

Glyphosats transport og omsætning i sprækket moræneler (umættet zone) i Københavnsområdet

Jens Aamand, Ole Stig Jacobsen
& Bertel Nilsson



Glyphosats transport og omsætning i sprækket moræneler (umættet zone) i Københavnsområdet

Jens Aamand, Ole Stig Jacobsen
& Bertel Nilsson

Indledning	3
Formål.....	3
Baggrund	3
Nedbrydning.....	5
Sorption.....	6
Transport.....	7
Fase 1: Glyphosats sorption, nedbrydning og udvaskning	8
Forsøgsmetodik	8
Plot 1, 2 og 3.....	8
Karakterisering af sedimenterne.....	10
Sorption og desorption	10
Mineralisering.....	11
Resultater.....	11
Karakterisering af sedimenterne.....	11
Plot 1, 2 og 3.....	14
Sorption og desorption	16
Mineralisering.....	19
Diskussion.....	20
Fase 2 Et kontrolleret nedsivningsforsøg på feltskala	21
Forsøgsmetodik	21
Morænelersblokken.....	21
Forsøgsplan	23
Analyser	24
Resultater.....	24
Diskussion.....	29
Konklusion	32
Litteratur	33

Indledning

Nærværende rapport udgør afslutningen på et samarbejdsprojekt udført af Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS), Geologisk Institut, Københavns Universitet og Københavns Energi. Projektet har haft titlen ”Glyphosats transport og omsætning i sprækket moræneler (umættet zone) i københavnsområdet, og er blevet udført i perioden fra 1. november 2002 til 1. november 2004. Projektet efterfølger et tidligere projekt, omhandlende transport og omsætning af pesticidnedbrydningsproduktet BAM (Nilsson et al., 2002). Begge projekter har været finansieret af Københavns Energi.

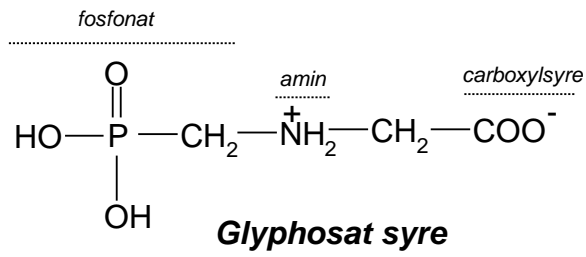
Glyphosat, der bl.a. sælges under handelsnavnet Roundup, er i dag det mest anvendte pesticid i landbrug, private haver og parker. Alene i landbruget anvendes 942.056 kg glyphosat årligt (aktivt stof; Miljøstyrelsen, 2004). Det er vist, at stoffet binder hårdt til mange jorde, og samtidigt er let nedbrydeligt. Nedbrydningen er imidlertid ikke altid fuldstændig, idet der i nogle jorde akkumuleres AMPA (aminomethylphosphonsyre), det primære nedbrydningsprodukt fra glyphosat. Samtidig har andre undersøgelser vist, at både AMPA og glyphosat kan udvaskes til dræn. (Kjær et al. 2004). Der er derfor noget der tyder på, at glyphosat og AMPA ikke altid binder hårdt til jord og heller ikke altid nedbrydes så let.

Formål

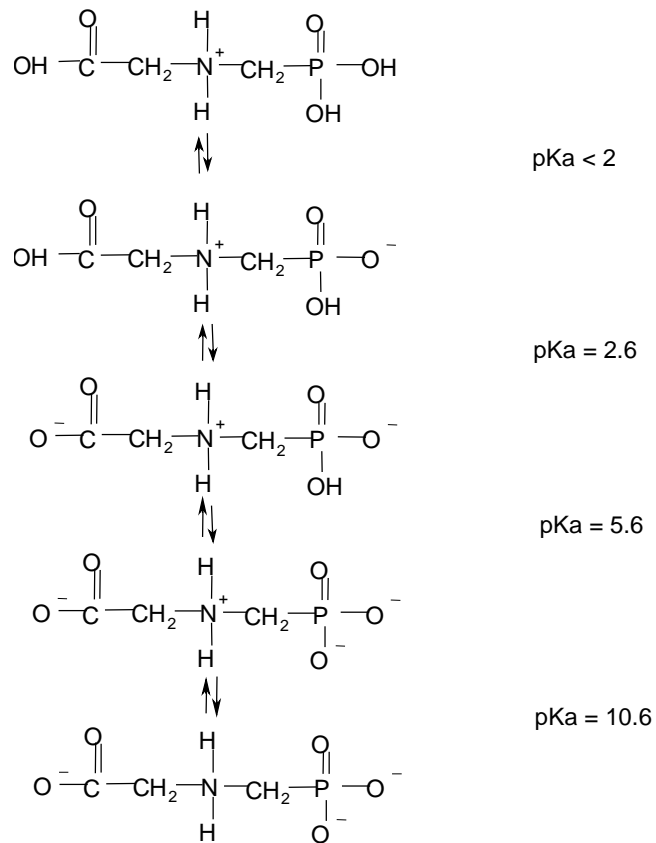
Formålet med projektet har været, at undersøge om glyphosat og nedbrydningsproduktet AMPA kan udvaskes fra sprækket ler og dermed true grundvandet. Der har været lagt vægt på, at forstå transportmekanismerne i sprækket ler, herunder om glyphosat, der er sorberet til lerkolloider, kan transporteres gennem sprækkerne mod grundvandet. For at kunne give en samlet vurdering af potentialet for udvaskning af glyphosat, er stoffets sorption og nedbrydning blevet karakteriseret. Projektet har været inddelt i to faser, hvor fase 1 har omhandlet glyphosats sorption, nedbrydning og udvaskning. Fase 2 beskriver et feltinjektionsforsøg, hvor det har været muligt samtidig at bestemme vandtransport og kolloidal glyphosatudvaskning. På baggrund af resultaterne fra fase 1 og 2 er potentialet for udvaskning af glyphosat gennem leret blevet vurderet.

Baggrund

Glyphosat er et totalukrudtsmiddel, der virker imod de fleste almindelige ukrudtsplanter. Stoffet er en organofosfat opbygget af tre funktionelle grupper: en carboxylsyre-, en amin- samt en fosfonsyregruppe (figur 1). Glyphosatmolekylet er en såkaldt zwitterion, hvilket betyder, at det på en gang indeholder både positivt og negativt ladede grupper. De enkelte grupperes ladning afhænger af pH, og som følge heraf har stoffet hele 4 pK_a -værdier (figur 2). Glyphosat kan derfor findes i flere forskellige former i jorden afhængig af pH. Udvalgte fysiske og kemiske data for glyphosat er angivet i tabel 1.



Figur 1. Glyphosats kemiske struktur



Figur 2 Glyphosats pKa værdier og tilhørende dissociation.

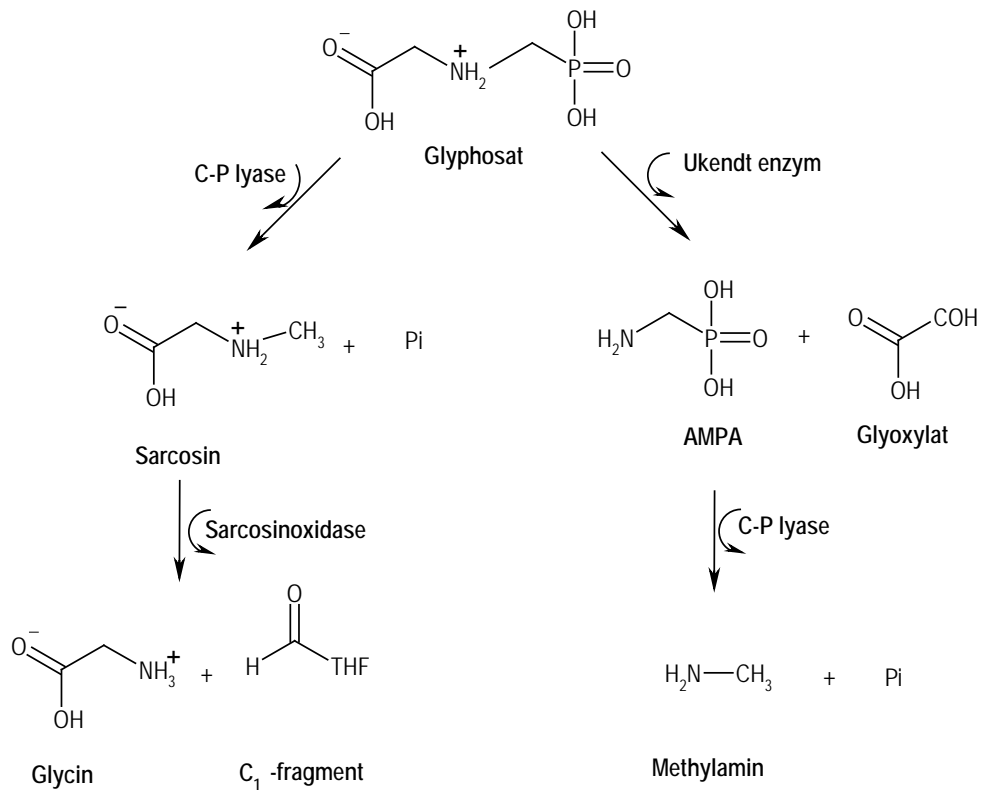
Table 1. Glyphosate's physical-chemical characteristics

Parameter	Source	
Kemisk navn (IUPAC)	N-phosphonomethyl glycin	
Molekyleformel	$C_3H_8NO_5P$	
Mol-vægt	169,1 g/mol	
Vandopløselighed	10,1g/l v. 10°C	WHO (1994)
	11,6 g/l v. 25°C	Tomlin (1997)
Log K_{ow}	-4,1	Roberts et al. (1998)
pK_a	>2, 2,6, 5,6 og 10,6	Sprankle et al. (1975b)
Damptryk	Negligerbart	Roberts et al. (1998); Tomlin (1997)

Breakdown

Flere undersøgelser har vist, at glyphosate can be broken down microbially, but there is a lot of variation in breakdown rates. Rueppel et al., 1977 found half-lives between 3 and 27 days in different soils, while others have found a much slower breakdown with half-lives of 90-300 days (Torstensson, 1982). There are two breakdown pathways for glyphosate (figure 3). The substance can either be broken down to sarcosine upon release of phosphate, or it can be broken down to AMPA (aminomethyl phosphonic acid) and glyoxylate. Both glyoxylate and sarcosine are naturally occurring substances, which are part of many nutrient cycles, and therefore expected to be mineralized further to CO_2 in most soils. AMPA, on the other hand, is broken down much slower, and one will therefore often see this product accumulate in the soil (Rueppel et al., 1977). A study with different Danish soils showed that, 2 months after glyphosate treatment, accumulation of AMPA corresponding to up to 50% of the applied glyphosate amount, and after 6 years it could still be measured in significant amounts (Spliid, 2004).

It is assumed, that many glyphosate-degrading microorganisms utilize the substance as a phosphorus source and in accordance with this, it is shown, that phosphate can inhibit the breakdown of glyphosate to sarcosine (Dick & Quinn, 1995; Liu et al., 1991). Phosphate, on the other hand, does not inhibit the conversion of glyphosate to AMPA, which is in accordance with, that there is no release of phosphate at this step. The further conversion of AMPA to methylamine is, however, shown to be inhibited by phosphate (Balthazor & Hallas, 1986). There are also studies that have shown, that phosphate in the soil can stimulate a turnover of glyphosate in each fall. This is explained by the fact that adsorbed glyphosate is released to the soil upon exchange with phosphate, where the substance becomes available to microorganisms (Gimsing et al., 2004). The breakdown of glyphosate to sarcosine and the breakdown of AMPA is catalyzed by enzymes, which break the bond between C and P, so-called C-P lyases. These enzymes are found in many organisms, and are therefore likely to be widespread, and they can also break down other phosphorus compounds, and therefore glyphosate and AMPA.



Figur 3. Nedbrydning af glyphosat via sarcosin og AMPA pathways. P_i = uorganisk fosfat. THF= tetrahydrofolat. Efter Liu et al. (1991).

Sorption

Et karakteristisk træk ved glyphosat er dets meget stærke sorption til de fleste jorde, hvilket forklares med, at glyphosats tre funktionelle grupper (amin-, carboxyl- og fosfonsyregruppen) alle er i stand til at danne stærke bindinger med f.eks. jernoxider og mineraler. Ved sorptionen indstiller der sig en ligevægt mellem glyphosat i væskefasen og sorberet glyphosat. Da det er en ligevægt kan der også ske en desorption hvis mængden af glyphosat i væskefasen mindskes, f.eks. hvis der sker nedbrydning af stoffet. Det ser ud til, at glyphosat bindes til jorden ved de samme mekanismer som uorganisk fosfat, hvilket indikere, at fosfonsyregruppen er af stor betydning for glyphosats sorption. Samtidig er det vist, at glyphosats binding til jord hæmmes ved tilstedeværelse af fosfat, sandsynligvis fordi glyphosat og uorganisk fosfat konkurrerer om de samme sorptionspladser på jordpartiklerne. Sorptionen af glyphosat er desuden positivt korreleret med jordens indhold af jern- og aluminiumoxider, hvilket også gælder for fosfat (Sprankle et al., 1975a; Moshier & Penner, 1978; Piccolo et al., 1994). Både glyphosat og fosfat

danner desuden covalente bindinger til lerminerale, og der ses derfor ofte en større sorption til jorde med et højt lerindhold. Da AMPA også har en fosfonsyregruppe, har dette stof sorptionsegenskaber svarende til glyphosat. Sorptionen kan have stor betydning for nedbrydningen af glyphosat, i det sorberet stof er mindre tilgængeligt for mikroorganismene. Først efter at stoffet er desorberet, kan stoffets nedbrydes, og det er derfor vigtigt at vide, om sorptionen af glyphosat er irreversibel, eller om der sker en desorption af stoffet, efterhånden som det nedbrydes.

Transport

Det forhold at glyphosat sorbere kraftigt til jord og samtidig også nedbrydes, har stor betydning for stoffets transport mod grundvandet. Selvom der er en ligevægt mellem sorberet stof og stof opløst i jordvæsken, vil en høj sorption alt andet lige betyde, at stoffet opholder sig længere tid i overjorden, hvor der så kan foregå en aktiv nedbrydning. Efterhånden som stoffet i jordvæsken forsvinder, enten fordi det nedbrydes eller udvaskes, vil mere stof desorbere til jordvæsken. Til sidst vil der være en rest af irreversibelt bundet stof tilbage i jorden, der måske ikke nedbrydes, men heller ikke udgør en trussel for grundvandet.

Glyphosats høje sorption vil betyde, at stoffet sandsynligvis ikke udgør en trussel for grundvandets kvalitet på sandlokaliteter. Forholdet kan imidlertid være helt anderledes på lerlokaliteter, hvor vandtransporten primært foregår i sprækker. På sådanne lokaliteter kan glyphosat bindes til lerkolloider, og med dem transporteres gennem sprækkerne til grundvandet (de Jonge et al., 2000). Nyere undersøgelser har vist, at kolloidbunden transport af pesticider hovedsagelig sker i forbindelse med nedbørshændelser (Petersen et al., 2003). Desuden har senere års forskning sat fokus på, at ikke alle sprækker er aktive i forhold til vandtransport (Vinther et al., 1999; Petersen et al., 1995), og der vides stort set ikke noget om, hvordan sorption og nedbrydning langs de aktive strømningsveje påvirker udvaskningen af pesticiderne. Det må dog formodes, at der er højere mikrobiel aktivitet og måske også en større sorption, i de aktive sprækker hvor igennem vandet strømmer (Aamand og Jacobsen, 2001).

I denne rapport beskrives potentialet for udvaskningen af glyphosat fra en sprækket lerjord under påvirkning af simulerede nedbørshændelser. Der har været lagt vægt på, at forstå sorptionen og nedbrydningens betydning for udvaskningen. Desuden er det undersøgt om glyphosat nedbrydes fuldstændigt, eller om der akkumuleres AMPA. Undersøgelsen er blevet udført på Avedøre feltlokalitet, hvor sprækkesystemet er kendt, og hvor der tidligere har været udført andre pesticidundersøgelser (Nilsson et al, 2002).

Fase 1: Glyphosats sorption, nedbrydning og udvaskning

Forsøgsmetodik

For at bestemme glyphosats generelle udvaskning og persistens i muldlaget og den underliggende sprækkede moræneler ved Avedøre blev der udført tre feltforsøg på lokaliteten. Glyphosat blev sammen med forskellige tracere udspreddt på tre adskilte arealer (plots), og efter en periode med naturlig nedbør blev hver enkelt plot udgravet til en dybde på ca. 2 m. Fra udgravningerne blev der udtaget sedimentprøver til bestemmelse af glyphosats rumlige udbredelse. For at undersøge glyphosats sorption og nedbrydning i detaljer blev der desuden udført en række laboratorieforsøg med sedimenter fra en af udgravningerne (plot 1). Resultaterne er sammenholdt med en generel geokemisk og mikrobiologisk karakterisering af sedimenterne.



Figur 4. Udgravningen af Plot 1 december 2002

Plot 1, 2 og 3

Der blev i alt etableret 3 plots på hver 10 m^2 på feltlokaliteten ved Avedøre. De to første plots blev etableret d. 30. september 2002, og her blev den overliggende græstørn bortgravet ned til en dybde på 20 cm. Græstørven repræsenterer den øverste del af muldlaget på lokaliteten, der er på ca. 60 cm. Græstørven blev erstattet af ca. 10 cm bakkegrus (1-3 mm), hvorefter arealerne blev tilsat glyphosat (2 kg/ha), bromid (50 g/m^2) og brilliant Blue (10 g/m^2) opløst i et volumen på 20 liter vand svarende til 2 mm nedbør. Glyp-

hosaten blev tilført i form af produktet Roundup-garden. En analyse af produktet viste et indhold svarende til deklARATIONEN, og at AMPA-indholdet var mindre end 1%. Græstørven blev fjernet for at sikre en ensartet fordeling af den tilførte glyphosat, men det skal bemærkes, at der også her vil ske en binding og nedbrydning af glyphosat.

Efter en periode på 65 dage (d. 4. december 2002; figur 4) svarende til en naturlig nedbørsmængde på 218 mm regn blev plot 1 udgravet ned til en dybde på ca. 2 m. Fra udgravningen blev der udtaget sedimentter i følgende dybder (5 prøver fra hver dybde): 10-20 cm (bakkegrus), 20-30 cm, 45-55 cm, 90-100 cm, 140-150 cm og 170-180 cm, og disse blev analyseret for bromid, glyphosat og AMPA. Prøverne blev også anvendt til bestemmelse af glyphosats sorption og mineralisering, samt til en geokemisk og mikrobiologisk karakterisering af sedimentterne. Mineraliseringen blev yderligere bestemt i uforstyrrede sedimentsøjler udtaget i stålrør (diameter: 60 mm, længde: 100 mm), i samme dybder dog ikke i bakkegruset (figur 5). Søjlerne blev forsejlet med DBI-dut låg indtil anvendelse. Derudover blev der i selve moræneleren udtaget specifikke sprækkeprøver i 50, 90, 140 og 170 cm dybde (figur 6). Materiale fra sprækkevæggen (den yderste mm) blev udtaget med en steril spatel.



Figur 5. Udtagning af uforstyrrede jordsøjler til mineraliseringsforsøg

Efter en periode på 267 dage (24. juni 2003) med en naturlig nedbørsmængde svarende til 472 mm regn blev plot 2 udgravet. Som ved plot 1 blev der udtaget prøver fra 6 dybder, der alle blev analyseret for glyphosat og AMPA.

D. 24. juni 2003 blev der desuden etableret et tredje plot, hvor hele muldlaget var fjernet (70 cm), således at moræneleren og sprækkesystemet var blottet. Dette plot blev tilsat de samme tracere, men i modsætning til de øvrige plot var glyphosaten forinden bundet til lerkolloider isoleret fra lokaliteten. Dette plot simulerer således ”den værst tænkelige situation” med hensyn til kolloidbåren udvaskning af glyphosat. For at mindske fordampning fra plottet og nedfald af materiale blev udgravningen fyldt med et 60 cm tykt rallag. Efter en naturlig nedbørsmængde svarende til 287 mm blev plot 3 udgravet (3. december 2003) og der blev udtaget prøver til analyse for glyphosat og AMPA som beskrevet ovenfor.



Figur 6. Profilvæggen står ren og klar efter afrensningen og kan bruges direkte til prøvetagning af sprække og matrix prøver.

Karakterisering af sedimenterne

Sedimentprøverne fra plot 1 blev analyseret for indhold af total C (kulstof), total organisk C, total N og total S på en LECO-analyzer™. Nitrat, sulfat, chlorid og natrium blev analyseret på en Dionex ionchromatograf efter udrystning af sedimentet i milliQ-vand (1:2,5 w/w). pH blev bestemt i samme sedimentsuspension. Desuden blev der målt HCl-opløseligt jern og calcium efter tørring og glødning af sedimenterne og analyse på dels en ionchromatograf (Dionex) og dels et spektrofotometer (Jenway 6100). Sedimenternes kornstørrelsesfordeling blev bestemt ved granulometri efter vådsigtning, således at der blev opnået en vægtmæssig adskildelse af følgende fraktioner: ler-silt (<0,063 mm), finsand (0,063-0,200 mm) sand (0,20-0,60 mm) og grovsand (>0,2 mm).

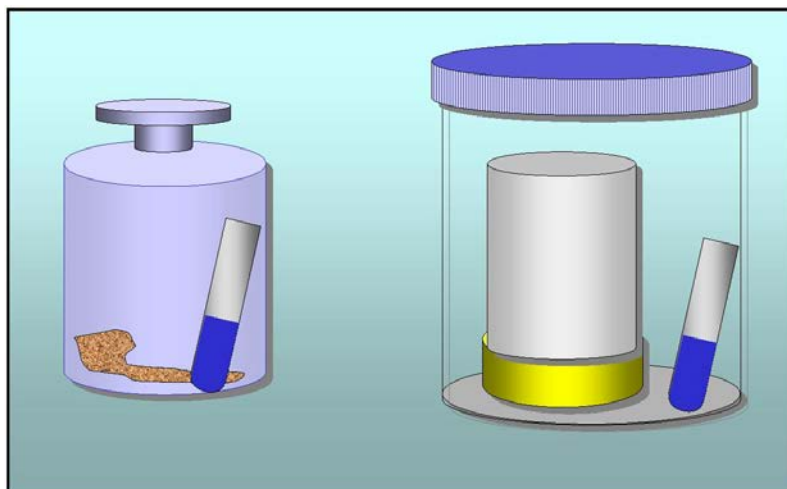
Antallet af dyrkbare bakterier (colony forming units; CFU) blev bestemt efter udrystning af sedimentet i milliQ-vand og udpladning på et fortyndet (1/300) dyrkningsmedie betegnet TCA (Brinch et al., 2002). Det fortyndede TCA-mediet er velegnet til tælling af bakterier i sedimentprøver.

Sorption og desorption

Sorptionen af glyfosat til sedimenterne fra de seks dybder blev bestemt efter OECD TG106 guideline. Sorptionen blev bestemt ved fem koncentrationer efter 96 timer, således at Freundlich adsorptionsisotermer kan beregnes. Freundlich isotermeren er beskrevet i ligning (1), hvor C_s og C_e er koncentrationen af henholdsvis sorberet og opløst stof efter at ligevægt har indstillet sig og K_F og n_F er empiriske konstanter, der beskriver henholdsvis bindingsstyrken og kurvens krumning.

$$C_s = K_F * C_e^{n_F} \quad (1)$$

Desorptionen blev efterfølgende bestemt ved tre successive udrystninger af sedimenterne i MilliQ-vand. pH og ledningsevne blev bestemt før og efter målingerne. Sorptionen blev beregnet ud fra Freundlich isotermer.



Figur 7. Mineraliseringsmålinger foretages i henholdsvis 100 ml standflasker og 1 60-100 mm stålrør med uforstyrrede jordsøjler

Mineralisering

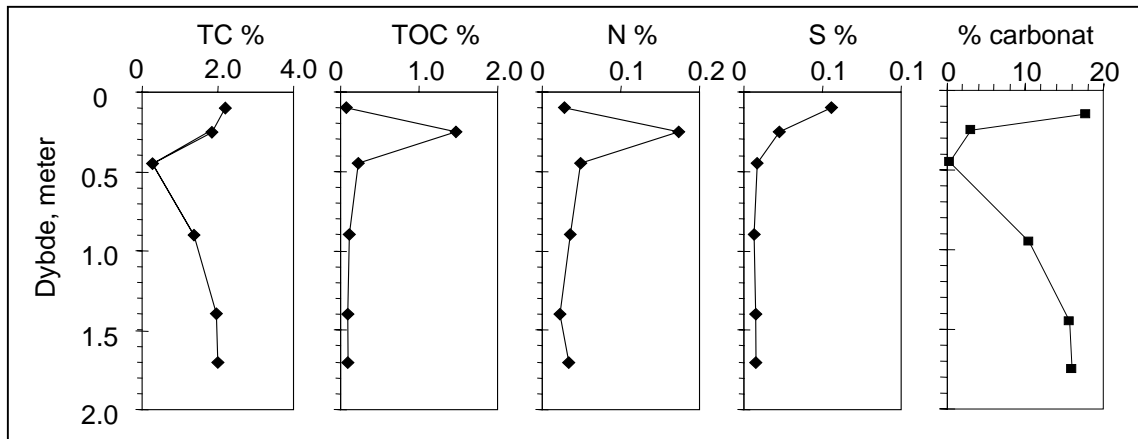
Mineraliseringen af glyphosat blev bestemt dels i flasker med 10 g sediment og dels i uforstyrrede jordsøjler (figur 7). Sedimenterne blev tilsat ^{14}C -glyphosat, hvorefter der i hver flaske blev placeret et reagensglas indeholdende 2 ml 1 N NaOH. Til bestemte tidspunkter blev basen udskiftet, og mængden af opfanget $^{14}\text{CO}_2$ blev bestemt ved væskescintillationstælling. For at sikre at basefældens CO_2 -absorptionskapacitet ikke blev opbrugt blev der tilsat en pH indikator (phenolphthalen). Den samlede koncentration af glyphosat i flaskerne var ved forsøgets start 1,0 mg/kg tør jord. De uforstyrrede jordsøjler blev tilsvarende tilsat ^{14}C -glyphosat opløst i et volumen Milli-Q-vand svarende til ca. 7% af vandindholdet i søjlerne. Opløsningen blev påført jordoverfladen og søjlerne blev derefter placeret i 750 ml lukkede glas indeholdende en basefælde som beskrevet ovenfor. Den samlede koncentration af glyphosat i søjlerne var ved forsøgets start 0,1 mg/kg tør jord svarende til en lav dosering på 500 g aktivt stof/ha.

Resultater

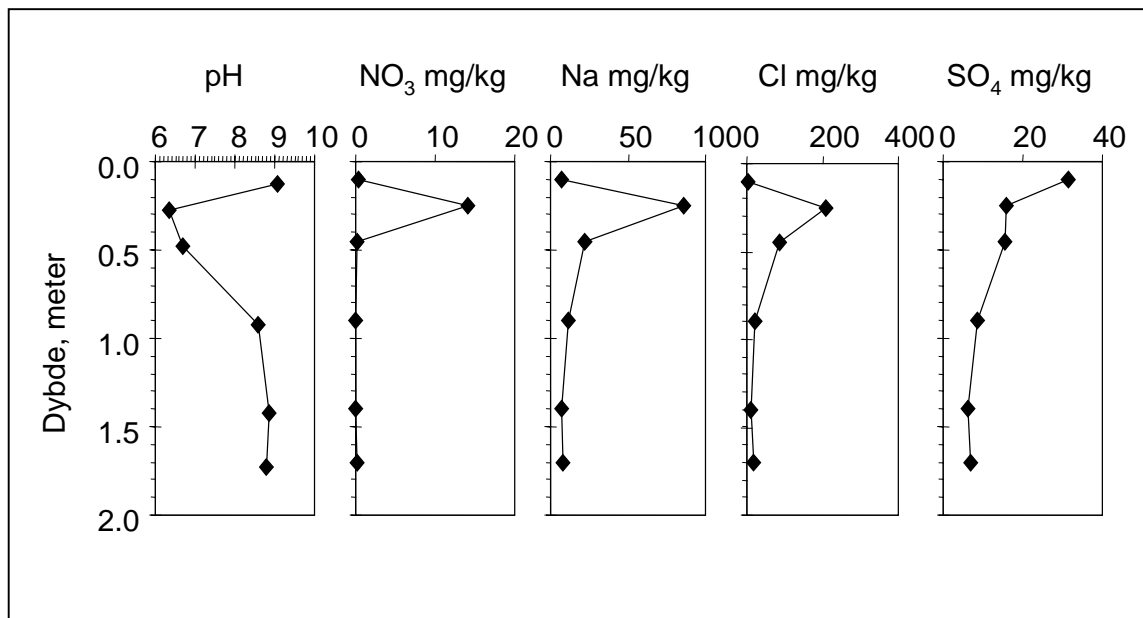
Karakterisering af sedimenterne

På plot 1 og 2 blev de øverste ca. 15 cm af muldlaget erstattet med bakkegrus. Det bortgravede lag bestod overvejende af græstørv. Under bakkegruset strakte B-horisonten sig ned til ca. 45 cm under terræn, og i forhold til de dybere sedimenter blev der her målt et noget højere indhold af organisk kulstof (figur 8). De højeste koncentrationer af total N og S, NO_3 , Na, Cl og SO_4 blev målt i B horisonten lige under bakkegruset, og for alle

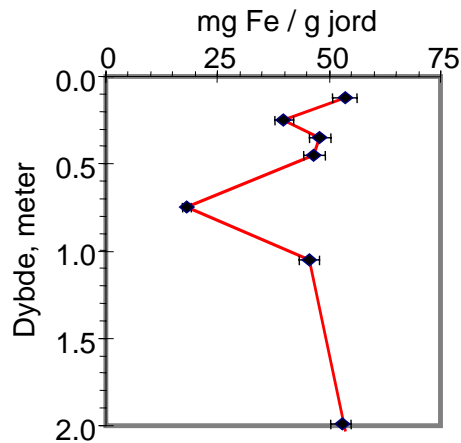
stoffer faldt koncentrationen med dybden (figur 8 og 9). Det høje indhold af Na og Cl i muldlaget kan skyldes at området ligger relativt kystnært. Sulfatindholdet er dog generelt set lavt, men højest øverst i profilet. Sammenlignet med muldlaget var pH højt i moræneleren, hvilket kan forklares med sedimentets høje kalkindhold. I muldlaget er den mikrobielle aktivitet desuden høj, hvilket fører til dannelse af CO₂ og dermed et lavere pH. Jernindholdet lå i hele profilet omkring 50 mg/g, hvilket svarer til hvad der er fundet andre steder i Øst-Danmark, dog var indholdet noget lavere i 60-80 cm dybde (figur 10)



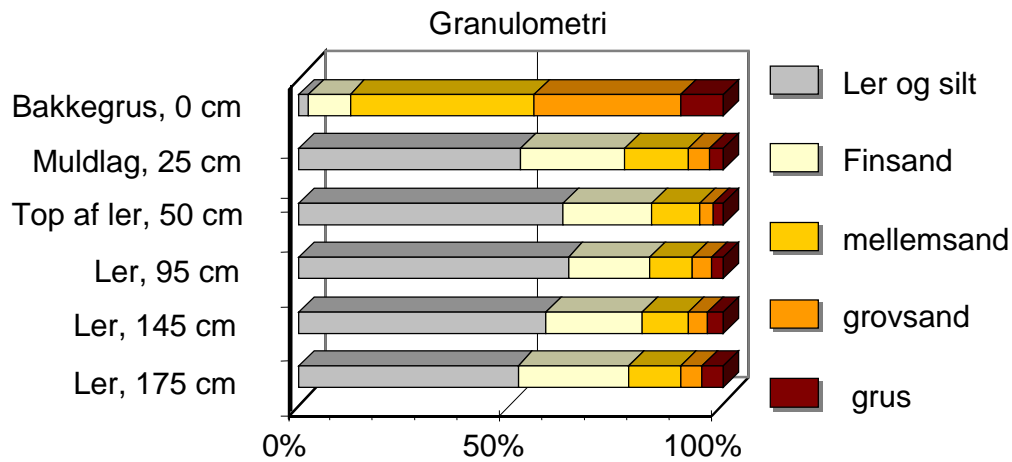
Figur 8. Jordprofilens indhold af total kulstof, total organisk kulstof, total kvælstof, total svovl og carbonat beregnet som vægtprocent af tørstof. Den øverste måling i hver figur er fra bakkegruset.



Figur 9. Jordprofilens pH, samt indholdet af vandopløseligt nitrat, natrium, chlorid og sulfat. Den øverste måling i hver figur er fra bakkegruset.



Figur 10. Jordens indhold af HCl-opløseligt Fe(III)+Fe(II).

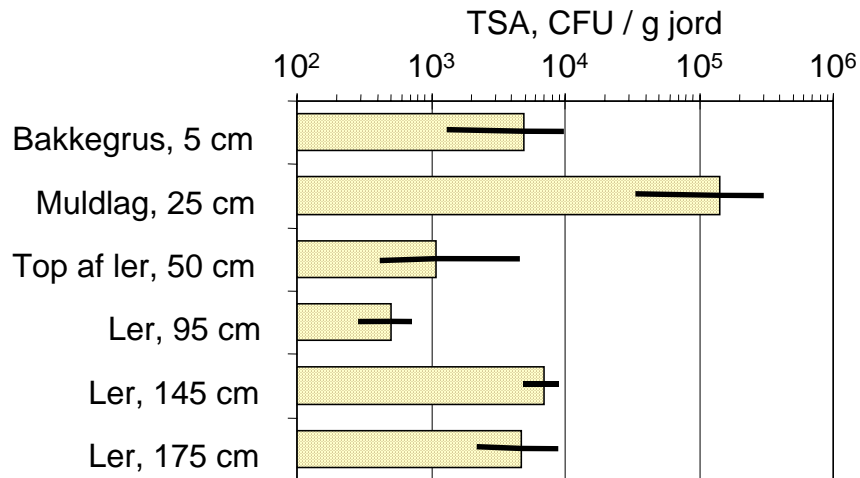


Figur 11. Vådsigteanalyser af jordprøverne fra Avedøre Plot 1

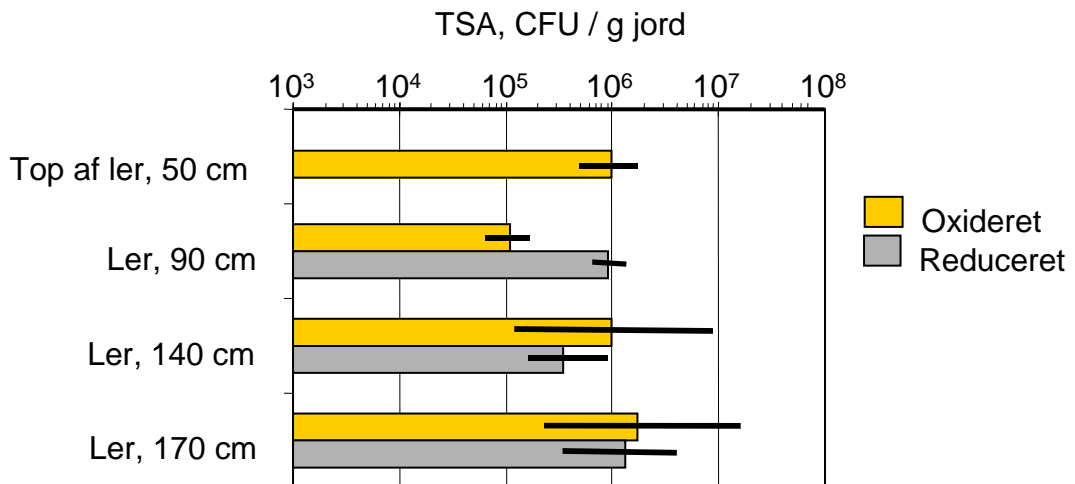
Kornstørrelsessammensætningen af bakkegruset og de underliggende sedimenter fremgår af figur 11. I alle sedimenterne udgør ler-silt-indholdet (<0,063 mm) over halvdelen af det minerogene indhold, mens finsand fraktionen (0,063-0,2 mm) udgør 20-25%. I modsætning hertil udgør ler-silt fraktionen kun 1-2% af bakkegruset.

Mængden af dyrkbare bakterier (CFU) er bestemt i blandede sedimentprøver fra både muldlaget og den underliggende moræneler. I muldlaget (25 cm) blev der målt 10^5 CFU/g jord, mens antallet faldt i den underliggende oxiderede moræneler til 10^3 - 10^4 CFU/g jord (figur 12). I moræneleren under muldlaget findes tydlige sprækker med oxiderede (rødfarvede) overflader og fra under ca. 80 cm dybde også reducerede/anaerobe (blåfarvede) sprækker. Først i en dybde under ca. 2,5 m findes en egentlig anaerob zone, med blåfarvet sediment. Da mængden af bakterier blev talt i blandede prøver, afspejler tallene ikke den heterogenitet, der er i moræneleren. Antallet af bakterier blev derfor også bestemt i materiale fra sprækkevæggene, og her blev der målt 10^5 - 10^6 CFU/g jord, uden at der dog var nogen tydelig forskel på de oxiderede og reducerede sprækker (figur 13). Årsagen til det lavere celletal i blandprøverne fra moræneleren sammenlignet med sprækkeprøverne skyldes sandsynligvis, at blandprøverne hovedsageligt består af matrixmateriale, og at der her er en væsentlig lavere mikrobiel aktivitet. Dette understøttes

af tidligere undersøgelser på lokaliteten, hvor der også blev målt et lavere bakterietal i matrixmaterialet sammenlignet med sprækkerne (Nilsson et al., 2002).



Figur 12. Indholdet af kolonidannende bakterier (CFU) i bulkprøver, som mest består af matrix materiale. Der er ca to størrelsesordner mellem disse data og de tilsvarende for sprækkeprøverne (fig. 13).

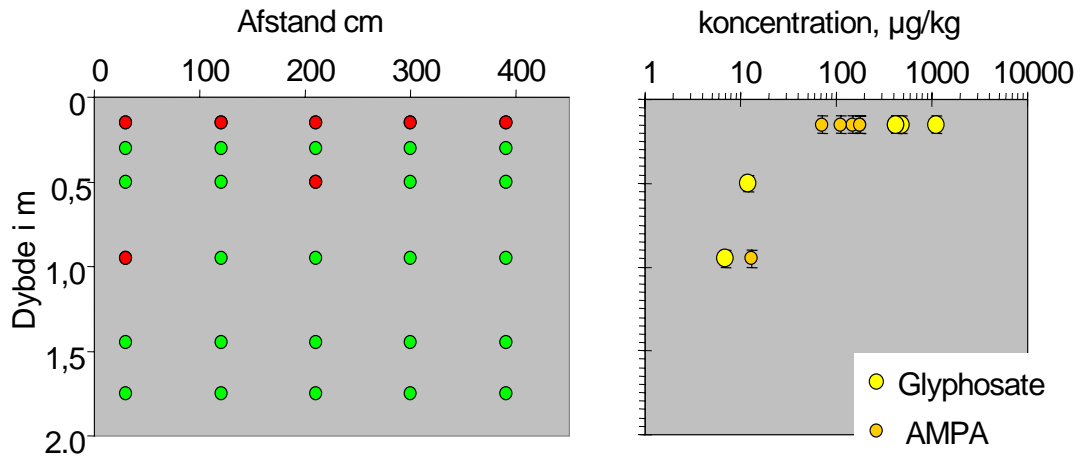


Figur 13. Indholdet af kolonidannende bakterier (CFU) i oxiderede og reducerede sprækker. Der kan ikke konstateres signifikant forskel på oxiderede og reducerede sprækker.

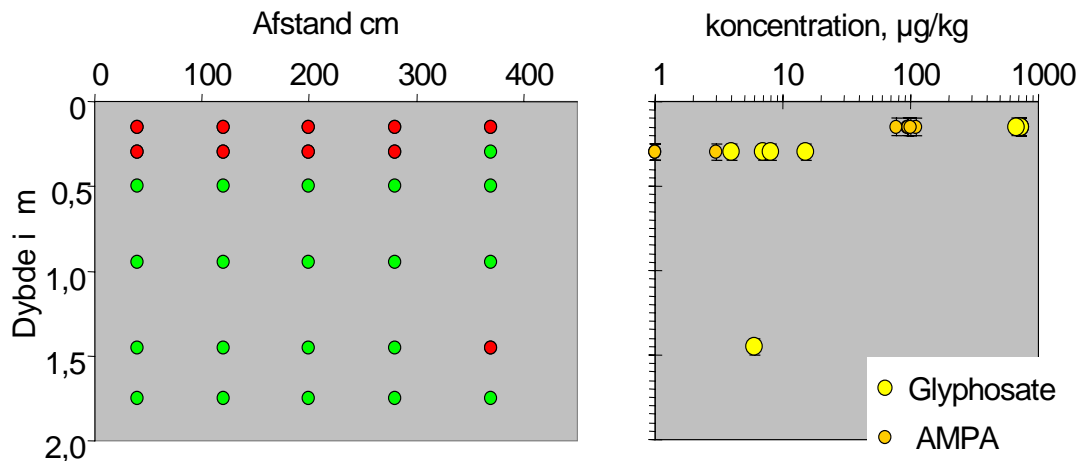
Plot 1, 2 og 3

I figur 14, 15 og 16 ses restkoncentrationerne af glyphosat og AMPA i henholdsvis plot 1, 2 og 3. Der blev fra hver plot udtaget 25 jordprøver fordelt over 5 dybder. Plot 1 og plot 2 blev udgravet henholdsvis 2 og 8 måneder efter tilførslen af glyphosat. Plot 3 blev udgravet efter 5 måneder og adskilte sig fra plot 1 og 2 ved at glyphosaten blev tilført den blottede leroverflade i 70 cm dybde. I plot 1 blev den overvejende del af glyphosaten fundet i bakkegruset (10-20 cm) og i mindre udstrækning i det underlig-

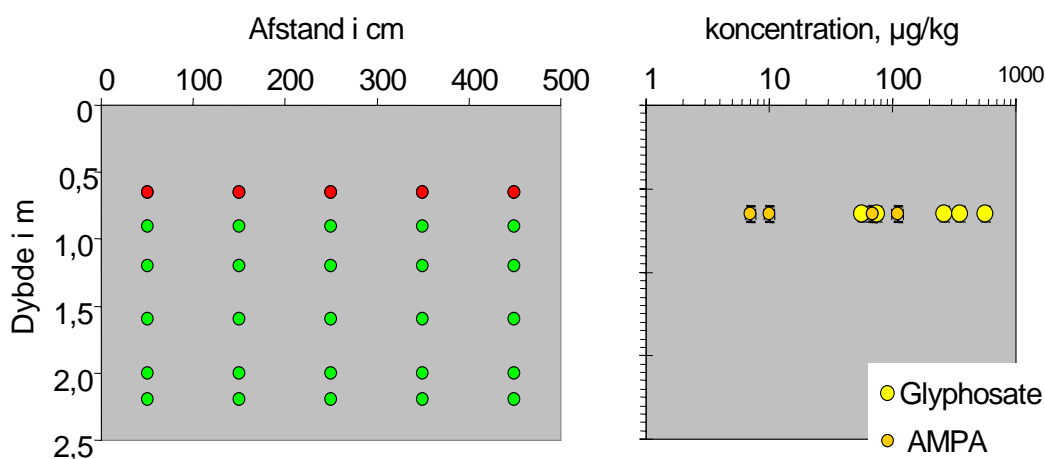
gende muldlag (20-30 cm). I bakkegruset blev der målt fra 670-730 $\mu\text{g}/\text{kg}$ glyphosat, mens der i muldlaget kun blev målt 4-15 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Derudover blev der kun målt glyphosat (6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i en enkelt dybereliggende prøve (145 cm). I flere prøver blev der også målt AMPA, men i væsentligt lavere koncentrationer end glyphosat. I bakkegruset målt f.eks. AMPA i koncentrationer på 77-110 $\mu\text{g}/\text{kg}$. En integration af de målte koncentrationer over dybden viste, at 72% af den tilsatte glyphosat kunne genfindes som enten AMPA eller glyphosat (figur 14). Genfindingen skal ses i lyset af, at noget glyphosat er blevet omsat fuldstændigt og dermed forsvundet fra jorden.



Figur 14. Residual-koncentrationer af glyphosat og AMPA i plot 1, udtaget 2 måneder efter udvandingen. Figuren til venstre viser prøvetagningsstederne, hvor en rød cirkel angiver, at der er fundet glyphosat/AMPA og en grøn cirkel angiver, at stofferne ikke er fundet. Figuren til højre angiver de målte koncentrationer af glyphosat og AMPA. Bemærk at øverste prøvetagningsdybde er i bakkegruset (10 cm under terræn).



Figur 15. Residual-koncentrationer af glyphosat og AMPA i plot 2, udtaget 8 måneder efter udvandingen. Figuren til venstre viser prøvetagningsstederne, hvor en rød cirkel angiver, at der er fundet glyphosat/AMPA og en grøn cirkel angiver, at stofferne ikke er fundet. Figuren til højre angiver de målte koncentrationer af glyphosat og AMPA. Bemærk at øverste prøvetagningsdybde er i bakkegruset (10 cm under terræn).



Figur 16. Residual-koncentrationer af glyphosat og AMPA i plot 3, udtaget 5 måneder efter udvandingen direkte på lerfladen. Figuren til venstre viser prøvetagningsstederne, hvor en rød cirkel angiver, at der er fundet glyphosat/AMPA og en grøn cirkel angiver, at stofferne ikke er fundet. Figuren til højre angiver de målte koncentrationer af glyphosat og AMPA. Bemærk at øverste prøvetagningsdybde er den øverste del af lerfladen (70 cm under terræn).

I plot 2 blev den overvejende glyphosatmængde fundet i bakkegrusset (420-1100 µg/kg) og kun i to af de dybereliggende prøver blev der også målt glyphosat (7-12 µg/kg; figur 15). I bakkegrusset var koncentrationen af AMPA noget højere end i plot 1 (71-180 µg/kg), hvilket indikerer, at der som følge af den længere inkubationsperiode er sket en yderligere omsætning af glyphosat til AMPA. Sammenlagt blev kun 52% af den tilførte glyphosat genfundet som AMPA eller glyphosat ved forsøgets afslutning (figur 15). Dette afspejler sandsynligvis, at en større mængde glyphosat er omsat grundet den længere forsøgsperiode.

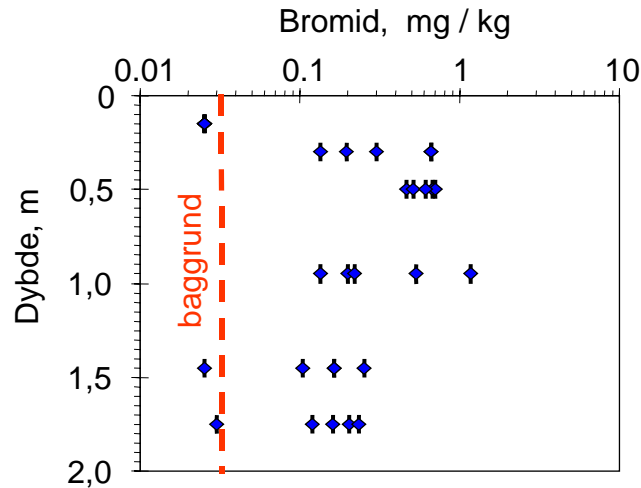
I plot 3, hvor glyphosaten blev tilført den blottede leroverflade, blev hele den målelige glyphosatmængde genfundet i det øverste lerlag (70 cm; figur 16). Dette plot blev udgravet efter 5 måneder, og på dette tidspunkt kunne ca. 72% af den tilførte glyphosat genfindes som enten glyphosat eller AMPA. Den tilførte glyphosat blev inden forsøget bundet til lerkolloider, således at der var optimale betingelser for en kolloidbåren transport af stoffet, men det var alligevel ikke muligt at måle stoffet i dybder under 70 cm.

Foruden glyphosat blev de enkelte plot tilsat en bromidtracer. I langt de fleste prøver var bromidkoncentrationen over baggrundsniveauet, og de målte værdier var generelt set jævnt fordelt ned gennem hele profilet (figur 17). Bromidundersøgelsen viser, at der har været en vertikal transport af vand ned gennem profilet.

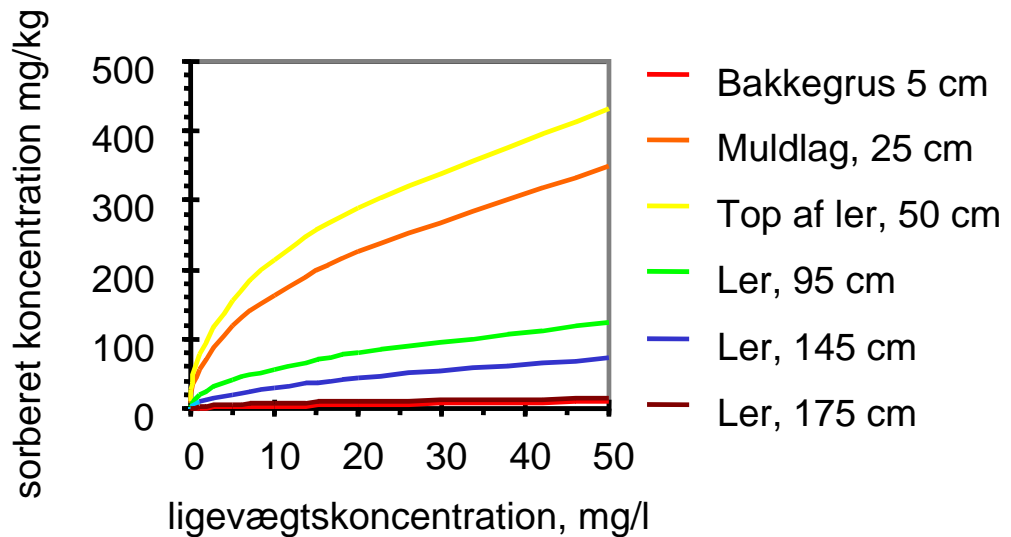
Sorption og desorption

Figur 18 viser sorptionsisotermene for glyphosat i forskellige dybder af plot 1. Det ses, at kurverne ikke er lineære, hvilket betyder at sorptionen er afhængig af den målte koncentration i væsken. Det er derfor ikke muligt, at beregne en K_d -værdi der beskriver

sorptionen indenfor et større koncentrationsinterval. I stedet er konstanterne K_F og n_F , der angiver henholdsvis bindingsstyrken og kurvens krumning, beregnet (tabel 2). Den største sorption blev målt i 25 og 50 cm dybde, hvilket kan skyldes det lavere pH i disse dybder. Et lavere pH vil påvirke både den ioniske ladning af glyphosat (figur 2) og ladingen af forskellige jernkomplekser i jorden, faktorer der begge vil øge sorptionen af glyphosat (de Jonge & de Jonge 1999). Sorptionen faldt med dybden, og den laveste sorption blev målt i 175 cm og i bakkegruset. Den lavere sorption i større dybde kan forklares med et højere pH og et lavere indhold af organisk kulstof.



Figur 17. Indholdet af bromidtraceren udvandet samtidig med glyphosat 2 måneder efter udvanding. Den røde linie angiver jordens baggrundsværdi

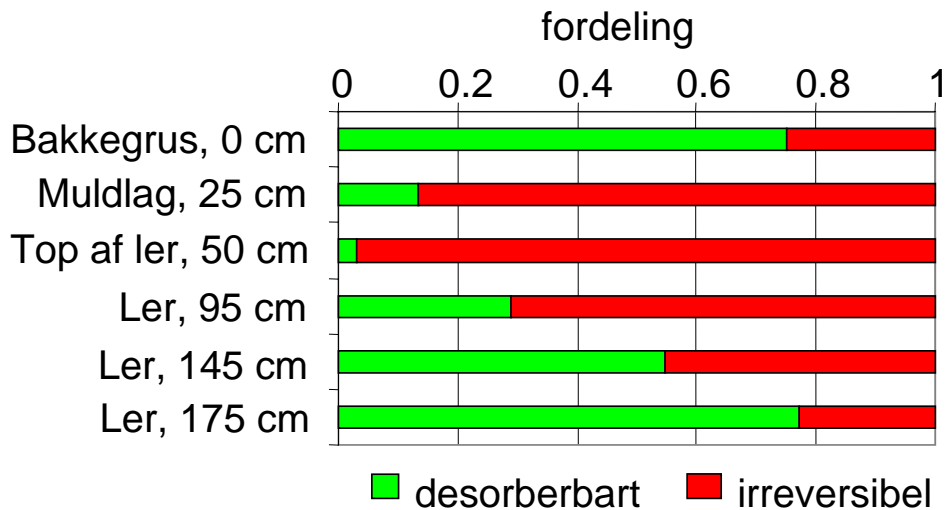


Figur 18. Sorptionsisotermer for glyphosat i Plot 1

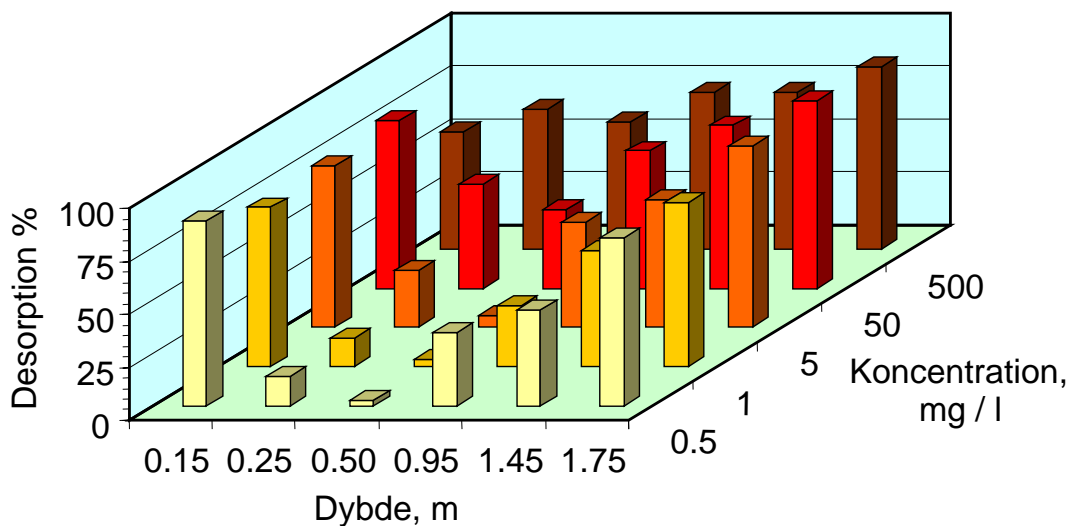
I de sedimenter hvor sorptionen var størst (50 cm og 25 cm), målt samtidig den laveste desorption (figur 19). Desorptionen var størst i bakkegruset og i 175 cm dybde. Ligesom sorptionen vil også desorptionen afhænge af den sorberede glyphosatkonzentration, og derfor vil der ved høje koncentrationer (50-100 mg/l) også ske en betydelig desorption, i de jorde hvor sorptionen var størst (figur 20).

Tabel 2: Sorptionskonstanter i forskellige dybder

Dybde	K_F	n_F
bakkegrus (5 cm)	0,5	0,78
25 cm	55,6	0,47
50 cm	76,6	0,44
95 cm	18,3	0,49
145 cm	8,5	0,55
175 cm	2,3	0,49



Figur 19. Fordelingen mellem desorberbart og irreversibelt bundet glyphosat

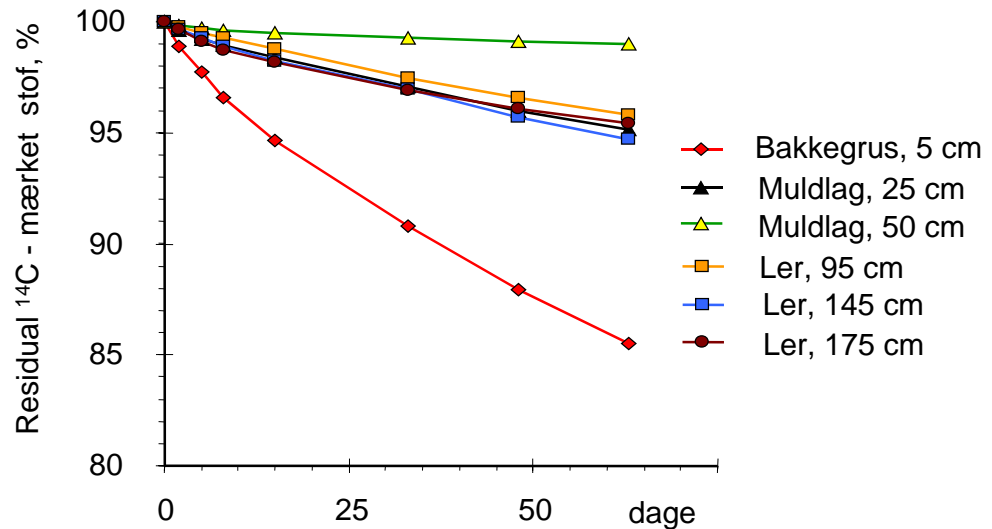


Figur 20. Den koncentrationsafhængige desorptionsprocent i Plot 1. Farverne fra gul til rød indikerer stigende initial koncentration (0,5-500 mg/l).

Mineralisering

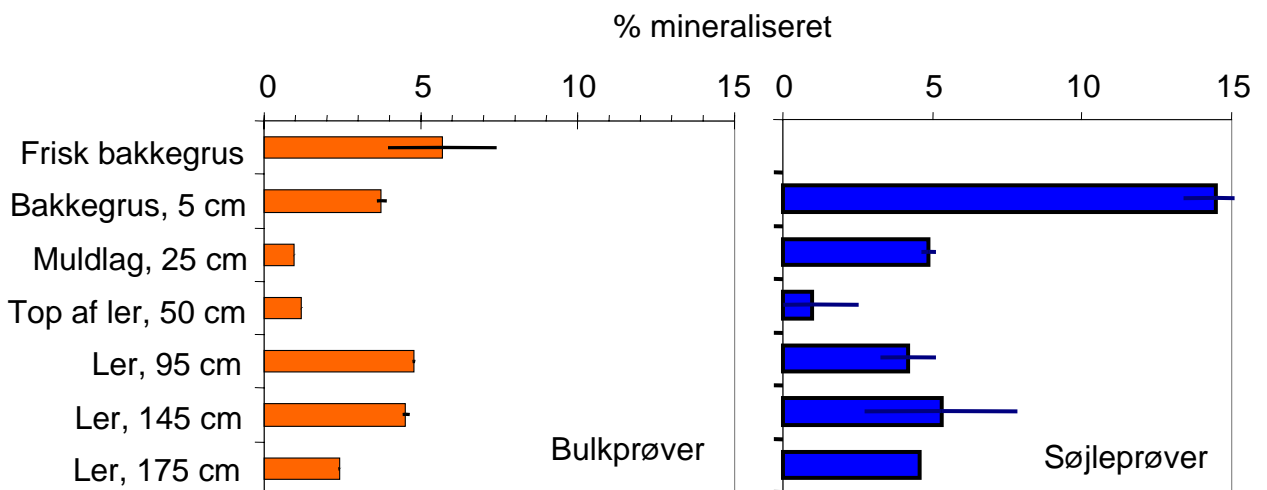
Glyphosats fuldstændige omdannelse til CO₂ i sedimenterne er bestemt dels i flasker med 10 g homogeniseret sediment og dels i intakte søjler med ca 500 g jord hvor sedimenternes naturlige lejring er bibeholdt.

Mineraliseringen var langsomst i 25 og 50 cm dybde, hvor mindre end 2% af den tilsatte glyphosat var omdannet til CO₂ indenfor 60 dage (Figur 21 og 22). Dog viste forsøg med intakte søjler en noget større mineralisering i bakkegruset og i 25 cm dybde. Der er ikke nogen umiddelbar forklaring på denne forskel. Den største mineralisering blev generelt set fundet i de sedimenter hvor sorptionen var mindst og desorptionen



var størst d.v.s. i den dybere del af profilet (95-175 cm) og i bakkegruset.

Figur 21. Mineraliseringen af glyphosat i intakte søjler beregnet som residual mængde.



Figur 22. Sammenligning af mineraliseringen efter 60 dage i henholdsvis bulkprøver og intakte søjler.

Diskussion

Undersøgelserne har vist, at moræneleret ved Avedøre indeholder oxiderede og reducerede (anaerobe) sprækker, sidstnævnte dog kun i dybder under ca. 80 cm. Der observeredes et større bakterietal i sprækkerne, sammenlignet med blandprøverne der hovedsageligt bestod af matrixmateriale. Dette kan forklares med, at der gennem sprækkerne transporteres vand med opløst organisk stof, der kan nedbrydes af mikroorganismene, hvorved ilten fjernes (Vinther et al. 2001). Selvom bromidundersøgelsen har vist, at der sker en vertikal vandtransport gennem leret, er ikke alle sprækker nødvendigvis aktive (Vinther et al., 1999). De reducerede sprækker burde teoretisk set være aktive, da deres reduktion sandsynligvis er et resultat af omsætning af transporteret kulstof. Der var dog ingen signifikant forskel på bakterietallene i de oxiderede og reducerede sprækker. Det er muligt at en mere sikker identifikation af de aktive sprækker, ville have givet et højere bakterietal.

Selvom der var en vertikal transport af bromid gennem profilet, observeredes ingen nævneværdig transport af glyphosat. I plot 1 var det kun i en enkelt dybereliggende prøve, at der blev målt glyphosat, og i dette tilfælde var koncentrationen kun 6 µg/kg. Tilsvarende viste kun to prøver fra plot 2 en vertikal transport af glyphosat. De observerede fund af glyphosat viser dog, at der kan foregå en begrænset transport af glyphosat gennem sprækkerne, men at stoffet er meget heterogent fordelt. I plot 3, hvor glyphosat ellers blev tilsat på en form, der skulle stimulere kolloidbåren transport, sås slet ingen transport af glyphosat. Dette var overraskende fordi glyphosaten her blev tilsat direkte på den sprækkede leroverfladen, på en form der formodes at fremme udvaskningen af stoffet. Det formodes, at de manglende fund af glyphosat i plot 3 skyldes den heterogene fordeling af de aktive sprækker i leren, og at flere analyser måske ville have afsløret prøver med glyphosat/AMPA som set i plot 1 og 2.

I plot 1 og 2 blev der ved udgravningen genfundet henholdsvis 72,2 og 52,9% af den tilsatte glyphosat. En vis del af den manglende glyphosat er uden tvivl mineraliseret, sådan som det også er vist i laboratorieforsøgene. Det største mineraliseringspotentiale blev fundet i bakkegruset, hvor 5-15% af den tilsatte glyphosat blev mineraliseret indenfor en periode på 60 dage. I modsætning hertil observeredes den mindste mineralisering i overjorden, hvor der kun blev mineraliseret 1-2%. Dette er overraskende, da tidligere undersøgelser med andre pesticider har vist, at specielt overjorde har det største potentiale for pesticidmineralisering (Larsen et al., 2000). Undersøgelserne ved Avedøre tyder imidlertid på, at når det gælder glyphosat, så er mineraliseringspotentialet størst, i sedimenter hvor sorptionen er lille og desorptionen tilsvarende stor. I en undersøgelse med forskellige grustyper observeredes tilsvarende en hurtig mineralisering af glyphosat sammenlignet med en overjord (Strange-Hansen et al., 2004)

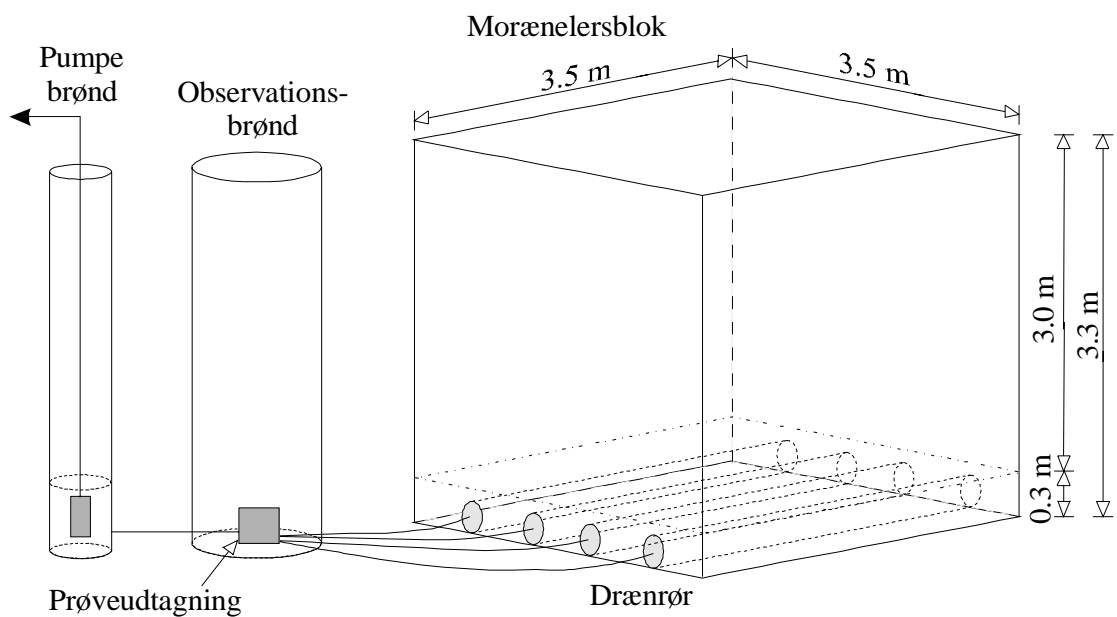
Det er tidligere vist, at mikroorganismene kan udnytte glyphosat som en fosforkilde (Dick og Quinn, 1995). De højeste fosfatkoncentrationer findes almindeligvis i overjorden, og det er muligt, at mikroorganismene her foretrækker naturligt fosfat fremfor glyphosat, og at mineraliseringen derfor bliver begrænset. På den anden side har overjorden også et højt indhold af organisk kulstof, der kan fungere som kulstofkilde for mikroorganismene, og dermed stimulere en generel omsætning af glyphosat.

Fase 2 Et kontrolleret nedslivningsforsøg på felt-skala

I projektets fase 2 er der blevet udført et kontrolleret feltforsøg, for at bestemme udvaskningen af glyphosat gennem sprækker i moræneleren ved Avedøre under umættede forhold. Forsøget er blevet udført på en lerblok, der er afgrænset fra det omgivende sediment i bunden af en stålplade og på siderne af bentonitvægge.

På grund af glyphosats stærke sorption formodes stoffet overvejende at blive transporteret gennem sprækkerne ved såkaldt kolloidbåren transport, det vil sige bundet til lerkolloider. Lerkolloider er meget små mineralpartikler, der efter opslemning i vand ikke sedimentere, og det er derfor muligt at adskille dem fra det øvrige sediment. Den anvendte glyphosat blev inden udvaskningsforsøget bundet til kolloider isoleret fra lokaliteten, således at betingelserne for kolloidbåren transport var tilstede.

Forsøgsmetodik



Figur 23: Skitse af den isolerede morænelersblok, samt tilhørende observations- og pumpebrønd

Morænelersblokken

Forsøgsinstallationerne ved Avedøre består af en morænelersblok med dimensionerne 3,5 m x 3,5 m x 3,3 m (se figur 23). Blokken er isoleret fra omgivelserne med lodrette bentonitvægge og i bunden af en stålplade. Uden om bentonitvæggene er der et lag af

grus og i bunden af gruset et ringdræn, der er forbundet til en pumpebrønd. Ringdrænet gør det muligt at dræne gruset, og dermed kontrollere grundvandsspejlet i den omliggende moræneler. Lige over stålpladen er der placeret fire vandrette drænrør, hvorfra vandet samles og ledes til først en observationsbrønd (diameter 1,5 m, dybde 4 m) og derefter en pumpebrønd (diameter 0,4 m dybde 4 m). Forsøgsopstillingen gør det muligt at pumpe vand fra drænene, og dermed kontrollere vandstanden i blokken og samtidig at udtage vandprøver fra drænene. Da bentonitvæggene langs blokkens nedre kanter er utætte i mindre grad fastholdes det samme grundvandsniveau i blokken og den omliggende grus svarende til et niveau på ca. 30 cm over stålpladen. Herved kan infiltrationen af vand gennem blokkens umættede zone (3 m) foregå med minimal hydrologisk forstyrrelse fra omgivelserne. En del af A-horisonten (øverste 20 cm) er fjernet fra blokken.



Figur 24: Sprinklersystem over forsøgsblokken, hvor glyphosat og andre sporstoffer tilsættes.

For at mindske algevækst på blokkens infiltrationsareal var de øverste 10 cm erstattet af et lag ral. Over arealet blev der installeret en automatisk vandingsmaskine (figur 24), således at der kan vandes med forskellige intensiteter. Da der har været problemer med, at der trænger vand gennem bentonitvæggene ind i blokken, blev vandingsarealet begrænset til et areal på 3 m x 3 m. Blokken blev overdækket med et træskur for at beskytte udvaskningsforsøgene mod naturlige nedbørshændelser, således at vandfluxen gennem forsøgsblokken kan kontrolleres og holdes konstant. Tidligere forsøg har vist, at luftfugtigheden indvendig i skuret er nær 100% og at fordampningen til omgivelserne derfor er begrænset til et minimum.

Forsøgsplan

Inden at blokken blev tilført glyphosat blev der udført to forforsøg, hvor formålet med det første var at bestemme om der vil remobiliseres tracere fra tidligere forsøg under driften af blokken, og formålet med det andet var at bestemme størrelsen af fortyndingen forårsaget af utætheder i bentonitvæggen. Alle forsøg blev udført med en vandtilførsel på 7 mm/døgn, hvilket er et kompromis mellem på den ene side at sikre, at vandingsintensiteten skal minde om naturlige regnvejrshændelser i Danmark, og på den anden side skal kunne spredes jævnt over forsøgsarealet med den anvendte vandingsbom. Vandet blev oppumpet fra det underliggende kalkmagasin og ledt gennem en sandkolonne for at fjerne dannede jernoxider.

Forforsøg 1: Remobilisering af tracere

Formålet med dette forforsøg var at undersøge om der under driften af blokken vil ske en remobilisering af residual, bromid, sulforhodamin B og uranin fra tidligere forsøg (Nilsson et al., 2002; Mortensen et al, 2004). Tre døgn inden forforsøget blev blokken drænet, hvorefter overfladen blev tilført en rentvandspuls på 7 mm fordelt over 20 min. Blokken blev efterfølgende drænet i yderligere 2 døgn og koncentrationen af tracere i udløbsvandet blev bestemt. Der blev hverken konstateret udvaskning af residual bromid, sulforhodamin B eller uranin under de givne betingelser.

Forforsøg 2: Fortynding

Formålet med dette forforsøg var at bestemme den fortyndingsfaktor som alle målte koncentrationer i udløbsvandet fra bunddrænet skal ganges med som følge af utætheder i bentonitvæggen der adskiller blokken fra omgivelserne. Et døgn inden forforsøget blev blokken drænet, hvorefter der blev tilsat en puls af uranin på 7 mm (10 mg/l) fordelt over en time. Blokken blev efterfølgende dagligt tilført 7 mm rent vand hver gang fordelt over en time og mængden af uranin i udløbsvandet blev bestemt.

Forsøg med glyphosat

Inden forsøget blev den anvendte glyphosat bundet til naturlige ler- og humuskolloider fra lokaliteten. 100 g overjord blev blandet med 1000 ml Milli-Q-vand og blended i 60 sekunder. Blandingen henstod derefter i 36 timer, således at større partikler (større end ca. 2 μm) kunne sedimentere. Ikke sedimenterede kolloider (< 2 μm) blev talt med en Beckmann coulter counter Multisizer 300 og glyphosats sorptionskapacitet til disse kolloider blev bestemt ved fire koncentrationer af glyphosat. ^{14}C -mærket glyphosat blev tilsat en suspension af kolloider og efter henholdsvis 2 og 24 timer blev der udtaget delprøver. Delprøverne blev centrifugeret ved 13.500 g hvorefter koncentrationen i væsken blev bestemt. Undersøgelsen viste, at ca. 50% af glyphosaten var bundet til kolloiderne.

Ved forsøgets begyndelse blev blokkens areal tilført en 10 l stamopløsning indeholdende glyphosat, samt følgende tracere: bromid, sulforhodamin B og to typer latexkugler med en diameter på henholdsvis 0.35 μm og 1.0 μm . De to typer latexkugler blev valgt for at kunne simulere forskellige kolloidstørrelses transport gennem leren. Begge kugler har en størrelse svarende til størrelsen af naturlige ler- og organiske kolloider, hvor sidstnævnte f.eks. kunne være en bakterie. Herefter blev blokken tilført 55 l rent vand, svarende til en samlet puls på 7 mm (stamopløsning + rent vand) fordelt over 1

time. Koncentrationen af glyphosat og tracere i stamopløsningen fremgår af tabel 3. Blokken blev efterfølgende dagligt tilført 7 mm rent vand hver gang fordelt over en time og mængden af glyphosat og tracere i udløbsvandet blev bestemt.

Tabel 3: Glyphosat og tracere tilsat blokken (a.i.: aktivt stof).

Stoffer	Koncentration	Total masse
Glyphosat	2 kg/ha	2 g a.i.
Bromid	3000 mg/l	195 g
Sulforhodamin B	92 mg/l	6 g
0.35 µm latexkugle	1.33 X 10 ¹¹ kugler/l	8.65 X 10 ¹²
1.0 mm latexkugle	1.34 X 10 ¹⁰ kugler/l	8.71 X 10 ¹¹

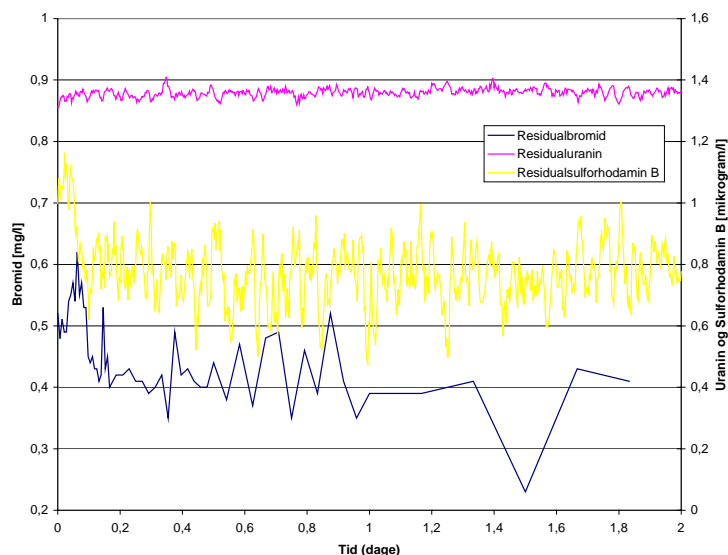
Analyser

Glyphosat blev analyseret af Eurofins A/S ved ekstraktion af prøverne med ammoniak og derivatisering. Det derivatiserede ekstrakt blev analyseret ved brug af HPLC-MS. Detektionsgrænsen for vandprøver og jordprøver var henholdsvis 0,01 µg/l og 2 µg/kg. Sulforhodamin B blev målt fluorometrisk både kontinuert i felten (måling hver 4. minut) og i laboratoriet. Bromid blev målt i laboratoriet på en Dionex ionchromatograf. Latexkuglerne blev talt efter filtrering af prøverne og fluorescensmikroskopering af filterne. De anvendte latexkugler var af mærket Fluoresbrite YG (0,35 µm) med farven gulgrøn og Fluoresbrite BB (1,0 µm) med farven lys blå.

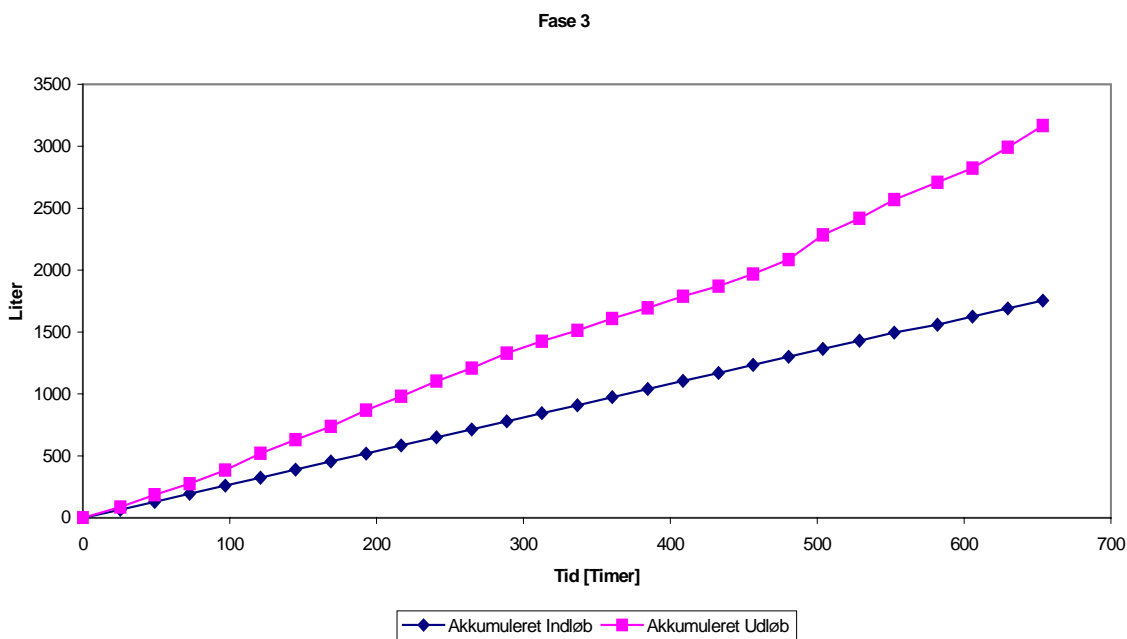
Resultater

Forforsøg 1: Remobilisering af tracere

Resultaterne af remobiliseringsforsøget viste, at der hverken blev udvasket nævneværdige mængder af residual bromid, sulforhodamin B eller uranin (figur 25), stoffer der fra tidligere forsøg må formodes at sidde i blokkens jordmatrix eller i lukkede sprækker uden forbindelse til bunddrænet. Koncentrationen i blokkens udløb af bromid var 0,2-0,6 mg/l, af sulforhodamin B 0,8 µg/l og af uranin 1,35 µg/l, hvilket for alle tre stoffers vedkommende er lave koncentrationer, sammenlignet med den mængde der tidligere har været anvendt. De målte koncentrationer vurderes derfor at være meget nær egentlige baggrundsværdier for forsøgsblokken. Det vides f.eks., at koncentrationen af bromid i borerer placeret uden for blokken er i intervallet 0,2-0,5 mg/l.



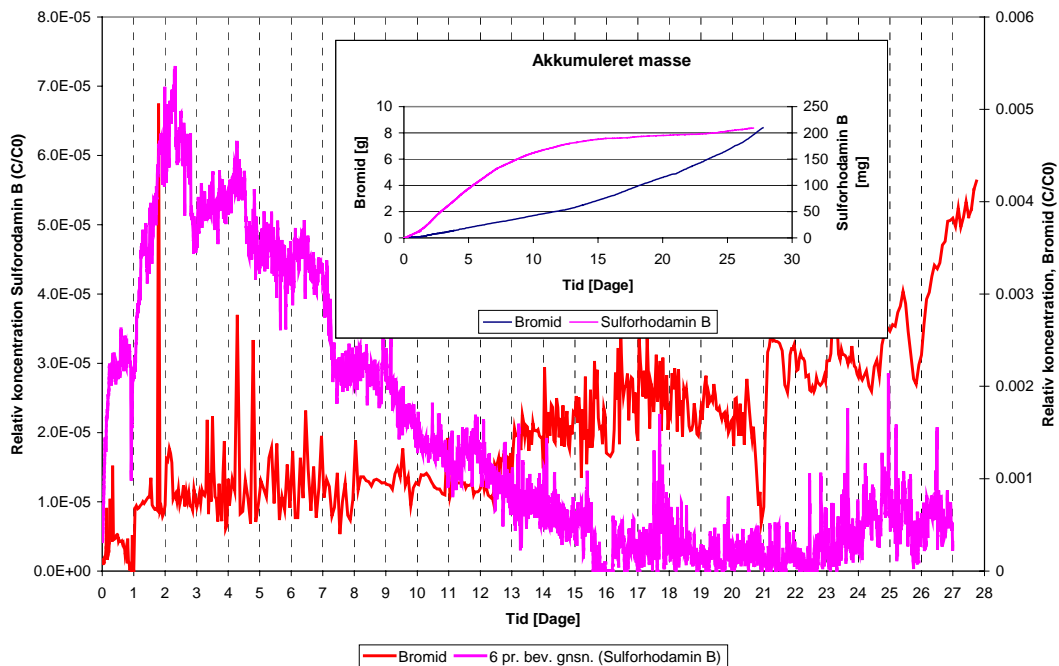
Figur 25: Udvaskning af residual bromid, sulfhodamin B og uranin til blokkens bunddræn før tilsætning af disse tracere (forforsøg 1)



Figur 26: Vandtilførsel (indløb) og udvaskning (udløb) fra blokken. Forholdet mellem indløb og udløb blev beregnet til 1,8 (forforsøg 2).

Forforsøg 2: Fortynding

Vandbalancen for forsøgsblokken er bestemt som forholdet mellem nedsvivningsraten (7 mm/døgn) og den vandmængde der pumpes ud fra blokkens bunddræn (figur 26). Udstrømningen fra bunddræne er i gennemsnit målt til 12,6 mm/døgn, hvilket er en 1,77 gange større vandmængde end den der blev vandet ud på toppen af blokken. Årsagen er at der trænger vand ind i blokken fra omgivelserne og det betyder at alle målte koncentrationer i udgangsdrænet skal ganges med denne faktor. Fortyndingsfaktoren er noget lavere end den faktor der blev beregnet ved tidligere forsøg på blokken (Nilsson et al., 2002), hvilket bl.a. skyldes at den naturlige nedbørsmængde udenfor forsøgsblokken har været mindre end tidligere.



Figur 27: Udvaskning af bromid og sulforhodamin B til blokkens bunddræn i 3.0 m dybde. Koncentrationen af bromid og sulforhodamin B er angivet som relative koncentrationer (C/C_0). Tracere og glyphosat blev tilsat blokken på dag 0, hvorefter blokken de næste 28 dage blev vandet svarende til en nedsvivningsrate på 7 mm/døgn. Vandet blev tilført som en daglig puls (lodrette stiplede linier) hver gang af en times varighed. Desuden er i det indsatte diagram vist massegenfindingen af bromid og sulforhodamin B (efter 28 dages udvaskning).

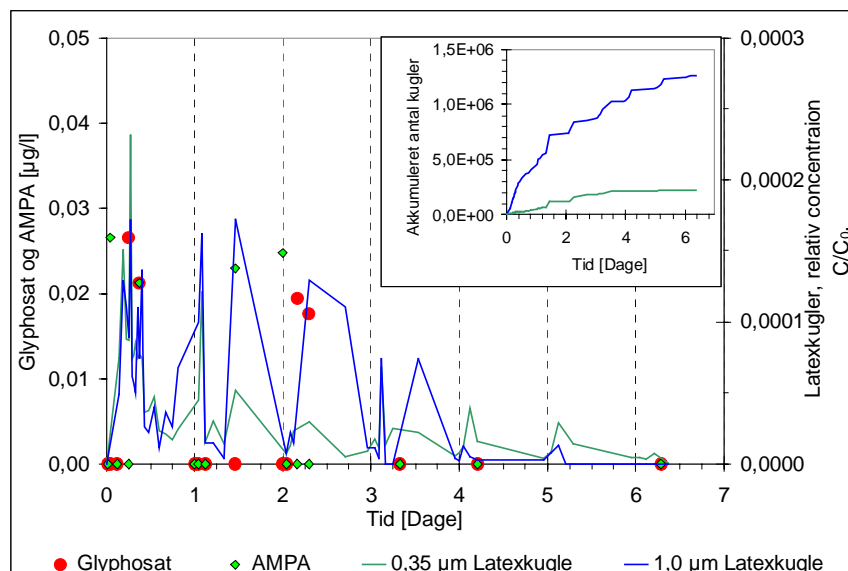
Forsøg med glyphosat og tracere

Figur 27 viser den relative koncentrationen af bromid og sulforhodamin B i blokkens udløb, efter at der var blevet tilsat glyphosat og tracere. Umiddelbart efter forsøgsstart blev der målt sulforhodamin B i udløbet svarende til en koncentration på $0,8 \mu\text{g/l}$ efter korrektion for baggrundsværdien, hvorefter koncentrationen steg for at nå et maximum efter 2-3 dage ($2,3\text{-}2,5 \mu\text{g/l}$). Herefter faldt koncentrationen igen og nåede baggrunds niveauet efter ca. 15-16 dage. I et tidligere forsøg på blokken hvor der også blev anvendt sulforhodamin B som tracer blev der observeret et lignende kurveforløb (Nilsson et al, 2002; Mortensen et al, 2004). Efter at maksimumkoncentrationen var nået observeredes et langsomt fald i koncentrationen, hvilket blev forklaret med at sorptions-, diffusions- og dispersionsprocesser tilbageholder stoffet og dermed forsinker udvaskningen. For at

afgøre hvilke(n) af de nævnte processer der er dominerende er det nødvendigt at udføre en numerisk modellering der tager højde for at strømmingen gennem den umættede zone foregår i sprækket ler (dobbeltporøst medie). En sådan modellering har tidligere vist, at der foregår en betydelig diffusionen af både bromid og sulforhodamin B ind i matrix, og at sorptionen er af mindre betydning.

Der blev tilsvarende målt bromid over baggrundsniveauet umiddelbart efter forsøgsstart, men i modsætning til sulforhodamin B steg koncentrationen under hele forsøgsperioden og nåede en koncentration på 10.7 mg/l efter 27 dage. Tilsyneladende blev maksimumkoncentrationen ikke nået indenfor forsøgsperioden, hvilket kan skyldes at bromid i højere grad end sulforhodamin B er påvirket af ovennævnt at diffusions- og dispersionsprocesser. Igen vil det være nødvendigt at foretage en numerisk modellering, for at forstå hvilke processer der styrer udvaskningen af bromid.

Den akkumulerede massegenfindning af bromid og sulforhodamin B er også angivet i figur 27 (indsat graf). Det fremgår at massegenfindningen af bromid efter 28 dage er 8,4 gram svarende til 4,3 % af den tilsatte bromidmængde. Tilsvarende blev der genfundet ca. 200 mg sulforhodamin B, svarende til 3.3 % af den tilsatte sulforhodamin B mængde. I et tidligere forsøg på blokken, med tilnærmelsesvis samme vandingsintensitet, blev der genfundet en noget mindre mængde sulforhodamin (2,3%). Denne noget lavere genfindning kan forklares med at vandingen foregik med en konstant rate fordelt over hele døgnet, mens vandingen i glyfosatforsøget foregik som daglige regnvejrhændelser af en times varighed. En forøget udvaskning af sulforhodamin B under betingelser med adskilte regnvejrhændelser er tidligere påvist i både laboratorie- og markforsøg (Flury, 1996; Kladvivko et al., 1999; Elliott et al, 2000; Cote et al., 2000).



Figur 28. Udvasning af latexkugler og glyphosat til blokkens bunddræn i 3.0 m dybde. Kolloidtracere og glyphosat blev tilsat blokken på dag 0, hvorefter blokken blev vandet de næste 28 dage, svarende til en nedsivningsrate på 7 mm/døgn. Vandet blev tilført som en daglig puls (lodrette linier) hver gang af en times varighed. Den røde stiplede linie angiver detektionsgrænsen for glyphosatanalysen. Bemærk at koncentrationen af latexkuglerne er angivet som relativ koncentration (C/C_0). Den akkumulerede massegenfindning af de to tracere er vist i det indsatte diagram.

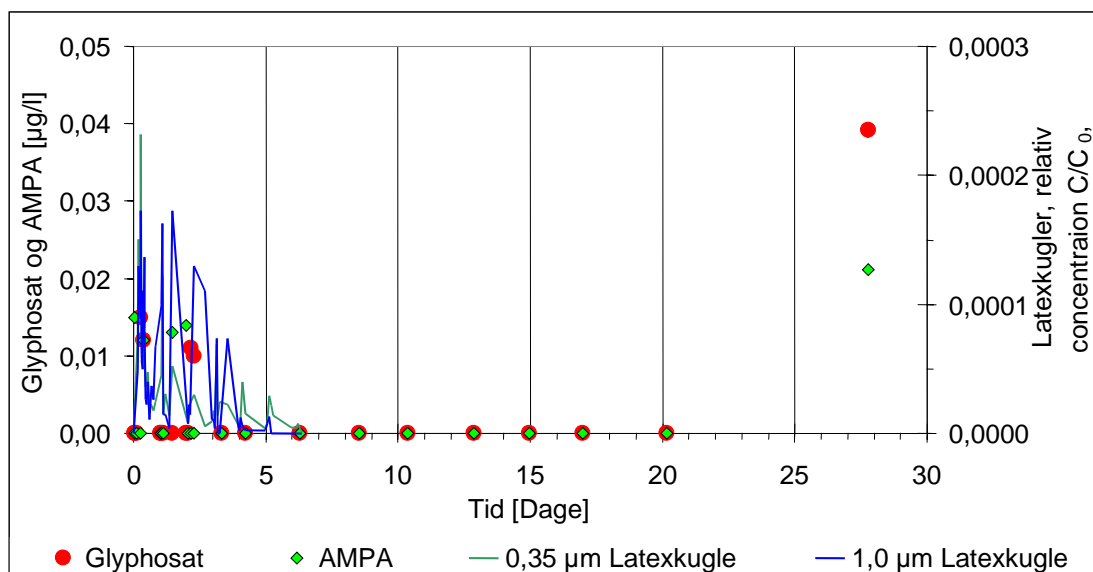
Figur 28 viser udvaskningen af glyphosat og de to typer latexkugler målt i udløbet under blokken. Bemærk at glyphosat er angivet i absolutte koncentrationer (korrigeret for fortynding) mens latexkuglerne er angivet som relative koncentrationer (C/C_0). Allerede ganske få timer efter forsøgsstart blev der målt latexkugler i udløbet og der var en tendens til at antallet toppede umiddelbart efter hver simulerede regnvejrshændelse. Overordnet set var mængden af kugler dog faldende og efter 6-7 dage var det ikke længere muligt at tælle latexkugler i udløbsvandet. Den akkumulerede massegenfinding efter 6-7 døgn (indsat diagram i figur 28) viser at i størrelsesordenen $10^5 - 10^6$ kugler er udvasket til 3 meters dybde, hvilket skal ses i forhold til at blokkens overflade blev tilført $10^{11} - 10^{12}$ kugler. Der blev således kun genfundet ca. 0,0001% af den tilsatte mængde. I forhold til tidligere forsøg på blokken med et højt vandflow er genfindingen lav. Den lave genfinding skyldes sandsynligvis at andre transportmekanismer er gældende ved lave vandingsintensiteter.

Det forhold at den første detektion af latexkugler sker indenfor få timer og dermed er et resultat af den første regnvejrshændelse tyder på at der er direkte sprækkekontakt mellem jordoverfladen og blokkens bund i tre meters dybde. Dette understøttes desuden af at mængden af latexkugler topper efter hver simulerede regnvejrshændelse.

På baggrund af sulforhodaminkoncentrationen, der toppede efter ca. 3 dage og antallet af latexkugler, hvor det højeste antal blev målt umiddelbart efter forsøgsstart og derefter efter hver simulerede regnvejrshændelse, blev der udvalgt en række vandprøver til analyse for glyphosat. De fleste prøver blev udtaget indenfor de første tre dage, hvor der vil være det største potentiale for kolloidbåren transport af glyphosat.

De målte koncentrationer af glyphosat var alle under grænseværdien ($0,1 \mu\text{g/l}$; figur 28). Størst var koncentrationen 6 timer efter den første regnhændelse, hvor der blev målt $0,027 \mu\text{g/l}$. Der blev ikke detekteret glyphosat i bunddrænet i forsøgets andet døgn, selv ikke i prøver udtaget samtidig med at koncentrationen af latexkugler toppede. Til gengæld blev der målt glyphosat indenfor døgn 3, ca. 3 timer efter den tredje simulerede regnvejrshændelse, hvor også mængden af latexkugler toppede. Generelt set synes der således at være en sammenhæng mellem de simulerede regnvejrshændelser og koncentrationen af latexkugler, uden at der dog blev målt glyphosat hver gang mængden af kugler toppede. De målte koncentrationer af glyphosat er dog meget lave, hvilket vanskeliggøre en tolkning af resultaterne. Indenfor de første 3 døgn målt der også AMPA i flere prøver, men igen kun i meget lave koncentrationer. Efter dag 3 målt hverken glyphosat eller AMPA bortset fra i den sidste prøve (dag 28) hvor koncentrationen af disse stoffer var henholdsvis $0,069 \mu\text{g/l}$ og $0,037 \mu\text{g/l}$ (figur 29). Disse meget høje koncentrationer skyldes sandsynligvis det forhold at blokkens overflade ved forsøgets afslutning var oversvømmet som følge af utætheder i vandingsanlægget. Koncentrationerne afspejler således ikke de simulerede regnvejrshændelser, men snare en situation med frit vandspejl, som følge af f.eks. et voldsomt regnvejr.

Ved forsøgets afslutning blev der udtaget tre jordprøver fra blokkens overflade, der alle blev analyseret for glyphosat og AMPA (Tabel 4).



Figur 29: Udvaskning af latexkugler og glyphosat til blokkens bunddræn i 3.0 m dybde. Kolloidtracere og glyphosat blev tilsat blokken på dag 0, hvorefter blokken blev vandet de næste 28 dage, svarende til en nedslivningsrate på 7 mm/døgn. Koncentrationen af glyphosat er angivet i absolut koncentration mens koncentrationen af latexkuglerne er angivet som relativ koncentration (C/C_0).

Tabel 4: Koncentrationen af glyphosat og AMPA i blokkens overjord (0-10 cm) ved forsøgets afslutning (30 dage efter at blokkens overflade blev tilført glyphosat).

	Glyphosat mg/kg	AMPA mg/kg
Blokprøve A	0,60	0,038
Blokprøve B	1,5	0,061
Blokprøve C	0,84	0,034

Diskussion

Generelt set blev der kun målt meget lave koncentrationer af glyphosat i blokkens bunddræn i 3 m dybde. Blokken blev tilført 2 g aktivstof svarende til en dosering på ca. 1,6 kg/ha, hvilket er en typisk dosering ved regelret anvendelse. Det skal bemærkes at glyphosaten var bundet til lerkolloider inden tilsætningen. Ved regelret anvendelse vil glyphosat ikke kun binde til kolloider, men også til større partikler, der ikke umiddelbart forventes at ville transporteres gennem sprækkerne. Den anvendte udbringningsmåde angiver derfor en 'worst case' situation hvor glyphosaten tilføres i forbindelse med adskilte regnvejrhændelser og på en form hvor stoffet formodes at være mobilt.

Ved forsøgets afslutning blev der udtaget 3 jordprøver fra de øverste 0-10 cm af blokkens overflade. Analyserne viste et indhold på 600-1500 µg/kg glyphosat og 34-61

µg/kg AMPA. Et groft estimat af hvor stor samlet glyphosat+AMPA masse der kunne sidde sorberet til det øverste 0.1m x 3m x 3m jordvolumen med en antaget bulk vægtfylde på 1,4 g jord pr. cm³ giver en masse på ca 0.8-1.9 g glyphosat + AMPA svarende til en genfindning på ca. 40-95%.

Den meget begrænsede transport af glyphosat til en dybde på 3 m på Avedøreblokken svare i store træk til hvad der er fundet på tre lerlokaliteter indenfor VAP-projektet (Kjær et al., 2004). Her observeredes udvaskning af glyphosat i koncentrationer over grænseværdien ned til drændybde (ca. 1 m), mens udvaskningen i 3,5 m dybde var mere begrænset (< 0,03 µg/l). I plotforsøgene på Avedøre sås også udvaskning af glyphosat, dog kun i et meget begrænset antal prøver. Dette viser at strømningsvejene er meget heterogent fordelt og derfor kan det ikke afgøres om de målte koncentrationer vil kunne give ophav til glyphosat i drænvand/grundvand over grænseværdien. Antages det at jorden har et vandindhold på 35% og at 1 kg jord (tørvægt) svarer til 2,7 kg jord (vådvægt) vil de målte koncentrationer i f.eks. 145 cm dybde (plot 1) svare til en koncentration i jordvæsken på ca. 1 µg/l, en i grundvandssammenhæng relativt høj koncentration. Det var dog kun i få prøver, der blev målt glyphosat og en stor del af det vand, der tilføres grundvandet vil sandsynligvis ikke indeholde glyphosat. I blokforsøget var de målte koncentrationer væsentligt lavere, hvilket sandsynligvis skyldes at der her blev opsamlet vand fra et større areal og at der er sket en fortynding i blokken.

Nærværende undersøgelse har fokuseret på transport af glyphosat gennem sprækket moræner. Glyphosat vil bindes hårdt til overjorden, men der vil også her være transportveje f.eks. i form af ormehuller og rodkanaler. Desuden udbringes glyphosat ofte umiddelbart før pløjning hvorved jorden vendes så glyphosaten kommer i direkte kontakt med de underliggende makropore/sprækkesystemer. Nyere undersøgelser har desuden vist, at der under pløjningen kan dannes relativt dybe sprækker gennem pløjelaget med mulighed for direkte hydrologisk kontakt til de underliggende bioporor (primært regnormegange) og sprækkesystemer (Petersen et al., 1997a og b). Det er desuden vist, at der netop i overgangen mellem pløjelaget og leren er et potentiale for mobilisering af kolloider (Petersen et al., 2002 & 2003). Det er derfor nærliggende at tro at betingelserne for at glyphosatbinding til kolloidpartikler dannet i denne zone er tilstede efter pløjning. Så vidt vides har dog ingen undersøgelser vist denne direkte sammenhæng ved feltforsøg.

De højeste glyphosat og AMPA koncentrationer, blev målt ved forsøgets afslutning, hvor blokkens overflade var oversvømmet som følge af utætheder i vandingsanlægget. Disse koncentrationer er således ikke et resultat af de daglige simulerede regnvejrshændelser på blokken, men repræsenterer snare en situation med frit vandspejl på jordoverfladen. Lokale oversvømmelser kan forekomme bl.a. på marker efter større regnskyld. Det er dog ikke muligt alene ud fra denne undersøgelse, at afgøre om sådanne oversvømmelser generelt set medføre en større udvaskning af glyphosat.

Flere undersøgelser har vist, at glyphosat kan transporteres til drændybde (Kjær et al., 2004), hvilket svarer til hvad der er fundet ved Avedøre. Spørgsmålet er om glyphosat, med tiden også vil udvaskes forbi drændybde til grundvandet. Undersøgelserne ved Avedøre viste ingen udvaskning over grænseværdien i 3 m dybde, hvilket kan hænge sammen med den relativt store nedbrydning målt i især de dybere jordlag. Man kan dog ikke regne med, at glyphosat altid vil nedbrydes i dybere jordlag, f.eks. observeredes

der på en tilsvarende lerlokalitet ved Flakkebjerg ingen nedbrydning af glyphosat under rodzonen (Jacobsen et al., 2004). Blokforsøget ved Avedøre forløb over relativt kort tid og det kan ikke udelukkes at glyphosat på et senere tidspunkt vil udvaskes også til 3 m dybde. I det øverste gruslag observeredes en relativt stor restkoncentration af glyphosat, der potentielt kan udvaskes. Det vides ikke om glyphosat vil akkumulere i jorden som følge af gentagen glyphosatbehandling, men er det tilfældet, vil det øge risikoen for senere udvaskning af stoffet.

Glyphosat er fundet i det nationale grundvandsmoniteringsprogram (GRUMO, 2003), men endnu kun i begrænset omfang. Desuden er glyphosat fundet i flere små vandforsyningsanlæg på landet (Brüsh et al., 2004). Det mangler, at blive klarlagt om disse fund skyldes en særlig geologi eller måske dårligt konstruerede borer, der f.eks. tillader bypass af glyphosat fra jordoverfladen til grundvandet.

Generelt set adskiller glyphosat sig fra de fleste andre pesticider bl.a. ved dets særlige sorptions- og nedbrydningsegenskaber, der i dag er mangelfuldt belyst. Dette var også en af konklusionerne på en nyligt afholdt ekspertkonference på Forskningscenter Flakkebjerg (DJF, Flakkebjerg, 15. september 2004). På konferencen blev det også fremhævet, at kolloidbåren transport af glyphosat kan være en vigtig transportmekanisme, men at den ikke alene kan forklare de koncentrationer af glyphosat der findes på f.eks. VAP-projektet lerlokaliteter (Styczen 2004; Kjær et al., 2004).

Der mangler i dag viden om glyphosats transport mod dybereliggende grundvand herunder også viden om de miljøfaktorer, der er bestemmende for størrelsen af glyphosats sorption og nedbrydning. En sådan viden er nødvendig, for at kunne vurdere, om der er områder der er særligt sårbare overfor glyphosatudvaskning.

Konklusion

Undersøgelserne har vist, at moræneleret ved Avedøre indeholder oxiderede og reducerede sprækker, sidstnævnte dog kun i dybder under ca. 80 cm. Generelt set observeredes der et større bakterietal i sprækkerne sammenlignet med blandprøver, der for størstedelen bestod af matrixmateriale.

Det største glyphosatnedbrydningspotentiale blev fundet i det pålagte bakkegrus over muldlaget. I modsætning hertil var nedbrydningspotentialet meget lille i selve muldlaget. Generelt set blev den største mineralisering observeret hvor sorptionen var mindst og desorptionen størst d.v.s. i den dybere del af profilet og i bakkegruset.

Den vertikale transport af glyphosat var generelt set meget begrænset. Både i plotforsøgene og i blokforsøget blev det meste glyphosat genfundet i overjorden. I plotforsøgene var det kun i enkelte dybereliggende prøver, at der blev målt glyphosat og på blokken blev der i 3 m dybde kun målt glyphosatkonzentrationer under grænseværdien. De her beskrevne forsøg tyder således ikke på, at glyphosat udgør en risiko for grundvandet.

Der er dog fundet glyphosat i grundvandet på andre lerlokalteter i Danmark, hvilket kan skyldes anderledes transportforhold. Generelt set mangler der i dag viden om de transportmekanismer, der fører til udvaskning af glyphosat. I denne sammenhæng er det vigtigt, at få afklaret om der er en øget udvaskning af glyphosat efter voldsomme regnskyl, hvor der kan forekomme lokale oversvømmelser. Det er også vigtigt, at få afklaret om der akkumuleres puljer af glyphosat i overjorden som følge af gentagen glyphosatbehandling. Først når en sådan viden er etableret, vil det være muligt at kortlægge særligt glyphosat-sårbare områder.

Litteratur

Aamand J., O. S. Jacobsen (2001) Sorption and degradation of glyphosate and dichlorobenil in fractured clay. I Pesticide Behavior in soils and water. Ed.: Walker A. BCPC Symposium Proceedings no. 78.

Balthazor, T. M. & Hallas L.E. (1986) Glyphosate-degrading microorganisms from industrial activated sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 432-434.

Brinch, U.C., Jacobsen, C. S. & Juhler, R. K. (2002) Stofspecifikke metoder (kapitel 11) i Undersøgelser- og analysemetoder anvendt i forbindelse med undersøgelser af sandlokaliteter: Hvilke metoder er anvendt, og hvilke overvejelser er gjort? KUPA, rapport 2 redigeret af Christiansen H.B. Danmark og Grønlandsgeologiske Undersøgelse/ Danmarks JordbrugsForskning.

Brüsh, W., Stockmarr, J., von Platten-Hallermund, F., & Rosenberg, P. (2004) Pesticidforurenet vand i små vandforsyninger. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Miljøministeriet.

Cote, C.M., Bristow, K.L., Ross, P.J., 2000. Increasing the efficiency of solute leaching: impacts of flow interruption with drainage of the "preferential flow paths", *J. Cont. Hydrol.*, 43, 191-209.

Dick, R. E. & Quinn, J. P. (1995) Glyphosate-degrading isolates from environmental samples – occurrence and pathways of degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43:545-550.

Elliott, J.A., Cessna, A. J., Nicholaichuk, W., & Tollefson, C. (2000). Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. *J. Environ. Qual.* 29:1650-1656.

Flury, M. (1996) Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. *J. Environ. Qual.* 25: 25-45.

Gimsing A. L., Borggaard, O. K., Jacobsen, O. S., Aamand, J., and Sørensen, J. (2004) Chemical and microbiological soil factors controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. *Appl. Soil Ecol.* In Press.

GRUMO (2003) Grundvandsovervågning 2003, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Miljøministeriet.

Jacobsen, O.S., Aamand, J., Laier, T., & Nilsson, B. (2004) Transport, omsætning og persistens i 2 sprækkede lerprofiler på Sjælland – felt og laboratoriemålinger. Indlæg på seminar om binding, transport og nedbrydning af glyphosat ved landbrugsmæssig anvendelse. Forskningscenter Flakkebjerg 15. september 2004.

- de Jonge, H., & de Jonge L. W. (1999) Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil *Chemosphere* 39:753-763
- de Jonge, H., de Jonge L. W., & Jacobsen, O. H. (2000) ¹⁴C-glyphosate transport in undisturbed topsoil columns *Pest. Manag. Sci.* 56: 909-916.
- Kjær, J., Olsen, P., Barlebo, H.C., Juhler, R.K., Plauborg, F., Grant, R., Gudmundsson, L. & Brüsh, W. (2004) The Danish pesticide leaching assessment programme – monitoring results May 1999- June 2003. Geological Survey of Denmark and Greenland, Danish Institute of Agricultural Sciences, National Environmental Research Institute.
- Kladivko, E. J., Grochulska, J., Turco, R. F., Van Scoyoc, G. E., & Eigel, J. D. (1999) Pesticide and nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings. *J. Environ. Qual.* 28: 997-1004.
- Larsen, L., S. R. Sørensen, and J. Aamand (2000): Mecoprop, isoproturon, and atrazine in a sandy aquifer: Vertical distribution of mineralization potential. *Environ. Sci. Technol.* 34:2426-2430
- Liu, C.M., McLean, P. A., Sookdeo, C.C., & Cannon, F. C. (1991) Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family *Rhizobiaceae*. *Appl. Environ. Microbiol.* 57:1799-1804.
- Miljøstyrelsen (2004) Bekæmpelsesmiddelstatistik 2003. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 9, 2004.
- Mortensen, A., Jensen, K.H., Nilsson, B., Juhler, R.K. (2004). Multiple tracing experiments in unsaturated fractured clayey till. *Vadose Zone Journal*, 3, 634-644.
- Moshier, L. J. & Penner, D. (1978). Factors influencing microbial degradation of glyphosate-C¹⁴ to CO₂-C¹⁴ in soil. *Weed Sci.* 26:686-691.
- Nilsson, B., Aamand, J., Jakobsen, O.S., Juhler, R.K., Mortensen, A., Broholm, M. (2002). Udvalgte pesticiders transportveje og omsætning i sprækket moræneler i københavnsområdet. GEUS rapport 2002/34.
- Petersen C.T., Hansen, S., Jensen, H. E. (1995) Strømningsmønstre og stoftransport i jord. - *Vand og Jord* 2: 47-51.
- Petersen, C.T., Hansen, S. & Jensen, H.E. (1997a). Tillage-induced horizontal periodicity of preferential flow in the root zone. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61: 586-594.
- Petersen, C.T., Hansen, S. & Jensen, H.E. (1997b). Depth distribution of preferential flow patterns in a sandy loam soil affected by tillage. *Hydrol. Earth System Sci.* 4: 769-776.

- Petersen, C.T., Jensen, H.E., Hansen, S. & Koch, C.B. (2001). Susceptibility of a sandy loam soil to preferential flow as affected by tillage. *Soil & Tillage Res.* 58: 81-89.
- Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B. & Hansen, S. (2003). Movement of pendimethalin, ioxyl and soil particles to field drainage tiles. *Pest Manag. Sci.* 59: 85-96.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., & Mirabella, A. (1994) Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *J. Environ. Sci. Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes.* 29:1105-1115
- Roberts, T. R., Hudson, D. H., Lee, P. W., Nichols, P. H., Plimmer, J. R., & Roberts, M. C. (1998) Metabolic pathways of agrochemicals, Part 1: Herbicides and plant growth regulators. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Rueppel, M.L., Brightwell, B.B., Schaefer, J., & Marvel, J. T. (1997) Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *J. Agri. Food Chem.* 25:517-528
- Spliid, N. H. (2004) Indhold af glyphosat- og AMPA-rester i markjorde. Abstrakt fra seminar om binding, transport og nedbrydning af glyphosat ved landbrugsmæssig anvendelse. Forskningscenter Flakkebjerg 15. september 2004.
- Sprankle, P., Meggitt, W.F., & Penner, D. (1975a) Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Sci.* 23: 229-243
- Sprankle, P., Meggitt, W.F., & Penner, D. (1975b) Rapid inactivation of glyphosate in soil. *Weed Sci.* 23: 224-228
- 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.
- Styczen, M. (2004) Modeller, der kan bidrage til beskrivelsen af transport af glyphosat i den umættede zone. Indlæg på seminar om binding, transport og nedbrydning af glyphosat ved landbrugsmæssig anvendelse. Forskningscenter Flakkebjerg 15. september 2004.
- Thorstensson, L. (1982) Decomposition of glyphosate in agricultural soils. Weeds and weed control. 23. Swedish weed conference, Uppsala 27-29. January. 2. report: 385-392.
- Vinther, F.P., Elsgaard, L., & Jacobsen, O. S. (1999) Distribution of solutes and bacterial biomass in subsurface soils with fractures and macropore channels. 4th International Symposium on subsurface microbiology, Vail, CO, USA. (Abstract + Poster).
- Vinther F.P., Elsgaard L., & Jacobsen, O.S. (2001) Heterogeneity of bacterial populations and pesticide degradation potentials in the unsaturated zone of loamy and sandy soils. *Biol. Fertil. Soils* 33:514-520

WHO (1994) Environmental health criteria for glyphosate. International program on chemical safety. 159