

Nitratreduktion i den umættede zone

Vibeke Ernstsén

Miljøprojekt Nr. 1023 2005

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	13
2 DEN UMÆTTEDE ZONE	14
3 DENITRIFIKATIONSPROCESSEN	16
3.1 NITRAT	16
3.2 C:N FORHOLD	17
3.3 ORGANISK STOF	17
3.3.1 <i>Organisk stof – ekstraheret fra fast fase</i>	17
3.3.2 <i>Organisk stof - opløst form</i>	18
3.4 ILT- OG VANDINDHOLD	20
3.5 PH-VÆRDI	20
3.6 JORDTEMPERATUR	20
3.7 ÅRSTIDS-VARIATION	20
4 DENITRIFIKATION UNDER UMÆTTEDE FORHOLD – LABORATORIEUNDERSØGELSER	22
4.1 DANSKE UNDERSØGELSER	22
4.2 UNDERSØGELSER AF UDENLANDSKE JORDE	23
5 DENITRIFIKATION UNDER UMÆTTEDE FORHOLD – FELTSTUDIER	24
5.1 DANSKE OG UDENLANDSKE UNDERSØGELSER	24
5.2 UDENLANDSKE UNDERSØGELSER	27
6 POTENTIALE FOR DENITRIFIKATION UNDER UMÆTTEDE FORHOLD I DANMARK	29
7 FORTSATTE UNDERSØGELSER AF NITRATREDUK-TION UNDER UMÆTTEDE FORHOLD	33
7.1 LABORATORIEUNDERSØGELSER	33
7.2 FELTUNDERSØGELSER – SAND OG LER	33
8 REFERENCER	35

Forord

I det hydrologiske kredsløb udgør den umættede zone det lag der begynder umiddelbart under jordoverfladen og som strækker sig ned til grundvandsspejlet. Ilt kan forholdsvis let bevæge sig ned i den umættede zone, enten opløst i nedsivende vand eller på gasform. En vigtig forudsætning for at nitrat kan reduceres er iltfrie forhold. Derfor vil reduktionen under umættede forhold være begrænset til de mikromiljøer eller partier hvor der etableres iltfrie forhold. Potentialet for nitratfjernelse under umættede forhold har betydning for kvaliteten af såvel overfladevand som grundvand.

I nærværende litteraturgennemgang af nitratreduktion under umættede forhold vil den umættede zone og dens egenskaber indledningsvis blive beskrevet. Dernæst beskrives de forhold der antages at være af største betydning for denitrifikatnitratreduktionsprocessen, idet hovedvægten lægges på mulighederne for mikrobiel omdannelse af nitrat under indvirkning af organisk stof og sluttelig skitseres de fortsatte undersøgelser, der vil blive igangsat for at øge vidensgrundlaget for fremtidige vurderinger af potentialet for denitrifikation under umættede forhold.

Sammenfatning og konklusioner

Den umættede zone kan opdeles i tre zoner, øverst rodzonen eller jordbundszone, dernæst den intermediære zone og nederst den kapillære zone, hvor porerne gradvist bliver mere vandfyldte og derved i stigende grad opnår egenskaber svarende til de der er gældende for den mættede zone. Den umættede zone udgør et tre-fase system bestående af mineralske bestandele, vand og luft hvor den mættede zone er et to-fase systemt med mineralske bestandele samt vand.

I engelsksproget litteratur omtales den umættede zone normalt som unsaturated zone, vadose zone eller zone of aeration.

Ilt kan forholdsvis let, enten opløst i det nedsivende vand eller ved diffusion på gasform, finde vej ind i den umættede zone. Dette har bevirket at det oprindelige indhold af reducerende stoffer stort set er opbrugt i denne zone og eventuelt kun vil være tilstede i den nederste del af den kapillære zone hvor stort set vandmættede og iltfrie forhold har beskyttet disse forbindelser mod iltning.

Nitratreduktion under umættede forhold kræver derfor ikke blot tilstedeværelse af nitrat men også et tilskud af tilgængelige reducerende stoffer. Et plantedække sikrer et tilskud af organisk stof, der i mere eller mindre omsat grad, kan transporteres ned i jordlagene. Desuden sikrer rødder, bakterier mm. at der in situ i jordbunden sker en berigelse med organisk stof. En del af dette organiske stof er biotilgængeligt og vil kunne udnyttes direkte af forskellige bakterier, enten direkte i reduktionen af nitrat (denitrifikation) eller indirekte ved dannelse af bl.a. opløst ferrojern eller mangan. Iltfrie miljøer er en absolut forudsætning for reduktion af nitrat og sådanne iltfrie miljøer vil kunne opstå hvor forbruget af ilt er større end tilførslen. Dette kan eksempelvis ske når ilt forbruges under iltningen af reducerende forbindelse, som følge af kraftig mikrobiologisk aktivitet omkring lettilgængeligt organisk stof eller når temporær vandmætning nedsætter tilgangen af ilt betydeligt.

Et plantedække bidrager til puljen af biotilgængeligt organisk stof, der på baggrund af den eksisterende viden, må forventes at være det reducerende stof, der hovedsagelig bidrager til reduktionen af nitrat i den umættede zone. Nydannet ferrojern kan ligeledes, enten direkte eller indirekte, forventes at bidrage, men omfanget vil i høj grad være afhængig af typen af sediment. Derimod vil pyrit ikke kunne gendannes under umættede forhold hvorfor pyrit normalt ikke spiller nogen væsentlig rolle for nitratreduktionen her. Et eventuelt oprindeligt indhold af pyrit vil som udgangspunkt være iltet efter iltens adgang til den umættede zone og en eventuel tilstedeværelse vil være begrænset til den kapillære zone.

Som nævnt antages organisk stof at spille en meget betydelig rolle for nitratreduktionen under umættede forhold. Hittidige undersøgelsesresultater viser da også at det største potentiale for nitratreduktion er knyttet sig til det øverste jordlag, hvor der løbende sker en berigelse med organisk stof. Denne zone svarer nogenlunde til dybden af rodzonen, der for typiske danske afgrøder udgør de øverste 50-100 cm. Herefter aftager potentialet for

nitratreduktion betydeligt og vil i høj grad afhænge af tilførslen af opløst organisk stof. Foreliggende forsøgsresultater tyder på at organisk stof vaskes ned til maksimalt 3 meter under terræn, dersom det på forskellig vis tilbageholdes ved bl.a. sorption og kompleksbinding til mineraloverflader. På steder hvor den umættede zone er dybere end de her nævnte ca. 3 meter må potentialet for nitratreduktion i den resterende del af den intermediære zone - ned til den kapillære front - forventes, at være yderst beskedne. I den kapillære zone vil potentialet for nitratreduktion være tilstede, men styret af bl.a. mængden af biotilgængelige materiale. Det største potentiale for nitratreduktion må derfor forventes på steder hvor den kapillære zone befinder sig indenfor de øverste ca. 3 meter og dertil der løbende sker et tilskud af biotilgængeligt organisk stof fra overfladen.

En række af de rapporterede undersøgelser af denitrifikation i jordprøver fra den umættede zone giver et indblik i processen, men lader sig ikke umiddelbart anvende ved en beregning af potentialet for denitrifikation i den umættede zone under naturlige forhold. Det billede, der tegner sig på baggrund af laboratorieundersøgelserne, er 1) at denitrificerende bakterier er tilstede i såvel rodzonen som i dybere dele af den umættede zone, 2) at der generelt mangler biotilgængeligt organisk stof i sedimenterne under rodzonen, 3) at et øget vandindhold i sedimenterne øger evnen til nitratreduktion grundet bedre muligheder for etablering af iltfrie mikromiljøer, og 4) at en stigning i forsøgstemperaturen, fra eksempelvis 10 °C til 25 °C, øger denitrifikationspotentialet betydeligt.

Feltforsøg til undersøgelse af jordens evne til denitrifikationen, ved i øvrigt ens forsøgsbetingelser (eksempelvis, jordtype, afgrødevalg og mængde gødning), viser ofte meget varierende resultater fra et år til andet. Dog er det normalt, at den største denitrifikation måles om foråret efter udbringningen af kvælstofgødning og hvor jorden besidder en øget pulje af tilgængelig af organisk stof, skabt ved frostprocessen gennem vinteren. Endvidere er potentialet for denitrifikation lavt i perioden fra juni til december, hvorefter denitrifikationen aftager yderligere gennem perioden fra december til april, som følge af bl.a. lave jordtemperaturer. Dette tidsmæssige forløb som beskrevet i feltundersøgelserne er forventelige og i overensstemmelse med de rapporterede laboratorieresultater. Således også, at der i særlige fugtige forår måles en forøget denitrifikation fra jorden.

Foruden de direkte målinger af denitrifikationen under laboratorie- og feltforsøg, er potentialet for denitrifikation søgt beregnet ved vandets kemiske sammensætning i henholdsvis den umættede zone og den underliggende mættede (grundsvands)zone. Det er imidlertid vist sig meget vanskeligt og yderst usikkert at anvende den metode, hvorfor denne fremgangsmåde ikke umiddelbart kan anbefales. Dette skyldes bl.a. at ændringen i koncentrationen af nitrat i en given dybde er påvirket af vandets bevægelsesmønster (ved bl.a. dispersion, dvs. spredning, og diffusion) samt koncentrationen af nitrat, der bl.a. ændres ved fortynding, mineralisering og planteoptagelse. Disse faktorer vil foruden en eventuel denitrifikation påvirke koncentrationen af nitrat i en given dybde og dermed det til enhver tid målte koncentrationsprofil for nitrat ned gennem den umættede zone. Disse forhold bevirker, at koncentrationsprofilet ikke nødvendigvis er generelt aftagende med dybden og som sådan ikke afspejler noget potentiale for reduktion af nitrat. En beregning af potentialet for denitrifikation ved inddragelse af data fra grundvandszonen vanskeliggøres ydermere af det forhold, at vandets bevægelsehastighed er betydelig langsommere i den umættede zone end i grundvandszonen.

På baggrund af litteraturstudiet må det konkluderes, at der for indeværende ikke foreligger de nødvendige data for kvantitativ vurdering af hvor meget nitrat der fjernes under umættede forhold i danske sedimenter. Desuden mangler der oplysninger om hvorledes og i hvilket omfang bl.a. ferrojern indgår i nitratreduktionsprocessen.

Derfor følges litteraturstudier op af to aktiviteter der begge forventes at kunne bidrage til en yderligere forståelse af omdannelsen af nitrat under umættede forhold. Den ene aktivitet omfatter laboratorieundersøgelser med målinger af nitrat, opløst organisk kulstof og opløst kvælstof i sedimenter fra ler og sandlokaliteter. Den anden aktivitet omfatter undersøgelser i felten, hvor der bliver foretaget samtidige målinger af jordens egenskaber (pH, redoxpotentiale og vandmætning) og jordvandets kemiske sammensætning (bl.a. nitrat, opløst organisk kulstof, opløst kvælstof og chlorid) i den umættede zone.

Summary and conclusions

The unsaturated zone (also termed the vadose zone, the zone of aeration, and the soil zone) makes the interface between the soil surface and the deeper aquifer. The thickness of the unsaturated zone varies between a few cm to many meters and so does the importance of this zone for the movement of water and contaminants (e.g., nitrate) to the deeper aquifers.

The unsaturated zone is made up by a 3-phase system (solid particles, gas, and liquid) and differs from the saturated zone that is made up by a 2-phase system (solid particles and liquid). Oxygen may enter the unsaturated zone either by diffusion as a gas or dissolved in the downward percolating water and create an overall oxygen-rich environment that does not promote the nitrate reduction processes to occur.

In some micro-environments in the unsaturated zone, e.g., created by high biological activity around fragments of bioavailable organic matter or in areas with temporary water saturated conditions and reduced access of oxygen, an oxygen-free environment may develop. In this environment, in the presence of nitrate and bioavailable organic matter, bacteria may by denitrification transform nitrate to molecular nitrogen (N_2). Other reduced compounds like ferrous iron or reduced forms of manganese may also be formed, and may play an important role in the transformation of nitrate. Pyrite will not form in the unsaturated zone and may eventual only be present in an inherent form in the capillary zone.

The review of nitrate reduction under unsaturated condition shows that the denitrification processes based on organic matter may be common occurring in the root zone where a pool of organic matter is continuously regenerated (including detritus, roots, and dead soil fauna and flora). Down to a depth of about 3-meter, the pool of bioavailable organic matter is reported to be renewable. This pool of organic matter may be used in the denitrification process directly or in the formation of other reduced compounds, like ferrous iron, that may later oxidize and promote the formation of an oxygen-free environment or directly be responsible for nitrate reduction. The potential for nitrate reduction in deeper parts of the unsaturated zone relies entirely on the inherent pools of reduced compounds which in some cases may have been preserved in capillary zone.

None of the reported results from laboratory studies on denitrification in sediments from the unsaturated zone can be used in the quantification of the amount of nitrate that is denitrified under field conditions. However, the results strongly point out that the level of oxygen, the amount of bioavailable organic matter, the soil temperature, and the level of water saturation as some of the important parameters related to the potential of denitrification in soil and sediments. Studies done under field conditions shows maximum rates of denitrification in springtime, just after spreading of N-fertilizers and when an increased amount of bioavailable organic matter has been formed by frost-thaw processes during the winter season. An increase in the amount of precipitation and water saturation in the unsaturated zone promotes the creating of oxygen-free microenvironments and the potential of denitrification

and may be the reason of clayey soils having a higher potential of denitrification than most sandy soils.

The absence of adequate information on the quantitative aspect concerning nitrate reduction under unsaturated conditions, two follow up activities will be initiated. The first activity concerns a lab study on available pools of carbon and nitrogen in sediment samples collected below arable land in areas with either clayey or sandy sediments. The second activity concerns monitoring in the field of properties related to the soil/sediment (pH, Eh, and water table) and soil water quality (nitrate, dissolved organic carbon and nitrogen, ferrous iron, and chloride) in an area of sandy and of clayey deposits.

1 Indledning

Kredsløbet for kvælstof under naturlige forhold er meget kompliceret og indeholder en lang række delementer, der i dag findes undersøgt og beskrevet i meget varierende grad.

Selve processen hvorved nitrat under iltfrie forhold omdannes til frit kvælstof ved tilstedeværelse af organisk stof og ved hjælp af bakterier (den såkaldte denitrifikation) har været genstand for mange undersøgelser og forståelsen af denne proces er derfor forholdsvis god. Andre mulige omdannelsesprocesser for nitrat under indvirken af andre reducerende forbindelser end organisk stof og andre bakteriegrupper er derimod langt mindre undersøgt og der kommer løbende nye undersøgelsesresultater, der bidrager til forståelsen af procesforløbet.

Omsætningen af nitrat, og dermed potentialet for nitratfjernelse, under umættede forhold er endnu et eksempel på et element fra det store kvælstofkredsløb der for indeværende ikke er vel undersøgt - og dette til trods for at den umættede zone udgør bindeledet mellem overfladen og det dybereliggende grundvand, og derfor er af meget stor betydning for kvaliteten af overfladevand og grundvand.

Den umættede zone kan variere i mægtighed - fra få cm til mange meter - og vil derfor også fra lokalitet til lokalitet have en varierende betydning for kvaliteten af såvel jordmiljøet som det vandmiljøet.

Formålet med nærværende rapport er at sammenstille tilgængelig viden om reduktion af nitrat under umættede forhold, som den foreligger i relevant dansk og udenlands litteratur. Sammenstillingen beskriver følgende 1) den umættede zone, 2) denitrifikationsprocessen, 3) resultater af laboratorieforsøg vedrørende denitrifikation, 4) resultater fra feltundersøgelser vedrørende denitrifikation, 5) en samlet vurdering af potentialet for denitrifikation under umættede forhold og 6) supplerende laboratorie- og felt-undersøgelser til brug for fremtidige vurderinger af potentialet for nitratreduktion under umættede forhold.

2 Den umættede zone

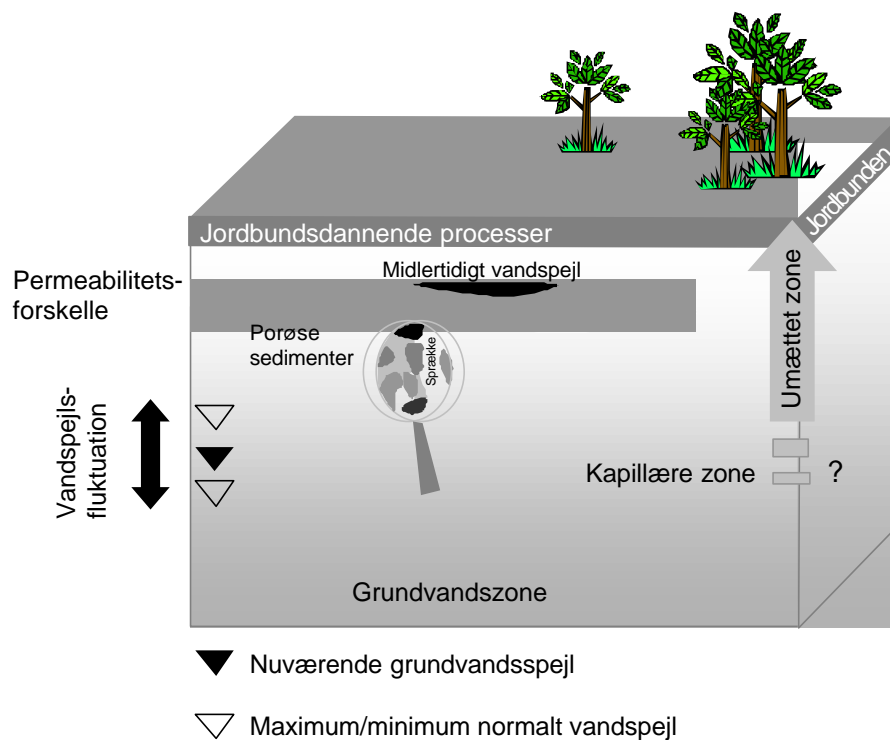
Det der i den danske litteratur beskrives som den umættede zone findes i den udenlandske litteratur beskrevet ved ord som unsaturated zone, zone of aeration, soil zone og vadose zone. Den umættede zone opdeles normalt i tre underzoner 1) en øvre umættet zone, der er præget af jordbundsdannende processer (jordvands- eller rodzonen), 2) en intermediær umættet zone og 3) en dyb umættet zone, der ligeledes benævnes den kapillære zone, figur 1. Til hver af disse underzoner knytter sig forskellige egenskaber.

Jordvands- eller rodzone er den zone der ligger mellem jordoverfladen og ned til den maksimale rodedybde, typisk 50-100 cm, jævnfør tabel 1. Denne zone er karakteriseret ved store forskelle i såvel mængden som kvaliteten af jordvandet bestemt ved bl.a. transpiration og fordampning. Forskelle i de kræfter der er bestemmende for vandets strømningsmønster underkastet (gravitation, adsorption, tryk og osmose) vil være afgørende for om vandet siver ned i jorden, bindes til jordpartikler, bliver optaget af planter eller frit kan bevæge sig gennem rodzonen.

Intermediære zone er den zone der er karakteriseret ved et vandindhold bestemt ved sedimenternes egenskaber, det såkaldte matrix potentiale. I grovkornede sedimenter (som eksempelvis sand og grus) er mængden af tilbageholdt vand lille mens mængden af tilbageholdt vand i finkornede sedimenter (som eksempelvis ler) er forholdsvis høj. Dersom denne zone normalt også indeholder betydelige mængder luft i porerne vil vandet her bevæge sig relativt langsomt ned mod den kapillære zone.

Kapillære zone er den zone der udgør overgangen fra den umættede til den mættede zone og har en udbredelse bestemt ved den kapillære stighøjde, der knytter sig til jordens egenskaber. Den kapillære stighøjde afhænger af porediameteren og er for groft sand typisk 30-40 cm og for svær lerjord ca. 1 meter (Aslyng, 1976).

Mættet strømning vil kun forekomme i de dele af den umættede zone hvor hele porevolumenet er vandfyldt, som eksempelvis på overgangen mellem områder med skiftende hydraulisk ledningsevner eller efter kraftig nedbør.



Figur 1. Skematisk fremstilling af den umættede zone (efter Looney og Falta, 2000).

Tabel 1. Den gennemsnitlige effektive roddybde for græs, vårbyg, sukkerroer og vinterhvede i relation til teksturen i top laget (MCC) og lerholdig eller sandet underjord (efter Madsen et. al., 1992).

Tekstur i top laget	græs		vårbyg og sukkerroer		vinterhvede	
	lerholdig	sandet	lerholdig	sandet	lerholdig	sandet
MCC1	50	50	50	50	50	50
MCC2	60	55	80	60	90	60
MCC3	60	55	90	60	100	60
MCC4	60	60	90	80	110	100
MCC5-6	60	60	90	80	110	100

3 Denitrifikationsprocessen

Nitratreduktion under umættede forhold kræver ikke blot tilstedeværelse af nitrat men også et tilskud af tilgængelige reducerende stoffer. Et plantedække sikre et tilskud af organisk stof, der i mere eller mindre omsat grad, kan transporteres ned i jordlagene. Desuden sikre rødder, bakterier mm. at der in situ i jordbunden sker en berigelse med organisk stof. En del af dette organiske stof er biotilgængeligt og vil kunne udnyttes direkte af forskellige bakterier, enten direkte i reduktionen af nitrat (denitrifikation) eller indirekte ved dannelse af bl.a. opløst ferrojern eller mangan. Iltfrie miljøer er en absolut forudsætning for reduktion af nitrat og sådanne iltfrie miljøer vil kunne opstå hvor forbruget af ilt er større end tilførslen. Dette kan eksempelvis ske når ilt forbruges under iltningen af reducerende forbindelse, som følge af kraftig mikrobiologisk aktivitet omkring lettilgængeligt organisk stof eller når temporær vandmætning nedsætter tilgangen af ilt betydeligt.

Et plantedække bidrager til puljen af biotilgængeligt organisk stof, der på baggrund af den eksisterende viden, må forventes at være det reducerende stof, der hovedsagelig bidrager til reduktionen af nitrat i den umættede zone. Nydannet ferrojern kan ligeledes, enten direkte eller indirekte, forventes at bidrage, men omfanget vil i høj grad være afhængig af typen af sediment. Derimod vil pyrit ikke kunne gendannes under umættede forhold hvorfor pyrit normalt ikke spiller nogen væsentlig rolle for nitratreduktionen under umættede forhold. Et eventuelt oprindeligt indhold af pyrit vil som udgangspunkt være iltet ved iltens adgang til den umættede zone og vil være begrænset til dele af den kapillære zone.

Det må forventes at biotilgængeligt organisk stof spiller en meget væsentlig rolle i for reduktionen af nitrat under umættede forhold, herunder denitrifikationsprocessen. Denitrifikation er en mikrobiologisk proces, hvor igennem nitrat under iltfattige forhold leverer ilt til den mikrobielle nedbrydning af organisk stof. Nitrat omdannes derved til gasformige kvælstofforbindelser, bl.a. lattergas (N_2O) og frit kvælstof (N_2) som afgives til atmosfæren. Omfanget af denitrifikation afhænger af en lang række forhold, herunder bl.a. indholdet af nitrat i jordvandet, mængden af biotilgængeligt organisk stof, iltindhold i jordluften og jordvæsken, jordens pH-værdi, indhold af jordvand samt jordtemperatur (Firestone, 1982; Christensen, 1985a, Schjørring, 1987). Ved laboratorieforsøg med tilsætning af acetylen (C_2H_2) som inhibitor har det været muligt at vise at bl.a. temperatur, jordfugtighed og mængden af organisk stof påvirker forholdet mellem N_2 og N_2O , idet en stigende denitrifikationsaktivitet medfører stigende N_2/N_2O -forhold (Vinther, 1991). Her følger en beskrivelse af nogle af de mange parametre der har betydning for denitrifikationsprocessen.

3.1 Nitrat

Nitratkoncentrationen i det nedsivende vand bestemmes ved forskellen mellem tilførsel og forbrug. Nitrat tilføres ved gødning, dannes ved nitrifikation af ammonium enten tilført som gødning eller dannet ved

mineralisering og nitratfjernelse sker ved planteoptagelse, immobilisering, udvaskning og denitrifikation.

I almindeligt dyrket jord er denitrifikationsraten i vandmættet jord om foråret større efter tilførsel af 160 kg N/ha end ved tilførsel af 40 kg N/ha. Ved sammenligning af de to behandlinger i et tørt forår havde indholdet af nitrat ingen effekt (Christensen og Bonde, 1985). De samme gjaldt for brakjorde uanset vandindholdet (Christensen, 1985b).

3.2 C:N forhold

I den mikrobielle omdannelse af nitrat spiller mængde-forholdet mellem lettilgængeligt organisk stof og nitrat en rolle for denitrifikationsaktiviteten (Lalisse-Grundmann m. fl., 1988). I laboratorieforsøg med dyrkningsjord med tilsætning af kulstof og nitrat i varierende forhold, viste et C:N forhold på 14:1 at være mest optimal for denitrifikation processen.

Bates og Spalding (1998) beskriver i henhold til ligningen for mikrobiel denitrifikation ($5C + 4NO_3^- + 2H_2O = 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2$) at det molare forhold mellem C:N skal være 1.25:1 for at sikre en fuldstændig reduktion af nitrat.

3.3 Organisk stof

Puljen af organisk stof i jorden under dyrkede arealer består af bl.a. humus, planterester, herunder rødder, bakterier mm., hvortil kommer tilførsel af organisk gødning. Sammensætningen af det tilførte stof og dets nedbrydelighed i jorden har betydning for hvor stor en del der umiddelbart kan bruges af de denitrificerende bakterier.

3.3.1 Organisk stof – ekstraheret fra fast fase

En række undersøgelser har vist at denitrifikationen er knyttet til mængden af lettilgængeligt kulstof i højere grad end jorden totale indhold af organisk kulstof (Firestone, 1982).

Således påviste Burford og Bremner (1975) en høj sammenhæng mellem mængden af vandopløseligt organisk kulstof i lufttørret jord og denitrifikationsaktiviteten. Ved at antage at $1\mu\text{g}$ tilgængeligt organisk kulstof kræves for produktionen af $1,17\mu\text{g N}$ (som N_2O) eller $0,99\mu\text{g N}$ (som N_2) beregnede forfatterne, at mængden af vandopløseligt organisk kulstof kunne dække for omkring 71 % af den dannede mængde N_2O og N_2 . Burford og Bremner konkluderede endvidere på baggrund af deres undersøgelse at mængden af vandopløseligt organisk kulstof er et godt index for jorden evne til denitrifikation (denitrifikationskapaciteten).

Katz m.fl. (1985) fandt ligeledes en snæver sammenhæng mellem indholdet af opløst organisk kulstof og denitrifikationskapaciteten for 5 jorde (og i alt 14 jordprøver). Jordprøverne var lerholdige og indeholdt varierende mængder af organisk stof (1,7-13,5 %) eller var domineret af høje indhold af organisk stof (31,5 %). Undersøgelsesresultaterne indikerede at lavmolekylære og vandopløselige fulvosyre var den aktive komponent i denitrifikationsprocessen.

En undersøgelse af 30 jorde med forskellig indhold af bl.a. organisk stof og pH-egenskaber blev undersøgt ved ekstraktion med 0,01 M CaCl₂ (ved 100 °C) for derigennem at få et mål for hvor meget organiske stof, der var til stede som det såkaldte "glukose-kulstof". Forsøgene viste at indholdet af glukose-kulstof korrelerede bedre med denitrifikationsraten end tilfældet var for det totale indhold af organisk stof. Denitrifikationsraten blev målt for vandmættede jorde ved 35 °C, under stort set anaerobe forhold (Standford m. fl., 1975).

3.3.2 Organisk stof - opløst form

Meek m. fl. (1970) undersøgte i laboratoriet pakkede søjler fyldt med lerjord og fandt her et generelt fald i koncentrationen af opløst kulstof fra overfladen og ned til 2,4 meters dybde.

Farvemønstre i lerjorde, hvor partier uden frie jernoxider i en iltet matrix, tyder på en temporær vandmætning og samtidig dannelse af iltfrie miljøer. Knyttede oplysninger om udbredelsen af gråfarvede partier (og fattige på jernoxider) til nedvaskningen af organisk stof, tyder disse oplysninger på at organisk stof maksimalt bringes ned til en dybde på omkring 3 meter (Ernstsen, 1989).

Vinther (1991) bemærker i laboratorieforsøg med henholdsvis en grovsandet- og en lerholdig jord, med henholdsvis 1,7 og 1,4 % C, at et stigende vandindhold bl.a. kan medvirke til et stigende indhold af opløst organisk stof og øget denitrifikationsaktivitet.

Undersøgelser af Starr og Gillham (1993) af overfladenære grundvandsmagasiner med mellem kornet eller finkornet sand i det sydlige Ontario, Canada, viste at denitrifikationen her var betinget af nedvasket biotilgængeligt organisk stof fra overfladen. Undersøgelsesresultater viste endvidere at nedvaskningen af biotilgængeligt organisk stof fra rodzonen var effektiv ned til 2-3 meters dybde, hvor indholdet af kulstof var afgørende for denitrifikationen under iltfrie forhold. Indholdet af opløst organisk kulstof under forsøgsparcellen, med vekslende afgrøder af majs og sojabønner, aftog markant fra omkring 10 mg C L⁻¹ til 1 mg C L⁻¹ i dybdeintervallet 1,25 til 2,5 meter.

En undersøgelse af koncentrationen af opløst organisk kulstof i relation til tykkelsen af den umættede zone ved Cape Cod, USA, viste koncentrationer over 20 mg C L⁻¹ når grundvandspejlet forekom mindre end 1,25 meter under terræn. Var den umættede zone derimod dybere end 5 meter var de målte koncentrationer under 2 mg C L⁻¹ (Pabich m.fl., 2001). Koncentrationen af opløst organisk kulstof viste sig at aftage eksponentielt med dybden, og ofte indenfor de øverste 2 meter. Undersøgelsen konkluderede derfor, at organisk stof kan have stor betydning for en række biogeokemiske processer i de områder hvor grundvandsmagasinet forekommer forholdsvis tæt på overfladen. Et faldende indhold af opløst kulstof med dybden kan være betinget af flere mekanismer, så som sorption og kompleksdannelse med mineraloverflader (jern-, aluminiumoxider og lerminerale), mikrobiel iltning til kuldioxid, udfældning, flokkulation og dannelse af uopløselige komplekser samt filtrering af organiske kolloider.

Jensen et al. (2001) fandt på en landbrugslokalitet ved Grundfør et indhold af organisk bundet kulstof svarende til ca. 1,7 % C i pløjelaget hvorefter

indholdet faldt markant til omkring 0,1 % C i 0,5 meters dybde for atter at aftage yderligere ned i 3,5 meters dybde. Målinger af vandopløseligt organisk kulstof i det samme profil viste indhold på mellem 500 og 600 mg C pr. liter for prøver ned til ca. 1,5 meter under terræn hvorefter indholdet aftog til omkring 300 mg C pr. liter i prøverne ned til 3,5 meter under terræn. Målinger af jordprøver fra en nærliggende bøgeskov ved Hinnerup viste en fordeling af organisk stof svarende til den for landbrugsarealet idet indholdet af organisk stof dog var omkring det dobbelte i det overfladenære lag. Koncentrationen af vandopløseligt organisk stof i skovjorden var imidlertid markant lavere end for landbrugslokaliteten med koncentrationer på mellem ca. 30 og ca. 250 mg C pr. liter.

Olesen (2001) målte gennem en periode på 2 år indholdet af opløst kulstof (DOC) i den umættede zone på 5 lokaliteter og desuden på tre af lokaliteterne i den underliggende mættede zone, tabel 2. Alle forsøgsparcerer var placeret på sandjord og fik tilført maksimale mængder af husdyrgødning. Ved Lyne (på bakkeø) varierede den gennemsnitlige koncentration af opløst organisk kulstof i jordvandet mellem 18 og 29 mg C L⁻¹ ned gennem den umættede zone (ned til 3 meter). Ved Fjelsestervang (på bakkeø) varierede den gennemsnitlige koncentration af opløst kulstof i jordvandet mellem 11 og 18 mg C L⁻¹ i den umættede zone, og aftog til 7 mg C L⁻¹ i den temporært mættet zone, hvorefter det gennemsnitlige indhold af opløst kulstof steg til 14 og 22 mg C L⁻¹ i den mættede zone. På hedesletten ved Jynde vad, blev der på parcellen med vårbyg efterfulgt af vinterraps og ved tilførsel af kvæggylle, målt en gennemsnitlig koncentration af opløst kulstof på 10 mg C L⁻¹ i den umættede zone, 4 mg C L⁻¹ i den temporært mættede zone og 3 og 18 mg C L⁻¹ i grundvandsmagasinet. På den anden lokalitet ved Jynde vad var afgrødevalget ligeledes vårbyg efterfulgt af vinterraps, men med tilførsel af svinegylle. Her var det gennemsnitlige indhold af opløst kulstof i den umættede zone (ned til 3 meter) mellem 4 og 12 mg C L⁻¹. Ved Skindbjerg (på moræne) blev der ved forsøgets begyndelse tilført gylle til arealet for første gang i 20 år. I én meter under terræn blev den gennemsnitlige koncentration af opløst organisk kulstof målt til 14 mg C L⁻¹, hvor den i resten af den umættede zone varierede mellem 6 og 7 mg C L⁻¹. I den temporært mættede zone var koncentrationen af DOC 5 mg C L⁻¹ og i en enkelt dybde i grundvandet 5 mg C L⁻¹.

Tabel 2. Gennemsnitlige koncentrationer af nitrat-N, total-N og opløst kulstof (DOC) i vandprøver fra forskellige zoner under arealer med tilførsel af maksimale mængder gylle (Olesen, 2001). Den i tabellen nævnte overgangszone svarer til den temporært mættede zone.

Lokalitet	Afgrøde/ Gødning	Zone	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	N-total (mg L ⁻¹)	DOC (mg L ⁻¹)
Lyne (bakkeø)	sletgræs/ kvæggylle	umættet	2-3	3-5	18-29
Fjelsestervang (bakkeø)	vinterhvede/ svinegylle	umættet overgang mættet	18-19 17 0-3	20 17 3-5	11-18 7 14-22
Jynde vad I (hedeslette)	vårbyg- vinterraps/ kvæggylle	umættet overgang mættet	2 4 6-23	3 5 6-27	10 4 3-18
Jynde vad II (hedeslette)	vårbyg- vinterraps/ svinegylle	umættet	3-9	4-9	4-12
Skindbjerg (moræne)	vinterhvede- vinterbyg/ gylle	umættet overgang mættet	12-23 14 9	13-24 15 9	6-14 5 5

3.4 Ilt- og vandindhold

Det er almindeligt accepteret at tilgængeligheden af ilt (iltspændingen) påvirker mulighederne for denitrifikation og ligeledes at denitrifikation er relateret til bl.a. jorden vandindhold, hvor et højt vandindhold fremmer denitrifikationen (bl.a. Vinther, 1991). Således er diffusionsraten for ilt gennem vand omkring 10^4 lavere end gennem luft (Tindall m. fl., 1995). Tilstedeværelse af anaerobe mikromiljøer kan være med til at forklare hvorledes den meget iltfølsomme denitrifikationsproces kan forløbe under i øvrigt iltholdige forhold.

En sammenhæng mellem faldende iltspænding og stigende vandindhold er beskrevet af bl.a. Christensen og Bonde (1985), der ved inkubationsforsøg viste stigende denitrifikationen med stigende vandindhold.

I laboratorieundersøgelser af nitratomdannelse indgik en kolonne med kontrolleret vandspejl, hvor processen blev fulgt samtidig med at vandets indhold af opløst ilt, opløst kulstof og redoxpotentiale blev registreret (Meek et al., 1970). Efter tilsætning af nitrat og vanding til et konstant vandspejl forekom et begyndende fald i nitratindholdet 5 cm under vandspejlet og nåede ned på gennemsnitlig 0,5 ppm i såvel 65 cm og 125 cm under vandspejlet. Faldet i nitratkoncentrationen var forbundet med et fald i indholdet af ilt, aftagende redoxpotentiale samt stigende indhold af opløst jern og mangan. Ligeledes viste forsøget at denitrifikationsprocessen også var aktiv uden vandmætning blot redoxpotentialet var tilstrækkeligt lavt.

3.5 pH-værdi

Det pH-område der er optimalt for denitrificerende organismer regnes for at være meget tilsvarende det der er normalt for heterotrofe mikroorganismer. I neutrale jorde med pH-værdi mellem 6 og 8 synes der kun at være ringe effekt af pH. Til gengæld vil denitrifikationen blive påvirket og ophører i naturligt sure jorde. Simek og Cooper (2002) beskriver en mindre dannelse af gasser (N_2O , NO og N_2) under sure forhold end under neutrale eller svagt alkaliske forhold. Denne forskel tilskrives forfatterne en mindre tilgængelighed af organisk kulstof og kvælstof for mikroorganismene end en direkte effekt fra den lavere pH.

3.6 Jordtemperatur

Vinther (1991) viste således en ubetydelig denitrifikationsaktivitet for en grovsandet jord fra Jyndevad (4 % ler og 1,7 % C) ved laboratorieforsøg gennemført ved 2 til 25 °C. Samtidige målinger af en lerholdig jord fra Askov (11 % ler og 1,4 % C) viste ligeledes en ubetydelig denitrifikationsaktivitet ved forsøgstemperaturer under 10 °C, mens aktiviteten steg eksponentielt som funktion af temperaturen, for temperaturer over 10 °C .

3.7 Årstidsvariation

Variationen i denitrifikationsaktiviteten over året skyldes et samspil mellem ovennævnte faktorer.

I perioder hvor afgrøden er i kraftig vækst er denitrifikationsraten lav på grund af konkurrencen mellem planterødder og denitrificerende bakterier om jordens nitrat. Uden for vækstperioden er denitrifikationen stærkt afhængig af jordens vandindhold. Organisk stof tilført jorden som planterester om efteråret gav efter en primær nedbrydning en øget denitrifikationsrate om foråret. Tilførsel af organisk stof i form af gylle havde en indirekte stimulerende virkning på denitrifikationen under ikke vandmættede forhold (Christensen, 1985a).

Maag et al. (1987) beskriver i forsøg med en gyllegødet og en kunstgødet forsøgsparecel at den højeste denitrifikationsaktivitet, bestemt ved N_2O dannelsen, forekom i dagene lige efter frosten var gået af jorden og mens jorden stadig var kold. Dette kan skyldes at der efter en frostperiode findes mange døde mikroorganismer i jorden og dermed forholdsvis store mængder let omsætteligt organisk stof. Samtidige mættede forhold giver ideelle betingelser for denitrifikationsprocessen. Desuden vil der antagelig frigives luftformige kvælstofforbindelser, der er dannet i jorden over vinteren som derfor egentlig hidrører fra tidligere processer.

Denitrifikationen vil overvejende forekomme under varme og våde forhold om efteråret eller foråret, og om foråret og da især efter tilførsel af gødning. Hvis forårs- eller efterårsperioden er enten tør eller kold vil denitrifikationen ofte være ubetydelig (Andrews m.fl., 1997).

4 Denitrifikation under umættede forhold – laboratorieundersøgelser

4.1 Danske undersøgelser

Ved laboratorieundersøgelser med prøver fra 3 dybe profiler, ned til maksimalt 16-18 meter dybde, viste Lind og Pedersen (1976), at jordprøvernes evne til at reducere nitrat steg ved en ændring i forsøgstemperaturen fra 10 til 25 °C. Det homogene lerjordsprofil ved Herlufmagle viste den bedste evne til at reducere nitrat, dernæst fulgte det inhomogene lerjordsprofil fra Skælskør, karakteriseret ved en langsommere proceshastighed og endelig sandjordprofilet, der kun var i stand til at reducere nitrat i nogle dybder. Efter opbevaring ved 10 °C i 40-50 dage svarede dannelsen af N_2 og N_2O ved Herlufmagle til en reduktion i forhold til det oprindelige nitratindhold på 2-4 % i sedimenter fra de øverste 2 og 4 meter (svarende til umættet zone) og 22-30 % for prøverne fra 12 og 18 meter (dvs. prøver fra den reducerede zone). I prøverne fra Skælskør var reduktionen 3-6 % i prøver udtaget i 1,0 til 15,5 meter og ved Bramminge 2 % for prøver fra 1,3 til 15,9 meter.

Laboratorieundersøgelser over denitrifikationskapaciteten ved forskellige temperaturer blev undersøgt for prøver indsamlet på 6 lokaliteter, hvoraf 4 var af lerholdig type og 2 af sandet type (Lind 1980). Ved en forsøgstemperatur på 25 °C var denitrifikationskapaciteten 4-5 gange højere end denitrifikationskapaciteten målt ved 10 °C og dermed var stigningen højere end den der normalt forventes ved biologiske processer. Forsøgene viste desuden en lineær sammenhæng mellem mængden af let omsætteligt organisk stof og omfanget af denitrifikation. Det bemærkes at denitrifikationskapaciteterne målt ved 25 °C ikke umiddelbart lader sig anvende ved en vurdering af denitrifikationen under naturlige forhold. På baggrund af undersøgelsesresultaterne konkluderes det dog at det øverste lag af de undersøgte lerjorde besidder en dobbelt så stor denitrifikationskapacitet som det øverste lag af sandjordene, og at denitrifikationskapaciteten falder kraftigt fra øverste (fra 0 til maksimalt 40 cm) til nederste lag af en rødzoneprofil, svarende til ca. 1 meters dybde.

Lind og Eiland (1989) undersøgte udvalgte jord- og sedimentprøver fra et sandet profil ved Borsholm på Sjælland og et lerholdigt profil ved Gudum i Jylland for derigennem at opnå et mål for potentialet for nitratreduktion i dybe sedimenter sammenlignet med sedimenter fra pløjelaget. Sedimenternes evne til at reducere nitrat blev bl.a. knyttet til udviklingen i lattergas (N_2O) udviklet ved inkubationsforsøg, der strakte sig over 9 dage. Vandindholdet i de inkuberede jord- og sedimentprøver var under 60 % af markkapaciteten og dermed sammenlignelige med umættede forhold. Forsøgstemperaturen oplyses ikke. Resultaterne af inkubationsforsøgene med prøver fra muldlaget fra begge lokaliteter viste en udvikling af N_2O ved aerob inkubation med eller uden tilsætning af en letomsættelig kulstofkilde i form af glukose. Aerob inkubation med sedimenter fra dybere lag viste derimod kun en udvikling af N_2O efter tilsætning af glukose. Ved anaerob inkubation med sedimenter udtaget under

muldlaget blev der målt en udvikling af N_2O i samtlige prøver og denne udvikling blev væsentlig forøget ved tilsætning af glukose.

I en undersøgelse af 3 lerprofiler indenfor oplandet til Langevad Å' målte en lavere aktuel denitrifikationsaktivitet i de dybere jordlag end i overjorden (Zeuthen et al., 1990). For overjorden blev den aktuelle denitrifikationsaktivitet målt ved laboratorieforsøg gennemført ved $10\text{ }^\circ\text{C}$ og blev her beregnet til ca. $2\text{ kg N ha}^{-1}\text{år}^{-1}$ for pløjelaget mens denitrifikationsraten var under detektionsgrænsen i prøver udtaget ned til 10 meters dybde. På baggrund af de meget lave denitrifikationsaktiviteter blev det konkluderet at den mikrobielle nitratreduktion ikke medvirkede væsentligt til at reducere mængden af nitrat under rodzonen. Undersøgelser af den potentielle denitrifikationsaktivitet viste at der i alle undersøgte dybder manglede letomsætteligt kulstof og at manglen på letomsætteligt kulstof specielt i jorden under rodzonen var begrænsende for en større mikrobiel reduktion af nitrat ned gennem den umættede zone.

Eiland og Vinther (1993) beskriver ligeledes mangel på organisk stof som en begrænsende faktor for nitratreduktionen ned gennem den umættede zone men bemærker samtidig at det store volumen af jord samt den relativt lange infiltrationstid ned gennem den umættede zone bevirker at den mikrobielle nitratreduktion under umættede forhold spiller en stor rolle for nitratfjernelsen på 4 lokaliteter i den østlige del af Danmark.

På to lokaliteter i Vestjylland, med umættet zone på 3-8 meter, aftog koncentrationen af nitrat fra 177 mg NO_3 pr. liter til mellem 4 og 9 mg NO_3 pr. liter ved grundvandsspejlet (Jacobsen og Vinther, 1993). Målinger af jordluftens sammensætning umiddelbart over grundvandsspejlet (dvs. i den kapillære zone) viste indhold af lattergas omkring 100 gange højere ($20\text{-}40\text{ ppm N}_2\text{O}$) end for den omgivende luft. Indenfor den samme zone aftog koncentrationen af opløst organisk kulstof fra 150 mg C pr. liter til mindre end 10 mg C pr. liter.

4.2 Undersøgelser af udenlandske jorde

Tindall m.fl. (1995) undersøgte udvaskningen af nitrat fra uforstyrrede jordsøjler (diameter: 30 cm, højde: 40 cm) efter tilførsel af calciumnitrat. Udvasningen af nitrat var betydelig for kerner med såvel sand som ler. I sandkerner var næsten al den tilførte nitrat vasket ud efter 10 dage og omfanget af denitrifikation var typisk mindre end 1 % af det tilførte. Når kerner af sand blev tilplantet med tomatplanter steg denitrifikationen, bestemt ved tabet af N-holdige gasser, til 17 % af den tilførte mængde nitrat. Tindall m.fl. konkluderede på baggrund af undersøgelsesresultaterne at omdannelsen af nitrat under umættede forhold bl.a. afhæng af fordelingen af vandindholdet i lokale mikromiljøer.

5 Denitrifikation under umættede forhold – feltstudier

5.1 Danske og udenlandske undersøgelser

Christensen (1984) målte kvælstoftabet ved dannelsen af lattergas (N_2O) i marken. Målingerne blev gennemført på Roskilde forsøgsstation i perioderne fra 12. april til 19. juli 1983 og 10. april til 1. juli 1984 efter tilførsel af to forskellige mængder kalkammoniumsalpeter (40 og 160 kg N/ha/år) og to forskellige mængder svinegylle (25 og 100 t/ha/år). Tabet af kvælstof ved denitrifikation fra denne lerjord (jordtype JB6) viste sig at være meget højere i 1983 end i 1984. Foråret 1983 (april og maj) var således karakteriseret ved at være meget nedbørsrigt (omkring 3 gange normalen) hvorimod foråret 1984 (april og maj) var karakteriseret ved en lavere nedbørsmængde end normalt. Den høje nedbørsmængde i 1983 bevirkede, at jordens vandindhold forblev omkring vandmætning i gennem en længere periode end normalt. I det forholdsvis tørre forår i 1984 var kun sted på parcellen med tilførsel af store mængder svinegylle der havde et tab ved denitrifikation nogenlunde svarende til det året forinden. Dette skyldtes at store mængder organisk stof i gyllen øgede den biologiske aktivitet og dermed iltforbruget i jorden, hvorved den lavere ilspænding gav bedre betingelser for denitrifikationsprocessen. I gennem måleperioden i 1983 varierede det samlede tab mellem 29 og 70 kg N/ha hvor det for samme periode i 1984 varierede mellem 6 og 32 kg N/ha. De største tab forekom typisk fra de parceller med den største tilførsel af kvælstof. I juni måned i 1983 og 1984 varierede tabet generelt mellem 1 og 11 kg N/ha. Supplerende målinger gengivet i Christensen (1985c) viste et yderlig tab af kvælstof på mellem 1 og 2 kg N/ha for perioden 20. juli til 15. november 1983. I samme publikation revurderede Christensen resultaterne fra forsøgsparcellerne for 1984 og fik hermed et summeret tab for perioden 10. april til 2. juli 1984 på 4-8 kg N/ha for de to parceller med tilførsel af kalkammoniumsalpeter og den lavtgødte gylleparcel og 35 kg N/ha for parcellen med den høje tilførsel af svinegylle. Supplerende målinger for perioden 3. juli til 1. december viste dette år et yderligere tab på 4-11 kg N/ha for de tre førstnævnte parceller og 34 kg N/ha for den svinegylle gødte parcel med den største tilførsel af kvælstof.

Maag videreførte undersøgelserne på Roskilde forsøgsstation og fandt for de to efterfølgende år for perioden april til november samlede tab på 6-114 kg N/ha. For foråret (april-maj) 1987 målte et tab af kvælstof svarende til 7-124 kg N/ha, tabel 3.

I en statusskrivelse over den eksisterende viden om denitrifikationsprocessen og dens omfang i danske landbrugsjorde beskriver Maag et al. (1987) det årlige tab af kvælstof ved denitrifikation til mellem 2 og 45 kg N ha⁻¹ afhængig af jordtype. Enkelte højere værdier (60-70 kg N ha⁻¹ år⁻¹) tilskrives, at beregningerne er baseret på kun få målinger. Desuden viste feltundersøgelser gennemført i perioden 1985-1987 af denitrifikationen fra henholdsvis en kunstgødet og en gyllegødet forsøgspartikel, at den største denitrifikation forekom i det meget tidlige forår, kort tid efter at gødningen er tilført. De

højeste aktiviteter blev målt i dagene lige efter, at frosten er gået af jorden og dermed hvor jorden stadig er kold.

Tabel 3. Tab af kvælstof (kg N/ha) ved denitrifikation igennem måleperioden i årene 1983-1987 for Roskilde forsøgsstation (Christensen, 1984, Christensen 1985c og Maag et al., 1987).

År	Periode	Gødet med kalk-ammoniumsalpeter		Gødet med svinegylle	
		40 kg N/ha	160 kg N/ha	25 tons gylle/ha	100 tons gylle/ha
1983	12/4-7/6	43,3	62,6	26,8	58,5
	8/6-19/7	1,1	6,5	1,7	8,8
	20/7-15/11	1,1	1,5	1,1	2,4
1983 (sum)	12/4-15/11	46	71	30	70
1984	10/4-29/5	1,7	3,9	6,8	26,7
	30/5-2/7	1,8	3,4	1,3	8,6
	3/7-1/12	11,3	4,4	5,7	34,1
1984 (sum)	10/4-1/12	15	12	14	69
1985 (sum)	23/4-28/10	51	40	108	114
1986 (sum)	9/4-11/11	6	14	12	8
1987	2/4-24/5	7	18	62	124

Ernstsen et al. (1990) undersøgte i perioden oktober 1988 til maj 1990 jordvandets sammensætning under 3 marker i oplandet til Syv Bæk. På markerne, der var domineret af moræneler, blev bl.a. koncentrationen af nitrat målt i 3 eller 4 dybder inden for intervallet 0,6 til 1,6 meter. Opsamlingen af jordvand skete ved brug af sugeceller (teflon) der vedvarende var pålagt et svagt vakuum. Den maksimale koncentration af nitrat (ca. 200 mg NO₃ L⁻¹) blev målt i 0,6 meters dybde i december måned under vinterhvede, der fulgte efter en ærteafgrøde, hvor den maksimale koncentration under andre afgrødetyper (byg/hvede/raps) blev målt til maksimalt ca. 140 mg NO₃ L⁻¹. Koncentrationen af nitrat varierede mest i jordvand opsamlet i 0,6 eller 0,7 meters dybde. I de dybereliggende målepunkter blev udviklingen i koncentrationen af nitrat sig over tid bestemt ved bl.a. vandets bevægelsesmønster (herunder dispersion og diffusion), tilskud og forbrug af nitrat (inkl. fortyndning (forskel mellem nedbør og fordampning), mineralisering, planteoptagelse og denitrifikation. De mange faktorer der spillede ind på koncentrationen af nitrat gjorde det ikke muligt at beregne denitrifikation alene på baggrund af de foretagne målinger. Ved begyndelsen af april varierede koncentrationen af nitrat fra mellem ca. 5 og ca. 120 mg NO₃ L⁻¹ i de undersøgte dybder, typisk med de laveste værdier under vinterhvede, der allerede var etableret på det pågældende tidspunkt.

In situ denitrifikationen undersøgelser ved acetylen inhiberingsteknik for kerner udtaget fra topjorde viste over perioden 1987-90 et tab pr. år på ca. 7 kg N ha⁻¹ for den lerholdige jord ved Askov og maksimalt 1 kg N ha⁻¹ for den sandede jord ved Jyndevad (Debosz et al., 1991). Ved Askov varierede den

daglige denitrifikationsrate mellem 0,0001-0,1 kg N ha⁻¹ dag⁻¹ med relative store tab (0,1 kg N ha⁻¹ dag⁻¹) fra det NPK-gødede areal i forårsperioden 1989. I vækstsæsonen blev denitrifikationsraten målt til mindre end 0,01 kg N ha⁻¹ dag⁻¹ og i efterperioden nåede denitrifikationsraten kun sporadisk over denne værdi. På forsøgsfeltet med tilførsel af svinegylde forekom, med kun få undtagelser, ingen signifikante forskelle i denitrifikationsraten hen over året. På sandjordparcellen var denitrifikationsraten meget lav ved tilførsel af såvel svinegødning som handselsgødning. Supplerende hyppige målinger efter tilførsel af svinegylde viste ikke nogen stigning i tabet af kvælstof ved denitrifikation

Olesen (2001) undersøgte omfanget af nitratreduktionen i den umættede zone på sandjode under tilførsel af maksimale mængder husdyrgødning. Undersøgelserne blev gennemført på fem sandjordarealer ved henholdsvis Lyne, Fjilstervang, Skindbjerg og Jyndevad, hvor sidstnævnte var repræsenteret ved i alt to arealer. I tre dybder (1, 2 og 3 meter under terræn) blev der etableret keramiske sugeskopper til opsamling af vand i den umættede zone eller der blev anvendt allerede installeret udstyr. De indsamlede vandprøver blev analyseret for bl.a. nitrat, ammonium, totalt indhold af kvælstof og opløst organisk kvælstof (DOC). Ved Lyne, hvor grundvandsspejlet varierede mellem 3,5 og 4,7 meter gennem måleperioden, var indholdet af nitrat forholdsvis lavt og nogenlunde ens i de tre dybder. Det lave indhold (1,8-2,8 mg NO₃-N L⁻¹) tilskrives afgrøden, slætgræs, der effektivt forbruger tilførte næringsstoffer og vand. Ved Fjilstervang, hvor grundvandsspejlet varierede mellem 2,5 og 3,6 meter gennem måleperioden, er det kun vandprøver indsamlet i de to øverste niveauer, der udelukkende er repræsentative for den umættede zone. Her varierer det gennemsnitlige indhold af nitrat mellem 17,7 og 19,2 mg NO₃-N i henholdsvis 1 og 2 meter og det er først under grundvandsspejlet (mættede forhold) at koncentrationen af nitrat aftager således at vandet i 10 meter under terræn fremstår nitratfrit. Ved Skindbjerg ligger grundvandsspejlet forholdsvis dybt og er registreret i 9,7 til 10,3 meter under terræn i måleperioden. Indenfor de øverste 8 meter lå den typiske gennemsnitlige koncentration af nitrat forholdsvis højt og målt til omkring 13 mg NO₃-N pr. liter. Ved Jyndevad I er det kun det øverste niveau i 1 meter, der forbliver umættet i gennem hele måleperioden, idet grundvandsspejlet her varierer mellem 1,9 og 2,5 meter gennem måleperioden. Indholdet af nitrat i grundvandszonen er forholdsvis lavt (2,4 mg NO₃-N L⁻¹) her sammenlignet med de koncentrationer, der typisk er målt under grundvandsspejlet (10-23 mg NO₃-N L⁻¹). Ved Jyndevad II er indholdet af nitrat 3-4 mg NO₃-N i 1 og 2 meters dybde og ca. dobbelt så højt i 3 meters dybde (9 mg NO₃-N pr L⁻¹) i 3 meters dybde. På baggrund af det foreliggende datamateriale fra de her nævnte 5 lokaliteter blev konklusionen at der tilsyneladende ikke foregår en denitrifikation af betydning i den umættede zone. Derimod var der tegn på denitrifikation i den mættede zone på flere lokaliteter betinget af pyrit eller brunkul.

Som nævnt konkluderede Olesen (2001) at der ikke skete en denitrifikation i den umættede og temporært mættede zone ved Fjilstervang. På baggrund af en senere gennemgang af koncentrationsforløb gennem måleperioden og nye beregninger fra denne lokalitet konkluderede Vinther og Olsen (2003) imidlertid, at der skete en nitratreduktion på mindre end 5 % i den umættede zone (fra 2,5 til 3,6 meter), hvorefter reduktionen steg til ca. 45 % i den temporært mættede zone og 70-80 % i den mættede zone. Forfatterne vurderer at tabet i den umættede zone primært skyldes denitrifikation, hvorimod opblanding med grundvand sandsynligvis er en medvirkende årsag til den

tilsyneladende høje nitratreduktion i den temporært og permanent mættede zone. Det anføres desuden at resultaterne fra de resterende 4 lokaliteter nævnt i Olesen (2001) ikke havde et klart koncentrationsforløb gennem den forholdsvis korte måleperiode og derfor ikke var fundet egnet for en nærmere analyse (Vinther og Olsen, 2003).

Vinther og Olsen (2003) bruger ligeledes grundvandets kemiske sammensætning i forskellige niveauer ved en beregning af denitrifikationens størrelse indenfor 5 landovervågningsoplande, de såkaldte LOOP-områder, der omfatter 2 oplande på sand og 3 oplande på ler. På baggrund af gennemsnitsværdier for nitratkoncentrationen beregnet for forskellige niveauer er beregnet en reduktion i nitratkoncentrationen som vist i tabel 4. Vinther og Olsen (2003) har på baggrund af de i tabellen viste koncentrationer af nitrat beregnet at der fra 1,5 meter til 3 meter sker en reduktion i nitratindholdet på i gennemsnit ca. 40 %, og i jordlagene fra 3 meter til 5 meter sker der yderligere en reduktion på mellem 4 % og 46 %. Vinther og Olsen (2003) anfører at den mest sandsynlige forklaring at denne reduktion i nitratkoncentrationen skyldes denitrifikation i de temporært vandmættede jordlag nær grundvandsspejlet eller i den øverste dels af grundvandsmagasinet.

Tabel 4. Gennemsnitlige koncentrationer af nitrat (mg NO₃ L⁻¹) i grundvand fra forskellige dybder beregnet for perioden 1990-2002. Tal i parentes angiver den procentvise reduktion i forhold til dybden ovenover (efter Vinther og Olsen, 2003 og Grant et al., 2002).

Opland	- LOOP 1 - Ler	- LOOP 2 - Sand	- LOOP 3 - Ler	- LOOP 4 - Ler	- LOOP 6 - Sand
Dybde (m)	Storstrøms Amt	Nordjyllands Amt	- Vejle Amt & - Århus Amt	- Fyns Amt	- Sønderjyllands Amt
1,5	63	111	68	52	74
3	24 (62 %)	67 (40 %)	38 (44 %)	31 (40 %)	44 (41 %)
5	13 (46 %)	64 (4 %)	33 (13 %)	26 (16 %)	-

5.2 Udenlandske undersøgelser

Verdegem og Baert (1984) undersøgte tabet af kvælstof under 4 landbrugsjorde (2 på sand og 2 på lerjord) i Belgien og konkluderes på baggrund af målinger af redox potentiale og analyser af jordvand (til beregning af bl.a. Cl/NO₃ forholdet), at biologisk denitrifikation var begrænset til rodzonen. Omfanget af den biologiske denitrifikation på disse lokaliteter, med ringe dybde til grundvand, viste sig at være begrænset til forår og sensommerperioderne hvor samspillet mellem jordtemperatur og jordfugtighed var mest optimalt. Indholdet af opløst kulstof på de fire lokaliteter blev målt til 9-12 mg C L⁻¹ i 0,5 meters dybde og mellem 1 og 9 mg C L⁻¹ i 2-4 meters dybde, med undtagelse af en enkelt dybde hvor der blev målt 30 mg C L⁻¹. Forfatterne anfører at kemisk denitrifikation ikke kan udelukkes i de dybde jordlag, men vil her afhænge af de naturlige mineralogiske egenskaber, hvor specielt ferrojern i lerholdige jorde nævnes.

I en undersøgelse af den biologiske denitrifikation under umættede forhold på arealer med forskellig arealanvendelse (bl.a. skov, landbrug og gartneriarealer)

foreslå Isemann og Henjes (1989) en beregning af det biologiske denitrifikationspotentiale, hvor 1 kg opløst kulstof (DOC) svarer til et denitrifikationspotentiale på 0.93 kg NO₃-N. Indholdet af DOC blev målt i et vandigt ekstrakt, som tidligere også anbefalet af bl.a. Katz m.fl. (1985) og Lalisie-Grundmann (1988). På baggrund af forsøgsresultaterne blev det konkluderet, at den største indhold af DOC findes ned til 2-3 meters dybde under såvel landbrugsarealer, permanente græsningsarealer samt gartneriarealer, hvorfor potentialet for biologisk denitrifikation ligeledes vil være begrænset til denne zone. Indholdet af DOC menes at stamme fra nyvækst af rødder samt organisk forbindelser fremkommet i forbindelse med rodvæksten.

6 Potentiale for denitrifikation under umættede forhold i Danmark

Denitrifikation under umættede forhold er som allerede nævnt bestemt ved summen af en lang række faktorer, så som bl.a. iltindhold, redoxpotentiale, indhold af biotilgængelig organisk stof, jordfugtighed, jordtemperatur og tilstedeværelse af de rette bakterier. Dyrkningspraksis og afgrødevalg spiller ligeledes ind på nogle af de her nævnte faktorer.

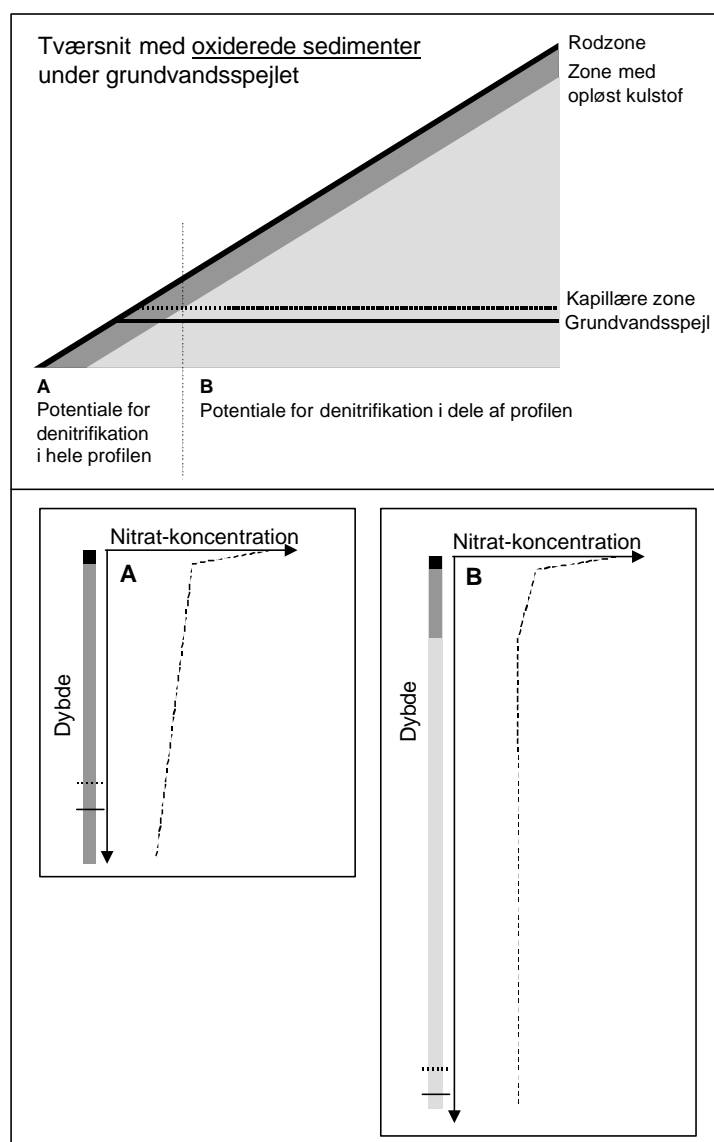
Der foreligger kun få undersøgelser af danske sedimenter evne til at reducere nitrat under umættede forhold. Undersøgelserne der er gennemført under naturlige forhold som egentlig feltforsøg og andre er gennemført i laboratoriet under kontrollerede forsøgsbetingelser. Designet af såvel felt- som laboratorieundersøgelser gør det ofte vanskeligt at sammenligne forsøgsresultaterne og de opnåede resultater i en videre vurdering af nitratfjernelse under umættede forhold i typiske danske jorde. Selv om den overvejende del af undersøgelsesresultaterne således ikke umiddelbart kan anvendes til at fastsætte størrelsen af tabet for forskellige danske jordtyper så kan resultaterne anvendes til at anskueliggøre hvilke parametre der påvirker den årlige denitrifikation samt den mulige tidsmæssige variation over året.

Det er derimod ikke muligt på nuværende tidspunkt at kvantificere mængden af nitrat der årligt denitrificeres og dermed kan fjernes i den umættede zone og som dermed ikke kommer til at belaste de underliggende grundvandsmagasiner.

Mange undersøgelser tyder på at det største potentiale for denitrifikation findes i rodzonen der er karakteriseret ved forholdsvis høje indhold af organisk stof og hvortil der løbende tilføres biotilgængeligt organisk stof. De foreliggende resultater viser desuden at potentialet for denitrifikation aftager markant under rodzonen og stort set synes at ophøre i ca. 3 meters dybde, svarende til den dybde hvortil der løbende tilføres nye puljer af biotilgængeligt organisk stof. Dybere end 3 meters beskriver de foreliggende resultater at tilførslen af organisk stof begrænses ved at det opløste organisk stof i det nedsivende vand tilbageholdes. Dybere end ca. 3 meter vil denitrifikationen være styret ved bidraget af reducerende stoffer, der ved diffusion bevæger sig fra den mættede zone op i den nedre del af den umættede zone (kapillær zonen). En sådanne transport af reducerende stoffer fra den mættede zone er dog begrænset til områder hvor reducerende stoffer er tilstede umiddelbart under grundvandsspejlet.

I figur 2 er vist hvorledes koncentrationen af nitrat må forventes at udvikle sig i områder med iltede sedimenter såvel over som under grundvandsspejlet. I de områder hvor grundvandsspejlet findes indenfor de øverste ca. 5 meter, type A, er der mulighed for reduktion af nitrat gennem hele den umættede zone og dermed faldende nitratindhold. Den største reduktion må forventes at forekommer i den øverste del af rodzonen og vil i den resterende del være styret af puljen af biotilgængeligt organisk stof der udvaskes. I de områder hvor grundvandet ligger dybere end ca. 5 meter, vil ændringen i nitratkoncentrationen følge det forløb som allerede skitseret for type A,

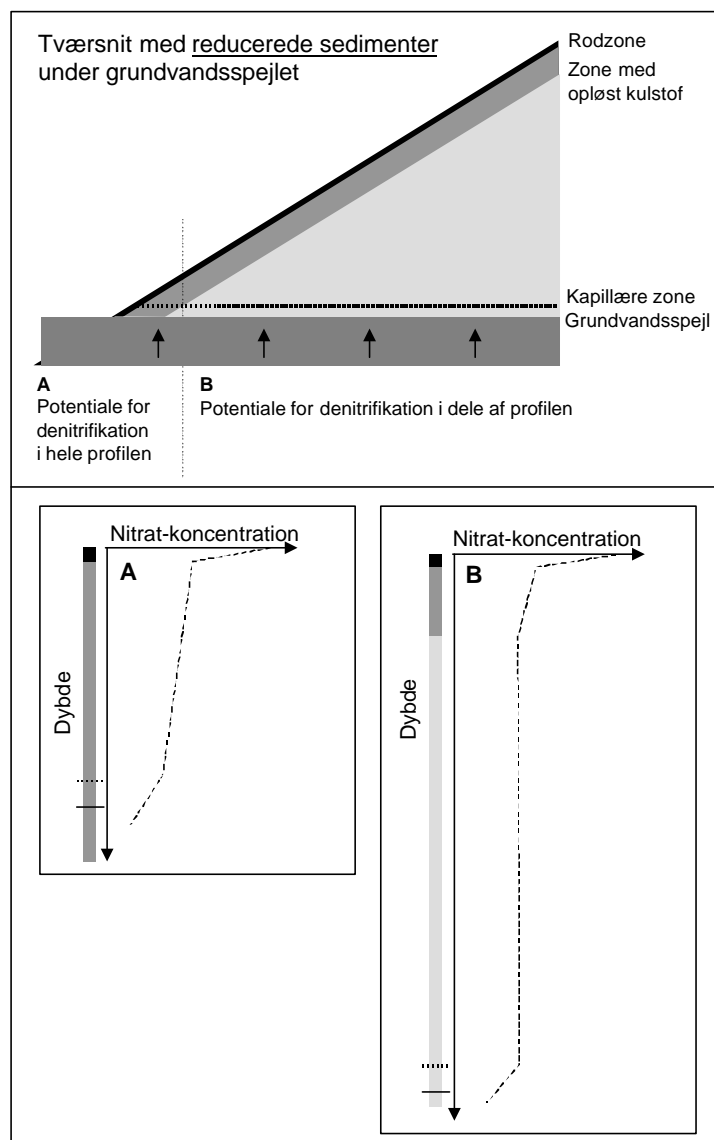
hvorimod der ikke kan forventes at forekomme nogen yderligere reduktion af nitrat i den del af den umættede zone der ligger dybere end ca. 5 meter.



Figur 2. Potentialet for nitratreduktion i områder med iltede sedimenter såvel over som under grundvandsspejlet. Type A gælder for de områder hvor grundvandsspejlet findes indenfor de øverste ca. 5 meter og type B gælder for områder med dybereliggende grundvand.

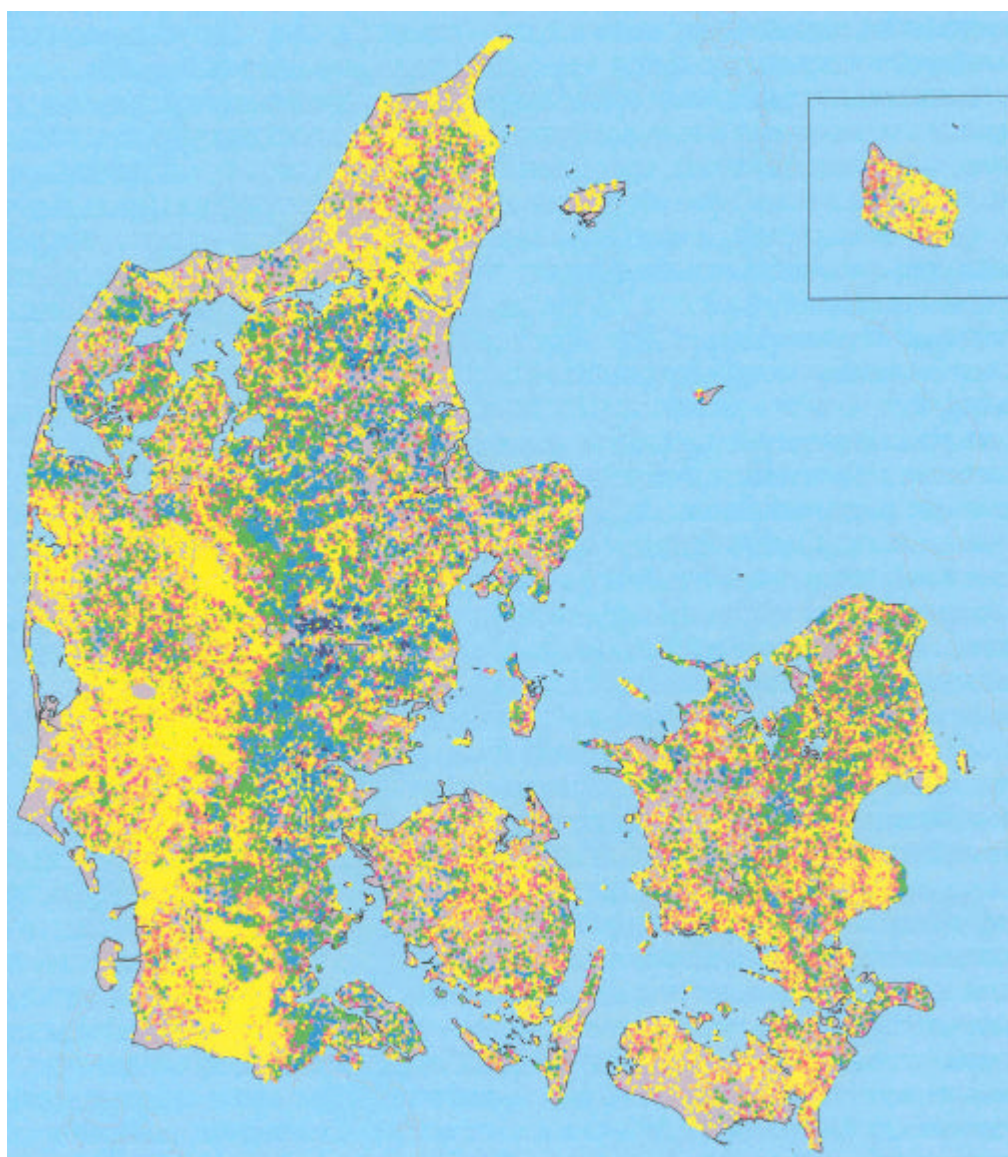
I figur 3 er vist forholdene i områder, hvor der umiddelbart under grundvandsspejlet forekommer reducerede sedimenter. Mulighederne for nitratreduktion i områder af type A minder her om den der netop er beskrevet for den geologiske type med iltede sedimenter under grundvandsspejlet, og her må det forventes at der er mulighed for reduktion af nitrat i hele den umættede zone, eventuelt med forøget intensitet i den kapillære zone hvis der diffunderer reducerende stoffer til fra den underliggende reducerede sedimenter. I områder af type B vil der ske en reduktion ned til ca. 5 meter under terræn. I resten af den intermediære zone sker der ingen nitratreduktion og koncentrationen af nitrat forbliver uændret. I den kapillære zone er der ligeledes et potentiale for reduktion af nitrat ved reducerende forbindelser der diffunderer op i zonen fra under grundvandsspejlet. Ændringen i koncentra-

tionen af nitrat vil her afhænge af hvor meget og hvilke former for reducerende stoffer, der er tilstede.



Figur 3. Potentialet for nitratreduktion i områder med reducerede sedimenter umiddelbart under grundvandsspejlet. Type A gælder for de områder hvor grundvandspejlet findes indenfor de øverste ca. 5 meter og type B gælder for områder med dybereliggende grundvand.

Et kort baseret på oplysninger om det pejlede grundvandsspejl viser, at grundvandsspejlet under hedesletterne, litorina- og yoldia-fladerne, i Stevns området samt på Lolland og Falster ofte findes indenfor de øverste 5 meter og derfor besidder et potentiale for denitrifikation i hele den umættede zone. I resten af landet vil grundvandsspejlet normalt forekomme indenfor de øverste 50 meter og her vil det kun være dele af den umættede zone, der besidder et potentiale for denitrifikation.



Figur 4. Kort over grundvandsspejlets beliggenhed, baseret på 106144 pejlinger. Grundvands-spejl indenfor 0-5 meter er vist med gul fave, grundvandsspejl mellem 5 og 10 meter er vist med rød og orange fave, grundvandsspejl mellem 10 og 20 meter med grøn farve grundvandsspejl mellem 20 og 50 meter med lyseblå farve og grundvandsspejl mellem 50 og 150 meter med mørkeblå farve.

7 Fortsatte undersøgelser af nitratreduktion under umættede forhold

Det sparsomme datamateriale, der for indværende er tilgængeligt for en vurdering af nitratreduktionen under umættede forhold har afstedkommet at der igangsættes såvel laboratorieundersøgelser som feltundersøgelser for derigennem at få etableret et begyndende datagrund for den fremtidige vurdering af reduktionspotentialet.

7.1 Laboratorieundersøgelser

I henhold til især de udenlandske undersøgelsesresultater, fremkommet ved såvel felt- som laboratoriestudier, er jordlagenes evne til at omsætte nitrat - denitrifikationens størrelse - tæt knyttet til specielt indholdet af letomsætteligt organisk stof. Dette indhold er almindeligvis lavere end det totale indhold af organisk bundet kulstof og bestemmes eksempelvis i en vandig ekstraktion eller en calciumchlorid-opløsning.

I laboratoriet undersøges et antal sedimentprøver fra såvel sand- som ler-lokaliteter med henblik på indhold af biotilgængeligt organisk stof, indhold af nitrat og totalt indhold af kvælstof og resultaterne bruges i en vurdering af potentialet for denitrifikation under umættede forhold.

7.2 Feltundersøgelser – sand og ler

I felten etableres udstyr i den umættede zone så det bliver muligt at foretage en samtidig monitoring af jordens egenskaber (pH, redoxpotential og vandmætning) og jordvands kemiske sammensætning (bl.a. indhold af nitrat, opløst organisk kulstof, opløst kvælstof og klorid). Målingerne foretages på to lokaliteter, heraf en på en lokalitet på sand og på en lokalitet på ler.

På baggrund af de opnåede resultater vurderes det om hvilke parametre der bedst vil kunne indgå i fremtidige undersøgelser af reduktionspotential under umættede forhold, herunder muligheden for at anvende redoxpotential målinger som indikator for biogeokemiske processer i sedimentet.

8 Referencer

- Andrews., R.J., J.W. Lloyd og D.N. Lerner. 1997. Modelling of nitrate leaching from arable land into unsaturated soil and chalk. 1. Development of a management model for applications of sewage sludge and fertilizer. *Journal of Hydrology* 200:179-197.
- Aslyng, H.C. Klima, jord og planter. Kulturteknik 1. DSR forlag, Den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole. 1976. 368 ss.
- Bates, H.K. og R.F. Spalding. 1998. Aquifer denitrification as interpreted from in situ microcosm experiments. *Journal of Environmental Quality* 27:174-182.
- Burford, J.R. og J.M. Bremner, 1975. Relationships between the denitrification capacities of soils and total, water-soluble and readily decomposable soil organic matter, 7:389-394.
- Christensen, S. 1984. Tab af kvælstof til luftform ved denitrifikation. Statens Planteavlsvforsøg. Meddelelse nr. 1803. Statens Planteavlsudvalg.
- Christensen, S. 1985a. Bakteriel denitrifikation i dyrket jord. *Tidsskrift for Planteavl* 89: 373-379.
- Christensen, S. 1985b. Denitrification in an acid soil. Effects of slurry and potassium nitrate on the evolution of nitrous oxide and on nitrate reducing bacteria, *Soil Biology and Biochemistry* 17: 757-764.
- Christensen, S. 1985 c. Denitrification in a sandy loam soil as influenced by climatic and soil conditions. *Tidsskrift for Planteavl* 89: 351-365.
- Christensen, S. og G.J. Bonde, 1989. Seasonal variation in numbers and activity of denitrifying bacteria in soil; taxonomy and physiological groups among isolates. *tidsskrift for Planteavl*, 89:367-372.
- Debosz, K., J. Djuurhus, M. Maag og A-M Lind. 1991. Studies of N-transformation in arable soils. N-mineralization, denitrification and N-Leaching. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, rapport nr. A9, Miljøstyrelsen.
- Eiland, F. og F.P. Vinther. 1993. Microbial nitrate reduction in loamy agricultural subsoils of Denmark. I 1993 International symposium on surface microbiology (ISSM-93), 19-24 september 1993, Bath, UK. s. D-16.
- Ernstsen, V. 1989. Nitratreduktion i moræneler. Kemiske og lermineralogiske ændringer. Intern rapport nr. 40. Danmarks Geologiske Undersøgelse. 69 s.
- Ernstsen, V., P. Gravesen, B. Nielsson, J. Fredericia, W. Brüsch og S. Genders (1990). Transport og omsætning af N og P i Langevad Å's opland. Baggrundsrapport – Databilag. Intern rapport nr. 44. Danmarks Geologiske Undersøgelse. 63 s. + bilag

- Firestone, M.K. 1982. Biological denitrification. In F.J. Stevenson Nitrogen in agricultural soils. Nr. 22 in the series Agronomy, side 289-326. American Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc. og Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Grant, R., G. Blicher-Mathiesen, H.E. Andersen, P.G. Jensen, Pedersen, M. og P. Rasmussen. 2002. NOVA 2003. Landovervågningsoplande 2001. Faglig rapport fra DMU. nr. 420. s. 126.
- Isermann, K. og G. Henjes. 1989. Potential for biological denitrification in the (un-) saturated zone with different soil management. International Workshop "Denitrification in soil, rhizosphere and aquifer", Giessen, Tyskland, Marts 17-19, 1989.
- Jacobsen, O.S. og F.P. Vinther. 1993. Microbial nitrate reduction in sandy subsoils of Denmark. I 1993 International symposium on surface microbiology (ISSM-93), 19-24 september 1993, Bath, UK. s. D-15.
- Jensen, M.B., J. Urup, T. Helstrup, Jørgensen, P.R., F. Eiland og F.P. Vinter. 2001. Nitratreduktion i sprækket moræne – forskelle under skov og mark. I Sprækker i moræneler – hvordan den nye viden kan anvendes, møde 8. maj 2001 i Geocenter, København. s. 75-83.
- Katz, R., J. Hagin og L.T. Kurtz. 1985. Participation of soluble and oxidizable soil organic compounds in denitrification. *Biology and fertility of Soils* 1:209-213.
- Lalisse-Grundmann, G., B. Brunel og A. Chalamet. 1988. Denitrification in a cultivated soil: Optimal glucose and nitrate concentrations. *Soil Biology & Biochemistry*: 839-844.
- Lind, A-M. 1980. Denitrification in the root zone. *Danish Journal of Plant and Soil Science* 84: 101-110.
- Lind, A-M. og F. Eiland 1989. Microbiological characterization and nitrate reduction in subsurface soils. *Biology and Fertility of Soils* 8:197-203.
- Lind, A-M og M.B. Pedersen. 1976. Nitrate reduction in the subsoils. III. Nitrate reduction experiments with subsoil samples. *Tidsskrift for Planteavl* 80:100-106.
- Looney, B.B. og R.W. Falta. 2000. The vadose zone. What it is, why it matters, and how it works. I Looney, B.B. og R.W. Falta (eds.) *Vadose zone, Science and Technology Solutions*. Volumen I. s 3-59. Battelle Press, Ohio, USA
- Maag, M., F.,P. Vinther, A-M. Lind og F. Eiland. 1987. Jordens evne til at fjerne nitrat. Denitrifikation i danske landbrugsjorde. *Ugeskrift for Jordbrug*, 38:1154-1159.
- Madsen, H. B., A. H. Nørr og K. A. Holst. 1992. Atlas over Danmark. Det Kongelige Geografiske Selskab. Rosendahl Press. 56 s.

- Meek, B.D., L.B. Grass, L.S. Willardson og A.J. MacKenzie. 1970. Nitrate transformation in a column with a controlled water table. *Soil science Soc. Amer. Proc.* 34:235-239.
- Olesen, S.E. Nitratreduktion i den umættede zone. Slutrapport for forskningsprojekt finansieret af tilskudsbevillinger under §24.33.02, §24.38.60.30 og §24.38.40.10. Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. ss 21-26.
- Pabich, W.J., I. Valiela og H.F. Hemond. 2001. Relationship between DOC concentration and vadose zone thickness and depth below water table in groundwater of Cape Cod, U.S.A. *Biogeochemistry* 55:247-268
- Simek, M. og J.E. Cooper. 2002. The influence of soil pH and denitrification: progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years. *European Journal of Soil Science*, 53: 345-354.
- Stanford, G., R.A. Pol og S. Dzienia. 1975. Denitrification rates in relation to total and exchangeable soil carbon. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39:284-289.
- Starr, R.C. og R.W. Gillham. 1993. Denitrification and organic carbon. Availability in two aquifers. *Ground Water* 31:934-947.
- Tindall, J. A., R. L. Petrusak og P. B. McMahon. 1995. Nitrate transport and transformation processes in unsaturated porous media. *Journal of Hydrology* 169: 51-94.
- Verdegem, L. og L. Baert (1984) Losses of nitrate nitrogen in sandy and clayey soils. 1. Leaching of $\text{NO}_3\text{-N}$ to the subsoil; hints to chemical $\text{NO}_3\text{-N}$ losses by artificial drainage. *Pedologie*, XXXIV:235-255.
- Vinther, F.P. 1991. Temperature and denitrifikation. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, rapport nr. A3, Miljøstyrelsen. ss. 33-49
- Vinther, F.P. og P. Olsen. 2003. Denitrifikation i den umættede zone og det øvre grundvand. Redegørelse. Danmarks JordbrugsForskning. s. 6
- Zeuthen, S.B., F.P. Vinther og F. Eiland. 1990. Transport og omsætning af N og P i Langevad Å's opland. II. Mikrobiel nitrareduktion i umættet zone. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen, rapport nr. B7, Miljøstyrelsen. 44 s.