



Statens
Planteavlsforsøg

Planteværnscentret
Administrationen
Lottenborgvej 2 – DK-2800 Lyngby

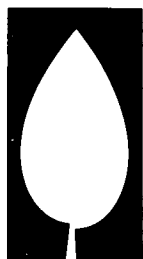
Beretning nr. S 1881

Nedbrydning og adsorption af pesticidkemikalier i jordlag under rodzonen og jordluftens sammensætning ned til 2 meters dybde.
(MCPA, dichlorprop, monochlorprop, 2,4-dichlorphenol, TCA og parathion)

Arne Helweg
Analyselaboratoriet for Pesticider
Flakkebjerg

Tidsskrift for Planteavls Specialserie

København 1987



Statens
Planteavlsforsøg

Beretning nr. S 1881

Nedbrydning og adsorption af pesticidkemikalier i jordlag under rodzonen og jordluftens sammensætning ned til 2 meters dybde.
(MCPA, dichlorprop, monochlorprop, 2,4-dichlorphenol, TCA og parathion)

Arne Helweg
Analyselaboratoriet for Pesticider
Flakkebjerg

Tidsskrift for Planteavls Specialserie

København 1987

INDHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. <u>INDLEDNING</u>	5
2. <u>BESKRIVELSE AF DYBE JORDLAG</u>	6
2.1. INDLEDNING	6
2.2. DET ABIOTISKE MILJØ	7
2.2.1. Mineralsk fraktion	7
2.2.2. Organisk fraktion og næringssalte	8
2.2.3. Jordluftens sammensætning	10
2.2.4. Temperatur i jord	13
2.2.5. Adsorption i forskellige jordtyper	14
2.3. MIKROORGANISMER I DYBE JORDLAG	15
2.4. NEDBRYDNING I DYBE JORDLAG	17
2.5. KONKLUSION	20
3. <u>MATERIALER OG METODER</u>	21
3.1. JORDPRØVER OG KEMIKALIER	21
3.1.1. Beskrivelse af jordprøver	21
3.1.2. Kemikalier	22
<u>MCPA</u>	22
<u>Dichlorprop</u>	23
<u>2,4-dichlorphenol</u>	23
<u>TCA</u>	23
<u>Parathion</u>	24
3.2. INKUBERING OG TILSÆTNING AF KEMIKALIER	25
3.3. TÆLLING AF ¹⁴ C	26
3.4. ANALYSEMETODER	27
3.4.1. MCPA, dichlorprop, monochlorprop og 2,4-dichlorphenol	27
3.4.2. Parathion og p-nitrophenol	27
3.4.3. TCA	27
3.5. MALING AF JORDLUFT	29
3.6. MALING AF ADSORPTION	31

4. <u>RESULTATER</u>	32
4.1. NEDBRYDNING AF MCPA	32
4.1.1. Nedbrydning af MCPA i smeltevandssand og morænesand inkuberet i N_2 -atmosfære	32
4.1.2. Indflydelse af NO_3 på MCPA's nedbrydning.....	36
4.1.3. Nedbrydning af MCPA i smeltevandssand og morænesand inkuberet i atmosfærisk luft	38
4.2. NEDBRYDNING AF DICHLORPROP OG MONOCHLORPROP I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOS- FÆRE	42
4.3. NEDBRYDNING AF 2,4-DICHLORPHENOL I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE	46
4.4. NEDBRYDNING AF TCA I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE	50
4.5. NEDBRYDNING AF PARATHION I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE	54
4.6. JORDLUFTENS SAMMENSETNING UNDER GRÆS OG DYRKET JORD	58
4.7. ADSORPTION AF PARATHION, 2,4-DICHLORPHENOL, MCPA OG TCA	65
5. <u>DISKUSSION OG KONKLUSION</u>	66
6. <u>SAMMENDRAG</u>	71
7. <u>ERKENDTLIGHED</u>	75
8. <u>LITTERATUR</u>	76

1. INDLEDNING

Forureninger af drikkevand med pesticider og med pesticidnedbrydningsprodukter har vist, at uanset pesticider anvendes i det øverste jordlag, så finder vi dem også i nogle tilfælde som forureninger i underjordiske vandreservoirer.

De pågældende forureninger kan både skyldes nedsivning fra pløjelaget og fra deponier af de pågældende stoffer. Forureningerne har afsløret, at vi mangler viden om stabiliteten af pesticidkemikalier i dybe jordlag, for at kunne vurdere varigheden af en forurening i dette miljø.

Formålet med undersøgelsen har været at belyse nogle vigtige pesticidkemikaliers stabilitet under de forhold, som hersker i dybe jordlag m.h.t. jordtype, temperatur, vandindhold, iltspænding og næringstilførsel.

De kemikalier, som er undersøgt er herbicidet TCA, som er let udvaskeligt af jorden, phenoxyherbiciderne MCPA og dichlorprop som også er mobile og insekticidet parathion. De tre sidste er udbredt anvendt. Og endelig er 2,4-dichlorphenol undersøgt, idet den er det vigtigste nedbrydningsprodukt fra dichlorprop.

2. BESKRIVELSE AF DYBE JORDLAG

2.1. INDLEDNING

Langt størstedelen af det vand som anvendes i husholdning og industri i Danmark stammer fra grundvand. Med den eksplosive stigning i produktionen i den kemiske industri og i landbrugets anvendelse af kemikalier og gødningsstoffer, er der stigende bekymring for kvaliteten af dette grundvand. Bekymringen er ikke ubegrundet, idet der allerede i dag kan spores en lang række forskellige kemiske stoffer i grundvandet, som stammer fra sådanne menneskelige aktiviteter. Giger og Schaffner, (1981) og Zoeteman et al. (1981) har beskrevet grundvandsforureninger med industrikemikalier fra Schweiz og Holland og Cohen et al. (1984) refererer påvisning af pesticider i en række grundvandsprøver i USA. I Danmark er der påvist kemikalierester i grundvandet stammende fra nedgravet kemikalieaffald, og bekymringen for stigende nitratindehold i grundvandet hører også med til dette problemkompleks. Der er desuden en risiko for, at nogle bekæmpelsesmidler kan vaskes ud af det øverste jordlag (Helweg, 1984).

På grund af risikoen for forurening af grundvandet, er der en stigende interesse for at vide, om kemiske stoffer kan nedbrydes i de dybe jordlag, og dermed også for at kende de mikroorganismer der lever i såvel jordlagene over grundvandszonen (den umættede zone) som i selve de vandmættede jordlag. Mikroorganismers rolle ved nedbrydning af kemiske stoffer i de øverste jordlag, i ferske og salte vande og i anlæg for spildevandsrensning har længe været kendt, men den vigtige rolle mikroorganismer spiller for nedbrydningsprocesser i de dybe jordlag er man først blevet opmærksom på de allerseneste år.

2.2. DET ABIOTISKE MILJØ I DYBE JORDLAG

Det abiotiske miljø i jorden består af fire komponenter, den mineralske fraktion, organisk stof, jordvand og jordluft.

2.2.1. Mineralsk fraktion

Den mineralske fraktion stammer fra forvitrede klipper og opdeles i ler (<0,002 mm), silt (0,002-0,02 mm), finsand (0,02-0,2 mm), grovsand (0,2-2 mm) og sten (>2 mm). Fordelingen mellem de enkelte fraktioner vil være afgørende for jordens evne til at fastholde vand og næringsstoffer, for transporten af luft og jordens evne til at binde syntetiske kemiske stoffer.

Sandjorde indeholder under 5% ler og 75-100% sand, medens i den anden ende de svære lerjorde kan indeholde over 50% ler og kun meget lidt sand.

Variationer i den mineralske fraktions sammensætning findes både i overfladejorden og i de dybere liggende jordlag, afhængig af hvordan de pågældende jordlag er aflejret. Tabel 2.1. viser teksturindholdet i 2 jordprøver fra pløjelaget, henholdsvis grovsandet jord fra Jydevad Forsøgsstation og fin sandblandet lerjord fra Roskilde Forsøgsstation, sammenlignet med 2 jordprøver udtaget i 1 meters dybde, henholdsvis smeltevandssand fra Djursland og morænesand fra Nordsjælland.

TABEL 2.1. Partikelstørrelsesfordeling og humusindhold for 2 jordprøver udtaget i pløjelaget og 2 udtaget i 1 meters dybde.

Oprindelse	Betegnelse	% ler	% silt	% finsand	% grovsand	% humus
Pløjelag	Grovsand (Jydevad)	2,9	4,1	14,3	76,5	2,2
"	Fin sandblandet lerjord (Roskilde)	11,4	18,1	43,5	24,6	2,4
1 m's dybde	Smeltevandssand (Djursland)	2,6	6,6	73,8	16,1	0,1
"	Morænesand (Nordsjælland)	17,4	4,4	55,0	22,2	0,2

Ser man på en enkelt lokalitet i profil, så vil der sædvanligvis optræde lag af varierende sammensætning og tæthed. Tabel 2.2.

viser en sådan jordprofil fra Bramminge (Pedersen og Lind, 1976) med en tydelig lagdeling i jordtyper med varierende indhold af de forskellige mineralske partikler. Der er således over 20% ler + silt i de øverste 2 meter mod kun 1-2% i 3 og i 8 meters dybde.

TABEL 2.2. Partikelstørrelsesfordeling og humusindhold i jordprofil fra Bramminge (Pedersen og Lind, 1976).

Jorddybde (m)	% ler	% silt	% finsand	% grovsand	% humus
0,4	11,4	10,2	11,0	65,7	1,7
1,8	16,8	7,0	35,2	40,6	0,4
3,1	1,6	0,8	74,5	22,8	0,3
8,8	1,2	0,2	13,4	85,0	0,2

2.2.2. Organisk fraktion og næringssalte

Jordens indhold af organisk stof stammer fra rester af døde planter og dyr. Noget af dette materiale nedbrydes på jordoverfladen og kun stabile restprodukter herfra lander i jorden. Andet dødt organisk stof, f.eks. rødder og materiale der er indblandet af regnorme og andre dyr, omsættes nede i jorden. Som slutprodukt ved omsætningen af det organiske stof dannes en stabil organisk fraktion i jorden (humus). Indholdet af humus i de øverste jordlag varierer fra 1-2% i de mest humusfattige jorde til over 80% i tørvejerde.

De jordlag som ligger under rodzonen indeholder i de fleste tilfælde kun meget små mængder organisk stof. Tabel 2.1. viste at indholdet allerede i 1 meters dybde kan være nede på 0,1 til 0,2% humus eller mellem 0,06 og 0,1%C. Tabel 2.2. viser også at humusindholdet aftager stærkt med dybden.

Mikroorganismer som skal leve i jordlagene under rodzonen befinder sig altså i et miljø med væsentlig lavere indhold af organisk stof. De har næppe adgang til friske rester af planter og dyr, altså organiske forbindelser som biokemisk minder om mikroorganismernes egen opbygning. Disse organismer er altså henvist til at få deres krav til næringsstoffer dækket fra organisk materiale (og næringssalte) som vaskes ned fra overflade-

jorden, eller som eventuelt har været i det geologiske materiale, da det blev aflejret.

Man må derfor gå ud fra, at væksten af de organismer som optræder i de dybe jordlag primært sker på materialer der næsten kan betragtes som jordbestanddele. Wilson et al. (1983) kalder derfor denne zone for den pedotrofe zone og anfører, at forholdene økologisk set er meget forskellige fra forholdene i overfladejorden.

Det må forventes, at gødningstilførsel og dermed en væsentlig større planteproduktion på dyrkede end på udyrkede jorde også kan påvirke forholdene for mikrobiel vækst og omsætning i jordlag under rodzonen. Udsivningen af organiske stoffer fra de øverste jordlag vil sandsynligvis være størst, hvor der er en stor mængde organisk stof, der skal omsættes i jordlaget. Desuden er udsivningen af uorganiske næringsstoffer, specielt kvælstof og kalium, størst på de dyrkede jorde.

Tabel 2.3. viser som eksempel indholdet af $\text{NO}_3\text{-N}$ i ca. 1 meters dybde i smeltevandssand (Djursland) og morænesand (Nordsjælland) udtaget under både dyrket og udyrket jord. Der er begge steder kun ca. 100 meter mellem den dyrkede og den udyrkede jord. Tabellen viser, at indholdet af nitrat i begge tilfælde er væsentlig større under den dyrkede jord end under udyrket (smeltevandssand udyrket er skovjord (bøg) medens morænesand udyrket er græsbevokset).

TABEL 2.3. NO_3 -indhold i smeltevandssand og morænesand udtaget i ca. 1 meters dybde under dyrket og udyrket jord dec. - 85.

	Dyrket	Udyrket
Smeltevandssand	3,2	0,1
Morænesand	0,7	<0,1

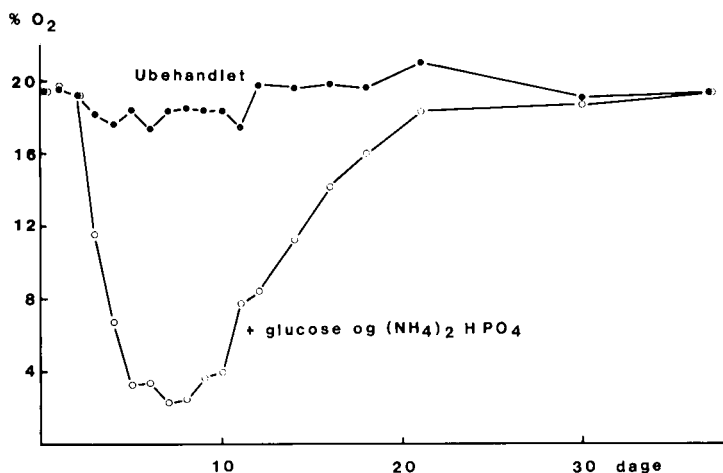
2.2.3. Jordluftens sammensætning

I jord hvor vandet er afdrænet vil mange porer og hulrum være fyldt med luft, medens andre stadig vil være vandfyldte, afhængig af udtørningsgraden. Jordluftens sammensætning i overfladen vil primært afhænge af den biologiske aktivitet i jorden, herunder rodaktivitet og mikroorganismers nedbrydning af organisk stof, hvorved der forbruges ilt og produceres CO_2 . Luftfornyelsen fra atmosfæren sker hovedsagelig ved diffusion på grund af koncentrationsforskelle mellem jordluftens og atmosfærens indhold af ilt, kuldioxyd og kvælstof. Nedbør, ændringer i lufttryk, temperaturændringer og blæst har en mindre betydning for luftskiftet.

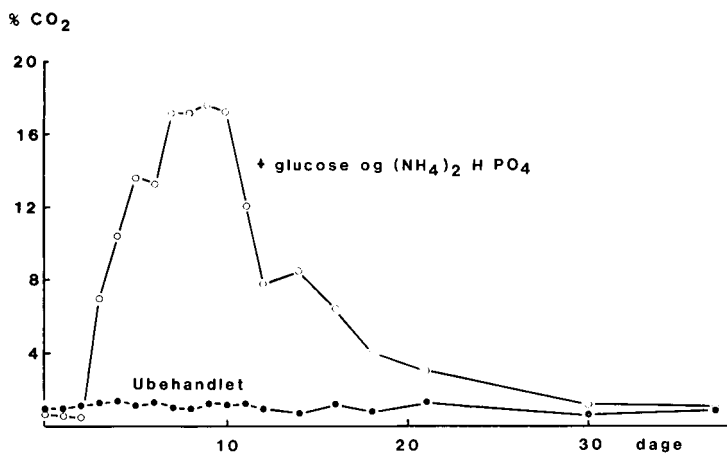
Med stigende vandindhold vil der være flere vandfyldte porer. Dermed bliver ilt diffusionen langsommere, med stigende mulighed for at visse områder bliver iltfrie (anoxiske), hvis der samtidig er iltforbrug.

I jordlag under rodzonen optræder der også både ilttrige og iltfrie zoner, de sidste ofte med høje indhold af reduceret jern (ferrojern). Til forskel fra de øverste jordlag vil diffusionen af ilt fra atmosfæren sandsynligvis være langsom, men samtidig er der normalt også kun et meget lavt indhold af omsætteligt organisk materiale i de dybe jordlag, og dermed lavt iltforbrug. Det må derfor formodes, at eksisterende zoner enten de er aerobe eller anaerobe vil have en høj grad af stabilitet. De aerobe områder vil sandsynligvis kun gøres anaerobe hvis store mængder organisk stof tilføres, som f.eks. ved kemikalienedgravning eller udsivning fra lossepladser, medens ændringer i de anaerobe (reducerede) zoner primært kan ske ved oxidation med nedvasket nitrat eller sænkning af grundvandstanden. En ny dansk undersøgelse tyder på, at de reducerede jordlag hovedsagelig findes i den mættede zone (under grundvandspejlet) (A.M. Lind, 1986).

Figur 2.1. og 2.2. viser indholdet af henholdsvis ilt og kuldioxyd i 1 meters dybde under en markjord målt fra begyndelsen af juni til midt i juli. I det ene tilfælde er jorden tilsat glucose + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ for at simulere en forurening med et let omsætteligt organisk stof.



Figur 2.1. Koncentration af O₂ i jordluft udtaget i 1 meters dybde under en markjord juni/juli-måned 1984. Jorden er henholdsvis ubehandlet og tilsat glucose (2,5 g) + (NH₄)₂HPO₄ (0,5 g) gennem det rør som er brugt til udtagning af luftprøverne.



Figur 2.2. Koncentration af CO₂ i jordluft udtaget i 1 meters dybde under en markjord i juni/juli-måned 1984. Jorden er henholdsvis ubehandlet og tilsat glucose (2,5 g) + (NH₄)₂HPO₄ (0,5 g) gennem det rør som er brugt til udtagning af luftprøverne.

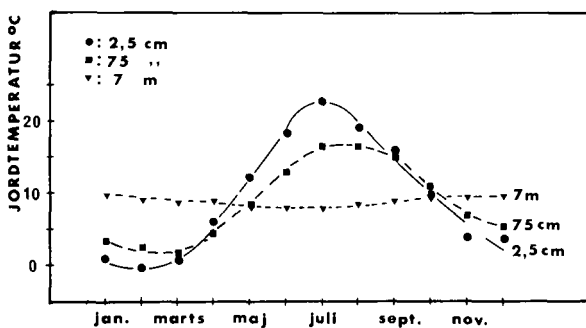
Uden tilsætning er O_2 -indholdet omkring 20% mod atmosfærens 21%, medens CO_2 -indholdet ligger på lidt under 1% (mod atmosfærens 0,03%). Ca. 10 dage efter jorden er tilført let omsætteligt organisk stof, er iltindholdet aftaget til 3-4% og CO_2 -indholdet steget til 16-22%. Efter yderligere 10-20 dage er indholdet atter normalt, som tegn på, at det organiske stof nu er nedbrudt og at der er sket en udligning med omgivelsernes ilt- og CO_2 -status. I lighed med disse resultater har Lind (1986) fundet iltindhold på 15-20% og CO_2 -indhold på 0,2 til 1,7% helt ned i 15 til 30 meters dybde i 3 danske jordprofiler.

2.2.4. Temperatur i jord

Hastigheden af kemiske og biologiske processer er stærkt afhængige af temperaturen. Der er opstillet nogle empiriske regler af van't Hoff og Arrhenius, som angiver, at der er en logaritmisk sammenhæng mellem hastigheden af kemiske (og enzymatiske) processer og temperaturen. Van't Hoff angiver, at reaktionshastigheden stiger med en faktor 2-3 for hver 10°C temperaturforøgelse ($Q_{10}=2-3$).

H.L. Jensen viste i 1959, at nedbrydningstiden for ukrudtsmidlerne trichloreddikesyre (TCA) og monochloreddikesyre (MCA) var mere end 4 gange så lang ved 7° som ved 15°C . I en række nyere undersøgelser af temperaturens indflydelse på pesticidnedbrydning i jord (resumeret af Helweg, 1983) er der fundet Q_{10} -værdier mellem 2 og 4 hvilket betyder, at der sker mellem en 2- og en 4-dobling af nedbrydningshastigheden for hver 10°C jordtemperaturen stiger.

Gennemsnitstemperaturen i jord varierede i de øverste jordlag mellem 0°C i februar og ca. 23° i juli, medens temperaturen bliver mere og mere konstant med stigende jorddybde (Kristensen, 1959). I 75 cm's dybde varierede temperaturen mellem 2°C i marts og ca. 17°C i juli-august og i 7 meters dybde var den laveste temperatur $7,9^{\circ}\text{C}$ i juni og den højeste $9,7^{\circ}\text{C}$ i december (se figur 2.3.).



Figur 2.3. Temperaturen i jord under en dansk græsmark målt i 2,5 cm, 75 cm og 7 meters dybde. (Kristensen, 1959).

2.2.5. Adsorption i forskellige jordtyper

Variationer i partikelstørrelsesfordeling, indhold af organisk stof og pH i jorden, har betydning for dens evne til at adsorbere kemiske stoffer og dermed for hvor let stofferne vil følge vandbevægelser i jorden. Specielt har indholdet af organisk stof stor betydning for jordens evne til at adsorbere, og dermed nedsætte transporten af de fleste syntetiske organiske stoffer i jord.

Tabel 2.4. viser adsorptionen af MCPA, 2,4-dichlorphenol og TCA beskrevet ved deres fordelingskoefficient i 2 jordtyper under pløjelaget (morænesand og smeltevandssand) og i fin sandblandet lerjord udtaget i 0-20 cm's dybde.

TABEL 2.4. Adsorption af MCPA, 2,4-dichlorphenol og TCA i smeltevandssand og morænesand udtaget i ca. 1 m's dybde og i fin sandblandet lerjord udtaget i pløjelaget. Adsorptionen er vist ved stoffernes K_d -værdi = fordelingskoefficienten i en suspension af 1 g jord i 10 ml 0,1 M CaCl_2 .

$$K_d = \frac{\text{koncentration på jord, mg/kg}}{\text{koncentration i væske, mg/l}}$$

	% ler	% silt	% finsand	% grovsand	% humus	K_d -værdi		
						MCPA	2,4-dichlorphenol	TCA
Smeltevands-sand (80-100 cm)	2,6	6,6	73,8	16,1	0,1	0,3	1,5	0
Morænesand (80-100 cm)	17,4	4,4	55,0	22,2	0,2	0,4	2,2	0
Fin lerblandet sandjord (0-20 cm)	6,9	13,4	42,8	34,0	2,9	1,0	6,0	0

MCPA og 2,4-dichlorphenol bindes ret forskelligt med MCPA som ret svagt ($K_d = 0,3 - 1,0$) og dichlorphenol som relativt stærkt bundet ($K_d = 1,5 - 6,0$). Der er en tydeligt lavere adsorption af de to stoffer i de humusfattige undergrundsjorde, medens TCA overhovedet ikke adsorberes til nogen af de 3 jordtyper.

2.3. MIKROORGANISMER I DYBE JORDLAG

I de tidligste undersøgelser af antallet af mikroorganismer i jord blev tællingerne udelukkende foretaget ved, at sprede fortyndinger af jordprøver på forskellige substrater og tælle antallet af kolonier som voksede frem. Ved denne metode fremkom der kun ganske få kolonier fra jordprøver udtaget under rodzonen. Waksman (1916) fandt i 4 forskellige jordtyper mellem 100.000 og 400.000 bakterier pr. gram jord i ca. 75 cm's dybde, mod et normalt indhold i overfladejorden på mellem 100 og 1000 millioner. Man har derfor hidtil troet, at jordlagene under rodzonen var relativt fattige på mikroorganismer. Imidlertid kan man tælle de levende organismer i jordprøverne direkte under mikroskop i blåt lys, når jordprøverne først farves med acridinorange (AO-farvede). Sådanne direkte tællinger giver ofte tal på adskillige millioner mikroorganismer pr. g jord (Wilson og McNabb, 1983 og A. Zehnder, personlig medd., 1984). Tabel 2.5. viser som eksempel herpå bakterietal fra dybe jordlag på et par lokaliteter i USA.

TABEL 2.5. Antal mikroorganismer i jord fra dybe jordlag (millioner pr. gram tør jord). Jordprøver er udtaget under rodzonen og lige over og lige under grundvandsspejlet (Wilson og McNabb, 1983).

Lokalitet	Afstand til grundvand	Millioner bakterier pr. g tør jord		
		Under rodzonen	Lige over grundvandsspejlet	Lige under grundvandsspejlet
Lula, Oklahoma	3,6 m	6,8	3,4	6,8
Fort Polk, Louisiana	6,0 m	3,4	1,3	3,0

Tilsvarende undersøgelser er udført i Danmark i henholdsvis en lerjord med kalkholdig undergrund ved Gudum og en lerjord med sandet undergrund ved Borsholm (Eiland, 1985). Tælling af AO-farvede bakterier i disse jorde gav noget højere antal end fundet i USA af Wilson og McNabb (1983). I 1 meters dybde blev talt henholdsvis 1,1 og $0,4 \times 10^9$ bakterier pr. gram tør jord og i 5-6 meters dybde blev der fundet omkring 10^7 bakterier pr. gram tør jord.

Nærmere undersøgelser af mikrofloraens sammensætning i den amerikanske undersøgelse viste, at der næsten udelukkende var tale om bakterier (Wilson og McNabb, 1983). Rent morfologisk mindede de om bakterier fundet i andre miljøer med lavt næringsindhold (oligotrofe), idet der oftest var tale om små *Arthrobacter* lignende coccoide celler, 0,4 - 0,9 μm i diameter (Balkwill and Ghiorse, 1985). Den lille størrelse giver et bedre forhold mellem bakteriens volumen og overflade, og tillader derved bedre næringsoptagelse fra de fortyndede opløsninger.

2.4. NEDBRYDNING I DYBE JORDLAG

Vilkårene for nedbrydning vil som beskrevet være væsentlig dårligere i de dybe jordlag end i overfladejorden. Årsagen er både, at temperaturen ligger omkring 10°C og at der kan mangle næringsstoffer som N og P i disse jordlag. Forsøg med nedbrydning af benzin i dybe jordlag har f.eks. vist, at benzinen nedbrydning blev forøget ved tilsætning af supplerende N og P. (Jamison *et. al.*, 1975).

Der foreligger også undersøgelser som viser, at kemiske stoffer kan nedbrydes i vand som strømmer i den mættede zone, f.eks. under nedsivning (infiltrering) fra en flod og til grundvandet.

Undersøgelser af Giger *et. al.* (1983) tyder således på, at f.eks. 1,4-dichlorbenzen og 1,3-dimethylbenzen nedbrydes efter en ret kort transportvej med grundvandet medens tetrachlorethylen, som også optræder i flodvandet, næsten ikke bliver nedbrudt under transporten i grundvandszonen, idet koncentrationen er den samme 120 m fra floden som nær denne (se tabel 2.6.). Der er næppe i første omgang tale om en total mineralisering af dichlorbenzen og dimethylbenzen, undersøgelsen har blot ikke omfattet måling af de mulige nedbrydningsprodukter. (1,4-dichlorbenzen bruges f.eks. mod møl i tøj, 1,3-dimethylbenzen (m-xylen) bruges bl.a. som opløsningsmiddel og som udgangsprodukt i industrielle processer og tetrachlorethylen bruges i renserier og som opløsningsmiddel).

TABEL 2.6. Koncentration af nogle organiske vandforureninger i floden Glatt (Schweiz) og i grundvand i forskellige afstand fra floden (µg pr. l) (Giger *et. al.*, 1983).

Afstand fra floden *)	1,4-dichlorbenzen	1,3-dimethylbenzen	Tetrachlorethylen
0	0,23 µg/l	0,23 µg/l	0,60 µg/l
5 m	0,10 "	<0,02 "	0,63 "
120 m	<0,005 "	<0,02 "	0,55 "

*) Strømningshastigheden i grundvandet var 2-3 m pr. dag, således at transport til 120 meters afstand tog ca. 50 dage.

Det kan iøvrigt være vanskeligt at bestemme, hvor stor nedbrydningen er i et naturligt grundvandssystem, fordi der også kan ske adsorption og fortynding under transporten. Resultaterne af Giger *et. al.* (1983) er imidlertid bekræftede af laboratorieforsøg som også har vist stor stabilitet af tetrachlorethylen og nedbrydelighed af 1,4-dichlorbenzen og 1,3-dimethylbenzen. (Zehnder pers. medd., 1984).

Undersøgelser af Wilson *et. al.* (1983) synes at bekræfte, at der kan ske en ikke uvæsentlig nedbrydning i jordprøver udtaget i disse jordlag (se tabel 2.7.). For toluens (methyl benzen) vedkommende er nedbrydningen nogenlunde lige hurtig enten jorden stammer fra den mættede eller fra den umættede zone medens nedbrydningen af chlorbenzen er langsomst i jord fra grundvandszonen. (Både toluen og chlorbenzen bruges som opløsningsmidler og i forskellige industrielle fabrikationer, f.eks. bruges chlorbenzen ved fremstilling af DDT).

TABEL 2.7. Nedbrydning af toluen og chlorbenzen i jord udtaget 1,2, 3,0 og 5,0 m under overfladen (grundvandsspejl 3,6 m) (Wilson *et. al.*, 1983).

	Jorddybde	% af oprindelig koncentration nedbrudt pr. uge	
		Ikke autoklaveret	Autoklaveret
Toluen	1,2	>92	<2,4
	3,0	>91	<2,4
	5,0	>97	<2,4
Chlorbenzen	1,2	5,1	<3,8
	3,0	5,4	<3,0
	5,0	<0,9	<1,1

Nedbrydningen var tydeligt mikrobiologisk, idet der næsten ikke forsvandt noget af de to stoffer hvis jordens mikroorganismer blev dræbt ved autoklavering. Vi har tilsvarende i vore egne undersøgelser set, at ethanol og methanol ikke blev nedbrudt i jordprøver steriliseret ved radioaktiv bestråling. På den anden side har Smelt *et. al.* (1983) vist, at der også kan være tale om ikke-biologiske nedbrydninger idet insektmidlet aldicarb blev spaltet på få dage i anaerob jord, enten jorden var autoklaveret eller ej. Nedbrydningen var ufuldstændig og synes at blive katalyseret af et højt indhold af reduceret jern (ferrojern) i

jorden. Under iltrige forhold spaltes aldicarb kun meget langsomt.

Mikrofloraen i de dybe jordlag har sandsynligvis også betydning ved at medvirke ved fjernelse af nitrat fra jordvæsken gennem denitrifikation (reduktion af nitrat til de luftformige kvælstof-forbindelser N_2O og N_2). Reduktionen kræver dog en tilgængelig organisk kulstofkilde (Lind, 1986).

2.5. KONKLUSION

Det er påvist, at jord både i de umættede jordlag mellem rodzonen og grundvandet og i selve grundvandszonen ofte indeholder adskillige millioner mikroorganismer pr. gram jord (primært bakterier). Der foregår tydeligvis en vis nedbrydning af nogle kemiske stoffer i disse jordlag, enten forårsaget af mikroorganismers aktivitet eller ved rene kemiske reaktioner i f.eks. stærkt reducerede jordlag med højt indhold af ferrojern. Generelt er nedbrydningen af kemikalier i dybe jordlag dog væsentlig langsommere end i pløjelaget.

Vi har stadig kun løftet en flig af sløret til denne nye verden. Formålet med dette projekt har været at forøge kendskabet til nedbrydningsprocesser i disse jordlag, fordi der sker nedsivning af kemiske stoffer fra både husholdning, industri og landbrug til de dybe jordlag, og fordi rent grundvand har fundamental betydning for vort samfund.

3. MATERIALER OG METODER

3.1. JORDPRØVER OG KEMIKALIER

3.1.1. Beskrivelse af jordprøver.

Nedbrydningsundersøgelserne blev udført i 2 jordtyper (smeltevandssand og morænesand). Jordprøverne blev udtaget i ca. 1 m's dybde fra væggen af en håndgravet grøft. Prøverne blev udtaget i tyndvæggede rustfrie stålrør, der blev slået ind i væggen af grøften, og derefter gravet ud. Rørene blev straks efter udtagningen forsejlet. Ved udtagningen er det søgt at reducere påvirkningen af jordprøven mest muligt. Af samme grund er rørene benyttet ved laboratorieundersøgelserne.

Smeltevandssandprøven (tabel 3.1.) blev udtaget ved Langballegård i den østlige del af Tirstrup hedeslette. Efter USDA klassifikationssystemet defineres denne jord som en siltet sandjord. Tirstrup hedeslette antages at være aflejret under afslutningen af den sidste nedisning. Foran den afsmeltende gletcher har smeltevandet dannet udbredte sandaflejringer. Den udtagne prøve anses for at stamme fra et roligt sedimentationsmiljø. Arealet benyttes til normal landbrugsdrift.

Morænesandprøven blev udtaget ved Bakkevold grusgrav nær Plejelt, beliggende nord for Esrum sø, (tabel 3.1.). Prøven er ifølge USDA klassifikationssystemet defineret som en sandet siltjord. Jordbundsforholdene i området består af en leret siltet morænelersformation "Græstedler", der er overlejret af et ca. 10 m tykt lag smeltevandssand. Øverst findes der visse steder flere meter tykke moræneaflejringer i sandlagene. Jordprøverne er udtaget i morænen, der er brun forvitret og indeholder rådne grundfjeldsbjergarter, forvitret kalksten og bjergarter fra Skånes trias jura og palæozoikum. Arealet er udyrket, bevokset med græs.

Jordprøver fra pløjelaget er udtaget i 0-20 cm's dybde i fin lerblandet sandjord. Nedbrydningen af TCA, MCPA, dichlorprop og dichlorphenol er målt i en ikke tidligere pesticidbehandlet havejord fra Lyngby (a) og parathion i jordprøver udtaget i 10-12 år gammel frugtplantage ved Vordingborg (b). Jordprøverne er sigtet gennem 2 mm sigte før brug.

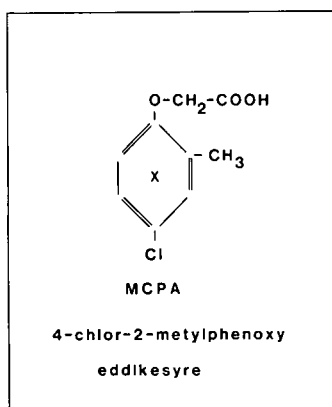
Tabel 3.1. Partikelstørrelsesfordeling, humusindhold og pH i de benyttede jordprøver. Ler (< 0,002 mm), silt (0,002-0,02 mm), finsand (0,02-0,2 mm), grovsand (0,2-2 mm). Humus er bestemt ved forbrænding (% C x 1,72). Smeltevandssand og morænesand udtaget i 1 meters dybde, fin lerblandet sandjord udtaget i de øverste 0-20 cm.

	% ler	% silt	% fin-sand	% grov-sand	% humus	pH (H ₂ O)
Smeltevands-sand	2,6	6,6	73,8	16,1	0,1	7,2
Morænesand	17,4	4,4	55,0	22,2	0,2	5,4
Fin lerbl. a)	6,9	13,4	42,8	34,0	2,9	7,1
sandjord b)	8,5	12,5	50,7	26,0	2,3	6,3

3.1.2. Kemikalier.

MCPA

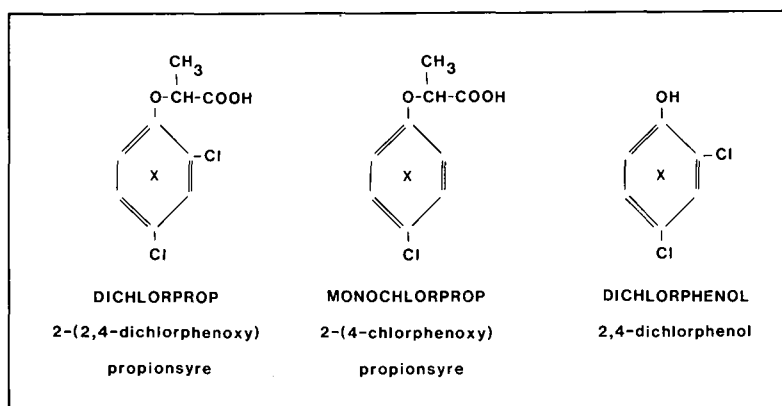
¹⁴C-MCPA (mærket i ringen) med en specifik aktivitet på 22,8 µCi mg⁻¹ er leveret af TPH-komiteen gennem Kemisk Værk Køge (se figur 3.1.) Den radiokemiske renhed var 95% med ca. 3% 2 Cl, 6 Me-phenoxyeddikesyre og 1% 4 Cl, 2Me-phenol (personlig meddelelse, Iver Drabæk, Isotopcentralen). Na-saltet af MCPA blev benyttet i alle eksperimenter, fremstillet ved tilsætning af ækvivalente mængder NaOH til en vandig opløsning af MCPA. Ved TLC på silicagel udviklet i chloroform + eddikesyre (10+1) var den radiokemiske renhed af MCPA ca. 90%. Umærket MCPA er fra Kemisk Værk Køge, (99%).



Figur 3.1. MCPA (x angiver mærkningen med ¹⁴C).

Dichlorprop

^{14}C -dichlorprop (mærket i ringen) med en specifik aktivitet på $23,4 \mu\text{Ci mg}^{-1}$ blev leveret af TPH-komiteen gennem Kemisk Værk Køge, med forbehold for renhed. Ved HPLC og GLC her på laboratoriet og ved GCMS på Kemikaliekontrollen viste prøverne sig at indeholde 65% dichlorprop (2-(2,4-dichlorphenoxy) propionsyre) og 35% monochlorprop (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre), samt små mængder 2,4-dichlorphenol (se figur 3.2.). K-saltet af dichlorprop blev benyttet i alle eksperimenter, fremstillet ved tilsætning af ækvivalente mængder KOH. Umærket dichlorprop er stillet til rådighed af KVK (99,7%).



Figur 3.2. Dichlorprop, monochlorprop og 2,4-dichlorphenol (x angiver mærkningen med ^{14}C).

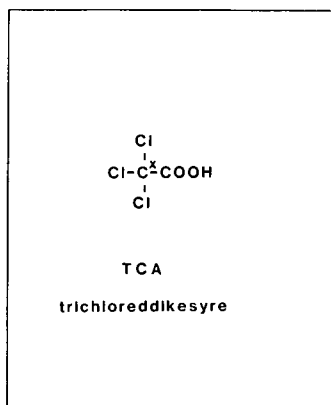
2,4-dichlorphenol

^{14}C -mærket dichlorphenol med en specifik aktivitet på $140 \mu\text{Ci mg}^{-1}$ blev indkøbt fra Amersham International, England. Strukturen fremgår af figur 3.2. Radiokemisk renhed ifølge leverandøren 97,5%. Umærket dichlorphenol fra Kemisk Værk Køge, (99%).

TCA

^{14}C -mærket TCA (trichlor (2- ^{14}C) eddikesyre) med en specifik aktivitet på $327 \mu\text{Ci mg}^{-1}$ blev indkøbt fra Amersham International, England (se figur 3.3.). Radiokemisk renhed ifølge leverandøren ca. 97,8%. Umærket TCA fra Kemisk Værk Køge, (99%).

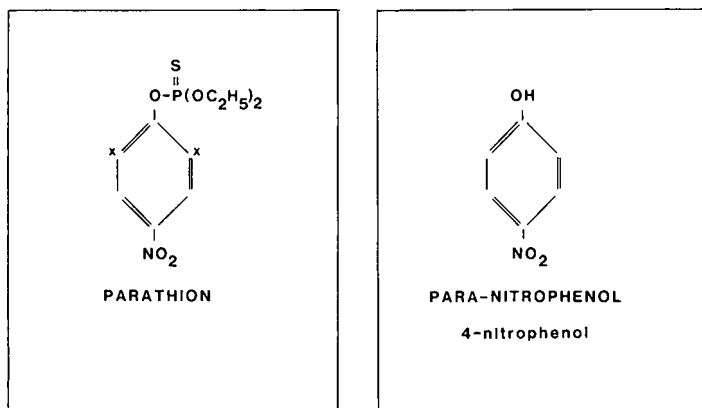
Na-saltet af TCA er benyttet i alle eksperimenter fremstillet ved tilsætning ækvivalente mængder NaOH til en vandig opløsning af TCA.



Figur 3.3. TCA (x angiver mærkningen med ^{14}C).

Parathion

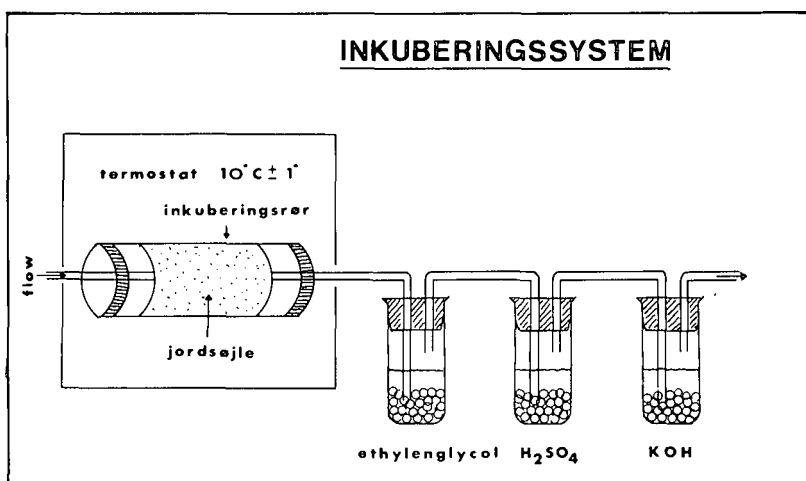
^{14}C -mærket parathion (ring 2,6- ^{14}C) med en specifik aktivitet på $72 \mu\text{Ci mg}^{-1}$ blev indkøbt fra Amersham International, England (se figur 3.4.). Radiokemisk renhed ifølge leverandøren 96%. Umærket parathion er rekrystalliseret, uden angivelse af renhed.



Figur 3.4. Parathion og para-nitrophenol (x angiver mærkningen med ^{14}C).

3.2. INKUBERING OG TILSÆTNING AF KEMIKALIER

Jordprøverne er udtaget i rustfri stålør som også benyttes til inkubering. Prøverne inkuberes i N_2 -atmosfære, idet rørene gennemblæses med N_2 2 gange om ugen á ca. 600 ml pr. gang. Luften bobles gennem absorberer med ethylenglycol og H_2SO_4 til absorbering af henholdsvis fordampede fedt- og vandopløselige stoffer og endelig gennem KOH til absorbering af udskilt $^{14}CO_2$. Inkuberingssystemet er vist på figur 3.5. Rumindhold af rørene er ca. 200 cm^3 . Udregnet på grundlag af vægt af våde og ovntørrede jordprøver udgør jordpartiklerne 130-135 cm^3 (massefylde 2,61) vand ca. 50 cm^3 og luft 15-20 cm^3 . Alle inkuberinger er foretaget i termostat ved $10^\circ C \pm 1^\circ C$.



Figur 3.5. Inkuberingssystem benyttet ved måling af nedbrydning i jordsøjler udtaget under rodzonen. Flow: N_2 , tryk 0,05-0,1 bar. Inkuberingsrør: rustfri stål i.d. 48 mm, længde 150 mm, lukket med messingpropper med O-ring og tætnet med silicone. Slang: teflon. Væsker i absorberer: ethylenglycol p.a., H_2SO_4 og KOH (0,1N). Absorberer: reagensglas med 7 ml 1 mm glaskugler + 10 ml væske.

På grund af en meget lav genfindelse af ^{14}C i en række af forsøgene blev det undersøgt, om ^{14}C -mærkede forbindelser slap gennem absorberne, f.eks. $^{14}CH_4$ eller andre ^{14}C -mærkede metabolitter. Hele den luftmængde som havde passeret jordsøjlerne og

absorberne blev derfor samlet op og derefter ledt gennem en brintflamme med overskud af ilt, således at eventuelle kulstofholdige forbindelser blev omdannet til CO_2 . Dannet CO_2 blev derefter absorberet i Lumasorb II og aktiviteten talt i Aqualuma.

^{14}C -mærkede kemikalier er tilsat jordprøverne ved at indsprøjte vandige opløsninger 4-5 steder i hele boreprøvens længde. Indsprøjtningen er sket ved hjælp af en lang kanyle.

Parathion er kun meget lidt vandopløseligt. Dette stof er derfor tilsat ved at tømme rørene, og udtage 15 g jord fra hvert rør. De 15 g jord tørres og tildryppes den beregnede mængde parathion opløst i benzen. Efter afdampning af opløsningsmidlet blandes den lille jordmængde med det resterende jord og anbringes igen i røret.

Jordprøver fra pløjelaget er inkuberet i 100 ml Erlenmeyer kolber med 50 g jord i hver. Udskilt ^{14}C opsamles ved at lede en svag strøm af CO_2 -fri, fugtig luft gennem kolben og derefter gennem absorbere med ethylenglycol og KOH, som vist på figur 3.5.

Alle forsøg er udført med mindst 2 gentagelser.

3.3. TÆLLING AF ^{14}C

I ekstrakter fra jordprøver, og i KOH, ethylenglycol og H_2SO_4 fra absorberne tælles ^{14}C -aktiviteten i prøver af henholdsvis 0,25, 1, 0,25 og 1 ml ved tilsætning af 5 ml "Aqualuma" (Lumac AG).

Efter ekstrahering og centrifugering af jordprøverne måles den resterende ^{14}C -aktivitet i jorden ved at afbrænde jordprøverne i induktionsovn (Leco Corp.) og opsamle udskilt $^{14}\text{CO}_2$ i Lumasorb II (Lumac AG). Aktiviteten i Lumasorb II tælles ved at blande 4 ml Lumasorb II med 15 ml Aqualuma (Lumac AG).

3.4. ANALYSEMETODER

3.4.1. MCPA, dichlorprop, monochlorprop og 2,4-dichlorphenol.

Rester af ^{14}C -mærket MCPA, dichlorprop, monochlorprop og dichlorphenol i jord blev målt ved ekstrahering af hele den fugtige jordprøve (ca. 380 g) i 1 time med sur methanol (1:2 w/v) (998,6 ml methanol + 1,4 ml H_3PO_4 konc.). Efter centrifugering og fornyet ekstrahering af bundfaldet blev supernatanten tørret med vandfrit Na_2SO_4 (7:1 v/w) og filtreret. Filtratet blev tilsat 0,5 N NaOH i methanol til pH 7 og indblæst ved stuetemperatur til 1/10. 100 μl -prøver kromatograferes på HPLC (Lichrosorb RP-18, 5 μm , eluent: methanol + tetrabutyl ammoniumhydrogensulfat 0,01 M (indstillet til pH 5,4) 2 + 1. Detektion af radioaktive stoffer i ekstrakten foretages ved at opsamle eluatet fra kolonnen i fraktionskollektor i fraktioner à 0,3 ml og tælle aktiviteten i fraktionerne. Genfindelse af netop tilsat ^{14}C -mærket stof er for alle stoffer over 80% i morænesand og smeltevandssand.

3.4.2. Parathion og p-nitrophenol.

Hele jordprøven (ca. 380 g) ekstraheres 1 gang med ethanol (1:2). Efter centrifugering tælles aktiviteten 250 μl af ekstrakten ved overførsel til 5 ml Aqua Luma. 600 ml ekstrakt overføres til 5 l flasker, tilsættes 1125 ml vand + 30 g NaCl og udrystes 2 gange med dichlormethan (225 ml og 75 ml). Vand fjernes fra dichlormethanfasen med Na_2SO_4 .

Ekstrakten adskilles ved HPLC på kolonne med 5 μ RP-18 Nucleocil. Elueringsvæske 30% H_2O i EtOH. Eluatet fra kolonnen opsamles i fraktioner à 0,5 ml og aktiviteten i fraktionerne tælles ved tilsætning af 5 ml Aqua Luma. Genfindelse af parathion i tilsætningsforsøg var 90-95%.

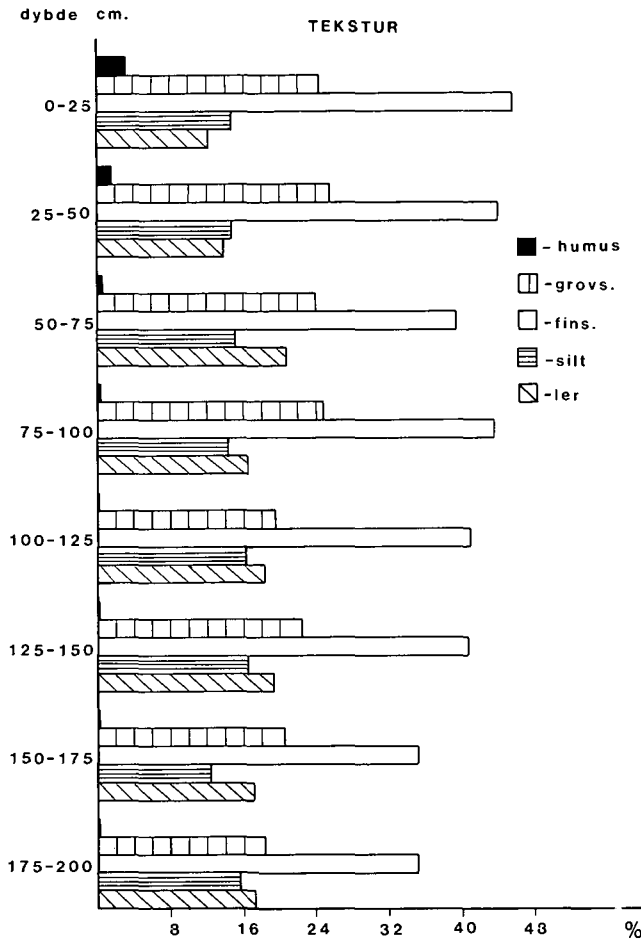
3.4.3. TCA

Hele den fugtige jordprøve (ca. 380 g) ekstraheres 1 time med 750 ml MeOH. Efter centrifugering tælles radioaktiviteten, og ekstrakten indblæses afhængigt af indholdet af ^{14}C . Til kvantitativ bestemmelse af TCA i ekstrakten anvendes tyndtlagschromatografi. 50 μl ekstrakt sættes på kiselgelplade på aluminium folie og udvikles 15 cm med N-butanol + N-propanol + ammoniak + vand (7

+ 5 + 7 + 2). Efter tørring klippes pladen i bånd à 1 cm som overføres til reagensglas med 5 ml vand og ekstraheres ved ultralyd i 1 time. Efter centrifugering tælles aktiviteten i 3 ml vand tilsat 15 ml Aqua Luma.

3.5. MALING AF JORDLUFT

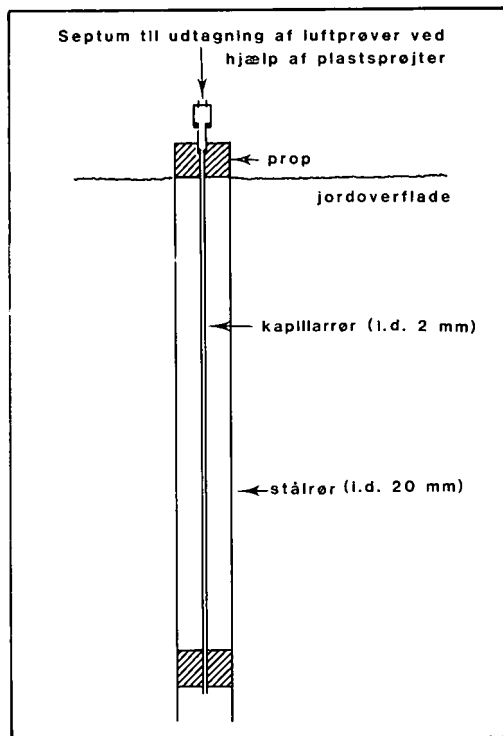
For at undersøge jordluftens sammensætning blev der nedsat 24 metalrør med kapillarrør til udtagning af luftprøver i en ret svær lerjord ved Flakkebjerg. Fig. 3.6. viser humusindhold og tekstur ned til 2 meters dybde.



Figur 3.6. Teksturanalyse og humusindhold indtil 2 meters dybde i jorden hvor jordluftforsøgene er udført.

Halvdelen af rørene er nedsat i et græsbevokset areal og den anden halvdel på forpløjningen af en normalt dyrket landbrugsjord, hvor man kan forvente, at jorden vil være mere komprimeret,

og mulighederne for diffusion derfor dårligere. Rørene ender i h.h.v. 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde. Tilsætning af glucose m.v. samt udtagning af luftprøver i de respektive dybder sker med 1 ml plastsprøjter gennem et glasrør med i.d. på 2 mm (se figur 3.7.). Glasrøret tømmes for luft før luftprøven til analysering udtages. Jordluftens indhold af O_2 , N_2 og CO_2 måles på gaschromatograf med varmetrådsdetektor. Kolonne: mol. sigte 5A, 80-100 mesh. til O_2 og N_2 og Porapak N til CO_2 . CH_4 måles på FID, kolonne: mol. sigte 5A, 80-100 mesh.



Figur 3.7. Stålrør med indvendigt kapillarrør til udtagning af prøver af jordluft i 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde.

For at simulere en organisk forurening blev der tilsat henholdsvis 2,5 g glucose og 2,5 g glucose + 0,5 g $(NH_4)_2HPO_4$ gennem et rør i hver dybde.

3.6. MALING AF ADSORPTION

Adsorptionen bestemmes ved stoffernes K_d -værdi, som angiver hvordan et stof fordeler sig mellem vand og jord efter omrystning. K_d -værdien angiver således forholdet mellem koncentrationen af pesticid på jord i mg kg^{-1} og koncentrationen af pesticid i opløsning i mg l^{-1} efter en passende omrystningstid.

$$K_d = \frac{\text{koncentration på jord (mg/kg)}}{\text{koncentration i vand (mg/l)}}$$

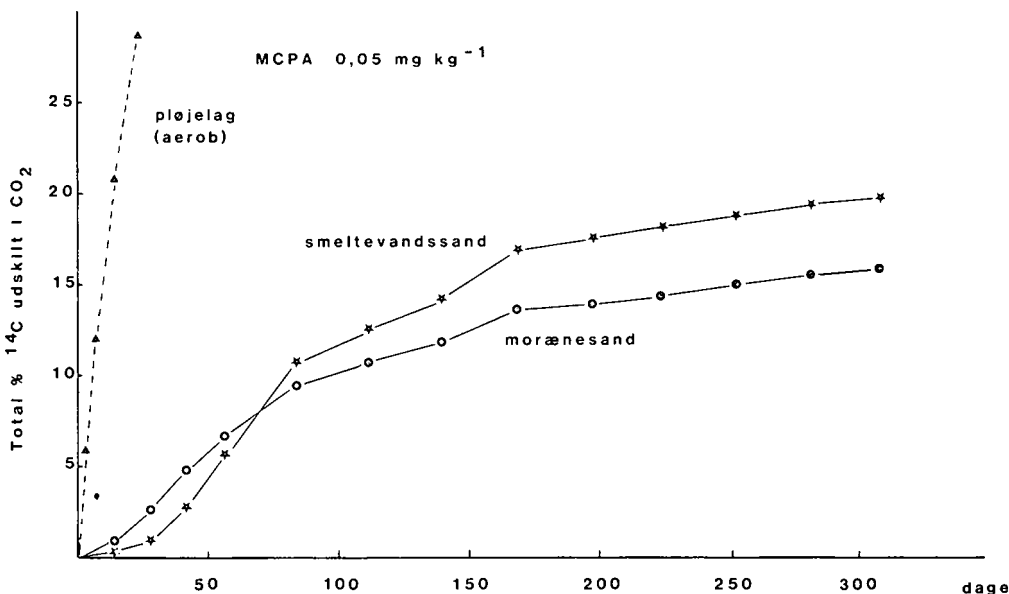
Jordprøver à 1 g omrystes ved ca. 21°C med 0,5, 1, 2 og 4 mg kg^{-1} af de respektive ^{14}C -mærkede stoffer i 10 ml. 0,1 M Ca Cl_2 (3 gentagelser). Jorden bundfældes ved centrifugering efter 3 timers omrystning og ved at tælle hvor høj radioaktivitet, der er tilbage i opløsningen, beregnes koncentrationerne af stof på jord og i væske.

4. RESULTATER

4.1. NEDBRYDNING AF MCPA

4.1.1. Nedbrydning af MCPA i smeltevandssand og morænesand inkuberet i N_2 -atmosfære.

Udskillelsen af ^{14}C i CO_2 fra ^{14}C -MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i løbet af 308 dages inkubering i N_2 -atmosfære fremgår af figur 4.1. Ved denne lave koncentration udskilles fra begge jordprøver 15-20% af det tilsatte ^{14}C i CO_2 (figur 4.1.). Til sammenligning viser den stiplede kurve den meget hurtigere nedbrydning af MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i jord udtaget i pløjelaget og inkuberet aerobt. 20% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter ca. 14 dages forløb.



Figur 4.1. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved $10^\circ C$. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin lerblandet sandjord (a) fra pløjelaget, inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 10° .

Ved forsøgets afslutning er jordprøverne ekstraheret og koncentrationen af MCPA er bestemt i ekstrakten. Desuden er ^{14}C -indholdet i de ekstraherede jordprøver bestemt ved afbrænding og opsamling af udskilt $^{14}\text{CO}_2$. Tabel 4.1. viser resultatet af disse analyser. Det fremgår, at der ikke kan genfindes MCPA i ekstrakter fra jordprøverne tilsat 0.05 mg kg^{-1} (detektionsgrænse 20% af tilsat eller 0.01 mg kg^{-1}).

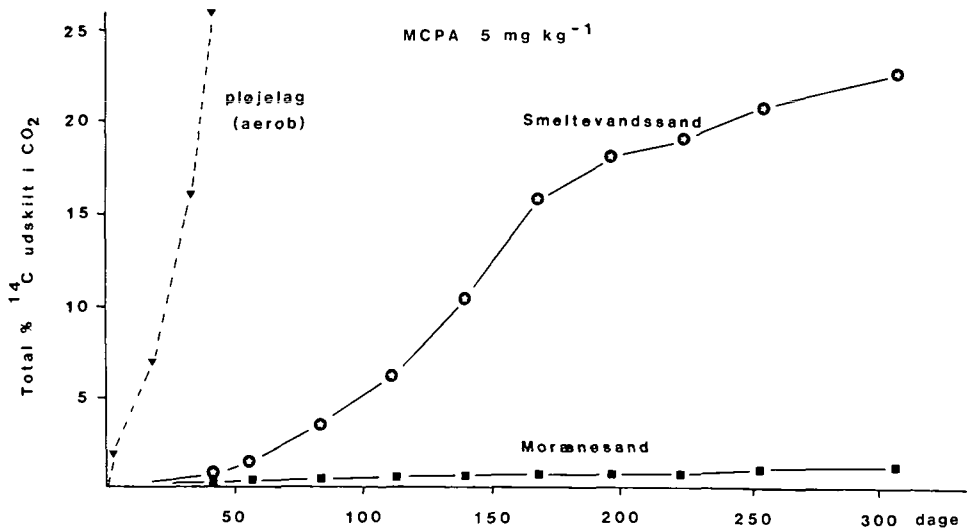
Tabel 4.1. Nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (0.05 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 308 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% MCPA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevandssand	20	5	n.d.	10	35
"	19	2	n.d.	17	38
Morænesand	11	9	n.d.	28	48
"	21	8	n.d.	27	56

n.d.: under detektionsgrænsen (20% af tilsat = 0.01 mg kg^{-1}).

Figur 4.2. viser, at ved en MCPA-koncentration på 5 mg kg^{-1} udskilles kun meget lidt ^{14}C -mærket CO_2 fra morænesandet (totalt 1,3% i løbet af 308 dage) mod 23% fra smeltevandssandet. I de første 100 til 200 dages inkubering har udskillelseskurven fra smeltevandssandet et tydeligt eksponentielt præg som tegn på, at der sker vækst af MCPA-nedbrydende mikroorganismer i jorden. Den stiplede kurve viser til sammenligning nedbrydningen af MCPA (5 mg kg^{-1}) i jord udtaget i pløjelaget og inkuberet aerobt. 25% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter ca. 40 dages forløb.

Tabel 4.2. viser, at i smeltevandssandet tilsat 5 mg kg^{-1} er koncentrationen af MCPA i ekstrakterne under detektionsgrænsen (2% af tilsat eller 0.1 mg kg^{-1}) medens der i morænesandet stadig er store rester af MCPA tilbage, i overensstemmelse med den ringe udskillelse af $^{14}\text{CO}_2$.



Figur 4.2. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved 10°C . Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin lerblandet sandjord (a) fra pløjelaget inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 10°C .

Tabel 4.2. Nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 308 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% MCPA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af 4 (%)
Smeltevands-sand	25	5	n.d.	12	42
"	20	5	n.d.	16	41
Morænesand	1	93	82	9	103
"	1	85	75	12	98

n.d.: under detektionsgrænsen (2% af tilsat = $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

Resultaterne på figurerne er gennemsnit af 2 fællesprøver og kun for morænesand $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ er der stor spredning på resultaterne (11 og 21% ^{14}C udskilt i CO_2 efter 308 dage). Se tabel 4.1.

Der blev kun fundet små rester af ^{14}C i absorberne med ethylen-glycol og H_2SO_4 (<1%) resultaterne er derfor ikke medtaget i tabellerne.

4.1.2. Indflydelse af NO_3 på MCPA's nedbrydning.

For at undersøge om den ringe nedbrydning af MCPA (5 mg kg^{-1}) i morænesandet (figur 4.2.) skyldes mangel på NO_3 i denne jord (smeltevandssandet indeholdt $2,6 \text{ ppm NO}_3\text{-N}$ mod $0,9 \text{ ppm}$ i morænesandet) blev nedbrydningen af MCPA (5 mg kg^{-1}) undersøgt i smeltevandssand og morænesand med og uden tilsætning af NO_3 ($5 \text{ mg NO}_3\text{-N pr. kg}$).

Tabel 4.3. viser udskillelsen af ^{14}C i CO_2 efter 491 dages inkubering samt ^{14}C i ekstrakter af jorden og indholdet af MCPA i ekstrakten. Det fremgår af tabellen, at nedbrydningen er meget forskellig indenfor fællesbestemmelserne. Den ene af fællesbestemmelserne for morænesand viser en hurtigere nedbrydning af MCPA med nitrat end uden, men resultaterne er så uregelmæssige, at der ikke kan sluttes noget af dem.

Tabel 4.3. Nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet med og uden tilsætning af NO_3 ($5 \text{ mg NO}_3\text{-N pr. kg}^{-1}$) ved 10°C i N_2 atmosfære i 491 dage.

Jordtype	$\text{NO}_3\text{-N}$	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% MCPA genfundet
Smeltevandssand	-	3	64	64
"	-	27	6	n.d.
"	+	20	6	n.d.
"	+	12	5	n.d.
Morænesand	-	2	80	71
"	-	2	88	74
"	+	2	70	64
"	+	11	35	29

n.d.: under detektionsgrænsen (2% af tilsat = $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

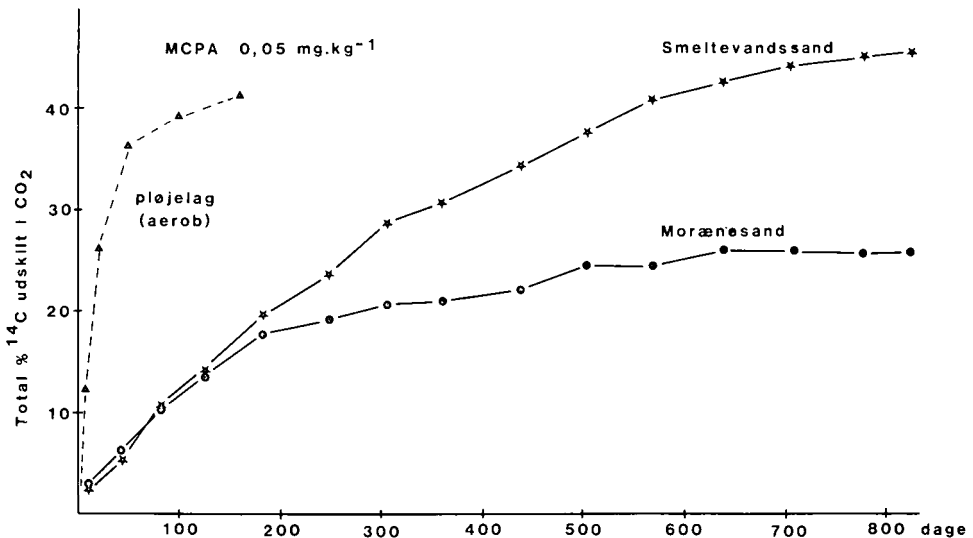
Der blev kun fundet små indhold af ^{14}C i absorberne med ethylen-glycol og H_2SO_4 (<1%) resultaterne er derfor ikke medtaget i tabellen.

I forsøget blev hele den luftmængde som havde passeret jordsøjlerne samlet op efter passage af absorberne. Afbrændingen i brintflamme og opsamling og tælling af dannet $^{14}\text{CO}_2$ viste dog, at under 1% af den tilsatte aktivitet kunne findes i denne fraktion. Det ser altså ikke ud til, at den lave genfindelse af ^{14}C i MCPA-forsøgene skyldes at luftformige ^{14}C -mærkede forbindelser undslipper gennem absorberne.

4.1.3. Nedbrydning af MCPA i smeltevandssand og morænesand inkuberet i atmosfærisk luft.

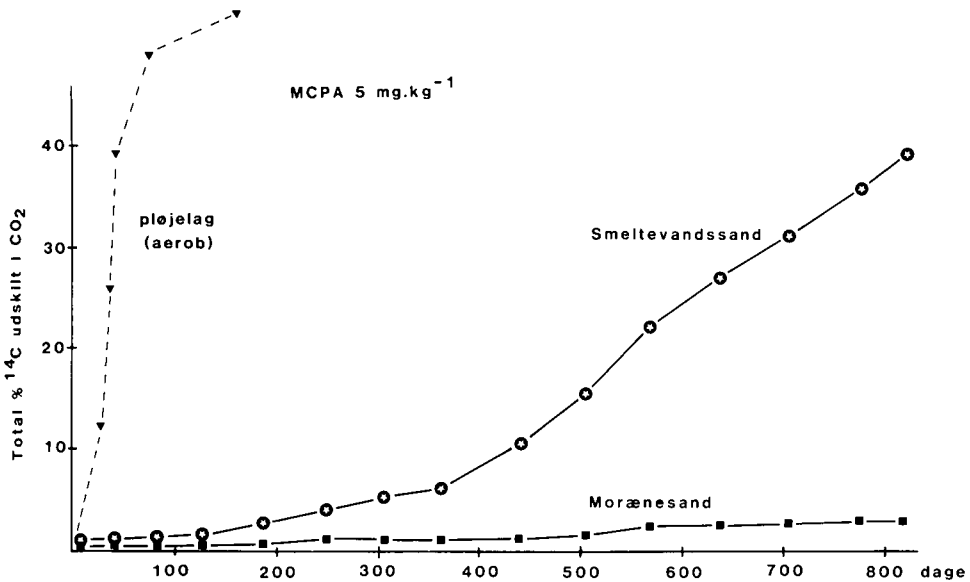
Undersøgelser over jordluftens sammensætning i en ret svær lerjord ved Flakkebjerg viste, at iltindholdet i jordluften ned til 2 meters dybde var meget nær indholdet i atmosfæren. Kun når let omsætteligt stof blev sat til jorden faldt iltindholdet væsentligt (se figur 4.13, 4.16 og 4.19). For at undersøge om nedbrydningen af MCPA ændres ved inkubering i atmosfærisk luft i stedet for i N_2 -atmosfære er nedbrydningen af ^{14}C -MCPA ($0,05$ og 5 mg kg^{-1}) undersøgt i smeltevandssand og morænesand inkuberet i godt 2 år gennemblæst 2 gange ugentlig med atmosfærisk luft.

Resultatet fremgår af figur 4.3. og 4.4 som viser nedbrydningen af henholdsvis $0,05$ og 5 mg kg^{-1} . Nedbrydningen svarer stort set til resultaterne i figur 4.1. og 4.2. hvor nedbrydningen er målt i N_2 -atmosfære.



Figur 4.3. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i atmosfærisk luft ved $10^\circ C$. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin lerblandet sandjord (a) fra pløjelaget inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved $10^\circ C$.

Figur 4.2. og 4.4. viser begge den meget langsomme nedbrydning af 5 mg kg^{-1} i morænesand og en noget hurtigere nedbrydning i smeltevandssandet ved denne koncentration, med et tydeligt eksponentielt forløb. Figur 4.1. og 4.3. viser, specielt i starten af forsøget, en væsentlig hurtigere og mere ensartet nedbrydning af $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ i de to jordtyper.



Figur 4.4. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i atmosfærisk luft ved 10°C . Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin lerblandet sandjord (a) fra pløjelaget inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 10°C .

De stiplede kurver viser til sammenligning den væsentlig hurtigere nedbrydning af MCPA i jord fra pløjelaget, idet 30% af det tilsatte ^{14}C er udskilt efter ca. 30 og ca. 40 dage ved henholdsvis $0,05$ og 5 mg kg^{-1} .

Nedbrydningen af $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ af MCPA under aerobe forhold i morænesand og smeltevandssand fremgår også af tabel 4.4. som viser total udskillelse af ^{14}C i CO_2 efter de 816 dages inkubering.

Tabel 4.4. Nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i atmosfærisk luft i 816 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% MCPA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	43	-	-	-	-
"	48	-	-	-	-
Morænesand	23	-	-	-	-
"	30	-	-	-	-

Nedbrydningen af MCPA 5 mg kg^{-1} under den aerobe inkubering ses af tabel 4.5. Den totale udskillelse af ^{14}C illustrerer tydeligt den hurtigere nedbrydning i smeltevandssand end i morænesand, selv om der er relativt dårlig overensstemmelse mellem fællesprøverne i smeltevandssandet.

Tabel 4.5. Nedbrydning af ^{14}C -mærket MCPA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i atmosfærisk luft i 816 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% MCPA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	29	32	24	25	86
"	49	7	2	29	84
Morænesand	3	97	74	10	110
"	3	96	75	11	110

I tabel 4.6. sammenlignes udskillelsen af ^{14}C efter 308 dages forløb ved inkubering i atmosfærisk luft og i N_2 -atmosfære. $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ blev hurtigst nedbrudt i atmosfærisk luft medens 5 mg kg^{-1} i smeltevandssand blev langsommere nedbrudt i atmosfærisk luft end i N_2 . Figur 4.4. viser dog, at ^{14}C -udskillelsen i atmosfærisk luft stiger senere. I morænesandet var nedbrydningen af 5 mg kg^{-1}

meget langsom, uanset gennemblæsning med N_2 eller med atmosfærisk luft.

Tabel 4.6. Udskillelse af ^{14}C i CO_2 fra ^{14}C -MCPA (0,05 og 5 $mg\ kg^{-1}$) efter 308 dages inkubering i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved $10^\circ C$ i atmosfærisk luft og i N_2 -atmosfære.

Jordtype	Koncentration $mg\ kg^{-1}$	Atmosfærisk luft	N_2 - atmosfære
Smeltevands- sand	0,05	28	20
Morænesand	"	21	16
Smeltevands- sand	5	5	22
Morænesand	"	1	1

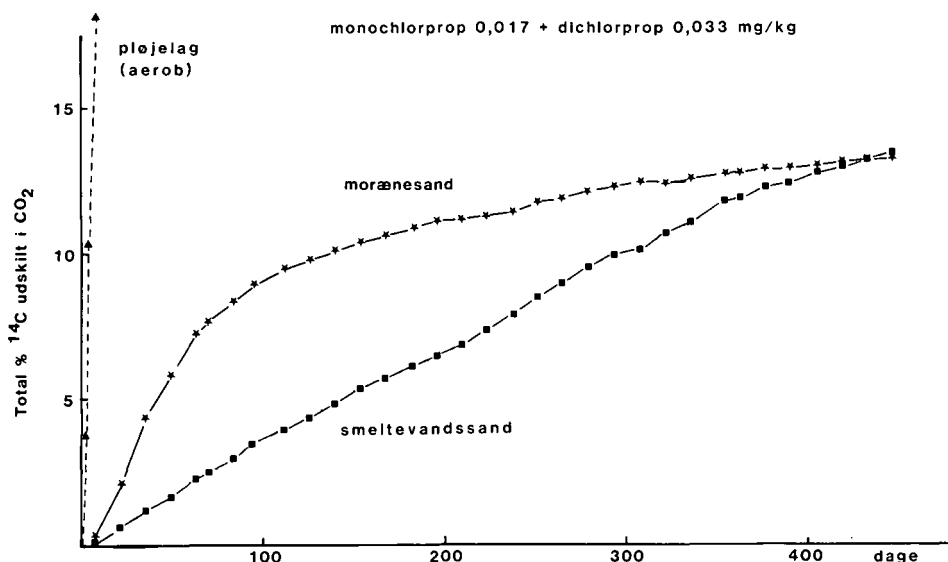
Resultatet tyder på, at O_2 ikke har været begrænsende faktor for MCPA's nedbrydning under inkubering i N_2 -atmosfære. Årsagen er sandsynligvis, at de små mængder O_2 , som er nødvendige til den langsomme omsætning af MCPA, let kan skaffes ved diffusion eller ved udnyttelse af andre elektronacceptorer, f.eks. NO_3 . Yderligere er den biologiske omsætning i jordprøverne så lav, at det ikke medvirker synderligt til at fjerne ilten.

Jordprøverne til de 2 forsøg (atmosfærisk og N_2 -inkubering) er udtaget med ca. 1 års mellemrum, men da de er udtaget med få meters mellemrum og inkuberet under identiske betingelser findes resultaterne sammenlignelige.

4.2. NEDBRYDNING AF DICHLORPROP OG MONOCHLORPROP I SMELTEVANDS-SAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE

Figur 4.5. viser udskillelsen af ^{14}C i CO_2 fra smeltevandssand og morænesand tilsat $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0,017 \text{ mg}$ monochlorprop og $0,033 \text{ mg}$ dichlorprop kg^{-1}). Figuren viser, at fra både smeltevandssand og fra morænesand er der udskilt ca. 13% ^{14}C i CO_2 efter 447 dages forløb.

Den stiplede kurve viser til sammenligning nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet aerobt ved $10^\circ C$. Kurven viser, at 13% af det tilsatte ^{14}C udskilles efter kun ca. 6 dage i denne jord.



Figur 4.5. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket monochlorprop ($0,017 \text{ mg kg}^{-1}$) + dichlorprop ($0,033 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved $10^\circ C$. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af de samme koncentrationer i fin lerblandet sandjord (a) fra pløjelaget inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved $10^\circ C$.

Ved forsøgets afslutning efter 447 dages inkubering blev jordprøverne ekstraheret. Tabel 4.7. viser total % ^{14}C i CO_2 , % ^{14}C i ekstrakt, % af tilsat monochlorprop og dichlorprop genfundet i ekstrakten, % ^{14}C tilbage i de ekstraherede jordprøver samt total genfindelse af ^{14}C .

Tabel 4.7. Nedbrydning af ^{14}C -mærket dichlorprop (0,033 mg kg^{-1}), og monochlorprop (0,017 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 447 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% monochlorprop, genfundet	% dichlorprop, genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevandssand	10	44	32	44	19	73
"	16	5	n.d.	n.d.	29	51
Morænesand	15	9	n.d.	n.d.	26	50
"	12	7	n.d.	n.d.	29	48

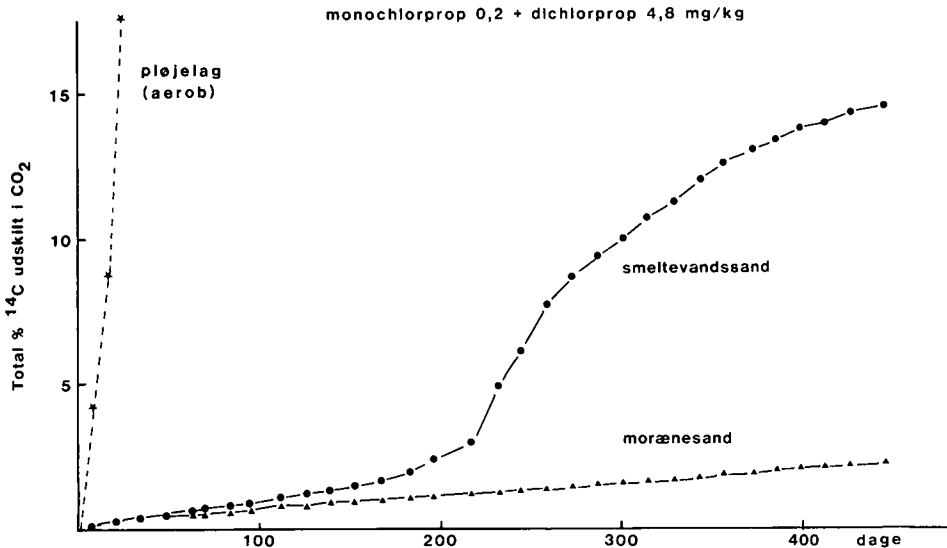
n.d.: under detektionsgrænsen (monochlorprop: 20% af tilsat, dichlorprop: 10% af tilsat).

Tabellen viser, at efter de 447 dages inkubering kan der ekstraheres under 10% af den tilsatte aktivitet fra 3 af jordprøverne hvilket tyder på, at der er sket en væsentlig nedbrydning i disse. Både monochlorprop og dichlorprop er her under detektionsgrænsen som er h.h.v. 20 og 10% af tilsat. Der genfindes 25-30% af den tilsatte aktivitet i den ekstraherede jord, og total genfindelsen er, som det også er set for MCPA meget dårlig (h.h.v. 51, 50 og 48%). I smeltevandssand er der meget dårlig overensstemmelse mellem dobbeltbestemmelserne, idet led 1 giver helt uventede resultater sammenlignet med de øvrige nedbrydningsforsøg som er udført med lave kemikaliekoncentrationer, kan måske skyldes at der var meget store mængder al i jordprøven. Der blev ikke fundet dichlorphenol i ekstrakterne.

Figur 4.6. viser udskillelsen af ^{14}C i CO_2 fra jordprøver tilsat 5 mg pr. kg (0,2 mg monochlorprop og 4,8 mg dichlorprop pr. kg). Udskillelsen fra morænesandet er stort set konstant i hele forsøgsperioden, og der er kun udskilt 2,3% ^{14}C i CO_2 efter 447

dages forløb. Fra smeltevandssandet er der udskilt 15% i den samme periode, og der synes at ske en stigning i nedbrydnings-hastigheden efter ca. 150 dages forløb, som tegn på vækst af nedbrydende mikroorganismer selv under disse ugunstige vilkår.

Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet aerobt ved 10°C. Kurven viser, at 15% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter kun ca. 22 dages forløb.



Figur 4.6. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket monochlorprop ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) + dichlorprop ($4,8 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved 10°C. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af de samme koncentrationer i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 10°C.

Tabel 4.8. viser igen tydeligt den større nedbrydning i smeltevandssand end i morænesand. Fra smeltevandssandet blev der ekstraheret 21% af den tilsatte aktivitet og i ekstrakten gen fandtes ca. 3% af det tilsatte monochlorprop og 27% af tilsat dichlorprop. Fra morænesandet blev hele 82% ekstraheres og h.h.v.

72 og 81% af det tilsatte monochlorprop og dichlorprop genfandtes uomsat som bekræftelse på den lave nedbrydning, også vist af den lave CO_2 -udskillelse. Der blev ikke fundet dichlorphenol i ekstrakterne og der er genfundet under 1% af aktiviteten i ethylenglycol- og H_2SO_4 -absorbere (ikke vist).

Tabel 4.8. Nedbrydning af ^{14}C -mærket dichlorprop ($4,8 \text{ mg kg}^{-1}$) og monochlorprop ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 447 dage.

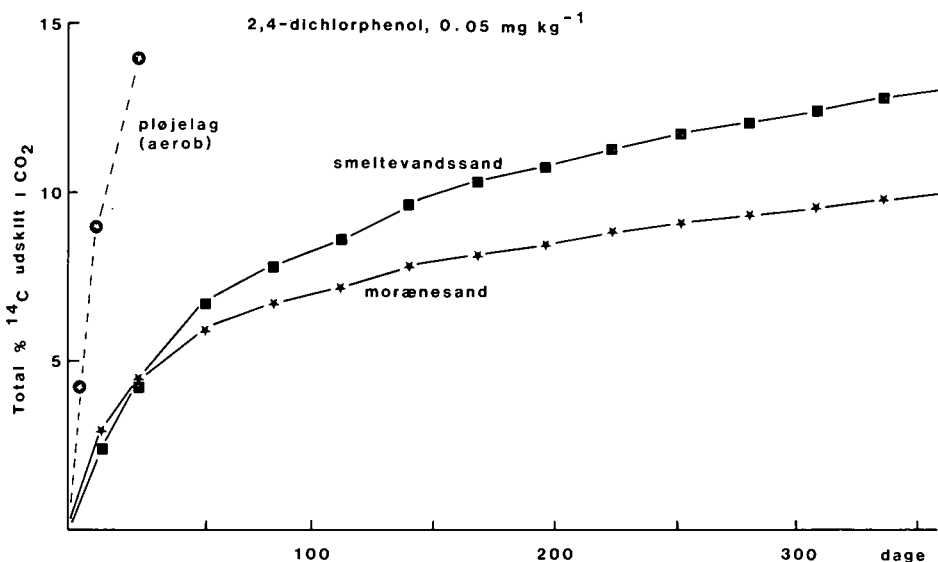
Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% monochlor- prop, genfundet	% dichlor- prop, genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	17	22	2	28	16	56
"	12	20	4	25	14	47
Morænesand	2	78	65	82	9	89
"	2	83	79	80	13	99

Tabellen viser en rimelig genfindelse af total ^{14}C i morænesandprøverne (95%). Derimod er genfindelsen dårlig i smeltevandssandet (52%) med den større nedbrydningskapacitet.

4.3. NEDBRYDNING AF 2,4-DICHLORPHENOL I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE

Figur 4.7. viser den totale udskillelse af ^{14}C i CO_2 fra smeltevandssand og morænesand tilsat ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol (0.05 mg kg^{-1}). Figuren viser en relativt hurtig udskillelse ved forsøgets start efterfulgt af en væsentlig langsommere stignings-takt, og efter 1 års inkubering er der udskilt h.h.v. 13 og 10% ^{14}C i CO_2 fra smeltevandssand og morænesand.

Til sammenligning viser den stiplede kurve den noget hurtigere nedbrydning af dichlorphenol ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i fin sandblandet lerjord fra pløjelaget hvor 13% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter kun ca. 25 dages forløb.



Figur 4.7. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved $10^\circ C$. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber atmosfærisk luft ved $10^\circ C$.

Tabel 4.9. viser, at ved forsøgets afslutning efter 359 dages forløb kan der ekstraheres ca. 20% af den tilsatte aktivitet fra jordprøverne, men der kan ikke genfindes 2,4-dichlorphenol i ekstrakten (detektionsgrænse 10% af tilsat aktivitet).

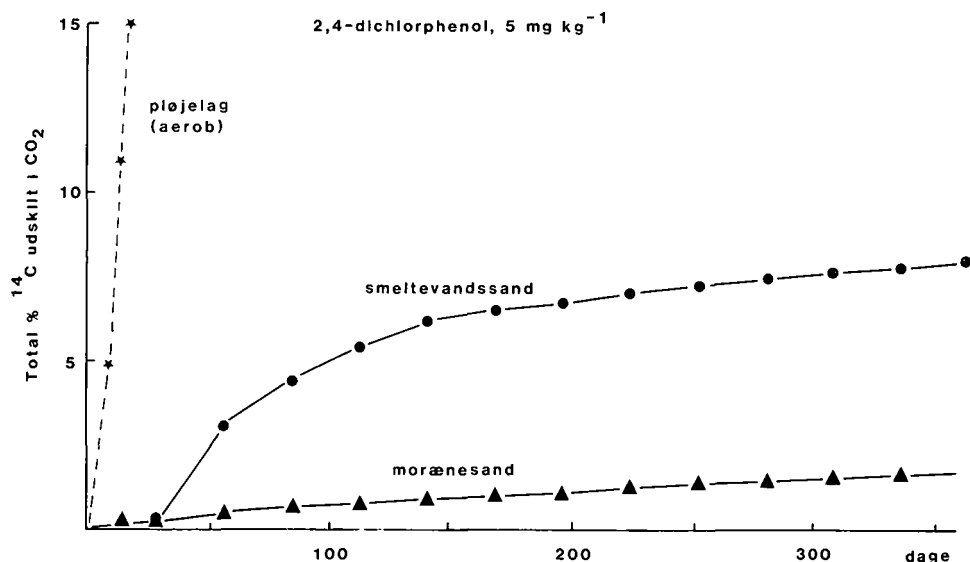
Tabel 4.9. Nedbrydning af ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 359 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% 2,4- dichlorphenol genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	11	19	n.d.	42	72
"	15	21	n.d.	38	74
Morænesand	10	19	n.d.	33	62
"	10	23	n.d.	52	86

n.d.: under detektionsgrænsen (10% af tilsat = $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$).

Figur 4.8. viser udskillelsen af $^{14}\text{CO}_2$ fra jordprøver tilsat 5 mg kg^{-1} ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol. Fra smeltevandssandet er der udskilt ca. 8% ^{14}C i CO_2 efter 1 års forløb, med den hurtigste nedbrydning i de første 2 måneder af inkuberingen. Der er dog en del forskel på udskillelsen fra de to ens jordprøver i dette forsøg (se tabel 4.9.). I morænesandet foregår nedbrydningen af de 5 mg kg^{-1} meget langsomt og efter 1 års forløb er der kun udskilt ca. 2% ^{14}C i CO_2 .

Den stiplede kurve viser til sammenligning den hurtige nedbrydning af dichlorphenol (5 mg kg^{-1}) i fin sandblandet lerjord (a) fra pløjelaget. I denne jord er 8% ^{14}C udskilt i CO_2 efter kun ca. 12 dages forløb under aerob inkubering ved 10°C .



Figur 4.8. Total udskillelse af ¹⁴C i CO₂ ved nedbrydning af ¹⁴C-mærket 2,4-dichlorphenol (5 mg kg⁻¹) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N₂-atmosfære ved 10°C. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber atmosfærisk luft ved 10°C.

Ved forsøgets afslutning efter 359 dages forløb, kan der ekstraheres mellem 36 og 49% ¹⁴C fra de 4 jordprøver (se tabel 4.10.). Til trods for, at så stor en aktivitetsmængde kan ekstraheres, kan der ikke genfindes 2,4-dichlorphenol i ekstrakterne (detektionsgrænse 6% af tilsat). Det kan dog ikke ud fra disse resultater afgøres, om det er en komplekxdannelse mellem 2,4-dichlorphenol og andre stoffer i jorden som har gjort, at stoffet nok kan ekstraheres fra jorden i nogen udstrækning, men ikke kan vandre på HPLC-kolonnen.

Tabel 4.10. Nedbrydning af ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 359 dage.

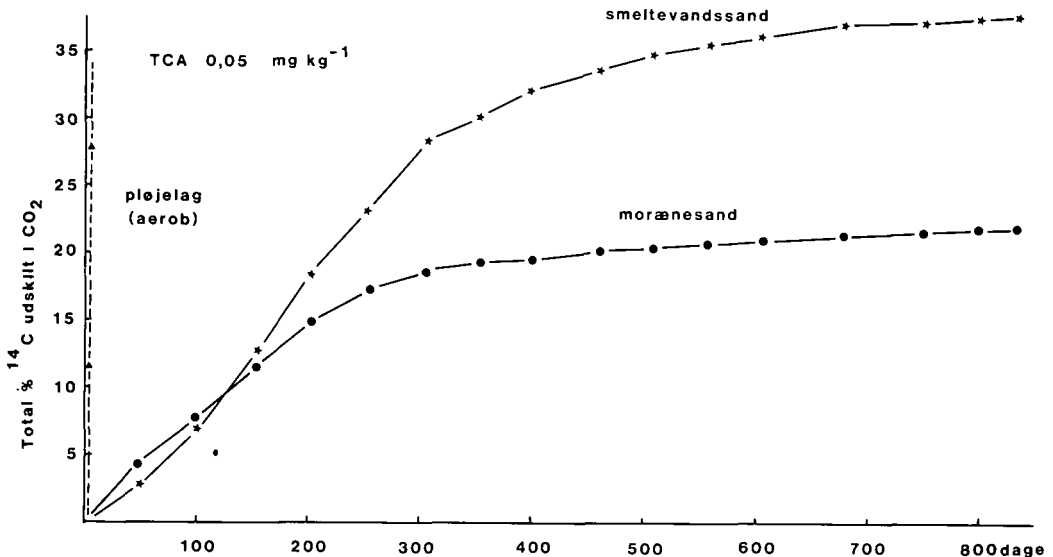
Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% 2,4- dichlorphenol genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	10	36	n.d.	23	69
"	5	49	n.d.	25	79
Morænesand	2	42	n.d.	45	89
"	1	46	n.d.	40	87

n.d.: under detektionsgrænsen (6% af tilsat = $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

4.4. NEDBRYDNING AF TCA I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE

Figur 4.9. viser udskillelsen af ^{14}C i CO_2 fra smeltevandssand og morænesand tilsat ^{14}C -mærket TCA (0.05 mg kg^{-1}). Figuren viser en relativt stor udskillelse af ^{14}C som tegn på nedbrydning af TCA idet der efter 200 dages forløb er udskilt 15-20% ^{14}C i CO_2 . Årsagen til at de to kurver flader ud på forskelligt niveau (smeltevandssand ved ca. 35% udskilt og morænesand ved 20% ^{14}C udskilt) kan der ikke umiddelbart gives forklaring på.

Den stiplede kurve viser, at TCA nedbrydes væsentlig hurtigere i fin sandblandet lerjord fra pløjelaget (a), idet 35% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter kun ca. 1 uges forløb.



Figur 4.9 Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket TCA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved $10^\circ C$. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved $10^\circ C$.

Ved forsøgets afslutning efter 833 dages forløb er jordprøverne ekstraheret (tabel 4.11.). Kun i den ene af morænesandsprøverne kan påvises en lille rest af uomsat TCA (7% af tilsat) medens de

tilsatte $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ er nedbrudt i de øvrige jordprøver. 15-23% af den tilsatte ^{14}C -mængde kan ikke ekstraheres og skønnes at være indbygget i biomasse eller i andre dele af jordens organiske fraktion. Genfindelsen af ^{14}C er meget dårlig, som det tidligere er set i jordprøver med stor nedbrydning (40-65%).

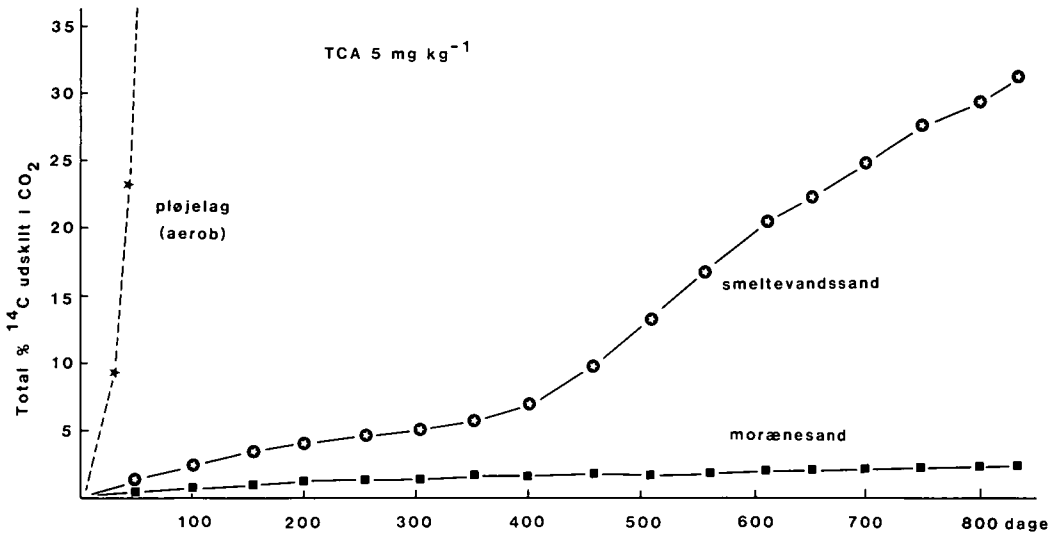
Tabel 4.11. Nedbrydning af ^{14}C -mærket TCA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 833 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% TCA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevandssand	40	2	n.d.	23	65
"	35	1	n.d.	23	58
Morænesand	22	1	n.d.	16	39
"	22	8	7	15	46

n.d.: under detektionsgrænsen (4% af tilsat).

Figur 4.10. viser nedbrydningen af 5 mg kg^{-1} af TCA i de to jordtyper. Figuren viser kun en meget langsom udskillelse af ^{14}C ved denne høje konc. (1-4% efter 200 dage mod 15-20% ved en koncentration på $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$). Efter ca. 1 års inkubering synes der dog at komme gang i nedbrydningen i smeltevandssandet og efter 833 dages forløb er der udskilt ca. 31% ^{14}C i CO_2 . I morænesandet er nedbrydningen lav i hele inkuberingsperioden og kun ca. 2% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter mere end 2 års inkubering. Resultaterne svarer til den tidligere fundne langsommere nedbrydning i morænesand end i smeltevandssand en forskel som er mest udtalt ved den høje koncentration.

Til sammenligning viser den stiplede kurve en væsentlig hurtigere nedbrydning af TCA (5 mg kg^{-1}) i fin sandblandet lerjord fra pløjelaget (a), idet 35% ^{14}C er udskilt i CO_2 efter ca. 50 dages forløb.



Figur 4.10. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket TCA (5 mg kg $^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved 10°C. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af den samme koncentration i fin sandblandet lerjord (a) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 10°C.

Ved forsøgenes afslutning efter 833 dages forløb blev jordprøverne ekstraheret. Tabel 4.12. viser at der i smeltevandssandet er stor forskel på de to fællesprøver. I den første prøve genfindes 20% af tilsat TCA i ekstrakten medens 8% ^{14}C ikke kan ekstraheres fra jordprøven. Den anden prøve af denne jordtype tyder på væsentlig lavere nedbrydning (kun 8% udskilt i CO_2). Den langsomme nedbrydning hænger muligvis sammen med et usædvanligt stort indhold af al i denne prøve, som derfor ikke er medtaget ved kurvetegningen (figur 4.10.). I morænesandet er nedbrydningen væsentlig mindre, idet ca. 80% af tilsat TCA genfindes i ekstrakterne medens kun meget lidt ^{14}C er indbygget i jordens organiske fraktion. Som tidligere er genfindelsen af ^{14}C høj i jordene med den langsomme nedbrydning (op til 85%).

Tabel 4.12. Nedbrydning af ^{14}C -mærket TCA (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 833 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% TCA genfundet	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands- sand	31	21	20	8	60
" *)	8	53	50	11	72
Morænesand	2	78	80	n.d.	80
"	3	82	78	n.d.	85

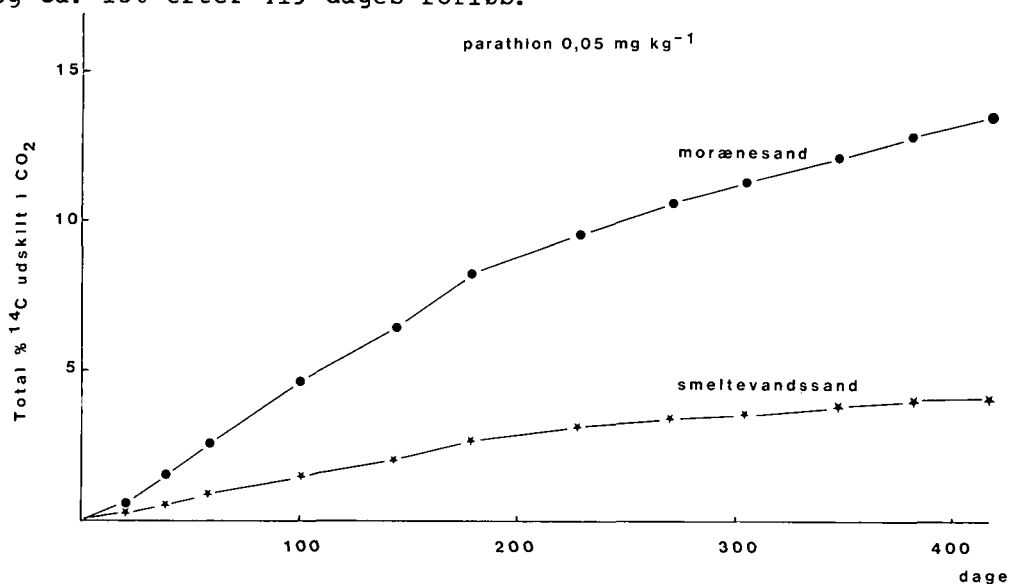
*) Jordprøven indeholdt meget al, denne prøve er derfor ikke med på figuren.

n.d.: under detektionsgrænsen (4% af tilsat = $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$).

Fra dag 250 til dag 360 i forsøget blev for både $0,05$ og 5 mg kg^{-1} hele luftmængden samlet op efter den havde passeret absorberne. Afbrænding i brintflamme og opsamling og tælling af dannet $^{14}\text{CO}_2$ gav dog kun meget små aktivitetsmængder (under 1%). Det ser således ikke ud til, at den lave genfindelse af ^{14}C i nogle af prøverne skyldes, at luftformige ^{14}C -mærkede forbindelser undslipper gennem absorberne.

4.5. NEDBRYDNING AF ^{14}C -PARATHION I SMELTEVANDSSAND OG MORÆNESAND INKUBERET I N_2 -ATMOSFÆRE

Figur 4.11. viser nedbrydningen af $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ^{14}C -mærket parathion i smeltevandssand og i morænesand. Resultatet viser, at nedbrydningen er hurtigst i morænesandet, i modsætning til de tidligere resultater hvor nedbrydningen altid har været hurtigst i smeltevandssandet. Yderligere er nedbrydningen relativt langsom med kun ca. 3 og ca. 9% ^{14}C udskilt i CO_2 efter 200 dage og ca. 4 og ca. 13% efter 419 dages forløb.



Figur 4.11. Total udskillelse af ^{14}C i CO_2 ved nedbrydning af ^{14}C -mærket parathion ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N_2 -atmosfære ved 10°C .

Tabel 4.13. viser, at i smeltevandssand kan der genfindes både parathion og p-nitrophenol i ekstrakterne medens dette ikke er tilfældet i morænesandet (bemærk, at resultaterne fra den ene dobbeltprøve ikke er medtaget på figur 4.11. på grund af en utæthed). Tabellen bekræfter, at der sker omsætning af parathion i disse jordprøver, og resultaterne viser yderligere, at nedbrydningen går via p-nitrophenol. Der er relativt stor spredning mellem gentagelserne i både smeltevandssand og morænesand, men tallene antyder en halveringstid for parathion ved $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$

på 1-1,5 år under disse forhold. En total genfindelse af ^{14}C på 80-90% tyder på, at der ikke i dette forsøg er forsvundet større mængder ^{14}C , som det er set i nogle af de tidligere forsøg (små rester i ethylenglycol absorberne antyder, at der kan være tale om fordampning).

Tabel 4.13. Nedbrydning af ^{14}C -mærket parathion ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 419 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ethylen-glycol	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% parathion genfundet	% paranitro-phenol	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands-sand	3	0,2	36	16	16	51	89
"	6	0,4	66	56	5	14	86
Morænesand**)	7	0,4	61	45	6	21	-
"	14	0,4	42	35	n.d.	24	80

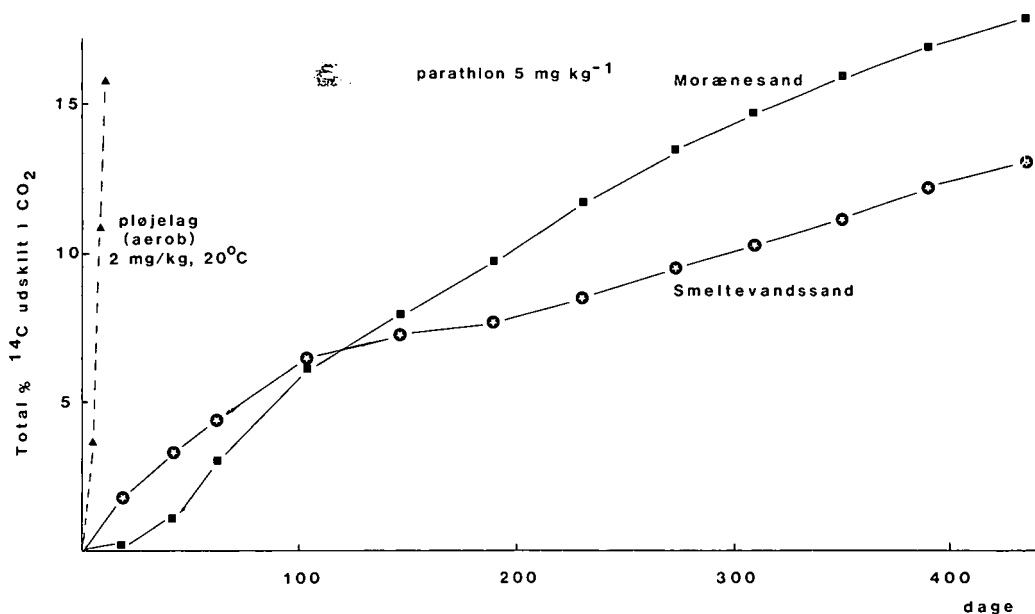
n.d.: under detektionsgrænsen (4% af tilsat).

***) prøven har været utæt, resultatet er derfor ikke medtaget på figuren.

Figur 4.12. viser nedbrydningen af parathion (5 mg kg^{-1}) i de to jordtyper. I modsætning til tidligere ses her en hurtigere nedbrydning ved 5 end ved $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ (sammenlign med figur 4.11.) (efter 200 dage er der udskilt 7-10% ^{14}C i CO_2 fra begge jorde). Yderligere er nedbrydningen af parathion igen hurtigere i morænesand end i smeltevandssand i modsætning til resultaterne med MCPA, dichlorprop, dichlorphenol og TCA. Kurven over udskillelsen fra morænesandet synes, at have et eksponentielt forløb de første ca. 100 dage, som tegn på vækst af parathion- (eller paranitrophenol-) nedbrydende organismer i jorden, medens dette ikke ses i smeltevandssandet.

Den stiplede kurve viser til sammenligning nedbrydningen af parathion (2 mg kg^{-1}) i let sandblandet lerjord udtaget i pløjelaget (b) og inkuberet ved 20°C under aerobe forhold. Der er her udskilt 15% ^{14}C i CO_2 efter kun ca. 10 dages forløb. Det skal bemærkes, at parathionkoncentrationen er 2 mg kg^{-1} og tempera-

turen 20°C mod de henholdsvis 5 mg kg⁻¹ og 10°C som gælder for undergrundsjordene. Iøvrigt blev parathions nedbrydning undersøgt i en række jordprøver som viste store forskelle i deres evne til nedbrydning, med både hurtigere og langsommere nedbrydning end den her viste.



Figur 4.12. Total udskillelse af ¹⁴C i CO₂ ved nedbrydning af ¹⁴C-mærket parathion (5 mg kg⁻¹) i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde. Inkubering i rør i N₂-atmosfære ved 10°C. Den stiplede kurve viser nedbrydningen af 2 mg kg⁻¹ i fin sandblandet lerjord (b) udtaget i pløjelaget og inkuberet i EM-kolber i atmosfærisk luft ved 20°C.

Forsøget er afbrudt efter 438 dages forløb hvor jordprøverne er ekstraheret. Mængden af parathion er bestemt i ekstrakterne og resterende ¹⁴C i jordprøverne bestemt ved afbrænding. Tabel 4.14. bekræfter, at der ikke er den samme meget langsomme nedbrydning af 5 mg kg⁻¹ i morænesandet som det er set ved nedbrydning af MCPA, dichlorprop og dichlorphenol. Indholdet af p-nitrophenol var under detektionsgrænsen i dette forsøg medens der blev genfundet 30-45% uomdannet parathion. Dette indhold er bekræftet ved

gaschromatografisk analyse af ekstrakterne. I modsætning til alle de øvrige forsøg blev der fundet op til 4,5% ^{14}C i ethylenglycol-absorberne som tegn på fordampning. Der er ikke gjort forsøg på at identificere den fordampede ^{14}C -mærkede forbindelse.

Tabel 4.14. Nedbrydning af ^{14}C -mærket parathion (5 mg kg^{-1}) i smeltevandssand og i morænesand inkuberet ved 10°C i N_2 -atmosfære i 438 dage.

Jordtype	% ^{14}C i CO_2	% ^{14}C i ethylen-glycol	% ^{14}C i ekstrakt af jord	% parathion genfundet	% paranitro-phenol	% ^{14}C i ekstraheret jord	genfindelse af ^{14}C (%)
Smeltevands-sand	14	4	36	28	n.d.	18	72
"	12	4	51	46	n.d.	12	79
Morænesand	16	3	44	38	n.d.	13	75
"	20	0,4	42	38	n.d.	13	76

n.d.: under detektionsgrænsen (4% af tilsat).

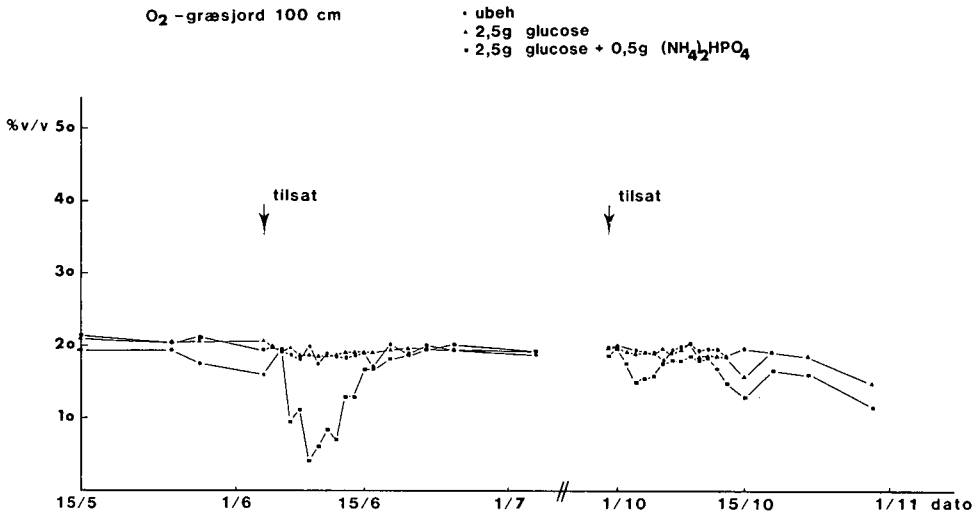
Både for $0,05$ og for 5 mg kg^{-1} blev hele den luftmængde som havde passeret absorberne opsamlet, og brændt af i en brintflamme. Dannet $^{14}\text{CO}_2$ blev samlet op og talt for at følge, om luftformige ^{14}C -mærkede forbindelser undslipper gennem absorberne. Der blev fundet under 1% af den tilsatte ^{14}C mængde på denne måde, hvilket tyder på, at kun små ^{14}C -mængder passerer absorberne. Iøvrigt er genfindelsen af ^{14}C i alle tilfælde over 72% i dette forsøg, hvilket er væsentligt bedre end for størsteparten af de øvrige forsøg.

4.6. JORDLUFTENS SAMMENSETNING UNDER GRÆS OG DYRKET JORD

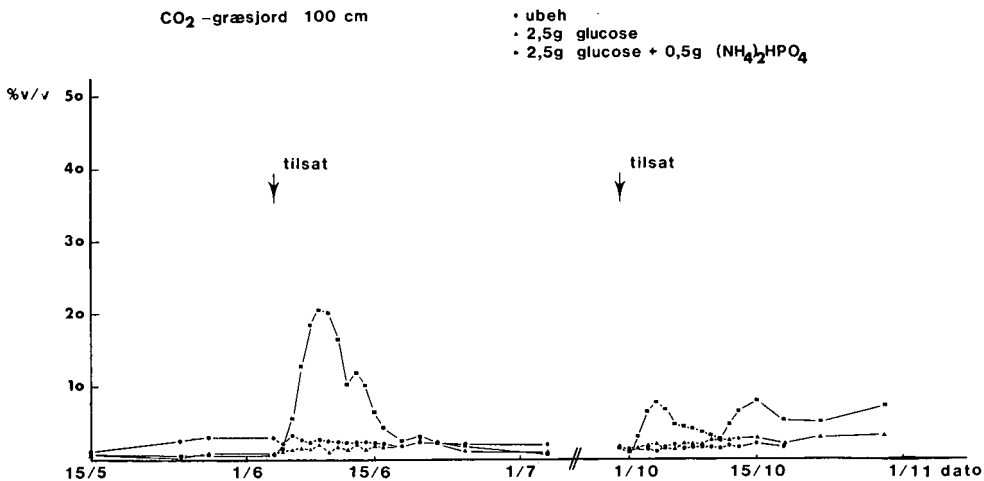
Prøver af jordluft er udtaget gennem tynde glasrør som ender i 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde under en ca. 10 år gammel plæne og under forpløjningen på et dyrket areal. Begge steder er der tale om ret svær lerjord ved Flakkebjerg. For at simulere en organisk forurening i disse jordlag er der på visse tidspunkter nedsprøjtet glucose og glucose + ammoniumhydrogenfosfat gennem nogle af rørene, og prøver af jordluft er udtaget hver dag til detektion for O_2 , CO_2 , N_2 og CH_4 .

Figur 4.13 til 4.18 viser indholdet af O_2 , CO_2 og N_2 i luftprøver udtaget i 1 meters dybde under græs jord og under dyrket jord. Figurene viser, at når der ikke tilsættes organisk stof til jordene, så er jordluftens sammensætning i 1 meters dybde nogenlunde som i atmosfæren, bortset fra et ca. 20-30 gange så højt indhold af CO_2 (4.14 og 4.17) (Atmosfærisk luft indeholder ca. 21% ilt og ca. 0,03% CO_2). Tilsætning af glucose alene medfører ikke nogen dramatisk ændring i CO_2 -produktionen og i O_2 -forbrug, mens en supplering af glucose med en kvælstof og phosphorkilde ($(NH_4)_2HPO_4$) resulterer i et fald i O_2 -indholdet til nogle få % og en tilsvarende stigning i CO_2 -indholdet (figur 4.13, 4.14, 4.16 og 4.17). Ved denne tilsætning (2,5 g glucose + 0,5 g $(NH_4)_2HPO_4$) holder ændringen 1 til 3 uger (længst under mark-jorden) (figur 4.16 og 4.17). En fornyet tilsætning 4 måneder senere til de samme rør gav ikke helt så store udslag, muligvis på grund af ændrede nedbrydningsforhold og ændrede diffusionsmuligheder i jorden, specielt forårsaget af ændrede temperaturer og vandindhold. Jordluftens kvælstofindhold var nogenlunde stabilt i hele inkuberingsperioden (figur 4.15 og 4.18). CH_4 forekom kun i spormængder (detektionsgrænse 10 ppm).

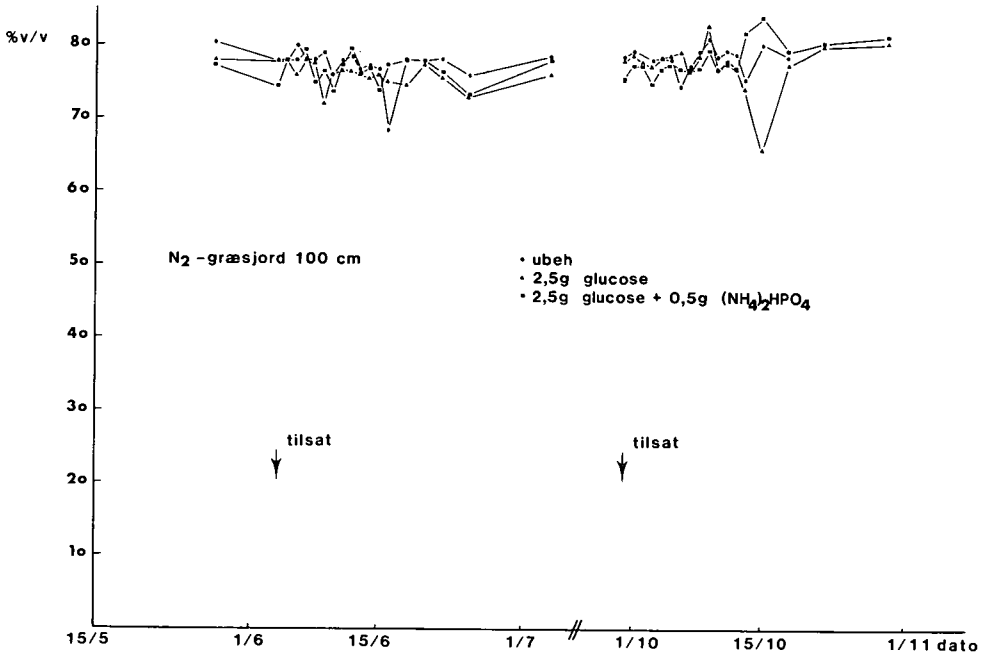
Resultaterne viser, at kan substratet tjene som både N-, P- og C-kilde, så kan dets nedbrydning i jordlag under rodzonen medføre drastiske ændringer i jordluftens sammensætning.



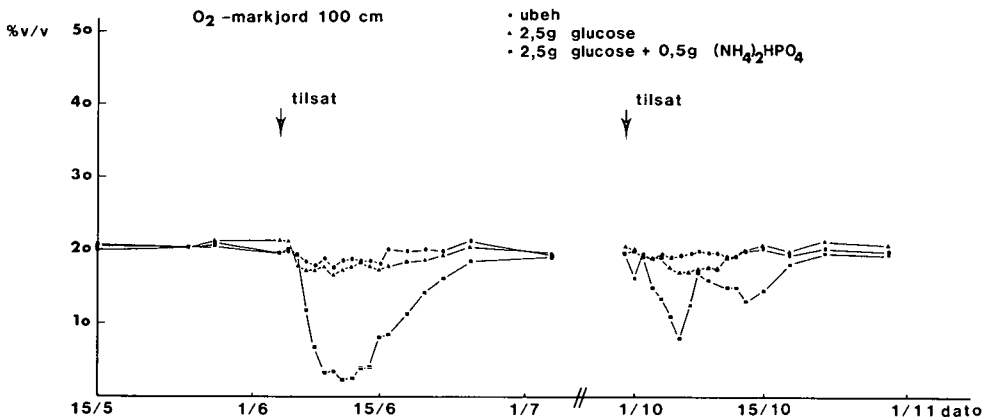
Figur 4.13. Koncentration af O₂ i jordluft i 1 meters dybde under en græsmark. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g (NH₄)₂HPO₄ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.



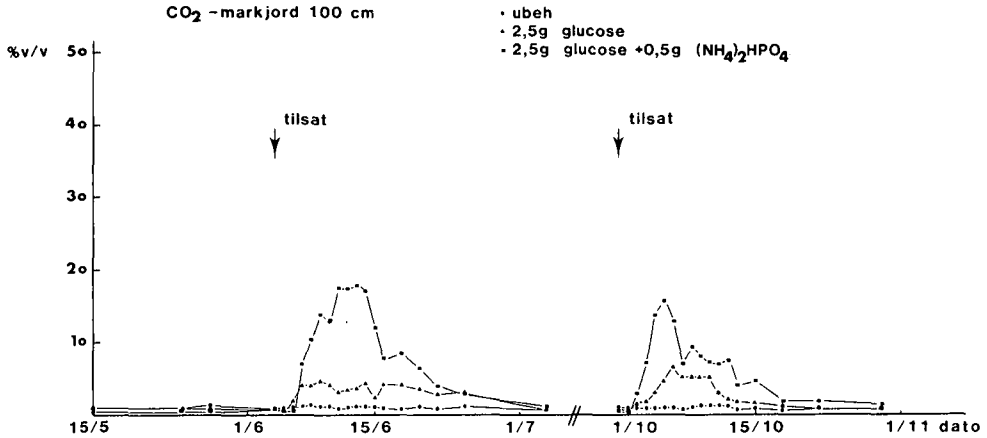
Figur 4.14. Koncentration af CO₂ i jordluft i 1 meters dybde under en græsmark. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g (NH₄)₂HPO₄ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.



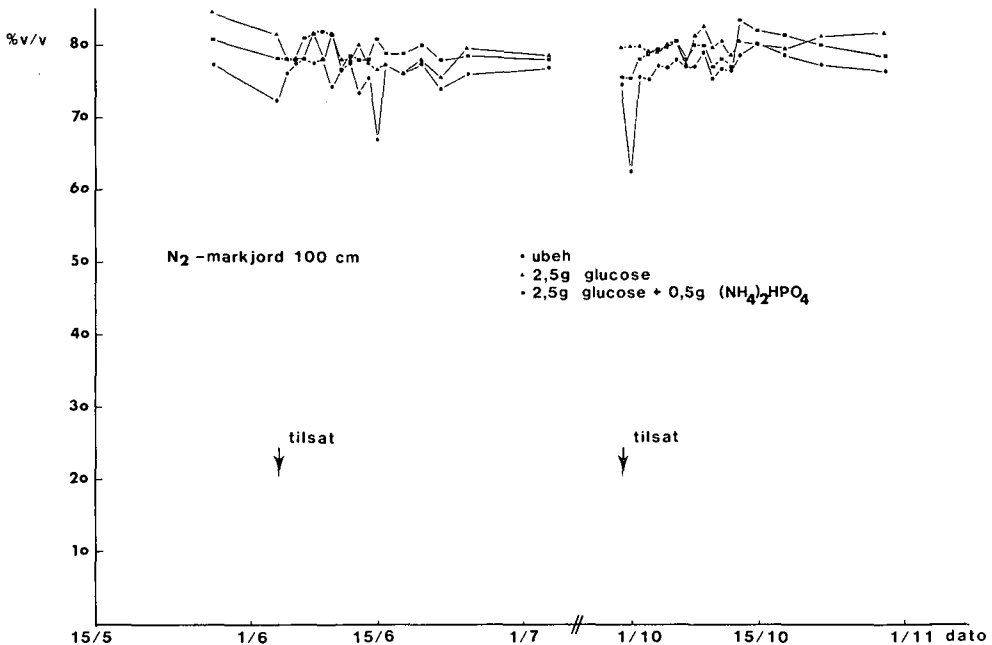
Figur 4.15. Koncentration af N₂ i jordluft i 1 meters dybde under en græsmark. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g (NH₄)₂HPO₄ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.



Figur 4.16. Koncentration af O₂ i jordluft i 1 meters dybde under en mark jord. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g (NH₄)₂HPO₄ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.



Figur 4.17. Koncentration af CO_2 i jordluft i 1 meters dybde under en markjord. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.

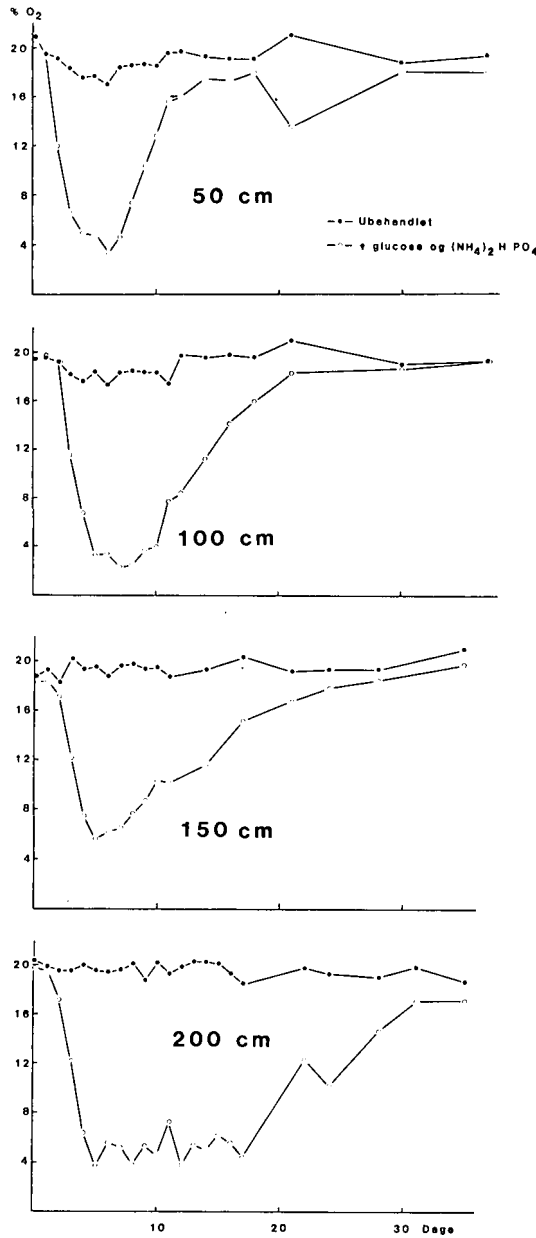


Figur 4.18. Koncentration af N_2 i jordluft i 1 meters dybde under en markjord. Jorden er henholdsvis uden tilsætning, tilsat 2,5 g glucose eller tilsat 2,5 g glucose + 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i den dybde hvor luftprøverne udtages. Tilsætning d. 4/6 og 1/10 1984.

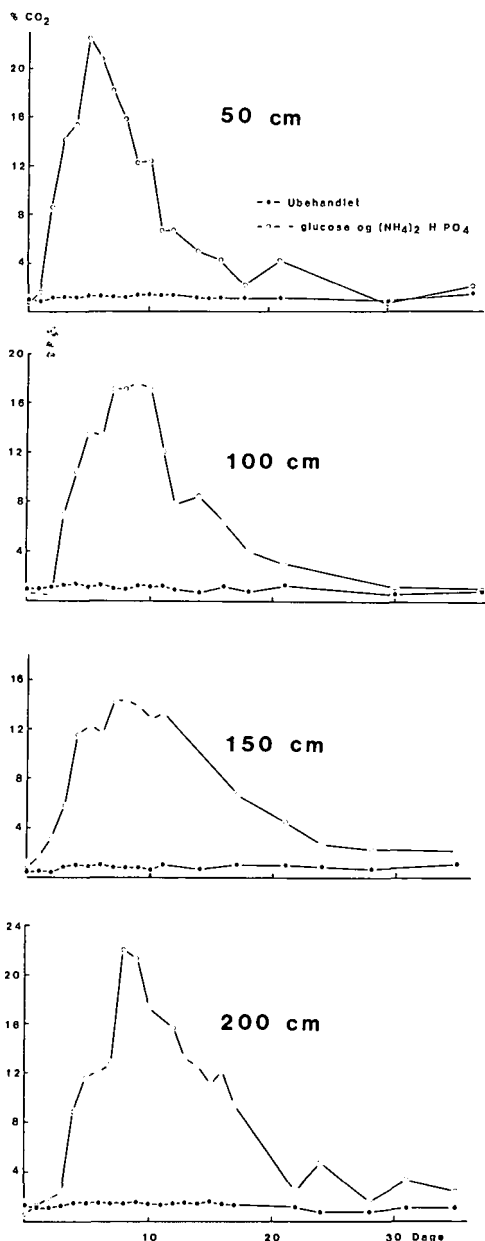
Figur 4.19. og 4.20. viser henholdsvis O_2 og CO_2 -indholdet i jordluften i 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde udtaget under mark-jorden. Værdierne fra de ubehandlede rør og fra rør tilsat glucose + $(NH_4)_2HPO_4$ er vist, idet prøver hvor der kun blev tilsat glucose var næsten som de ubehandlede.

Iltindholdet i ubehandlet jord ligger omkring 20% og CO_2 -indholdet lidt under 1% i alle dybder ved starten af de 30 dage. Ved tilsætning af glucose + $(NH_4)_2HPO_4$ som er vist falder O_2 -indholdet til 3-4% medens CO_2 -indholdet stiger til 16-22%.

For iltindholdets vedkommende (figur 4.19.) viser figurerne, at i 1 meters dybde er iltindholdet igen nær det normale efter ca. 14 dages forløb medens det tager 30 dage før dette er opnået i 2 meters dybde. Den samme tendens synes at gælde for CO_2 -indholdet, at jo større dybde, jo længere tid går der før koncentrationen er tilbage til udgangsniveauet (figur 4.20.).



Figur 4.19. Koncentration af O_2 i jordluften 0,5, 1, 1,5 og 2 meter under en markjord henholdsvis ubehandlede eller tilsat glucose (2,5 g) + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,5 g). Første måling og tilsætning 4/6 1984.



Figur 4.20. Koncentration af CO₂ i jordluften 0,5, 1, 1,5 og 2 meter under en markjord henholdsvis ubehandlet eller tilsat glucose (2,5 g) + (NH₄)₂HPO₄ (0,5 g) i den dybde hvor luftprøverne udtages. Første måling og tilsætning 4/6 1984.

4.7. ADSORPTION AF PARATHION, 2,4-DICHLORPHENOL, MCPA OG TCA

Adsorption af de 4 stoffer er målt i 2 jordprøver udtaget i ca. 1 meters dybde (smeltevandssand og morænesand) samt i 4 jordprøver udtaget i pløjelaget. Tabel 4.15. viser ler- og humusindholdet i de undersøgte jorde samt stoffernes k_d -værdier.

For parathions vedkommende viser tabellen en meget stærk adsorption i jord fra pløjelaget ($k_d=23-28$) medens adsorptionen er væsentlig svagere i jord udtaget under pløjelaget ($k_d=1,2$ og $1,5$). 2,4-dichlorphenol bindes også relativt stærkt med k_d -værdier på 6-9 i pløjelaget medens MCPA kun bindes lidt og TCA slet ikke ($k_d=0$). For 2,4-dichlorphenol og MCPA ses ligesom for parathion en stærkere binding i pløjelaget end i jord udtaget under rodzonen.

TABEL 4.15. Adsorption af parathion, 2,4-dichlorphenol, MCPA og TCA i smeltevandssand og morænesand udtaget i ca. 1 m's dybde og i forskellige jordtyper udtaget i pløjelaget. Adsorptionen er beskrevet ved stoffernes K_d -værdi (adsorptionskoefficienten) (- = ikke målt).

Jordtype	% ler	% humus	K_d -værdi			
			parathion	2,4-dichlor-phenol	MCPA	TCA
Smeltevands-sand (80-100 cm)	2,6	0,1	1,5	1,5	0,3	0
Morænesand (80-100 cm)	17,4	0,2	1,2	2,2	0,4	0
Lerblandet sand-jord (0-20 cm) Ly	6,9	2,9	-	6,0	1,0	0
Sandblandet ler-jord (0-20 cm) Ro	11,4	2,4	28,1	7,3	0,9	0
Lerjord (0-20 cm) Fl	15,8	2,4	26,0	8,7	0,7	0
Grovsandet jord (0-20 cm) Jy	2,9	2,2	22,7	7,8	1,1	-

5. DISKUSSION OG KONKLUSION

Resultaterne har vist, at nedbrydningen af den lave koncentration af både MCPA, dichlorprop, 2,4-dichlorphenol og TCA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i jordprøver udtaget under rodzonen i langt de fleste tilfælde kan beskrives ved en reaktion af 1.-orden eller af 0.-orden. Det betyder, at nedbrydningshastigheden henholdsvis aftager med faldende koncentration eller er konstant.

Disse resultater svarer til andre undersøgelser af nedbrydningen af lave stofkoncentrationer. Som årsag til dette nedbrydningsforløb angiver Boetling & Alexander (1979 a, b), at uanset de pågældende stoffer kan bruges som energi- og kulstofkilde af en del af jordens mikroflora, så kan stofkoncentrationen være så lille, at den ikke kan give anledning til vækst af de organismer som foretager nedbrydningen.

Ved den lave koncentration ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) er der kun lille forskel mellem nedbrydningshastigheden i smeltevandssand og i morænesand.

Ved den høje koncentration (5 mg kg^{-1}) var der for både MCPA, dichlorprop og 2,4-dichlorphenol en tydelig forskel på nedbrydningshastigheden i smeltevandssand og i morænesand, idet nedbrydningen var væsentlig hurtigere i smeltevandssand end i morænesand. Hvis man bruger udskillelsen af ^{14}C i CO_2 pr. dag som mål for nedbrydningshastigheden i jord, viser det sig, at der er en eksponentielt stigende nedbrydningshastighed i smeltevandssandet som tegn på vækst af de nedbrydende mikroorganismer. Væksten er dog meget langsom, med fordoblingstider af $^{14}\text{CO}_2$ -udskillelsen på mellem 2 og 4 uger. Den eksponentielle nedbrydning af MCPA og dichlorphenol var allerede synlig fra forsøgets start.

I morænesand var nedbrydningen af MCPA, dichlorprop, 2,4-dichlorphenol og TCA (5 mg/kg) i alle tilfælde meget langsom, og nedbrydningen forløb med nogenlunde konstant hastighed i hele nedbrydningstiden (den kunne beskrives med en reaktion af 0.-orden).

Undersøgelsen giver ikke svar på årsagen til den hurtigere nedbrydning i smeltevandssand sammenlignet med morænesand. En mulig

årsag kan være, at der er et generelt højere indhold af let omsættelige kulstofforbindelser, og dermed en større biologisk aktivitet i smeltevandssand, fordi den er udtaget under dyrket jord sammenlignet med morænesand, som er udtaget under udyrket, græsbevokset jord.

En anden årsag kan være, at forekomsten af mikroorganismer som kan nedbryde phenoxysyrer og phenoler er større i smeltevands-sandet, fordi pløjelaget her har været behandlet med phenoxyherbicider. Torstensson (1981) har f.eks. vist at TCA-behandling kan fremkalde en adapteret mikroflora ned til mindst 1 meters dybde.

Nedbrydningen af parathion forløb hverken ved høj eller lav koncentration langsommere i morænesand end i smeltevandssand. Tværtimod foregik nedbrydningen af 0,05 mg/kg hurtigst i morænesand. Da parathion kun er meget lidt vandopløseligt, afveg parathionforsøget fra de øvrige på den måde, at rørene blev tømt for jord og parathion blev opløst i benzen før tilsætning til en lille jordmængde. Efter afdampning af opløsningsmidlet blev den lille jordmængde blandet med den resterende jordmængde og fyldt tilbage i røret igen. Hvor vidt denne måde at tilsætte kemikaliet på har haft betydning, specielt for nedbrydningen i morænesandet, er ikke klarlagt.

Genfindelsen af ^{14}C var i en del af forsøgene ret dårlig. Specielt i forsøgene med MCPA og dichlorprop inkuberet i N_2 -atmosfære. I de led hvor der var en høj udskillelse af ^{14}C (stor nedbrydning) var genfindelsen af ^{14}C i en del tilfælde helt nede på 40-50% mens genfindelsen var 80-100% i jordprøver med lav nedbrydning.

Der er flere mulige årsager til den lave genfindelse. Et mindre tab (ca. 5%) skyldes således KOH-absorbernes manglende effektivitet (de fanger ikke al den udskilte CO_2). Desuden er det vanskeligt at måle resterende ^{14}C i de ekstraherede jordprøver, fordi det er vanskeligt at afveje og afbrænde repræsentative prøver på 200 mg ud af de ca. 3-400 g jord i hvert rør. En yderligere årsag til tab af ^{14}C kan være, at der dannes let fordampelige nedbrydningsprodukter (eventuelt methan) som enten undslipper fra

jorden når jordprøverne ekstraheres, som diffunderer gennem teflonslanger og samlinger eller som ikke fanges i absorberne.

I nogle forsøg blev det kontrolleret om ^{14}C -mærkede stoffer undslipper gennem absorberne, idet den luftmængde som havde passeret absorberne blev samlet op og brændt af i en brintflamme, hvorefter dannet CO_2 blev fanget i KOH og talt. Således blev luften opsamlet og afbrændt i hele parathionforsøget (Tab. 4.13 og 4.14), i TCA-forsøget fra dag 250 til dag 360 og i hele MCPA-forsøget med og uden nitrat (Tab. 4.3). Der blev dog i alle tilfælde kun fundet under 1% ^{14}C i luftprøverne, hvilket ikke tyder på noget stort tab af ^{14}C gennem absorberne.

Genfindelsen af ^{14}C var relativt høj (min. 84% efter 816 dage) når nedbrydningen af MCPA (5 mg kg^{-1}) blev undersøgt under gennemblæsning med atmosfærisk luft, medens genfindelsen kun var 41-42% når MCPA var inkuberet i N_2 -atmosfære i kun 308 dage. Dette kunne tyde på, at særlig inkuberingen i N_2 -atmosfære fremkalder dannelsen af de stoffer som undslipper forsøgsopstillingen.

Jordluft i den umættede zone viste sig at indeholde ret store mængder O_2 . Derfor blev det undersøgt om N_2 -atmosfæren, som er benyttet i disse forsøg, havde væsentlig indflydelse på nedbrydningen af MCPA. Ved inkubering af MCPA i atmosfærisk luft blev nedbrydningen gennem det første års inkubering ikke forøget væsentligt i forhold til inkuberingen i N_2 -atmosfære. Imidlertid skete der en stadig stigning i nedbrydningshastigheden, specielt i smeltevandssandet, og efter 816 dages inkubering var der udskilt op til 50% af det tilsatte ^{14}C i CO_2 . Det kan ikke siges, om det samme resultat ville være opnået under inkubering i N_2 atmosfære, idet dette forsøg blev afsluttet efter ca. 1 års forløb. I morænesandet forblev nedbrydningshastigheden lav i hele de godt 2 års inkuberingsperiode trods en inkubering i atmosfærisk luft.

Undersøgelsen af jordluftens sammensætning viste, at selv i en ret svær lerjord lå iltindholdet i 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde på ca. 20%, d.v.s. kun lidt under atmosfærens (21%). Indholdet af CO_2 var ca. 1%, eller 20-30 gange så højt som atmosfærens

(0,03%). Indholdet af kvælstof var som i atmosfæren (ca. 80%). Tilsætning af let omsætteligt stof (glucose + phosphor og kvælstofkilde) i de forskellige dybder, medførte et tydeligt fald i iltindholdet og stigning i CO_2 -indholdet.

Ændringen i ilt- og CO_2 -indhold afhænger dog meget af, om det tilsatte næringsstof lander lige ved bunden af røret, eller om det fordeles i et større jordvolumen, resultaterne efter tilsætning af glucose m.v. skal derfor tages med et stort forbehold. Denne usikkerhed illustreres tydeligt af det forskellige udslag tilsætningen i juni og i oktober giver. Den første tilsætning (juni) medfører et fald i iltindholdet ned til ca. 4% i ca. 1 uge, medens tilsætningen i oktober gav en væsentlig mindre og væsentlig mere kortvarig effekt.

De kemikalier som er vandopløselige (MCPA, dichlorprop, 2,4-dichlorphenol og TCA) er tilsat jordprøverne ved at injicere en vandig opløsning af stoffet flere steder i prøverne (2 ml vandig opløsning er tilsat pr. rør). Denne tilsætningsmetode er valgt, for at undgå at forstyrre boreprøverne. Samtidig betyder det dog, at stoffet ikke vil blive helt jævnt fordelt i prøven, men optræde i en række forskellige koncentrationer, afhængig af afstanden fra indsprøjtningsstedet. Koncentrationsgradienten er dog søgt nedsat ved at indsprøjte opløsningen 4-5 steder i hele rørets længde.

Ved sammenligning af nedbrydningshastighederne i jord fra pløjelaget og i jord udtaget under rodzonen, skal der tages hensyn til, at inkuberingen af jord fra pløjelaget er sket i Erlenmeyer kolber med rigelig tilgang af atmosfærisk luft, mens jordprøverne fra de dybe jordlag er inkuberet som uforstyrrede jordprøver gennemblæst med kvælstof. Trods gennemblæsningen med kvælstof opnås der dog næppe generelt anaerobe forhold i jordsøjlerne. Det skyldes både det lave iltforbrug i jordene og diffusion af ilt gennem slanger og samlinger. Jordens indhold af f.eks. nitrat og sulfat vil også kunne tjene som elektronacceptorer.

De fleste inkuberinger i denne undersøgelse er foretaget i kvælstofatmosfære, ved 10°C og i uforstyrrede boreprøver. Forholdene

for nedbrydning i jordsøjlerne har derfor været mindst lige så dårlige som under naturlige forhold, således at de nedbrydningshastigheder, som er fundet i denne undersøgelse, sandsynligvis også vil kunne forekomme i jordlagene under rodzonen.

Rapportens konklusion er, at der kan ske nedbrydning af de undersøgte kemikalier i jordprøver som er udtaget i ca. 1 meters dybde. Nedbrydningshastigheden i disse jorde er dog som ventet væsentlig langsommere end i jord udtaget i pløjelaget. Selv i de undergrundsJORDE hvor nedbrydningen er størst, er hastigheden kun mellem 5 og 10% af hastigheden i overfladejord, og nedbrydningen af 5 mg/kg i morænesand er i de fleste tilfælde nærmest ubetydelig.

Vor viden om hvilken nedbrydningskapacitet der er i forskellige jorder fra den umættede zone er dog stadig kun ubetydelig. Kommende undersøgelser skal afsløre hvordan jordens kemiske og biologiske egenskaber og hvordan dyrkningen af pløjelaget påvirker omsætningshastigheden i de jordlag som ligger mellem rodzonen og den vandmættede zone.

Adsorptionsundersøgelserne viser, at TCA slet ikke bindes i nogen af de undersøgte jorde, medens både parathion, 2,4-dichlorphenol og MCPA bliver bundet væsentlig stærkere i jord fra pløjelaget end i jord udtaget i 1 meters dybde. Bindningen i den humusfattige underjord er så ringe, at det må formodes at alle de undersøgte stoffer kan transporteres, hvis de først er landet under rodzonen. Parathion og 2,4-dichlorphenol vil næppe bevæge sig langt i pløjelaget, medens både MCPA og særlig TCA også vil kunne følge vandbevægelser i pløjelaget.

6. SAMMENDRAG

Rapporten giver en kort beskrivelse af det abiotiske og det biotiske miljø i de dybe jordlag. Undersøgelser viser, at antallet af bakterier i jordlagene under rodzonen ofte vil være mellem 1 og 7 millioner pr. gram jord. Yderligere tyder undersøgelser på, at der kan ske nedbrydning af kemiske stoffer både i den mættede og i den umættede zone og at nedbrydningen er afhængig af jordens indhold af mikroorganismer.

Rapportens hovedindhold beskriver en undersøgelse af nedbrydningen af herbiciderne TCA, MCPA og dichlorprop samt af monochlorprop som var en urenhed i den ^{14}C -mærkede dichlorprop, af insekticidet parathion og af 2,4-dichlorphenol. Nedbrydningen er målt i smeltevandssand og i morænesand udtaget i 1 meters dybde (den umættede zone) og nedbrydningen er sammenlignet med stoffernes nedbrydning i jord fra pløjelaget.

Undersøgelserne er udført med ^{14}C -mærkede kemikalier og nedbrydningen er beskrevet både ved udskillelsen af ^{14}C -mærket CO_2 og ved måling af den resterende koncentration af pesticiderne i jord. De fleste forsøg er udført i N_2 -atmosfære ved 10°C og jordprøverne er uforstyrrede boreprøver inkuberet i rustfri stål-rør. I jord fra pløjelaget er forsøgene udført i Erlenmeyerkolber inkuberet i atmosfærisk luft.

Fra ^{14}C -mærket MCPA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) i smeltevandssand og i morænesand blev 15-20% af det tilsatte ^{14}C udskilt i CO_2 i løbet af 308 dage, og der kunne ikke længere genfindes uomdannet MCPA i ekstrakter af jorden (detektionsgrænse $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$). I jord fra pløjelaget var nedbrydningen langt hurtigere idet 20% ^{14}C var udskilt i CO_2 efter kun 14 dages forløb.

Ved en 100 gange højere MCPA-koncentration (5 mg kg^{-1}) var nedbrydningen i morænesand meget langsom, kun ca. 1% ^{14}C blev udskilt i CO_2 i løbet af 308 dage, hvor der stadig var 75-80%, eller ca. 4 mg kg^{-1} af det tilsatte MCPA tilbage i jorden. I smeltevandssandet var nedbrydningen noget hurtigere idet 23% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter 308 dage, og der kunne ikke genfindes MCPA i jorden ($<0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Udskillelsen af ^{14}C fra smelte-

vandssandet havde i en periode et tydeligt eksponentielt forløb, som kunne tyde på vækst af MCPA-nedbrydende mikroorganismer i jorden. I jord fra pløjelaget var nedbrydningen af MCPA (5 mg kg^{-1}) endnu hurtigere med 25% ^{14}C udskilt i CO_2 efter kun 40 dages forløb.

Nedbrydningen af MCPA blev ikke forøget ved tilsætning af nitrat til jordprøverne. Heller ikke inkubering under gennemblæsning med atmosfærisk luft i stedet for kvælstof, havde nogen særlig indflydelse på nedbrydningshastigheden.

Nedbrydningen af herbicidet dichlorprop og af monochlorprop, som udgjorde ca. 30% af den ^{14}C -mærkede forbindelse, forløb næsten som nedbrydningen af MCPA. Ved total $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0,017 \text{ mg monochlorprop} + 0,033 \text{ mg dichlorprop pr. kg}$) blev ca. 13% ^{14}C udskilt i CO_2 efter 447 dage, og der kunne ikke genfindes hverken monochlorprop eller dichlorprop i jorden efter forsøgets afslutning (henholdsvis < 20 og $< 10\%$ af tilsat). I jord fra pløjelaget var nedbrydningen endnu hurtigere med 13% ^{14}C udskilt i CO_2 efter kun 6 dages forløb.

Når jordprøverne blev tilsat $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ af monochlorprop og $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$ af dichlorprop (^{14}C -mærket) var nedbrydningen meget langsom i morænesandet hvor kun ca. 2% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter 447 dage og hvor 70-80% af det tilsatte monochlorprop og dichlorprop kunne genfindes i morænesandet ved forsøgets afslutning. I smeltevandssand var nedbrydningen af disse koncentrationer noget hurtigere med ca. 15% ^{14}C udskilt i CO_2 i løbet af de 447 dage og en eksponentielt stigende udskillelse i en periode, som tegn på vækst af nedbrydende mikroorganismer. Ca. 3% af tilsat monochlorprop og 27% af tilsat dichlorprop blev genfundet i smeltevandssandet ved forsøgets afslutning. Der blev ikke påvist dichlorphenol i jordene. I jord fra pløjelaget var nedbrydningen væsentlig hurtigere med 15% ^{14}C udskilt i CO_2 efter kun 22 dages forløb.

Nedbrydning af ^{14}C -mærket 2,4-dichlorphenol ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) viste, at 10-13% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter ca. 1 års forløb. Der kunne ikke på dette tidspunkt genfindes uomdannet dichlorphenol i

jordene. I jord fra pløjelaget blev 13% ^{14}C udskilt i CO_2 efter kun ca. 25 dages forløb.

Nedbrydningen af ^{14}C -mærket dichlorphenol ved den høje koncentration (5 mg kg^{-1}) forløb, som det tidligere er set, en del langsommere specielt i morænesandet. Fra morænesand og smeltevandssand blev der kun udskilt henholdsvis ca. 2 og ca. 8% ^{14}C i CO_2 efter 1 års inkubering. På trods af den lave udskillelse af ^{14}C og på trods af, at der kunne ekstraheres 35-50% ^{14}C fra jordene ved forsøgets afslutning, kunne der ikke genfindes dichlorphenol i ekstrakterne. Nedbrydningen af dichlorphenol var væsentlig hurtigere i jord fra pløjelaget, hvor 8% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter kun 12 dages forløb.

Udskillelsen af ^{14}C i CO_2 fra ^{14}C -TCA ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) viste, at i løbet af 833 dage blev 22 og 37% ^{14}C udskilt i CO_2 fra henholdsvis morænesand og smeltevandssand og der kunne kun i en af jordprøverne genfindes lidt uomsat TCA (ca. 7%) ved forsøgets afslutning. I jord fra pløjelaget var nedbrydningen væsentlig hurtigere, idet 35% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter kun ca. 1 uges forløb.

Nedbrydningen af ^{14}C -mærket TCA (5 mg kg^{-1}) viste en meget langsom nedbrydning i morænesand, hvor kun ca. 2% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter 833 dages forløb og hvor ca. 80% af det tilsatte TCA kunne genfindes i uomdannet form. Fra smeltevandssandet blev ca. 30% ^{14}C udskilt i CO_2 og 20% af tilsat TCA kunne genfindes i jorden efter de 833 dages forløb. I smeltevandssandet var der i en periode eksponentielt stigende udskillelse af ^{14}C som tegn på vækst af TCA-nedbrydende mikroorganismer. Nedbrydningen af TCA (5 mg kg^{-1}) i jord fra pløjelaget var væsentlig hurtigere end i smeltevandssand og i morænesand, idet 35% ^{14}C blev udskilt i CO_2 efter ca. 50 dages forløb.

Nedbrydning af ^{14}C -parathion ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) viste, at der efter 419 dages inkubering var udskilt henholdsvis 5 og 14% ^{14}C i CO_2 fra smeltevandssand og fra morænesand. Der kunne genfindes 16 og 56% parathion og 16 og 5% paranitrophenol i 2 prøver af smeltevandssandet og i morænesandet 35-45% parathion og 6% paranitrophenol.

Nedbrydning af ^{14}C -mærket parathion (5 mg kg^{-1}) viste, at efter 438 dages forløb var der udskilt ca. 13% ^{14}C fra smeltevandssandet og ca. 18% fra morænesandet. Der var stadig 30-45% uomdannet parathion tilbage i jordene medens der ikke kunne påvises paranitrophenol i disse jordprøver.

Nedbrydningen af ^{14}C -mærket parathion viste altså et andet nedbrydningsforløb end for de øvrige kemikaliers vedkommende. For det første var nedbrydningen hurtigere i morænesand end i smeltevandssand og nedbrydningen af 5 mg kg^{-1} var hurtigere end nedbrydningen af $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Ved at bruge udskillelsen af ^{14}C i CO_2 pr. dag som mål for nedbrydningshastigheden kunne der i smeltevandssandet ses en tydelig eksponentielt stigende nedbrydningshastighed af både MCPA, dichlorprop og 2,4-dichlorphenol (5 mg kg^{-1}) som tegn på vækst af nedbrydende mikroorganismer. Fordoblingstiden af $^{14}\text{CO}_2$ -udskillelsen var mellem 2 og 4 uger.

Jordluften i 0,5, 1, 1,5 og 2 meters dybde i en lerjord indeholdt 75-80% kvælstof, 19-20% ilt og 0,5-1% CO_2 . Injektion af glucose i de forskellige dybder ændrede ikke indholdet meget, hvorimod tilsætning af glucose + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ medførte et fald i O_2 -indholdet ned til 2-3% og stigning i CO_2 -indholdet til 18-20%. Sammensætningen vendte tilbaget til det oprindelige niveau efter mellem 10 og 30 dages forløb, langsomst ved den største jorddybde.

Adsorption af parathion, 2,4-dichlorphenol, MCPA og TCA er målt både i jord fra pløjelaget og i jord udtaget i 1 meters dybde. I pløjelaget var k_d -værdierne henholdsvis ca. 25, 5, 0,9 og 0 for de fire stoffer medens de tilsvarende værdier i jord udtaget under rodzonen var væsentlig lavere henholdsvis 1,3, 1,9, 0,4 og 0 for parathion, 2,4-dichlorphenol, MCPA og TCA.

7. ERKENDTLIGHED

Undersøgelsen er støttet af Statens Jordbrugs- og Veterinærvidenskabelige Forskningsråd, Landbrugets Samråd for Forskning og Forsøg, Miljøstyrelsen, Cheminova og Kemisk Værk Køge og flere af de ^{14}C -mærkede kemikalier er stillet til rådighed af TPH-komiteen via Kemisk Værk Køge.

Ved forsøgenes udførelse og ved opbygning af de nødvendige faciliteter har Kirsten Heinrichson, Henry Holmen, Jess Lønquist og Ane Marie Westergård medvirket, medens Tina Hansen og Henny Rasmussen har stået for skrivning af manuskript og tegning af figurer. Forfatteren vil hermed gerne takke for den omfattende støtte og medhjælp, som har været en nødvendig forudsætning for projektets gennemførelse.

Ved projektets start blev nedsat en projektgruppe, som er blevet indkaldt til møde en gang årligt hvor resultater og planer er blevet fremlagt og diskuteret.

Projektgruppens medlemmer var: Lektor Erik Arvin, miljøchef Chr. Bastholm, professor Finn Bro-Rasmussen, kontorchef Hans Henrik Christensen, laboratorieleder Ralph Juul Sørensen, civilingeniør Jesper Kjølholt, lektor, lic. scient. Hans Løkke, cand. scient. Ella Maria Mogensen, cand. scient. Peter Nielsen og cand. scient. Christian Ursin.

Jeg vil takke medlemmerne af projektgruppen for de gode faglige diskussioner på de årlige møder. Også tak til dr. agro. Finn Eiland, cand. scient. Gitte Felding og akad. ing. Anne Margrethe Lind for en grundig gennemgang af manuskriptet.

Jorden blev analyseret af Centrallaboratoriet ved Landbrugsministeriets Forsøgsanlæg, Foulum. Danmarks Geologiske Undersøgelse, har været behjælpelig ved valget af prøveudtagningsstederne og geologisk beskrivelse af jordprøverne.

8. LITTERATUR

Balkwill, D.L. and Ghiorse, W.C. (1985). Characterization of subsurface bacteria associated with two shallow aquifers in Oklahoma. *Appl. Env. Microbiol.*, 580-588.

Boethling, R. S. and Alexander, M. (1979 a). Effect of concentration of organic chemicals on their biodegradation by natural microbial communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 37, 1211-1216.

Boethling, R. S. and Alexander, M. (1979 b). Microbial degradation of organic compounds at trace levels. *Environmental Science and Technology*, 13, 989-991.

Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F. and Enfield, C.G. (1984). Potential Pesticide Contamination of Groundwater from Agricultural Uses. In *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, American Chemical Society, 297-325.

Eiland, F. (1985). Determination of adenosine triphosphate (ATP) and adenylate energy charge (AEC) in soil and use of adenine nucleotides as measures of soil microbial biomass and activity p. 109. *Statens Planteavlfsforsk. Report no. S 1777*.

Giger, W. and Schaffner (1981). Groundwater pollution by volatile organic chemicals. In "Quality of Groundwater", *Proc. Int. Symp.*, The Netherlands, Wivan Duijvenbooden. P. Glasbergen and H. van Lelyveld (Eds.), 517-522, Elsevier Scientific. Publ. Co.

Giger, W., Schwarzenbach, R.P., Hoehn, E., Schellenberg, K., Schneider, J.K., Wasmer, H.R., Westall, J. and Zobrist, J. (1983). Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Grundwasserbildung und im Grundwasser. *Gas- Wasser- Abwasser*, 63, 517-531.

Helweg, A. (1983). Mikrobiologisk nedbrydning og effekt af maleinhydrazid, carbendazim og 2-amino-benzimidazol i jord. *Planteværnscentret, Flakkebjerg*, 4200 Slagelse p. 77.

Helweg, A. (1984). Udvaskning af pesticider. Ugeskr. f. Jordbrug, 129, 617-624.

Jamison, V.W., Raymond, R.L. and Hudson, J.O.Jr., (1975). Biodegradation of high-octane gasoline in groundwater. Dev. Ind. Microbiol. m 16, 305-312.

Jensen, H.L. (1959). Biologisk sønderdeling af ukrudtsmidler i jordbunden. Tidsskr. f. Planteavl, 63, 470-499.

Kristensen, K. J. (1959). Temperature and heat balance of soil. OIKOS, 10, 103-120.

Lind, A.M. (1986). The Vulnerability Project ENV 703 DK, Sub-project 2, Special Chemistry 2.3., Internal report 42. 1986, Danmarks Geologiske Undersøgelse.

Pedersen, M.B. and Lind, A.-M. (1976). Nitrate reduction in the subsoil. IV. Tidsskr. f. Planteavl, 80, 107-118.

Smelt, J.H., Dekker, A., Leistra, M. and Houx, N.W.H. (1983). Conversion of four carbamoyloximes in soil samples from above and below the soil water table. Pestic. Sci., 14, 173-181.

Torstensson, L. (1981). En metod att påvisa nedlakning av TCA i falt. 22:a svenska ograskonferensen, Uppsala 28.-30. jan. 1981, G9-G12.

Waksman, S.A. (1916). Bacterial numbers in soils, at different seasons of the year. Soil Sci., 1, 363-380.

Wilson, J.T. and McNabb, J.F. (1983). Biological transformation of organic pollutants in groundwater, EOS, American Geophysical Union, 64, 505-507.

Wilson, J.T., McNabb, J.F., Balkwill, D.L. and Ghiorse, W.C. (1983). Enumeration and characterization of bacteria indigenous to a shallow water-table aquifer. Ground Water, 21, 134-142.

Zoeteman, B.C.J., de Greef, E. and Brinkman, F.J.J. (1981). Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil pollution incidents in The Netherlands. In "Quality of groundwater", Proc. Int. Sympo., The Netherlands, W. van Duijvenbooden, P. Glasbergen and H. van Lelyveld (Eds.), 187-202, Elsevier Scientific Publ. Co.

Institutter m.v. under Statens Planteavlsforsøg

Sekretariatet

Statens Planteavlskontor, Kongevejen 83, 2800 Lyngby	02 85 50 57
Informationstjenesten, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	02 87 53 27
Dataanalytisk Laboratorium, Lottenborgvej 24, 2800 Lyngby	02 87 06 31
Sekretariatet for Sortsafprøvning, Tystofte, 4230 Skælskør	03 59 61 41
Statens Bisygdomsnævn, Kongevejen 83, 2800 Lyngby	02 85 62 00
Jordbrugsmeteorologisk Tjeneste, Forsøgsanlæg Foulum, 8833 Ørum Sønderlyng	06 65 25 00

Landbrugscentret

Statens Forsøgsstation, Ledreborg Allé 100, 4000 Roskilde	02 36 18 11
Statens Forsøgsareal, Bornholm, Rønnevej 1, 3720 Åkirkeby	03 97 53 10
Statens Biavlsforsøg, Ledreborg Allé 100, 4000 Roskilde	02 36 18 11
Statens Forsøgsstation, Rønhave, 6400 Sønderborg	04 42 38 97
Statens Forsøgsstation, Tylstrup, 9380 Vestbjerg	08 26 13 99
Statens Forsøgsstation, Tystofte, 4230 Skælskør	03 59 61 41
Afdeling for Grovfoder, Forsøgsanlæg Foulum, 8833 Ørum Sønderlyng . . .	06 65 25 00
Statens Forsøgsstation, Borris, 6900 Skjern	07 36 62 33
Statens Forsøgsstation, Silstrup, 7700 Thisted	07 92 15 88

Statens Forsøgsstation, Askov, 6600 Vejen	05 36 02 77
Statens Forsøgsstation, Lundgård, 6600 Vejen	05 36 01 33
Statens Forsøgsstation, 6280 Højer	04 74 21 04
Afdeling for Kulturteknik, 6360 Tinglev	04 64 83 16
Statens Planteavls-Laboratorium, Lottenborgvej 24, 2800 Lyngby	02 87 06 31
Centrallaboratoriet, Forsøgsanlæg Foulum, 8833 Ørum Sønderlyng	06 65 25 00

Havebrugscentret

Institut for Grønsager, Kirstinebjergvej 6, 5792 Årslev	09 99 17 66
Institut for Væksthuskulturer, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årslev	09 99 17 66
Institut for Frugt og Bær, Kirstinebjergvej 12, 5792 Årslev	09 99 17 66
Institut for Landskabsplanter, Hornum, 9600 Års	08 66 13 33

Planteværnscentret

Institut for Pesticider, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	02 87 25 10
Institut for Plantepatologi, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	02 87 25 10
Planteværnsafdelingen på »Godthåb«, Låsbyvej 18, 8660 Skanderborg . . .	06 52 08 77
Institut for Ukrudtsbekæmpelse, Flakkebjerg, 4200 Slagelse	03 58 63 00
Analyselaboratoriet for Pesticider, Flakkebjerg, 4200 Slagelse	03 58 63 00