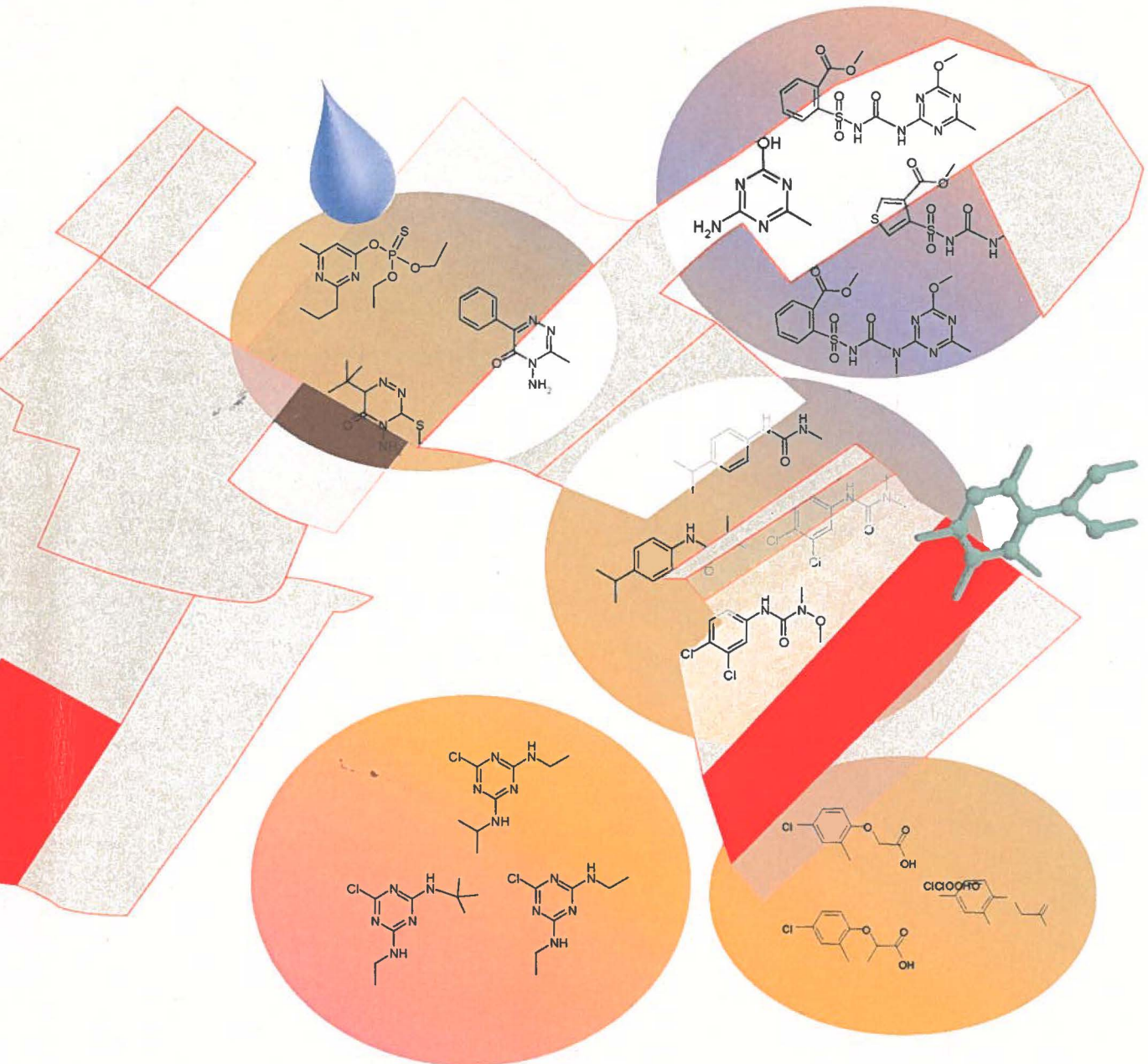


Opdeling af pesticider i forhold til deres sorptions- og nedbrydningssegenskaber



OPDELING AF PESTICIDER I FORHOLD TIL DERES SORPTIONS- OG NEDBRYDNINGSEGENSKABER

Jens Aamand
Jim Jul Rasmussen
Ole Stig Jacobsen

Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA
2004

Indhold

Indhold	2
Sammenfatning	3
Baggrund	5
Formål.....	6
Sammenhæng mellem DT50 og mineralisering	6
Metodebeskrivelse	7
Radioaktivt mærkede pesticider	8
Sorption.....	9
Mineralisering.....	9
Resultater	15
Phenoxysyreherbicider	15
Triazinherbicider.....	15
Phenylureaherbicider	17
Sulfonylureaherbicider.....	21
Triazinoner	21
Andre.....	25
Datafortolkning	25
Sorption.....	25
Mineralisering.....	27
Diskussion.....	32
Konklusion	33
Litteratur	33

Sammenfatning

Denne rapport markerer afslutningen på et delprojekt indenfor KUPA-projektet (koncept for udpegning af særligt pesticidfølsomme arealer), hvor det har været undersøgt, om det er muligt at gruppere pesticider på baggrund af deres sorptions- og nedbrydningssegenskaber i jord.

Pesticider udgør en meget stor og heterogen gruppe af kemiske stoffer, der både adskiller sig med hensyn til deres fysisk kemiske egenskaber og deres bionedbrydelighed. Da det ikke er praktisk muligt at få et fuldstændigt overblik over alle pesticiders sorptions- og nedbrydningsforhold, er der behov for, at kunne generalisere viden om pesticiders sorption og nedbrydning i ét miljø også til andre miljøer. I denne sammenhæng er det ønskeligt, at kunne inddele pesticiderne i grupper med fælles bindings- og nedbrydningsmønstre, således at der ud fra viden om et modelsstofes sorptions- og nedbrydningsforhold også fås en viden om beslægtede stoffers egenskaber. En sådan viden er nødvendig i forhold til at udpege særligt pesticidfølsomme områder, for at kunne afgøre, om sådanne områder generelt set er sårbare, eller måske kun er sårbare overfor specifikke pesticider eller pesticidgrupper.

Formålet med dette delprojekt har været, at undersøge om det er muligt at inddele pesticider i en eller få grupper med samme sorptions- og nedbrydningssegenskaber. På baggrund af forsøg med forskellige sandjorde i Danmark er det blevet undersøgt, om sorption og nedbrydning kan relateres til jordenes iboende egenskaber.

Følgende pesticiders sorption og mineralisering er blevet undersøgt i tre overjorde og tre underjorde: 2,4-D, MCPA, mechlorprop, atrazin, simazin, terbuthylazin, isoproturon, linuron, diuron, diazinon, metamitron, metribuzin, metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, thifensulfuron-methyl, chloresulfuron, bentazon, dichlobenil, glyphosat og mancozeb. Desuden er følgende pesticidnedbrydningsprodukter blevet undersøgt: 2,6 dichlorbenzamid (BAM, nedbrydningsprodukt fra dichlobenil), triazinamin og methyltriazinamin (nedbrydningsprodukter fra metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, thifensulfuron-methyl, og chloresulfuron), 3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea (MD-IPU, nedbrydningsprodukt fra isoproturon) og 4-isopropyl-aniline (4-IA, nedbrydningsprodukt fra isoproturon).

Med det formål at undersøge om der i jorden er nogle fælles egenskaber, der bestemmer sorptionens størrelse for en gruppe af pesticider, er der foretaget en række korrelationsanalyser, hvor det er blevet undersøgt, om der er korrelationer mellem de enkelte pesticiders sorption til forskellige jorde og disse jordes iboende egenskaber (pH, mængden af organisk stof samt indholdet af ler, silt og sand). For at undersøge om de samme jordparametre styrer sorptionen af en større gruppe af pesticider, er der foretaget en clusteranalyse, på basis af de iboende egenskaber i jorden, der er styrende for sorptionen.

Resultaterne af clusteranalysen viser, at det er muligt at gruppere pesticiderne i forhold til, hvilke jordparametre der styrer sorptionen. For langt størsteparten af stofferne gælder det, at sorptionen vil være størst på jorde med et højt indhold af organisk kulstof og et lavt pH.

Glyphosat fulgte som det eneste pesticid ikke denne tendens, idet stoffet sorberede mindre til jorde med et højt indhold af organisk kulstof.

Det har ikke været muligt at finde særlige iboende egenskaber i jordene, der styrer mineraliseringen af pesticider generelt, sådan som det var tilfældet med sorptionen. I stedet er pesticiderne blevet opdelt i grupper med henholdsvis stor og lille mineralisering. De undersøgte phenoxysyreherbicider mineraliseredes generelt set hurtigt i alle undersøgte jorde, mens der stort set ikke blev observeret mineralisering af hverken de undersøgte triaziner, sulfonyleureaherbicider, benzonitriler samt diazinon, metribuzin og bentazon.

Da de fleste pesticiders sorption afhænger af jordenes indhold af organisk kulstof og pH, vil disse jordparametre kunne anvendes i forbindelse med en udpegning af områder, hvor sorptionen vil være lille. Sådanne områder vil alt andet lige være mere følsomme overfor pesticidudvaskning. Da der ikke tilsvarende er fundet iboende egenskaber i jorden, der bestemmer mineraliseringens størrelse, vil det ikke være muligt at indrage pesticidernes mineralisering ved en generel udpegning af pesticidfølsomme områder. Mineraliseringen vil dog kunne indrages efterfølgende, når særligt følsomme områder er identificeret, således at brugen af de mest persistente pesticider her undgås.

Baggrund

I Danmark er der godkendt ca. 250 forskellige pesticider, hvoraf ca. 80 forskellige aktivstoffer anvendes på landbrugsjorde. Disse pesticider repræsenterer vidt forskellige kemiske forbindelser, der både adskiller sig med hensyn til deres fysiske kemiske egenskaber samt deres binding og bionedbrydelighed i jorden. Det er ikke praktisk muligt, at få et fuldstændigt overblik over så mange stoffers sorptions og nedbrydningsforhold i alle danske jordtyper, der hver især er karakteriseret ved forskellig geologi, geokemi og mikrobiologi. Der er derfor behov for om muligt, at kunne generalisere viden om pesticiders sorption og nedbrydning i ét miljø også til andre miljøer. I de fleste tilfælde foreligger der ikke konkrete data om de enkelte pesticiders sorptions- og nedbrydningsforhold i en given jord, og det er derfor ønskelig, at kunne vurdere disse forhold alene ud fra jordenes fysiske/kemiske og mikrobiologiske egenskaber. Desuden er der et behov for, at kunne inddele pesticiderne i grupper med fælles sorptions- og nedbrydningsmønstre, således at der alene ud fra viden om et modelstofs sorptions- og nedbrydningsforhold også opnås en viden om beslægtede stoffers egenskaber. En sådan viden er nødvendig i forhold til at udpege særligt pesticidfølsomme områder, for at afgøre om sådanne områder generelt set er sårbare, eller måske kun er sårbare overfor specifikke pesticider eller pesticidgrupper.

Mikroorganismer i jorden vil kunne mineralisere nogle pesticider fuldstændigt til kuldioxid og uorganiske næringssalte, hvorved stofferne forsvinder fra miljøet. Andre pesticider derimod vil kun omdannes delvist, hvorved der kan dannes mellemprodukter, såkaldte metabolitter. Fuldstændig mineralisering sker typisk ved metaboliske processer, hvor mikroorganismene udnytter pesticiderne som kulstofkilde (Alexander 1981). Som følge heraf vil der ske en opformering af specifikke nedbryderorganismer i jorden, og dermed fås et accelereret nedbrydningsforløb. Dette har betydning ved gentagen behandling af jorden med pesticider, da der herved opnås et øget nedbrydningspotentiale, efterhånden som populationen af bakterier øges. En delvis nedbrydning af pesticiderne er ofte et resultat af såkaldte co-metaboliske processer, hvor stofferne kun omsættes samtidig med nedbrydningen af en primær kulstofkilde. Årsagen til en sådan nedbrydning er, at de enzymer der katalyserer omsætningen af forskellige let omsættelige kulstofkilder, er så bredspektrede i deres substratvalg, at de også kan katalysere omsætningen af andre stoffer end den primære kulstofkilde, f.eks. pesticider (Dalton & Stirling 1982).

Forskellige pesticiders sorption til jord vil variere betydeligt afhængigt af de enkelte stoffers fysiske/kemiske egenskaber, som f.eks. stoffernes polaritet og ioniske forhold. For det enkelte pesticid afhænger sorptionens størrelse af jordens/sedimenternes fysiske/kemiske karakteristika (Schwarzenbach et al., 1993). For mange pesticider vil jordens indhold af organisk stof og ler, samt jordens pH være bestemmende for sorptionen. Dette gælder blandt andet for triazinerne og phenoxy-syrerne, hvor sorptionen vil være større i jorde med et højt indhold af organisk stof (Socias-Viciano et al., 1999). Andre stoffer kan dog fremvise en anden afhængighed. Således forventes glyphosat overvejende at være sorberet til mineraloverflader, der kan være blokeret af organisk stof således at sorptionen mindskes (Sprankle et al., 1975).

Formål

Formålet med dette delprojekt har været at undersøge, om det er muligt at indele pesticider i en eller få grupper med samme sorptions- og nedbrydningsegenskaber. Der har været lagt vægt på at belyse, om der er en sammenhæng mellem pesticidernes kemiske struktur og deres sorption og nedbrydning. Formålet har desuden været at undersøge, om det er muligt, at generalisere viden om pesticiders sorption og nedbrydning i et miljø også til andre miljøer. I denne sammenhæng er det blevet undersøgt, om der er fælles jordegenskaber, der er bestemmende for pesticidgrupperes sorption og nedbrydning. På baggrund af forsøg med forskellige sandjorde i Danmark er det blevet undersøgt, om bestemte pesticidgrupper generelt set altid nedbrydes hurtigere end andre, og om denne nedbrydning kan relateres til jordens iboende egenskaber. I undersøgelsen har der været inddraget både herbicider og fungicider. Det er blevet vurderet om de jordparametre, der er fundet at være styrende for sorptionen af henholdsvis MCPA, metribuzin, methyl-triazinamin og glyphosat (modelstoffer der er undersøgt på en lang række jorde i KUPA projektet), også er styrende for sorptionen af andre pesticider/pesticidnedbrydningsprodukter.

Sammenhæng mellem DT50 og mineralisering

Det har ikke været muligt, at bestemme den primære nedbrydning (DT50 værdien) for de stoffer der har indgået i dette delprojekt. I stedet er mineraliseringen af stofferne blevet karakteriseret. DT50-værdien angiver halveringstiden for pesticidet i jord, uden at der tages hensyn til, om der eventuelt dannes pesticidnedbrydningsprodukter. DT50-værdien siger ikke noget om, hvorvidt den observerede stoffjernelse skyldes mikrobiologiske eller abiotiske processer. I modsætning hertil angiver mineraliseringen omdannelsen af pesticidet til kuldioxid og andre uorganiske bestanddele, hvilket er en mikrobiologisk proces. Mange pesticider omdannes til andre nedbrydningsprodukter, uden at der sker en egentlig mineralisering af stoffet. Et eksempel på dette er pesticidet dichlobenil, der i jord hurtigt omdannes til 2,6-dichlorbenzamid (BAM), et stof der regnes for meget persistent. Dichlobenilfjernelsesraten vil være høj (lille DT50-værdi), selvom stoffet i mange jorde slet ikke mineraliseres. Mineraliseringsraten kan ikke være hurtigere end stoffjernelsen, og denne rate giver derfor, det mest konservative billede af hastigheden hvormed pesticiderne fjernes fra miljøet.

Mineraliseringen bestemmes almindeligvis ved brug af radioaktivt mærkede pesticider (^{14}C -mærket), og ved vurderingen af resultatet er det vigtigt at tage højde for, hvor på molekylet mærkningen sidder. Sulfonylureaherbiciderne kan f.eks. være mærket enten på molekylets phenyldel eller triazindel, hvilket har betydning for mineraliseringshastigheden. Triazinstrukturen betragtes generelt set som tungt nedbrydelig, og er sulfonylureaherbiciderne mærket her, vil mineraliseringen almindeligvis forløbe langsommere, end hvis mærkningen var på phenyldelen.

Metodebeskrivelse

Der er udført sorptions- og nedbrydningsforsøg med følgende jorde: Simmelkær overjord, Simmelkær underjord (Sorptions:C-horisont; Mineralisering: B-horisont), Ulsted overjord, Ulsted underjord (C horisont), Sjørup overjord og Sjørup underjord (C horisont). En kemisk og mikrobiologisk karakterisering af de anvendte jorde findes i tabel 1. Jordenes kornstørrelsesfordeling er angivet i tabel 2.

Tabel 1: Mikrobiologisk og geokemisk jordkarakteristik

	Horisont	Antal Bakterier* ¹		TOC %	pH* ²	Fe* ³ g/kg	Al* ³ g/kg	Fe* ⁴ g/kg	Al* ⁴ g/kg
		Celler/g sedi- ment							
Simmelkær	A	1,2·10 ⁶		1,22	5,24	2,7	0,87	1,8	0,85
	B	8,7·10 ³		0,27	6,08	1,2	0,91	0,59	1,1
	C	5,2·10 ²		0,07	5,44	1,0	0,30	0,39	0,46
Ulsted	A	3,0·10 ⁷		1,42	6,76	2,7	1,3	0,22	1,6
	C	2,2·10 ⁶		0,05	6,46	1,5	0,34	0,97	0,41
Sjørup	A	1,2·10 ⁷		1,04	6,28	2,7	1,0	1,7	1,2
	C	4,3·10 ⁶		0,049	7,16	1,1	0,17	0,39	0,20

*¹ Talt som CFU (Colony Forming Units) på R2A-agarplader

*² Målt i 0,01 M CaCl₂ med et jord-væskeforhold på 1:2,5

*³ Dithionitekstraherbart jern og aluminium

*⁴ Oxalatekstraherbart jern og aluminium

Tabel 2: Kornstørrelsesfordeling

		Ler	Silt Medium og fint	Silt Groft	Sand Fint	Sand Medium	Sand Groft
		%	%	%	%	%	%
Simmelkær	A	3,5	2,4	1,0	2,5	10,4	78,4
	B	2,5	0,9	1,0	1,6	6,5	87,1
	C	1,0	0,9	1,0	2,2	16,0	78,8
Ulsted	A	3,4	13,1	16,2	49,5	15,4	1,0
	C	5,7	7,2	12,9	55,5	16,9	1,3
Sjørup	A	1,4	9,9	9,8	25,4	30,9	8,8
	C	3,7	4,7	5,8	27,6	39,1	10,3

Tabel 3: De anvendte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukters mærkning og radiokemiske renhed.

	Renhed (%)		Mærkning
	TLC ¹	Producent ²	
Phenoxysyrer			
2,4-D	94,4	99,65	Ring-U-14C
MCPA	95,6	>95	Ring-U-14C
MCPA	99,4	>95	Ring-U-14C
Triaziner			
Atrazin	88,7	100	Ring-U-14C
Simazin	97,1	98	Ring-U-14C
Terbuthylazin	95,2	94,70	Ring-U-14C
Triazinoner			
Diazinon	92,5	>95	Pirimidinyl-6-14C
Metamitron	80,2	99,17	Ring-U-14C
Metribuzin	87,0	96,59	Ring-6-C14
Phenylureaherbicider			
Isoproturon	<92,2 ³	>98	Ring-U-14C
Linuron	98	>95	Ring-U-14C
Diuron	98	>95	Ring-U-14C
MD-IPU	89,9	>99	Ring-U-14C
4-IA	96,8	100	Ring-U-14C
Sulfonylureaherbicider			
Metsulfuron-methyl	97,8	99	Phenyl-U-14C
Tribenuron-methyl	88,4	98,90	Phenyl-U-14C
Thifensulfuron-methyl	94,6	98	Thiophen-2-14C
Chlorsulfuron-phenyl	93,5	99	Phenyl-U-14C
Chlorsulfuron-triazin	89,6	98	Triazine-2-14C
Triazinamin	95,2	99	2-14C
Methyltriazinamin	97,5	?	Ring-U-14C
Andre			
Bentazon	97,1	>98	CO-14C
Dichlobenil	99,3		Ring-U-14C
Glyphosat	99	100	P-methylen-14C
Mancozeb			

¹ Radiokemisk renhed bestemt ved tyndtlagschromatografi (TLC).

² Radiokemisk renhed ifølge producenten.

³ Analysen er forbundet med stor usikkerhed.

Radioaktivt mærkede pesticider

I forbindelse med sorptions og nedbrydningsforsøgene er der anvendt følgende radioaktivt mærkede (¹⁴C) pesticider/nedbrydningsprodukter: 2,4-D, MCPA, mechlorprop, atrazin, simazin, terbuthylazin, isoproturon, linuron, diuron, diazinon, metamitron, metribuzin,

metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, thifensulfuron-methyl, chlorsulfuron, bentazon, dichlobenil, glyphosat og mancozeb, 2,6- dichlorbenzamid (BAM, nedbrydningsprodukt fra dichlobenil), triazinamin og methyltriazinamin (nedbrydningsprodukter fra metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, thifensulfuron-methyl, og chlorsulfuron), 3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea (MD-IPU, nedbrydningsprodukt fra isoproturon) og 4-isopropyl-aniline (4-IA, nedbrydningsprodukt fra isoproturon).. Stoffernes specifikke aktivitet og renhed fremgår af tabel 3. Stoffernes kemiske struktur, kemisk navne og vigtige fysisk kemiske karakteristika fremgår af tabel 4-9.

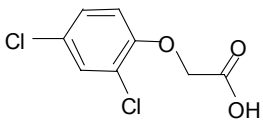
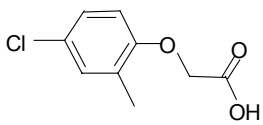
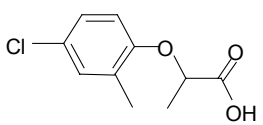
Sorption

Pesticidernes sorptionen blev bestemt i en opslerning af jord i CaCl₂ tilsat ¹⁴C mærket pesticid. Prøverne rystedes i 4 døgn, hvorefter radioaktiviteten i jordvæsken blev bestemt (Brinch et al., 2002).

Mineralisering

Mineraliseringen af pesticiderne blev bestemt i flasker med jord tilsat ¹⁴C-mærket pesticid som beskrevet i (Brinch et al., 2002). Den samlede koncentration af pesticid i flaskerne var i alle forsøg 1 mg/kg tør jord.

Tabel 4: Undersøgte phenoxysyrer og deres fysisk-kemiske karakteristika.

STRUKTUR	NAVN	K _{oc}	V _p Pa	Pka
	2,4-D (2,4dichlorophen- oxy) acetic acid	60	1 x 10 ⁻⁵	2,73
	MCPA (4-chloro-2-methyl- phenoxy)acetic acid	10	2,3 x 10 ⁻⁵	3,07
	Mechlorprop (RS)-2-(4-chloro-2- methylphenoxy)- propanoic acid	12-25	3,1 x 10 ⁻⁴	3,78

Tabel 5. Undersøgte triaziner og deres fysisk-kemiske karakteristika.

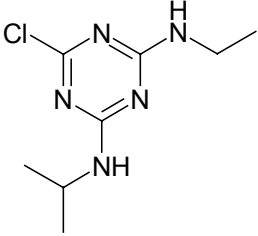
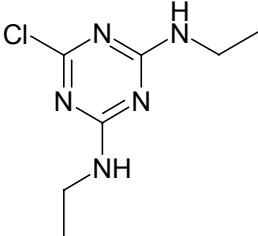
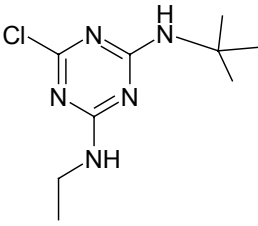
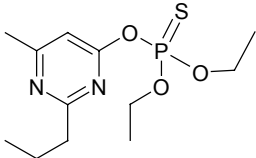
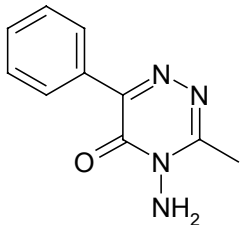
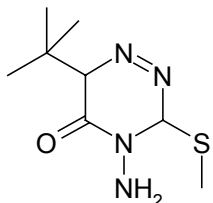
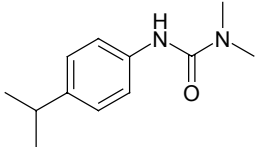
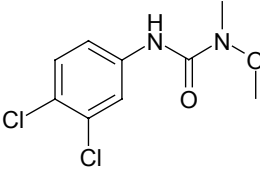
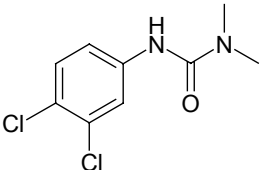
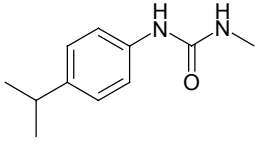
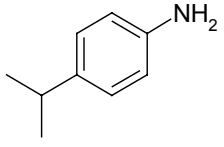
STRUKTUR	NAVN	K_{oc}	V_p Pa	Pka
	<p>Atrazin</p> <p>6-chloro-<i>N</i>-ethyl-<i>N</i>-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine</p>	39-155	$3,9 \times 10^{-2}$	1,7
	<p>Simazin</p> <p>6-chloro-<i>N,N</i>-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine</p>	20-180	$2,9 \times 10^{-6}$	1,7
	<p>Terbutylazin</p> <p><i>N</i>-<i>tert</i>-butyl-6-chloro-<i>N</i>-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine</p>	162-278	$1,5 \times 10^{-4}$	2,0

Table 6. Undersøgte triazinoner og deres fysisk-kemiske karakteristika.

STRUKTUR	NAVN	K _{oc}	V _p Pa	Pka
	<p>Diazinon</p> <p>O,O-diethyl O-(2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl) phosphorothioate</p>	500	1,2 x 10 ⁻²	-
	<p>Metamitron</p> <p>4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one</p>	500	1,2 x 10 ⁻²	-
	<p>Metribuzin</p> <p>4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3methylthio-1,2,4-triazin-5-one</p>	0,6-31,7	5,8 x 10 ⁻⁵	3,07

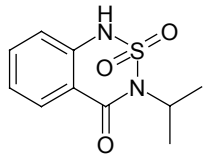
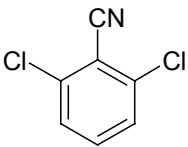
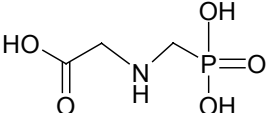
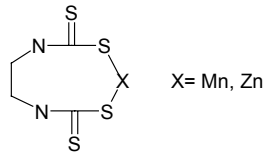
Tabel 7. Fysisk kemiske karakteristika for de undersøgte phenylureaherbicider og phenylureanedbrydningsprodukter.

STRUKTUR	NAVN	K _{oc}	V _p Pa	Pka
	Isoproturon 3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea	125	3,3 x 10 ⁻⁶	-
	Linuron 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	400-900	5,1 x 10 ⁻⁵	-
	Diuron 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	400	1,1 x 10 ⁻⁶	
	MD-IPU 3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea			
	4-IA 4-isopropyl-aniline			

Tabel 8. Fysisk kemiske karakteristika for de undersøgte sulfonyleureaherbicider og sulfonyleureanedbrydningsprodukter.

STRUKTUR	NAVN	K _{oc}	V _p Pa	Pka
	Metsulfuron-methyl 3 Methyl 2-[(4-methoxy-6methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoylsulfamoyl]-benzoate	4,6	1,1 x 10 ⁻¹⁰	3,3
	Tribenuron-methyl 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	46-91	5,2 x 10 ⁻⁸	5
	Thifensulfuron-methyl Methyl 3-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoylsulfamoyl]-thiophene-2-carboxylate	13	1,7 x 10 ⁻⁸	4
	Chlorsulfuron 1-(2-chlorophenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)urea		3 x 10 ⁻⁹	3,6
	Triazinamin 4-hydroxy-6-methyl-2-amino-1,3,5-triazin			
	Methyl-triazinamin 3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea			

Table 9. Physical and chemical characteristics for other investigated pesticides

STRUKTUR	NAVN	K _{oc}	V _p Pa	Pka
	<p>Bentazon</p> <p>3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide</p>	-	1,7 x 10 ⁻⁴	3,3
	<p>Dichlobenil</p> <p>2,6-dichlorobenzonitril</p>	-	8,8 x 10 ⁻²	
	<p>Glyphosat</p> <p>N-(phosphonomethyl)-glycine</p>	300-20.100	Ubetydlig	2,00 2,27 5,57 10,86
	<p>Mancozeb</p> <p>Manganese ethylene-bis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt (20% manganese, 2,55% zinc)</p>	>2000	Ubetydlig	

Resultater

Phenoxysyreherbicer

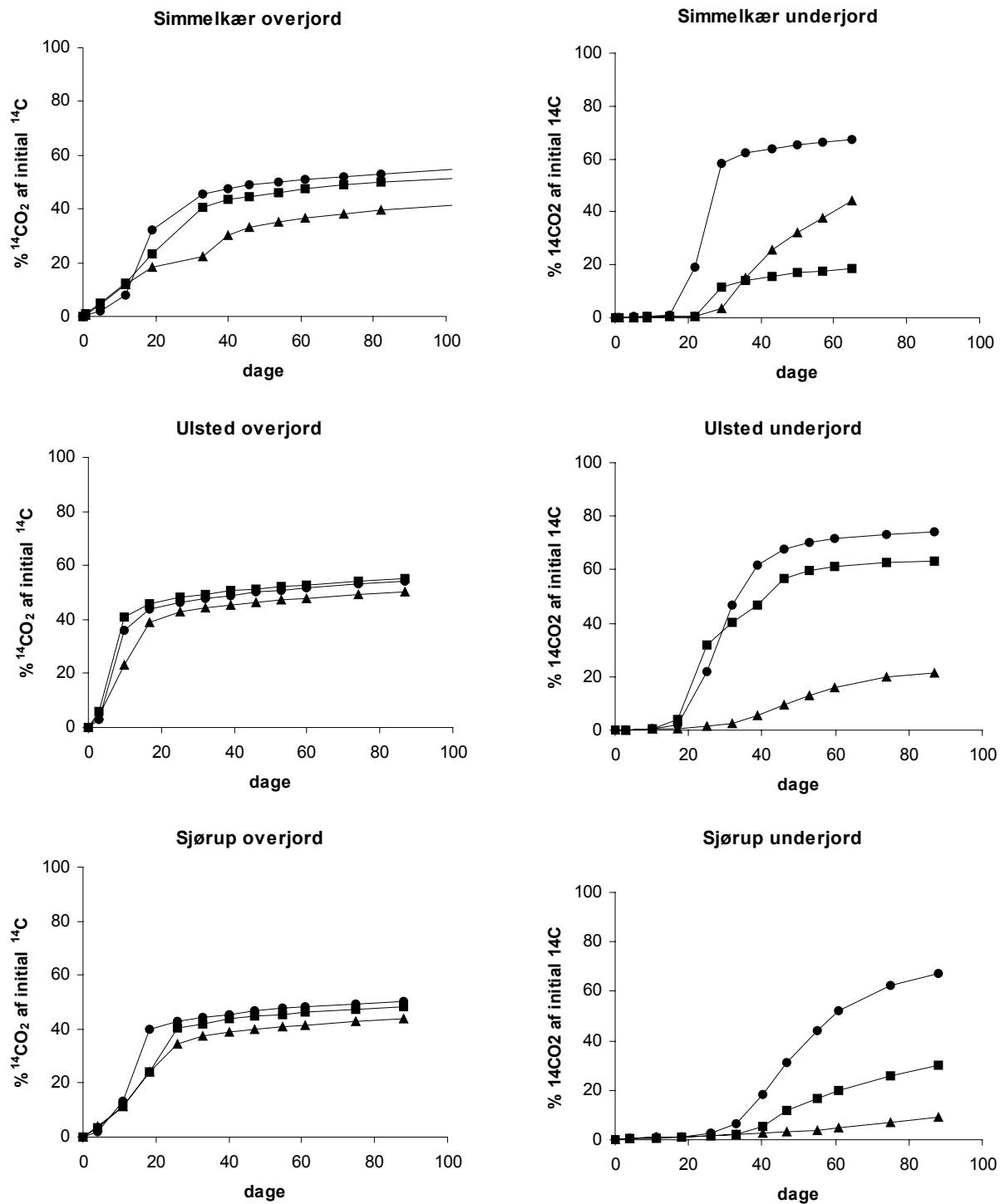
I de tre overjorde observeredes en hurtig mineralisering af alle de undersøgte phenoxysyrer (figur 1). Nedbrydningen forløb hurtigst i Ulstedjorden, hvor henholdsvis 46, 44 og 38% af MCPA, 2,4-D og MCPP var mineraliseret indenfor 17 dage. I underjordene sås en lagfase på 16-25 dage forud for mineraliseringen af stofferne (figur 1). I både overjorde og underjorde var 2,4-D det stof, der blev mineraliseret i størst udstrækning. Den generelt set hurtige nedbrydning af phenoxysyreherbicerne indikerer, at mikroorganismene udnytter disse pesticider som kulstofkilder, og at den nedbrydende biomasse dermed øges.

Phenoxysyrerne fremviste generelt set en lille sorption til de undersøgte overjorde (K_d 0,5-6,4). For alle stoffer var sorptionen til Simmelkærjorden > Ulstedjorden > Sjørupjorden (tabel 10). Sorptionen til de tre underjorde var for alle stofferne tæt på eller under detektionsgrænsen (tabel 11). Alle de undersøgte phenoxysyrer tilhører derfor gruppen af stoffer med relativt lille sorption og hurtig nedbrydning.

Triazinherbicer

I modsætning til phenoxysyreherbicerne sås stort set ingen mineralisering af de undersøgte triazinherbicer (figur 2). For alle triazinerne var mineraliseringen mindre end 2%, hvilket er mindre end mængden af radiokemiske urenheder i de anvendte stoffer. Det kan derfor konkluderes, at de undersøgte triazinherbicer enten ikke mineraliseres eller i bedste fald mineraliseres meget langsomt.

Også for triazinherbicerne var sorptionen til Simmelkærjorden > Ulstedjorden > Sjørupjorden (tabel 10). Atrazin og simazins sorption var i samme størrelsesorden som phenoxysyreherbicerne med K_d værdier på 2,1-4,7, mens terbuthylazin sorberede noget mere med K_d værdier på 7-14. Sorptionen til underjordene var for alle triazinerne under detektionsgrænsen (tabel 11). De undersøgte triazinherbicer tilhører således gruppen af stoffer med lille nedbrydning, og lille-moderat sorption.



Figur 1. Mineralisering af phenoxyreherbicider i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup. MCPA (■) MCPP (▲) og 2,4-D (●).

Tabel 10. Undersøgte pesticiders sorption (K_d) i tre overjorde.

	Sorption - K_d ($l \cdot kg^{-1}$)		
	Ulsted	Sjørup	Simmelkær
2,4-D	1.40 ± 0,16	1.24 ± 0,02	6.06 ± 0,86
MCPA	1.46 ± 0,08	1.10 ± 0,02	6.39 ± 0,04
Mechlorprop	0.59 ± 0,08	0.54 ± 0,01	3.51 ± 0,04
Isoproturon	5.05 ± 0,04	4.48 ± 0,15	5.54 ± 0,11
Linuron	19.95 ± 0,62	15.14 ± 0,35	21.51 ± 0,12
Diuron	13.83 ± 0,27	11.58 ± 0,23	16.38 ± 0,33
MD-IPU	4.89 ± 0,13	4.49 ± 0,10	6.26 ± 0,42
4-IA	84.03 ± 26,22	88.95 ± 6,50	28.09 ± 0,99
Atrazin	2.74 ± 0,14	2.09 ± 0,05	3.63 ± 0,15
Simazin	2.64 ± 0,09	2.22 ± 0,26	4.74 ± 0,39
Terbythylazin	9.99 ± 0,52	7.29 ± 0,63	13.81 ± 0,27
Diazinon	11.64 ± 0,54	8.63 ± 0,20	10.78 ± 0,23
Metamitron	2.75 ± 0,07	3.39 ± 0,09	5.52 ± 0,15
Metribuzin	<1,36	<1,36	<1,36
Metsulfuron-methyl	<0,20	<0,20	2.03 ± 0,15
Tribenuron-methyl	<1,19	<1,19	<1,19
Thifensulfuron-methyl	<0,52	<0,52	2.30 ± 0,04
Chlorsulfuron	<1,06	<1,06	3.17 ± 0,05
Triazinamin	0.50 ± 0,08	<0,46	4.92 ± 1,80
Methyl-triazinamin	2.28 ± 0,57	2.40 ± 0,06	145.99 ± 20,68
Bentazon	<0,27	<0,27	0.39 ± 0,12
Dichlobenil	12.75 ± 0,92	9.87 ± 0,25	12.39 ± 0,51
2,6-Dichlorbenzamid BAM)	0.48 ± 0,02	0.46 ± 0,00	0.58 ± 0,01
Glyphosat	>250	239.24 ± 6,48	>250

Phenylureaherbicider

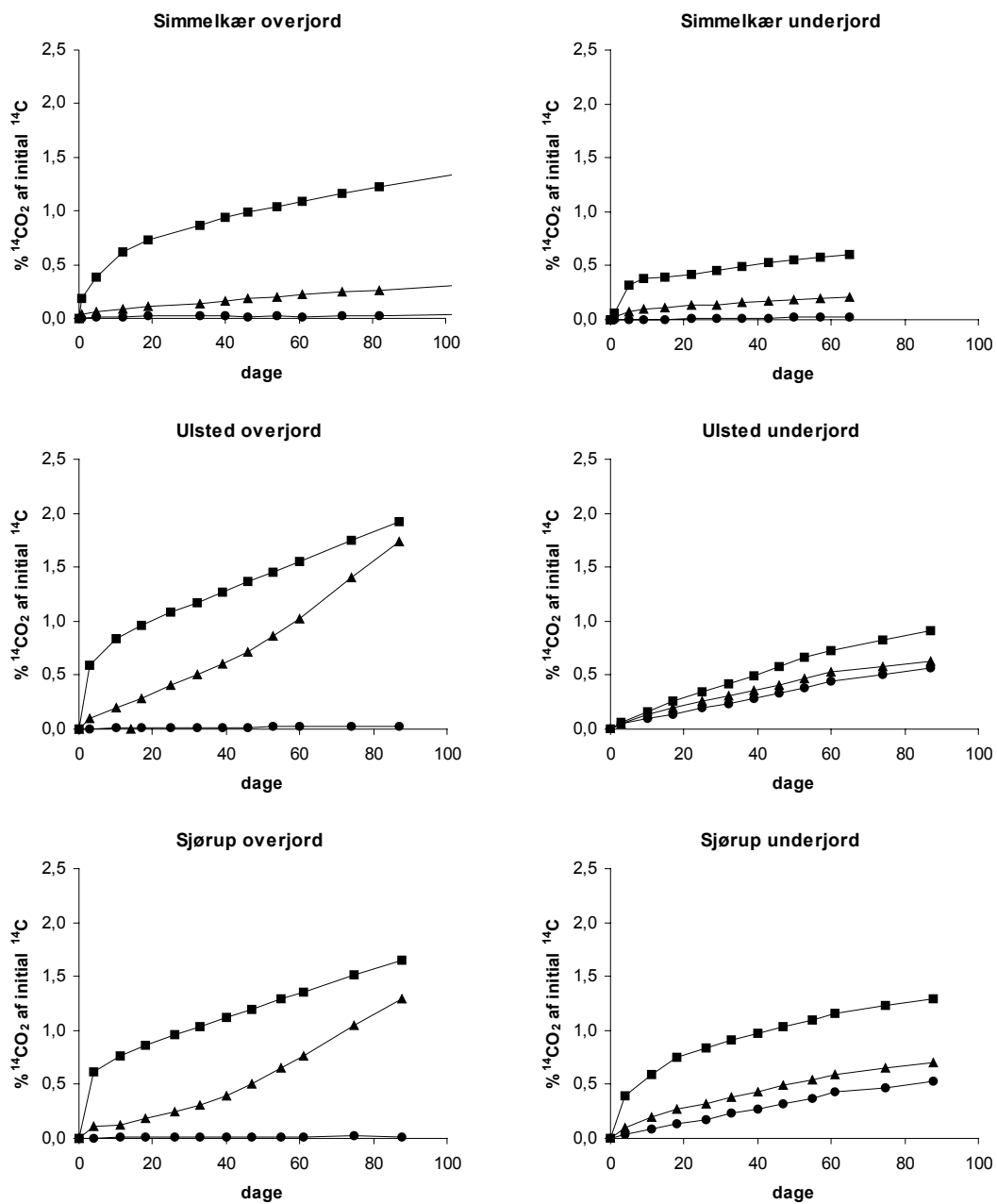
De undersøgte phenylureaherbicider omfatter isoproturon, linuron og diuron samt to nedbrydningsprodukter fra isoproturon, 3-(4-isopropylphenyl)-1-methylurea (MD-isoproturon) og 4-isopropyl-aniline (4-IA). Phenylureaherbiciderne havde generelt set meget forskellige mineraliseringsforløb. Der observeredes ingen mineralisering af diuron hverken i overjordene eller underjordene (figur 3). Linuron blev mineraliseret men kun i overjorden fra Simmelkær, hvor 12% var mineraliseret i løbet af 82 dage. I alle andre jorde var mineraliseringen mindre end mængden af radiokemiske urenheder i det anvendte produkt (2%). Isoproturon blev mineraliseret i alle jorde, hurtigst i Ulsted overjorden hvor 26% var mineraliseret i løbet af 87 dage. Til samme tidspunkt var mineraliseringen i Simmelkær og Sjørup overjordene henholdsvis 12 og 16%. Isoproturon blev også mineraliseret i underjorden fra Ulsted, hvor 13% var mineraliseret indenfor 60 dage. Der er imidlertid stor usikkerhed ved den radiokemiske renhed af isoproturon (se tabel 3), og resultaterne skal derfor tages med forbehold. MD-isoproturon, der er første nedbrydningsprodukt fra isoproturon (Sørensen et al., 2004),

blev også mineraliseret men kun i overjordene (6-41% indenfor 64 dage). 4-IA, der også er et nedbrydningsprodukt, blev nedbrudt i alle jorde hurtigst i overjordene, hvor 8-11% var mineraliseret indenfor en periode på 64 dage.

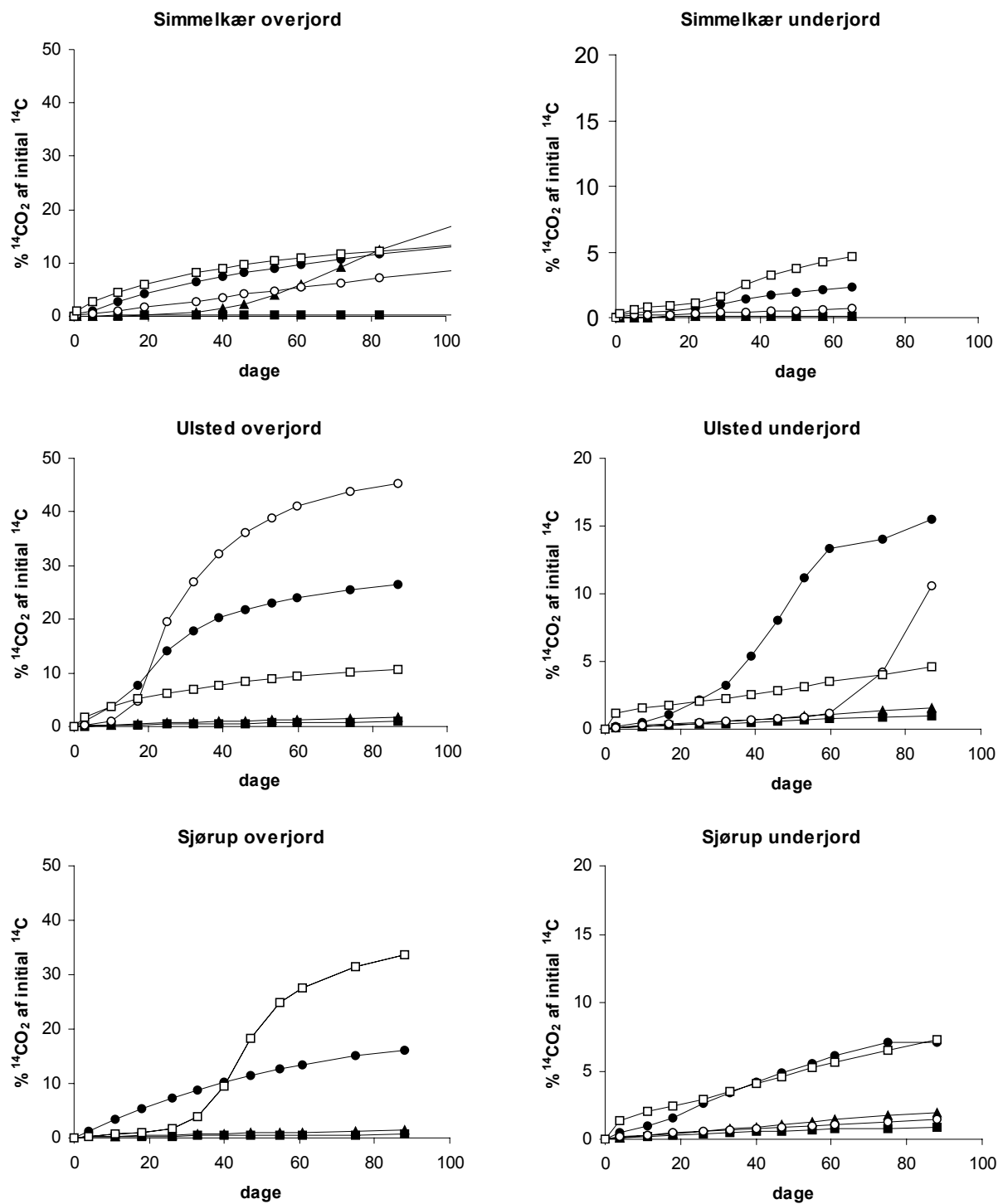
Af de tre undersøgte phenylureaherbicide var linuron det stof der sorberede mest (K_d : 15-22), efterfulgt af diuron (K_d 12-16) og isoproturon (K_d : 4-6). For alle tre stoffer observeredes en stigende sorption i følgende rækkefølge: Simmelkær > Ulsted > Sjørup (tabel 10). MD-IPU sorberede som isoproturon (K_d 4-6), mens 4-IA fremviste en væsentlig større sorption (K_d : 28-89). Sorptionen til underjordene var væsentligt mindre, og var for de fleste phenylureaherbicider under detektionsgrænsen (tabel 11).

Tabel 11. Undersøgte pesticiders sorption (K_d) i tre underjorde.

	Sorption - K_d (l · kg ⁻¹)		
	Ulsted	Sjørup	Simmelkær
2,4-D	<0,54	<0,54	<0,54
MCPA	<0,42	<0,42	<0,42
Mechlorprop	<0,05	<0,05	0,14
Isoproturon	<0,77	<0,77	<0,77
Linuron	<0,19	0.39	0.21
Diuron	<0,19	0.29	<0,19
MD-IPU	<1,02	<1,02	<1,02
4-IA	0,94	1.08	0.47
Atrazin	<1,16	<1,16	<1,16
Simazin	<0,27	<0,27	<0,27
Terbythylazin	<0,46	<0,46	<0,46
Diazinon	<0,74	<0,74	<0,74
Metamitron	<2,24	<2,24	<2,24
Metribuzin	<1,36	<1,36	<1,36
Metsulfuron-methyl	<0,20	<0,20	<0,20
Tribenuron-methyl	<1,19	<1,19	<1,19
Thifensulfuron-methyl	<0,52	<0,52	<0,52
Chlorsulfuron	<1,06	<1,06	<1,06
Triazinamin	<0,46	<0,46	<0,46
Methyl-triazinamin	6.33	1.60	7.13 ± 0.91
Bentazon	<0,27	<0,27	<0,27
Dichlobenil	0.10	0.39	<0,06
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	<0,06	<0,06	<0,06
Glyphosat	>250	>250	>250



Figur 2. Mineralisering af triazinherbicider i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup. Atrazin (■) simazin (▲) og terbuthylazin (●).



Figur 3. Mineralisering af phenylureaherbicider samt udvalgte nedbrydningsprodukter i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup. Diuron (■), linuron (▲), isoprotruron (●), MD-isoprotruron (○) og 4-IA (□).

Sulfonylureaherbicider

De undersøgte sulfonylureaherbicider inkluderer metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, thifensulfuron-methyl, chlorsulfuron-phenyl, chlorsulfuron-triazin samt nedbrydningsprodukterne triazinamin og methyl-triazinamin. Med en enkelt undtagelse fremviste alle undersøgte stoffer et linært nedbrydningsforløb (figur 4). Generelt set blev den største mineralisering observeret i Simmelkær og Ulsted jordene, hvor henholdsvis 2-13% og 3-12% var mineraliseret i løbet af 3 måneder. Mineraliseringen i Sjørupjorden var noget lavere (3-7%). I modsætning til det lineære nedbrydningsforløb fremviste tribenuron-methyl et accelereret nedbrydningsforløb, dog kun i overjordene fra Ulsted og Sjørup samt i underjorden fra Ulsted. Det skal bemærkes, at flere af de undersøgte sulfonylureaherbicider er mærket på stoffets phenylidel (metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, chlorsulfuron-phenyl). Phenyl-delen betragtes almindeligvis som lettere nedbrydelig end triazindelen og det kan derfor ikke udelukkes at der samtidig med at phenyldelen mineraliseres dannes triazinholdige nedbrydningsprodukter. I denne sammenhæng er det overraskende, at chlorsulfuron-triazin i flere jorde mineraliseres hurtigere end chlorsulfuron-phenyl (figur 4).

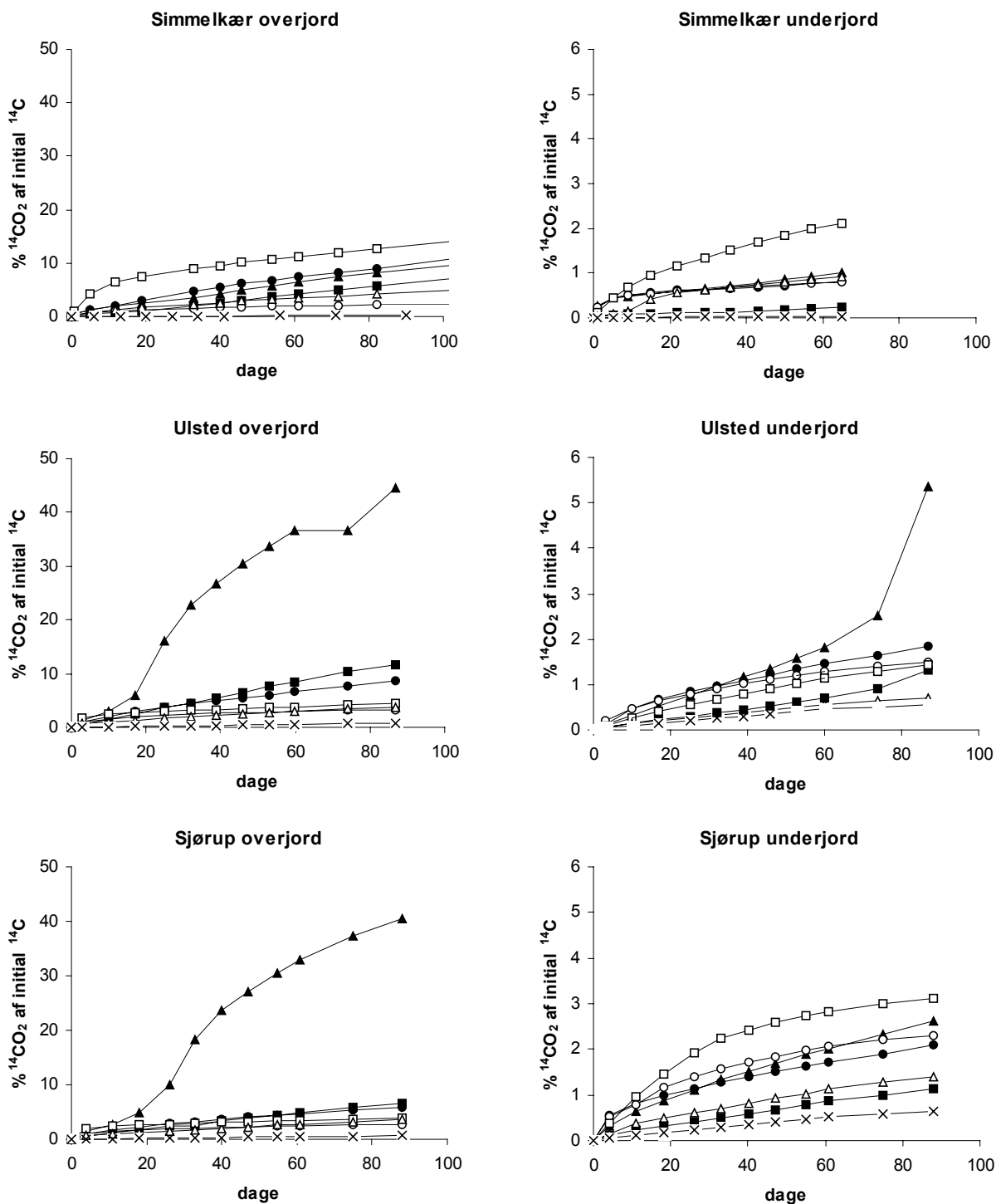
De undersøgte sulfonylureaherbicider sorberede generelt set kun lidt til de undersøgte overjorde (tabel 10). Størst var sorptionen til Simmelkærjorden, hvor der for de fire undersøgte sulfonylureaherbicider blev målt K_d -værdier i størrelsesordenen 1,3-3,1. I Ulsted og Sjørup jordene var sorptionen under detektionsgrænsen. Nedbrydningsprodukterne triazinamin og methyltriazinamin sorberede også mest til Simmelkærjorden med K_d værdier på henholdsvis 5 og 146. For alle stoffer på nær methyltriazinamin var sorptionen under detektionsgrænsen i de undersøgte underjorde (tabel 11).

Metsulfuron-methyl, thifensulfuron-methyl samt chlorsulfuron-phenyl tilhører således gruppen af stoffer med lille mineralisering og sorption, mens tribenuron-methyl tilhører gruppen med hurtig mineralisering og lille sorption. Ved stoffernes nedbrydning kan der imidlertid dannes mere sorberende produkter (methyltriazinamin).

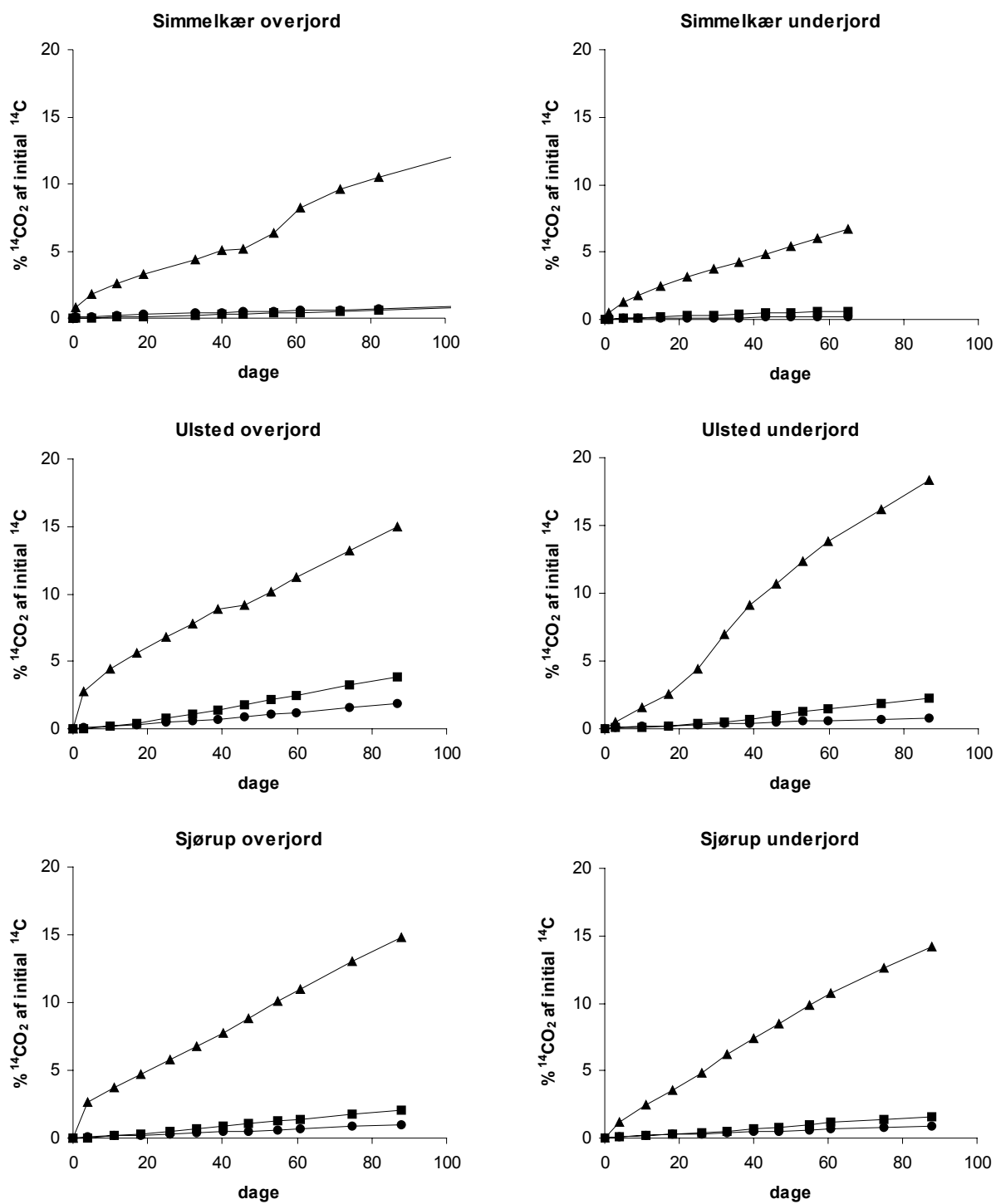
Triazinoner

Af de undersøgte triazinoner var det kun met amitron, der blev mineraliseret. Der observeredes ingen mineralisering af hverken diazinon eller metribuzin i de undersøgte jorde (figur 5). I overjorderne var mellem 11 og 18% af den tilsatte met amitron mineraliseret indenfor 3 måneder. Tilsvarende i underjordene var mineraliseringen 7-18%.

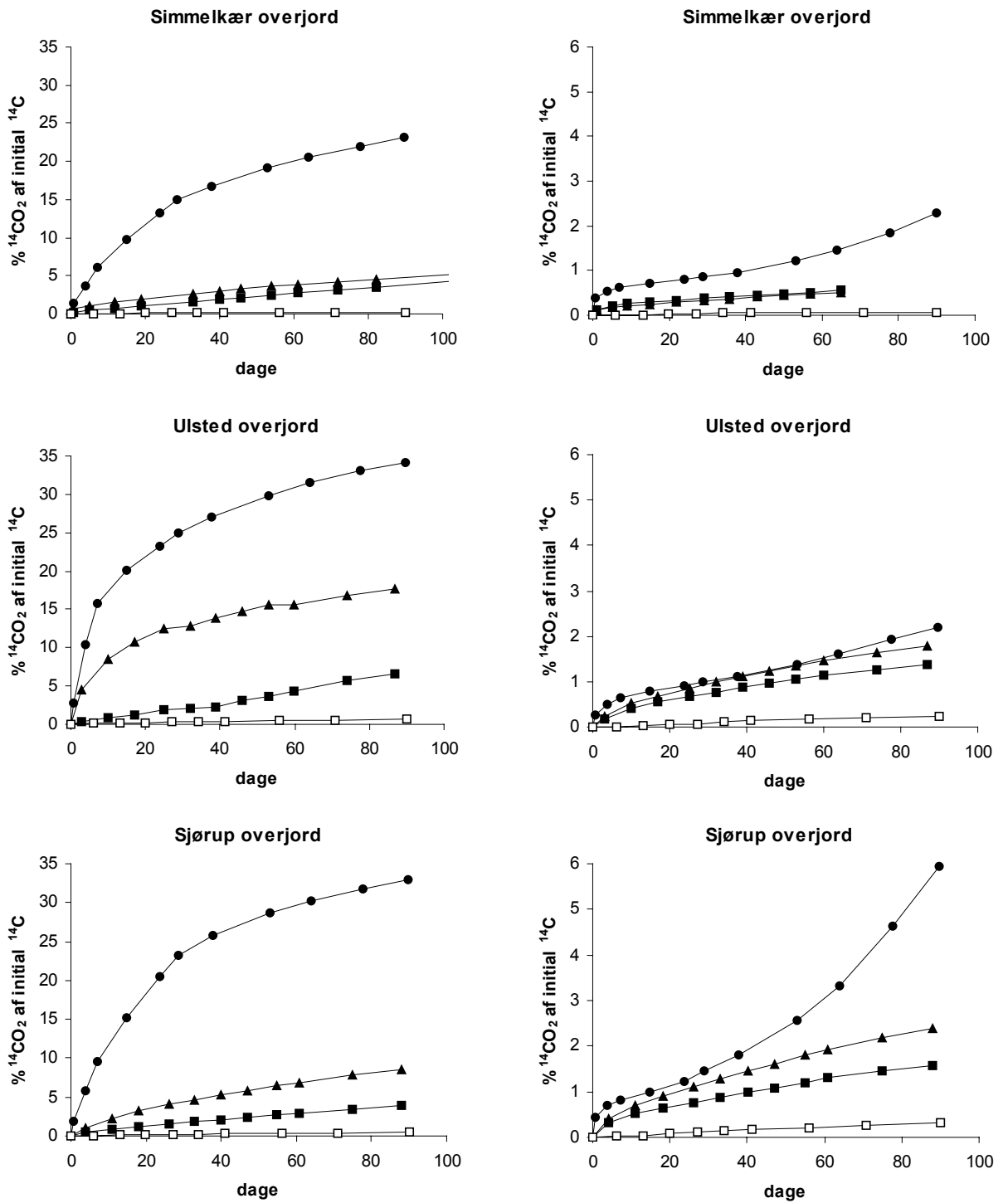
I overjordene blev den største sorption observeret for diazinon (K_d : 8-12) efterfulgt af met amitron (K_d : 3-6) og metribuzin ($K_d < 1,4$) (tabel 10). Ingen af stofferne sorberede nævneværdigt til de tre underjorde (tabel 11).



Figur 4. Mineralisering af sulfonylureaherbicider samt udvalgte nedbrydningsprodukter i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup. Metsulfuron-methyl (■), tribenuron-methyl (▲), thifensulfuron-methyl (●), chloresulfuron-phenyl (○), chloresulfuron-triazin (□), triazinamin (△) og methyl-triazinamin (x).



Figur 5. Mineralisering af triazinoner i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup. Diazinon (■) met amitron (▲) og metribuzin (●).



Figur 6. Mineralisering af bentazon (■), glyphosat (▲), mancozeb (●) og BAM (□) i over og underjord fra Simmelkær, Ulsted og Sjørup.

Andre

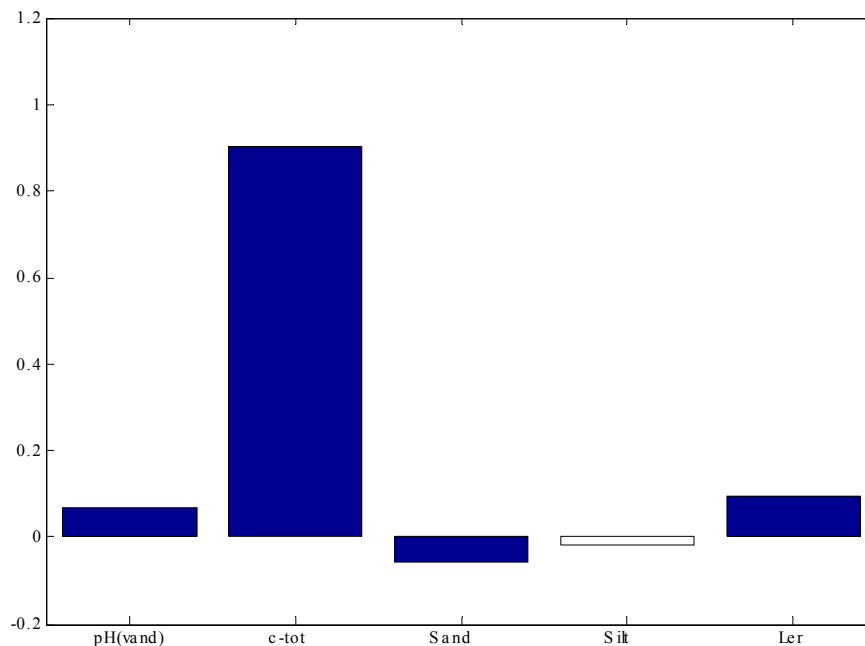
Udover ovennævnte stoffer blev mineralisering og sorption af glyphosat, mancozeb, bentazon, dichlobenil og 2,6 dichlorbenzamid undersøgt. I alle overjorde observeredes en hurtig mineralisering af mancozeb (23-34%), mens mineraliseringen i underjordene var noget mindre (2-6%) (figur 6). Da mancozeb hydrolyserer i vandige opløsninger, er stoffets sorption ikke bestemt. Mineraliseringen af glyphosat varierede i overjorden mellem 9-18 %, mens der i underjorden kun mineraliseredes 0,5-2,4% (figur 6). Glyphosat adskilte sig fra de øvrige stoffer ved stoffets generelt meget høje sorption ($K_d > 250$), og ved at den største sorption observeredes i underjordene (tabel 11). Bentazon mineraliseredes kun i mindre udstrækning og kun i overjordene (figur 6). Bentazons sorption var lille i både underjorde og overjorde (tabel 10 og 11). Dichlobenil blev ikke mineraliseret, men i underjordene blev der observeret en hurtig afdampning af stoffet (data ikke vist). Der observeredes en hvis sorption af dichlobenil til overjordene (K_d : 10-13), ellers var sorptionen begrænset (tabel 11). BAM, der er et nedbrydningsprodukt fra dichlobenil, blev ikke mineraliseret, og sorptionen af stoffet var ubetydelig.

Datafortolkning

De udførte forsøg har vist, at der er meget stor forskel på de enkelte pesticiders sorption til de forskellige jorde. Størst var sorptionen af glyphosat med K_d værdier over detektionsgrænsen på 250, mens andre pesticider stort set ikke sorberede til de undersøgte jorde. Tilsvarende observeredes store forskelle mellem de enkelte pesticiders nedbrydning. Phenoxy-syrerne mineraliseredes generelt set hurtigt, mens andre pesticider mineraliseredes meget langsomt eller slet ikke (f.eks. triazinernerne). Overordnet set kan det derfor konkluderes, at pesticider tilhører en meget heterogen gruppe af stoffer med vidt forskellige sorptions- og nedbrydningsegenskaber. Spørgsmålet er imidlertid, om der i jorden er nogle fælles iboende egenskaber, der styrer sorptionen og nedbrydningen af pesticiderne.

Sorption

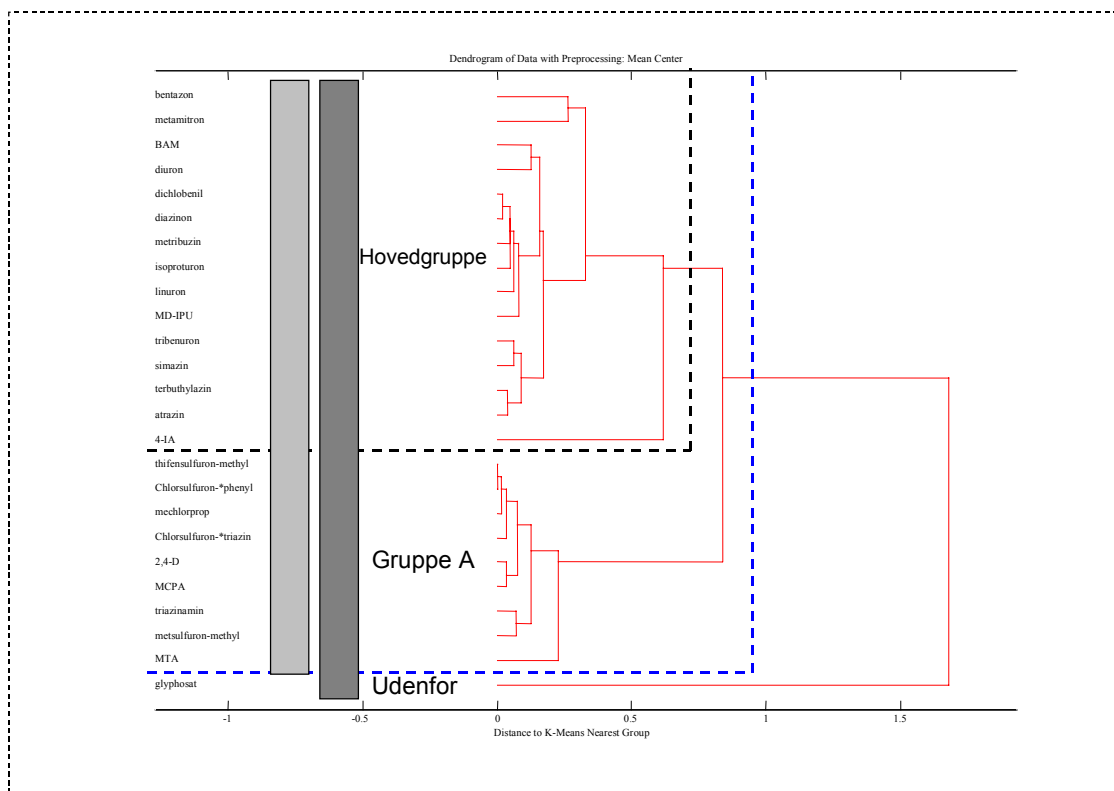
Med det formål at undersøge om der i jorden er nogle fælles egenskaber, der bestemmer sorptionens størrelse for en gruppe af pesticider, er der foretaget en række korrelationsanalyser. Det er blevet undersøgt, om der er korrelationer mellem de enkelte pesticiders sorption til forskellige jorde og disse jordes iboende egenskaber (pH, mængden af organisk stof samt indholdet af ler, silt og sand). Da de enkelte parametre kan have modsatrettede effekter på sorptionen, er korrelationsanalyserne foretaget ved brug af multivariat statistik. Herved fås en række værdier (regressionsvektorer), der angiver hver enkelt parameters betydning for sorptionen (figur 7). For at undersøge om de samme jordparametre styrer sorptionen af større grupper af pesticider, er der foretaget en clusteranalyse, der inddrager regressionsvektorerne for de enkelte pesticider.



Figur 7. Eksempel på regressionsvektorer afbildet så de viser den relative betydning af jordens iboende egenskaber for sorptionen af et givent pesticid, i dette tilfælde atrazin. Positive og negative vektorer angiver om egenskaben korrelerer henholdsvis positivt og negativt med korrelationen.

Figur 8 viser resultatet af clusteranalysen. For hovedgruppen af stoffer gælder det, at sorptionen er positivt korreleret til jordens indhold af organisk kulstof, og samtidig har en negativ eller lille afhængighed af pH. Den samme afhængighed af organisk kulstof og pH findes for stofferne i gruppe A, men parametrene har generelt set mindre betydning for sorptionen. Glyphosat faldt udenfor ovennævnte grupper, hovedsageligt fordi sorptionen ikke korrelerede positivt med indholdet af organisk kulstof.

Resultaterne af clusteranalysen viser, at det er muligt at gruppere pesticiderne, i forhold til hvilke jordparametre der styrer sorptionen. For langt størsteparten af stofferne gælder det, at sorptionen vil være størst på organiske jorde med et lavt pH. Det skal dog bemærkes, at analysen kun inkludere tre overjorde og tre underjorde, og korrelationerne er derfor forbundet med nogen usikkerhed.



Figur 8. Cluster-analyse der viser de enkelte pesticiders gruppering, i forhold til de iboende egenskaber i jorden der er bestemmende for sorptionen (se figur 7). Opdeling er foretaget på baggrund af korrelationsanalyser, der viser hvordan det enkelte pesticides sorption korrelerer med følgende jordparametre (regressionsvektorer): C-total, pH, ler, silt og sand. lysegrå boks angiver stoffer med positiv afhængighed af C-total. mørkegrå boks angiver stoffer med negativ eller ringe afhængighed af pH.

Mineralisering

Det har ikke været muligt at finde særlige iboende egenskaber i jorden, der styrer mineraliseringen af pesticider generelt, sådan som det var tilfældet med sorptionen. I stedet er det blevet forsøgt, at opdele de undersøgte pesticider i grupper med enten hurtig eller langsom/ingen nedbrydning.

Ved godkendelsen af pesticider anses et middel at kunne medføre en uacceptabel risiko for persistens i miljøet, hvis mineraliseringen i jord udgør mindre end 5% indenfor en periode på 100 dage. Det samme gælder hvis den primære nedbrydning (pesticidfjernelse) har en halveringstid (DT50), der er længere end 90 dage (Miljø og Energiministeriet 1998). I dette projekt vurderes pesticider tilsvarende at mineraliseres langsomt, hvis mineraliseringen er mindre end 5%, dog indenfor en forsøgsperiode på kun 60 dage.

I alle overjorde var mineraliseringen af de tre phenoxysyrer (2,4-D, MCPA og mechlorprop), mancozeb, isoproturon og 4-IA større end 5% (Tabel 12). Mineraliseringen af metatritron oversteg også 5%, men da det stof der blev anvendt i undersøgelsen, havde en for dårlig radiokemiske renhed (tabel 3), kan det ikke med sikkerhed afgøres, om metatritron blev

mineraliseret. Mineraliseringen af glyphosat, MD-isoproturon og tribenuron-methyl varierede, og kun i nogle jorde oversteg mineraliseringen 5%. En overraskende stor gruppe stoffer mineraliseredes kun langsomt eller slet ikke (tabel 12). I underjordene var det kun phenoxysyrerne, der med sikkerhed blev mineraliseret mere end 5% (tabel 13).

I tabel 14 er de undersøgte pesticider grupperet i forhold til deres mineralisering. Ved grupperingen er der taget hensyn til stoffernes radiokemiske renhed. Har der f.eks. ved undersøgelsen været anvendt et pesticid med en renhed på 98%, skal mineraliseringen overstige 7%, for at den kan betegnes som hurtig (5% + 2% urenheder).

Tabel 12. Mineralisering (%) i overjorde^a

	Dybde 1 Simmelkær Dag 61	Dybde 1 Ulsted dag 60	Dybde 1 Sjørup Dag 61
2,4-D	50.8	51.7	48.2
MCPA	47.5	52.9	46.2
Mechlorprop	36.8	47.9	41.6
mancozeb ^{b,d}	31.5	31.5	30.3
Chlorsulfuron triazin	11.3	<3.7	<3.4
4-IA	10.9	9.3	8.9
Isoproturon	9.7	24.0	13.4
Metamitron	<8.2	<11.2	<10.9
Thifensulfuron-methyl	7.4	6.6	<4.7
Tribenuron-methyl	<6.5	36.6	32.8
Linuron	6.0	<1.3	<1.1
MD-isoproturon	<5.4	41.1	27.7
Metsulfuron-methyl	4.2	8.5	4.9
Glyphosate	3.9	15.5	6.9
Triazinamin	<3.4	<2.9	<2.8
Bentazon	<2.7	4.3	2.9
Chlorsulfuron-phenyl	<2.0	<2.9	<2.4
Atrazin	<1.1	<1.6	<1.4
Metribuzin	<0.6	<1.2	<0.7
Diazinon	<0.4	<2.5	<1.4
Diuron	<0.2	<0.7	<0.5
Simazin	<0.2	<1.0	<0.8
BAM ringmærket ^c	<0.2	<0.6	<0.4
methyl-triazinamin ^c	<0.2	<0.5	<0.5
Terbutylazin	<0.0	<0.0	<0.0

^a < foran værdien angiver at den målte mineralisering ikke overstiger stoffets radiokemiske renhed målt ved tyndtlagskromatografi (TLC; se tabel 3).

^b mineralisering efter 64d

^c mineralisering efter 71 dage

^d renheden er ikke opgivet

Tabel 13. Mineralisering (%) i underjorde^a

	Dybde 2 Simmel- kær Dag 65	Dybde 3 Ulsted dag 60	Dybde 3 Sjørup Dag 61
2,4-D	67.2	71.4	51.9
Mechlorprop	44.3	15.9	4.6
MCPA	18.4	61.2	19.7
Metamitron	<6.7	<13.8	<10.8
4-IA	4.6	3.5	5.6
Isoproturon	<2.4	13.4	<6.1
Chlorsulfuron-triazin	<2.1	<1.1	<2.8
mancozeb ^b	1.5	1.6	3.3
Tribenuron-methyl	<1.0	<1.8	<2.0
Triazinamin	<0.9	<0.6	<1.1
Thifensulfuron-methyl	<0.8	<1.5	<1.7
Chlorsulfuron-phenyl	<0.8	<1.3	<2.1
MD-isoproturon	<0.7	<1.1	<1.1
Diazinon	<0.6	<1.5	<1.1
Atrazin	<0.6	<0.7	<1.2
Bentazon	<0.6	<1.2	<1.3
Glyphosat	<0.5	1.5	1.9
Metsulfuron-methyl	<0.2	<0.7	<0.9
Simazin	<0.2	<0.5	<0.6
Metribuzin	<0.2	<0.6	<0.7
Diuron	<0.1	<0.7	<0.7
Linuron	<0.1	<1.1	<1.4
BAM ringmærket ^b	<0.1	<0.2	<0.3
methyl-triazinamin	<0.0	<0.5	<0.5
Terbutylazin	<0.0	<0.4	<0.4

^a < foran værdien angiver at den målte mineralisering ikke overstiger stoffets radiokemiske renhed målt ved tyndtlagskromatografi (TLC; se tabel 3).

^b mineralisering efter 64d

^c mineralisering efter 71 dage

^d renheden er ikke opgivet

Tabel 14. Opdeling af de undersøgte pesticider på baggrund af mineraliseringshastigheder¹

	Laboratorieforsøg	
	Overjord	Underjord
Phenoxysyrer		
2,4-D	H	H
Mechlorprop	H	H ²
MCPA	H	H
Triaziner og triazinoner		
Atrazin	L	L
Simazin	L	L
Terbuthylazin	L	L
Metamitron	(H) ⁴	(H) ⁴
Metribuzin	L	L
Phenylureaherbicider		
Isoproturon	H ²	L ³
Linuron	L	L
Diuron	L	L
MD-IPU (N)	H ²	L
4-IA (N)	H	L
Sulfonyleureaherbicider		
Metsulfuron-methyl	L ³	L
Tribenuron-methyl	H ²	L
Thifensulfuron-methyl	L	L
Chlorsulfuron	L ³	L
Triazinamin (N)	L	L
Methyltriazinamin (N)	L	L
Benzonitriler		
Dichlobenil	L	L
BAM (N)	L	L
Ethylenbisdithiocarbamater		
Mancozeb	H	L
Phosphorsyrer		
Glyphosat	H ²	L
Organiske phosphorsyreester		
Diazinon	L	L
Andre		
Bentazon	L	L

¹ H: Hurtig mineralisering; L: Langsom mineralisering; U: Utilstrækkelige data; N: nedbrydningsprodukt. Mineraliseringen angives som hurtig hvis mere end 5% af stoffet er mineraliseret indenfor 60 dage. Grupperingen er foretaget under hensyntagen til stoffets radiokemiske renhed (se tekst).

² I en af de tre undersøgte jorde blev der ikke observeret mineralisering over 5 %

³ I en af de tre undersøgte jorde blev der observeret mineralisering over 5 %

⁴ Målingen er forbundet med stor usikkerhed på grund af stoffets ringe radiokemiske renhed.

Diskussion

Undersøgelsen har vist, at der i jorden findes iboende egenskaber, der styrer sorptionen af en stor gruppe af pesticider. For denne meget store gruppe gælder det, at pH og jordens indhold af organisk kulstof er bestemmende for sorptionens størrelse. Dette er i overensstemmelse med tidligere undersøgelser, der har vist, at mange hydrofobe og polære organiske forbindelser sorberer til organisk stof (Schwarzenbach et al., 1993; Stangroom et al., 2000).

Resultaterne viser, at det er muligt at gruppere pesticiderne i forhold til de jordparametre, der bestemmer sorptions størrelse. Generelt set vil risikoen for udvaskning af pesticider til grundvandet være størst, på jorde hvor sorptionen er lille d.v.s. jorde med et højt pH og et lavt indhold af organisk kulstof. Det skal dog bemærkes, at analysen kun inkludere tre overjorde og tre underjorde, og korrelationerne er derfor forbundet med en relativt stor usikkerhed. Generelt set har overjorde et højt indhold af organisk kulstof, mens indholdet er lavt i underjorde. Da der kun har været en lille sorption til de undersøgte underjorde, vil analysen alt andet lige vise en korrelation til mængden af organisk kulstof. Det forhold at sorptionen korrelerer positivt med jordens indhold af organisk kulstof og negativt med pH, understøttes imidlertid af flere andre undersøgelser (Spark & Swift, 2002; Bresnahan et al., 2000). Samme korrelationer er også set for to af de fire modelstoffer, der har været gennemgående i KUPA-projektet (MCPA og metribuzin), og som har været undersøgt på et meget stort antal jorde (Nygaard et al., 2004). Dette indikerer, at disse to stoffer repræsenterer en større gruppe af pesticider. Metyltriazinamin er et nedbrydningsprodukt, der også har været anvendt som modelstof. I modsætning til de her præsenterede resultater, sås der med det større datamateriale fra KUPA-projektet ingen sammenhæng mellem methyltriazinamins sorption og organisk kulstof (Nygaard et al., 2004).

Glyphosat er en undtagelse fra det generelle billede, idet stoffets sorption ikke korrelerer positivt med jordens indhold af organisk kulstof. Sorptionen af glyphosat er tidligere vist at korrelerer med jordens indhold af Fe- og Al-oxider og hydroxider på samme måde som fosfat (Piccollo et al., 1994). Samme forfattere fandt også, at der kan forekomme en betydelig desorption af glyphosat, hvilket øger risikoen for udvaskning af stoffet. Sorptionen er dog så stor, at stoffet ikke forventes, at udgøre et problem på sandjorde. Glyphosat har også været et modelstof i KUPA-projektet, og sorptionen har derfor været undersøgt på et meget stort antal jorde. Tilsvarende observeredes der med dette større datamateriale ingen positiv korrelation til mængden af organisk kulstof i jorden (Nygaard et al., 2004).

Det har ikke været muligt, at finde iboende egenskaber i jorden, der er bestemmende for mineraliseringens størrelse, sådan som det var tilfældet med sorptionen. Det er således ikke muligt alene ud fra jordens iboende egenskaber, at zonere i forhold til mineralisering. De enkelte pesticiders mineralisering har varieret, fra stoffer der stort set ikke mineraliseres, til stoffer hvor mineraliseringen foregår meget hurtigt, og på denne baggrund er stofferne blevet opdelt i grupper med henholdsvis hurtig og langsom mineralisering. Der blev generelt set observeret en hurtig mineralisering af alle undersøgte phenoxysyrer og måske også metamitron. I modsætning hertil sås ingen eller i bedste fald kun en langsom mineralisering af de undersøgte triaziner, sulfonylureaherbicider, benzonitriler samt diazinon, metribuzin og bentazon. Selvom mineralisering ikke kan indrages direkte i en zonerings, vil det

efter en kortlægning være muligt at ændre arealanvendelsen på særligt pesticidfølsomme områder, således at brugen af de mest persistente pesticider her begrænses eller helt undgås.

Konklusion

De to modelpesticider, MCPA og metribuzin, der har været undersøgt på et stort antal jorde indenfor KUPA-hovedprojektet, repræsenterer en større gruppe af stoffer, hvis sorption er negativt korreleret med jordens pH og positivt korreleret med indholdet af organisk kulstof. På denne baggrund vil det være muligt at zonere i forhold til sorption. Risikoen for udvaskning af de fleste pesticider til grundvandet vil være mindst, hvor sorptionen er størst d.v.s. jorde med et højt indhold af organisk stof og et lavt pH.

Det har ikke været muligt, at finde iboende egenskaber i jorden, der er bestemmende for mineraliseringens størrelse. Det er derfor ikke muligt at zonere i forhold til mineralisering. De undersøgte pesticider har dog kunnet opdeles i grupper med henholdsvis lille og stor mineralisering. De undersøgte phenoxysyreherbicider mineraliseredes generelt set hurtigt i alle jorde, mens der stort set ikke blev observeret mineralisering af hverken de undersøgte triaziner, sulfonylureaer herbicider benzonitriler samt diazinon, metribuzin og bentazon. Selvom mineralisering ikke kan indrages direkte i en kortlægning af særligt pesticidfølsomme områder, vil det efterfølgende være muligt, at ændre arealanvendelsen på sådanne områder, på en måde så brugen af de mest persistente pesticider undgås.

Litteratur

Alexander, M. 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science* 211, 132-138.

Bresnahan, G. A., Koskinen, W.C., Dexter A. G., & Lueschen W. E. (2000) Influence of soil pH – sorption on imazethapyr carry-over. *J. Agric. Chem* 48:1929-1934

Brinch, U.C., Jacobsen, C.S. & Juhler, R. K. 2002. Stofspecifikke metoder / 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.

Dalton, H. & Stirling, D.I. 1982. Co-metabolism. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 297,481-496.

Miljø- og Energiministeriet (1998) Bekendtgørelse om bekæmpelsesmidler. Bekendtgørelse nr. 241 af 27. april 1998.

Nygaard E. 2004 Særligt pesticidfølsomme sandområder: Forudsætninger og metoder for zonerings. Koncept for udpegning af pesticidfølsomme arealer, KUPA. Danmark og Grønlandsgeologiske Undersøgelse/ Danmarks JordbrugsForskning.

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.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.P. & Imboden, P.M. 1993. Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Socias-Viciano, M.H., Fernandez-Perez, M., Villafranca-Sanchez, R., Gonzalez-Pradas. E. & Flores-Céspedes, F. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. J. Agri. Food Chem. 47:1236-1241.

Spark, K. M. & Swift, R. S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. Sci. Tot. Environ. 298: 147-161.

Sprankle, P., Meggitt, W.F., & Penner, D. 1975. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. Weed Sci. 23:229-243.

Stangroom, S.J., Lester, J.N., & Collins, C.D., 2000 Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: I. Partitioning. Environ. Technol.21: 845-863

Pesticider udgør en stor og heterogen gruppe af kemiske stoffer, der adskiller sig både med hensyn til fysisk-kemiske egenskaber og bionedbrydelighed. For at kunne zonere, er der behov for at kunne generalisere viden om pesticiders sorption og nedbrydning i ét miljø også til andre miljøer. I denne sammenhæng er det ønskeligt at kunne inddele pesticiderne i grupper med fælles bindings- og nedbrydningsmønstre, således at der på basis af et modelstofs sorptions- og nedbrydningsforhold også opnås viden om beslægtede stoffers egenskaber.

I denne rapport beskrives muligheder for at inddele pesticider i en eller få grupper som er nært beslægtede med hensyn til sorptions- og nedbrydningsegenskaber. På baggrund af forsøg med forskellige sandjorde i Danmark er det blevet undersøgt, om sorption og nedbrydning kan relateres til jordenes iboende egenskaber.

