årsagen til det "forsvundne" bromid er med al sandsynlighed omdannelse af en del af det tilsatte bromid til organisk brom i de to landbrugsjorde med højt organisk indhold og høj mikrobiel aktivitet (Cortizas et al., 2016). Kun en del af det tilsatte bromid vil altså opføre sig konservativt i sådanne jorde. Det gælder for alle søjlerne at den simulerede akkumulerede nettonedbør er for stor relativt til det målte. Uoverensstemmelsen i simuleret og akkumuleret nettonedbør skal sandsynligvis findes i, at modellen ikke tager højde for evapotranspiration, som i høj grad er sæsonbetonet eller at initialbetingelserne ikke er repræsentative. Den målte akkumulerede nettonedbør er vægtet ens i forhold til målte bromidkoncentrationer i kalibreringen. Dette betyder, at de bedste parameterværdier er fundet i forhold til at honorere målte bromidkoncentrationer og akkumuleret nettonedbør.

Simuleringen af udvaskning af diflufenican fra søjlerne er ikke overensstemmende med målte værdier. Ingen af de simulerede søjler viser udvaskning af hverken diflufenican eller dennes nedbrydningsprodukter, mens der i søjleforsøgene blev målt udvaskning af både AE-0 og AE-B i Stabilgrus og af AE-B i Slotsgrus, samt enkelte spor af AE-B i Jyndevad-søjlerne. For alle simuleringerne gælder det, at diflufenican, AE-0 og AE-B, bevæger sig til varierende dybde under anvendelse af de udledte skæbneparametre; men at de ikke når udløbet. Det bemærkes, at der muligvis er et kvalitativt sammenfald med de simulerede tendenser for landbrugsjorden Jyndevad og målte værdier. Det vil sige, at simulerede og målte koncentrationer ikke direkte er sammenlignelige, men at tendenserne i simuleringen er sammenlignelig med målte. For Jyndevad-søjlen simuleres således ingen udvaskning af hverken diflufenican eller AE-0, hvilket er sammenfaldende med observationerne. Til trods for, at der ikke simuleres udvaskning af AE-B, er det tydeligt, at udbredelsen af AE-B ned igennem søjlen ikke er langt fra et gennembrud. Det blev vist, at Kd er betydende (sensitiv) for udbredelsen igennem søjlen, og at den manglende simulering af gennembrud for AE-B muligvis kan relateres til usikkerheden i bestemmelse af Kd. Ved at reducere Kd for AE-B, vil der være mindre tilbageholdelse af AE-B i søjlen. Ved simuleringen af diflufenican, blev der anvendt to nedbrydningsrater for at vurdere nedbrydningsraterne udledt under selve laboratorieforsøget og en lavere nedbrydningsrate for at repræsentere de lavere temperaturer målt under søjleforsøgene. Det fremgår, at ændringerne i nedbrydningsraterne påvirker koncentrationsstørrelserne, men ikke udbredelsen ned gennem søjlen (figur 4.35, 4.37 og 4.38).

For simuleringen af diflufenican og nedbrydningsprodukter gennem grussøjlerne, er der ingen umiddelbar kvalitativ eller kvantitativ sammenhæng mellem simulerede og målte koncentrationer, da alle simulerede stoffer tilbageholdes eller nedbrydes i den øverste del af søjlen. Dette indikerer, at de laboratorieudledte skæbneparametre er usikre i forhold til virkelige forhold, når det gælder grussøjlerne. Dette kan bl.a. være forårsaget af, at det i bestemmelsen af såvel sorptions- som nedbrydningsparametre, og af praktiske grunde, var nødvendigt at anvende den fine fraktion af gruset (<5 mm). For Slotsgrus, må effekten af dette forventes at være mindre, da ca. 80 % af dette grus var mindre end 5 mm, og den del, der var over 5 mm, har haft en størrelse på 5-8 mm, altså kun lidt større end de største partikler, som blev inkluderet i laboratorieforsøgene. For Stabilgrus derimod, er det ca. halvdelen af materialet, der blev frasortereret før laboratorieforsøgene, og denne halvdel har haft en størrelse på op til 63 mm i diameter. Med stor sandsynlighed, er både sorption og nedbrydning i denne grove fraktion minimal, og både sorption og nedbrydning kan altså være overestimeret med en faktor 2.

I og med at en større fraktion af kornene fra landbrugsjorden fra Jyndevad er anvendt i analysen af skæbneparametre (kun meget lidt frasorteret ved sigtning gennem 2-mm sigte), er skæbneparametre fra disse jorde sandsynligvis bedre bestemt. Da det ikke har været fokus at tilpasse modellerne i forhold til at kalibrere på udledte skæbneparametre, er det ikke forsøgt at eftervise hvilke sorptionsværdier der kunne være repræsentative for landbrugsjorden. Igen kunne det også være i overførslen af nedbrydningsparametre fra flaske- til søjleforsøg, at en del af usikkerheden ligger.

Som det fremgår af ovenstående, er det ikke muligt med de skæbneværdier, som er bestemt i laboratoriet at simulere den målte/observerede udvaskning fra søjler med Stabilgrus, Slotsgrus samt landbrugsjord fra Jyndevad. For sidstnævnte jordtype, som adresseres i reguleringen af pesticider, opnås den bedste modelbeskrivelse af udvaskningen. Resultaterne indikerer derfor, at reguleringsproceduren for pesticider fremadrettet særskilt bør adressere estimeringen af udvaskningsrisikoen af pesticider og deres nedbrydningsprodukter fra arealer bestående af Stabilgrus og Slotsgrus.

### 5.5 Overfladeafstrømning af diflufenican, glyphosat samt metabolitter fra flise- og grusbelægninger

I Slotsgrusbelægningen steg koncentrationen i perkolatet til ca. 10 μg/L otte dage efter sprøjtning, hvilket var den højest målte koncentration af diflufenican i perkolat i forsøget. Herefter varierede koncentrationen de næste par måneder fra 1 til 9 μg/L, hvorefter den faldt jævnt til ca. 0,1 μg/L ved forsøgsafslutning knap fem måneder efter sprøjtning. Fra flisebelægningen var der, som nævnt, en smule udvaskning af diflufenican ved første prøvetagning og så igen mod slutningen af forsøgsperioden, hvor koncentrationen i perkolatet steg til omkring 1 μg/L. Alt i alt var der altså langt mere udvaskning af diflufenican gennem fladerne end gennem søjlerne, hvilket muligvis skyldes, at der på fladerne var 12 cm grus mod 36 cm grus i søjlerne. Det kan dog virke overraskende at dette skulle have så stor effekt, ligesom det er overraskende, at der udvaskes mere diflufenican fra Slotsgrusbelægningen end fra belægningen med fliser+Stabilgrus, på trods af at infiltrationen fra flisebelægningen er større. Det skal dog pointeres, at der ved forsøgsafslutning fortsat udvaskedes en del diflufenican fra den flisebelagte flade.

I modsætning til søjleforsøget, hvor der ikke observeredes glyphosat eller dets nedbrydningsprodukt AMPA i perkolatet fra nogle af grussøjlerne, så vi en betydelig udvaskning af både glyphosat og AMPA fra begge fladebelægninger. De højeste koncentrationer af glyphosat sås inden for den første måned efter sprøjtning, op til 59 µg/L i perkolat fra Slotsgrus og op til 16 µg/L i perkolat fra den flisebelagte flade. Efter tre måneder sås ikke længere glyphosat i perkolatet fra nogen af fladerne. Ligesom det var tilfældet for diflufenican, sås den største perkolatkoncentration af moderstof mod forventning fra fladen med Slotsgrus.

### 5.6 Brug og fund af herbicider i villakvarter i Silkeborg

Spørgeskemaundersøgelsen i villakvarteret i Silkeborg viste at befolkningen deles i spørgsmålet om brug af herbicider i deres haver. Halvdelen af populationen (51 %) afstår fra at bruge bekæmpelsesmidler, og for denne del er det en undtagelse, at den slags midler bliver taget i brug. Dette svarer ganske godt til resultaterne fra en tidligere undersøgelse gennemført i Storkøbenhavn om biodiversitet i private haver. 58 % af de adspurgte i den undersøgelse svarede, at det var enten vigtigt eller meget vigtigt at undgå sprøjtemidler, når de passede deres have (Petersen et al., 2014, s. 52). Imidlertid er der i den anden halvdel af populationen brug af både Keeper L (6 %) og også andre glyphosatholdige midler (48 %). Vores undersøgelser af overfladevandet viste, at der efter den første nedbørshændelse i juni blev fundet diflufenican i vandet, og at der ved senere nedbørshændelser blev fundet både glyphosat og metabolitten AMPA i vandet. Sommeren 2018 var meget varm og tør og da vores regnopsamlingssystem pga. tekniske problemer først var i gang fra slutningen af juni, er vi samlet set af den opfattelse af de fundne resultater nok underestimere den normale situation.

# 6. Konklusion og anbefalinger

Vi kan konkludere, at ukrudtsmidlet Keeper L udvasker mere gennem typiske belægninger på udyrkede arealer end det gør gennem landbrugsjord. Vi anbefaler at pesticider, der ønskes godkendt til brug på udyrkede arealer testes specifikt for dette og at fremtidig risikovurdering gennemføres med realistiske jord- og grustyper

### 6.1 Brug for specifikke test

Det kan allerede konkluderes at sorptions- og nedbrydningsforhold for pesticiderne er markant anderledes på uorganiske "urbane" jorde end de er på landbrugsjorde. Det er derfor en klar anbefaling, at fremtidige godkendelser af pesticider til brug på udyrkede arealer skal bygge på en risikovurdering, som er lavet på relevante jord- og grustyper og ikke på landbrugsjorde.

### 6.2 Keeper L som kilde til grundvandsforurening?

Vores undersøgelser viser, at diflufenicans to metabolitter AE-B og AE-0 nedbrydes langsommere i og bindes dårligere til grus end til landbrugsjord, og selvom vi ikke har kunnet gennemføre undersøgelserne over søjleudvaskning hen over en nedbørsmæssig normal sommer, er vi af den klare opfattelse at anvendelsen af Keeper L, der indeholder jordherbicidet diflufenican, på grusjorde og andre udyrkede arealer kan have en stor risiko for at forurene grundvandet primært med metabolitten AE-B. Det er klart, at en konkret risikovurdering også skal omfatte vurdering af den jord, der findes under grusbelægningen og ned til grundvandet.

### 6.3 Keeper L som kilde til overfladevandsforurening?

Vores fladeudvaskningsforsøg på taget af GEUS viser, at diflufenican og dets metabolitter, men især glyphosat samt metabolitten AMPA, findes i høje koncentrationer i vand der løber bort fra grus- og flisebeklædte overflader, der er sprøjtet med Keeper L. Vi anbefaler at det overvejes at gennemføre nye forsøg med pesticider godkendt til udyrkede arealer på større og mere realistiske modelsystemer.

## 7. Litteratur

Albers, C.N., Ernstsen, V.E., Johnsen, A.R. 2019. Soil Domain and Liquid Manure Affect Pesticide Sorption in Macroporous Clay Till. J. Environ. Qual. 48: 147-155.

Alexander, M. 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Env Sci Technol 34:4259–4265.

Bento, C.P.M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Mol, H.G.J., Ritsema, C.J., Geissen, V. 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. Science of the Total Environment, 572:301-311.

Brinch, U.C., Ekelund, F., Jacobsen, C.S. 2002. Method for spiking soil samples with organic compounds. Applied and environmental microbiology, 68(4), 1808–1816. doi:10.1128/aem.68.4.1808-1816. 2002.

Beulke, S., van Beinum, W. 2012. Guidance on how aged sorption studies for pesticides should be conducted, analysed and used in regulatory assessments. The Food and Environment Research Agency, York, UK.

Day, G.M., Hart, B.T., McKelvie, I.D., Beckett, R. 1997. Influence of Natural Organic Matter on the Sorption of Biocides onto Goethite, II. Glyphosate, Environmental Technology, 18: 781-794.

De Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P. 2001. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. Soil Sci. 166: 230–238.

EFSA, 2015. Statement on the FERA guidance proposal: 'Guidance on how aged sorption studies for pesticides should be conducted, analysed and used in regulatory assessments' (FERA, 2012). EFSA Journal 13(7):4175, doi:10.2903/j.efsa.2015.4175.

EFSA, 2006. Draft assessment report (DAR) for the active ingredient Diflufenican, Off. J. Eur. Communities. 2006.

EFSA, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diflufenican, EFSA Sci. Rep. 122 (2007) 1–84.

Elkjær, L., Hansen, H.O., Ludvigsen, L., Juhl, M.M., Skovgaard, M., Kirkegaard, C., Bastrup, J., Larsen, F., Clausen, L., Arildskov, N.P., Jørgensen, P.R., Kistrup, J., Spliid, N.H. 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Miljøstyrelsen - Miljøprojekt Nr. 732.

European Parliament and Council, 2014. COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) No 1062/2014, Off. J. Eur. Union. 2014.

Federle, T.W., Dobbins, D.C., Thornton-Manning, J.R., Jones, D.D. 1986. Microbial biomass, activity, and community structure in subsurface soils, Groundwater. 24:365–374.

Gjettermann, B., Petersen, C.T., Koch, C.B., Spliid, N.H., Grøn, C., Baun, D.L., Styczen, M. 2009. Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. J. Environ. Qual., 38:2382-2393.

Gregorich, E.G., Carter, M.R. 2007. Soil Sampling and Methods of Analysis, Canadian Society of Soil Science, 2007.

Holten, R., Larsbo, M., Jarvis, N., Stenrød, M., Almvik, M., Eklo. O.M. 2019. Leaching of Five Pesticides of Contrasting Mobility through Frozen and Unfrozen Soil. Vadose Zone J. 18:180201. doi:10.2136/vzj2018.11.0201

Jacobsen, C.S., Lindhardt, B., Brüsch, W. 1998. Vurdering af risikoen for udvaskning af pesticider fra befæstede arealer, GEUS rapport.

Kah, M., Brown, C.D. 2007. Changes in pesticide adsorption with time at high soil to solution ratios. Chemosphere 68:1335–1343.

Kjær, J., Ernsten, V., Jacobsen, O.H., Hansen, N., de Jonge, L.W., Olsen, P. 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. Chemosphere, 84(4): 471-479.

Landbrugsministeriet, 1976. Den danske jordklassificering - Teknisk Redegørelse, 1976.

Larsbo, M., Sandin, M., Jarvis, N., Etana, A., Kreuger. J. 2016. Surface Runoff of Pesticides from a Clay Loam Field in Sweden. J. Environ. Qual. 45:1367-1374. doi:10.2134/jeq2015.10.0528

Mamy, L., Barriuso, E. 2007. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. Eur J Soil Sci 58:174–187.

Rose, M.T., Ling, N.E., Weng, Z.H., Wood, R., Rose, T.J., van Zwieten, L. 2018. Minor effects of herbicides on microbial activity in agricultural soils are detected by N-transformation but not enzyme activity assays, European Journal of Soil Biology, 87:72-79.

Muskus, A.E., Krauss, M., Miltner, A., Hamer, U., Nowak, K.M. 2019. Effect of temperature, pH and total organic carbon variations on microbial turnover of 13C315N-glyphosate in agricultural soil, Science of The Total Environment, 658:697-707.

Norgaard, T., de Jonge, L.W., Moldrup, P., Olsen, P., Johnsen, A.R. 2015. Water Air Soil 226: 262. https://doi-org.ez.statsbiblioteket.dk:12048/10.1007/s11270-015-2518-z

Ockleford, C., Hernandez-Jerez, A.F., Hougaard Bennekou, S., Klein, M., Adriaanse, T., Berny, P., Brock, T., Duquesne, S., Grilli, S., Kuhl, T. 2018. Scientific Opinion about the Guidance of the Chemical Regulation Directorate (UK) on how aged sorption studies for pesticides should be conducted, analysed and used in regulatory assessments. EFSA J. 2018, 16 (8), 5382.

Petersen, L.K., Levin, G., Ejrnæs, R., Zandersen, M., Jensen, A., Brunbjerg, A.K. 2014. Parcelhushaven – en del af byens natur. Videnskabelig Rapport fra DCE, Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 90.

Ratkowsky, D.A. 1986. A statistical study of seven curves for describing the sorption of phosphate by soil. J. Soil Sci. 37(2): 183–189.

Rodríguez-Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending G.D. 2006. "Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics." Soil Biology and Biochemistry 38.9: 2910-2918.

Rosenbom, A.E., Haarder, E.B., Badawi, N., Gudmundsson, L., von Platten-Hallermund, F., Hansen, C.H., Nielsen, C.B., Plauborg, F., Olsen, P. 2017. The Danish Pesticide Leaching Assessment Program. Monitoring results May 1999-June 2016. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, København.

Rosenbom, A.E., Kjær, J., Henriksen, T., Ullum, M., Olsen, P. 2009. Ability of the MACRO Model to Predict Long-Term Leaching of Metribuzin and Diketometribuzin. Environmental Science & Technology 43(9): 3221-3226.

Sibbesen, E. 1981. Some new equations to describe phosphate sorption in soils. J. Soil Sci. 32(1): 67–74.

Strange-Hansen, R., Holm, P.E., Jacobsen, O.S., Jacobsen, C.S., 2004. Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) in five different types of gravel. Pest Manag. Sci. 60, 570–578.

Weblink, https://en.wikipedia.org/wiki/Q10\_(temperature\_coefficient)

Willems, H.P.L., Lewis, K.J., Dyson, J.S., Lewis, F.J. 1996. Mineralization of 2, 4-D and atrazine in the unsaturated zone of a sandy loam soil, Soil Biol. Biochem. 28, 989–996.

## Bilag 1 Akkumuleret genfindelse



**FIGUR B1.** Akkumuleret genfinding af diflufenican i søjle-perkolatet, enten i form af moderstof eller i form af et af nedbryd-ningsprodukterne fordelt på jord- og grustype. På graferne ses middelværdi af fire replikate søjler. Forskellige farver illustrerer de forskellige stoffer.

#### **NoNewBAM**

BAM er kaldenavnet for et nedbrydningsprodukt fra et bredspektret langtidsvirkende ukrudtsmiddel, der – fordi BAM viste sig at være både svært nedbrydeligt og mobilt - har været forbudt i mange år. NoNewBAM projektet er rettet mod et tilsvarende nyere ukrudtsmiddel med aktivstoffet diflufenican, og projektet har undersøgt om der evt. blev dannet udvaskelige nedbrydningsprodukter. Diflufenican blev ofte solgt som et blandingsprodukt med glyphosat.

Projektet viste at to nedbrydningsprodukter fra diflufenican blev dannet (AE-0 og AE-B) både i landbrugsjord (Jyndevad) og i grus (Slotsgrus). Specielt nedbrydningsproduktet AE-B er interessant, da den dannes i både landbrugsjord og grus, men tilsyneladende kun videreomdannes i landbrugsjorden mens den ophobes i gruset.

Søljeforsøg viste, at nedbrydningsproduktet AE-0 gennem hele forsøget blev udvasket fra søjler med Stabilgrus og skærver i koncentrationer mellem 1 og 1,5 µg pr liter. Tilsvarende blev nedbrydningsproduktet AE-B udvasket gennem alle testede grustyper, men også gennem den lerede landbrugsjord fra Silstrup i koncentrationer over grænseværdien.

Den markant højere udvaskning gennem grus end gennem sandet landbrugsjord tilskriver vi, at bindingen af diflufenican var meget højere i de testede landbrugsjorde end i gruset. Bindingen af de to nedbrydningsprodukter AE-0 og AE-B til alle jord- og grustyper var samtidig væsentlig lavere end hvad der gjaldt moderstoffet.

Der blev på intet tidspunkt udvasket glyphosat fra søjler med grus eller Jyndevadjord, mens glyphosat udvaskedes i koncentrationer over grænseværdien fra Silstrupjord kort efter sprøjtning. Glyphosat og nedbrydningsproduktet AMPA blev dog fundet både i overfladeafløb fra et overfladeforsøg med fliser og grus samt i overfladevand fra et villakvarter.



Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5 5000 Odense C

www.mst.dk