

Restindhold af aldrin og dieldrin i danske afgrøder, specielt rodfrugter, efter behandling med insektmidlet aldrin

F. Bro-Rasmussen og K. Voldum-Clausen
Statens Pesticidlaboratorium, København

Jørgen Jørgensen og Th. Thygesen
Statens plantepatologiske Forsøg, Lyngby

I. Indledning

Med Landbrugsministeriets Giftnævns beslutning i vinteren 1963/64 om inddragelse af visse anvendelsesområder for insektmidlet aldrin, afsluttedes her i landet en række overvejelser og betænkkeligheder, der i en årrække var blevet gjort gældende vedrørende dette stofs anvendelse og dets muligheder for forurening af levnedsmidlerne. Tilsvarende forholdsregler blev samtidigt eller hurtigt derefter truffet i en række andre lande, senest således i U.S.A., hvor sundhedsmyndighederne i sommeren 1965 indførte såkaldte zerotolerancer for aldrin og dets omdannelsesprodukt dieldrin i en række levnedsmidler — i praksis med samme virkning som den danske inddragelse af etiketterne for tidligere anerkendte bekæmpelsesmiddelkemikalier.

Baggrunden for disse brugsrestriktioner skal såvel her i landet som andre steder findes i FAO/WHO's anbefaling i slutningen af 1963, »at enhver forholdsregel burde træffes for at holde indtagelsen (af aldrin og dieldrin) lavest muligt hos mennesker« (1). Denne anbefaling blev fremsat på grundlag af dengang netop fremkomne undersøgelsesresultater, der viste, at de to stoffer måtte regnes at kunne give anledning til uønskede forandringer i levervæv.

I Danmark havde aldrinet på daværende tidspunkt vundet nogen udbredelse, specielt som jordbehandlingsmiddel til kontrol af gulerodsfluer. Og samtidigt havde foreløbige forsøg godtgjort en betydelig interesse for også at tage stoffet i anvendelse indenfor så vigtige områder som bekæmpelse af den store og lille kålfluelarve, oldenborrebekæmpelsen og flere andre steder.

Med muligheden for en forurening af danske

levnedsmidler med aldrin og dieldrin og deraf følgende risiko for befolkningssundheden måtte det derfor skønnes nødvendigt at iværksætte og fortsætte undersøgelser til konstatering af, hvilken udbredelse og hvilke mængder af de to stoffer, der fandtes i levnedsmidlerne. Der skal her redegøres for resultaterne af sådanne undersøgelser udført i tiden 1962-65 ved samarbejde mellem Statens plantepatologiske Forsøg og Statens Pesticidlaboratorium.

Redegørelsen omfatter først og fremmest forsøg over restindhold efter aldrinjordbehandling af gulerødder, kartofler, rødbeder og kålroer med dertil hørende jordbundsundersøgelser. Når hovedvægten er lagt på disse afgrøder er årsagen naturligvis den, at risikoen for en direkte optagelse fra jorden netop her er mest umiddelbar og nærmest foreliggende. Og hensyn har måttet tages til såvel de direkte spiselige afgrøder som de fodermidler (f.eks. roer), der kunne give anledning til overførsel gennem en fødemiddelkæde og dermed forurening af andre levnedsmidler, specielt kød og mælk.

Orienterende er yderligere udført et antal enkeltundersøgelser af andre afgrøder og med andre behandlingsformer, ligesom der i nærværende oversigt vil blive redegjort for resultaterne af samtidige undersøgelser udført på pesticidlaboratoriets foranstaltning over indhold og udbredelse af aldrin og dieldrin i gulerødder markedsført i Danmark i tiden november 1963 til oktober 1965.

II. Forsøgenes anlæg og undersøgelsesmetoder

Bortset fra markedsundersøgelserne har de udførte restkoncentrationsundersøgelser dels knyt-

tet sig til forsøg, der selvstændigt er anlagt med dette formål for øje og dels til forsøg, der på Statens plantepatologiske Forsøgs initiativ var anlagt som led i bestræbelserne på at bekæmpe jordboende insekter som gulerodsfluer, knoporme, smælderlarver m.v. Forsøgsplanerne for de forsøg, der i så henseende har været inddraget, er følgende:

»Fast forsøg«. I 1962 anlagdes på Lamme-fjordsarealer med dyndet jord et såkaldt »fast forsøg« med henblik på at følge restindholdene i jord og afgrøder efter flere på hinanden følgende behandlinger. Forsøgsplanen var:

- A. Ubehandlet
- B. 2,5 kg aktivt aldrin pr. ha
- C. 5,0 kg aktivt aldrin pr. ha
- D. 10,0 kg aktivt aldrin pr. ha

Behandlingen udførtes som jordbehandling ved udsprøjtning af 500 liter væske pr. ha før såning, resp. lægning, efterfulgt af nedharvning.

I foråret 1963 opdeltes parcellerne i de 4 forsøgsled i delparceller, således at 1/3 af hver parcel ikke blev yderligere behandlet, mens der i 2/3 udførtes gentagelsesbehandling efter samme plan som i 1962. På grund af forbudet mod jordbehandling m.m. i vinteren 1963/64 udførtes der efter ingen yderligere behandlinger. Planen i 1963 og følgende år var derfor:

- A. Ubehandlet
- B₁. 2,5 kg aktivt/ha i 1962
- B₂. do. + 2,5 kg/ha i 1963
- C₁. 5,0 kg aktivt/ha i 1962
- C₂. do. + 5,0 kg/ha i 1963
- D₁. 10,0 kg aktivt/ha i 1962
- D₂. do. + 10,0 kg/ha i 1963

I disse parceller anlagdes forsøg med gulerødder og kartofler samt byg og havre med prøvetagninger for restkoncentrationsundersøgelser efter følgende plan:

- I 1962: *Kartofler (Bintje)*. Prøvetagning i august og oktober måned.

I 1963-65: *Gulerødder (Hafnia)*. Prøveudtagning hvert af årene i august og oktober måned.

I 1964: *Byg og havre*. Prøvetagning i juni, juli og august måned.

Endvidere blev i hhv. april og oktober måned i hvert af årene 1962-65 udtaget jordbundsprøver for at følge aldrinets nedbrydning og omdannelse til dieldrin i jorden i løbet af og efter behandlingsperioden.

Gulerodsflue- og knopormeforsøg

I de af Statens plantepatologiske Forsøg i 1963 anlagte forsøg med aldrinbehandling mod gulerodsfluer og knoporme, udførtes sammenlignende undersøgelser af flg. behandlingsformer:

- 1) Alm. jordbehandling. 1,25-5,0 kg aktivt pr. ha
- 2) Granulatbehandling i såfuren. 0,5-1,0 kg aktivt pr. ha
- 3) Udsprøjtning på toppen d. 15. juli og 15. august à 1,2 kg aktivt pr. ha
- 4) Bejdsning af frø før såning. 20—200 g aktivt pr. kg frø.

Disse forsøg vedrørte først og fremmest gulerødder og rødbeder, og som en del af forsøgene udtooges prøver fra de vigtigste forsøgsled til brug for restkoncentrationsundersøgelser. Prøveudtagninger fandt sted i august og oktober måned.

Kålflueforsøg og oldenborreforsøg

I 1962 og 1963 anlagdes af Statens plantepatologiske Forsøg på forskellige lokaliteter i Jylland med fortrinsvis sandede jorder en række forsøg med aldrinbehandling mod kålfluer og oldenborrelarver. I kålflueforsøgene, der først og fremmest vedrørte kålroer, anvendtes såvel granulatbehandling i såfuren (2-2,5 kg akt./ha) som udsprøjtning langs rækkerne i juli måned (2-2,5 kg akt./ha), mens der i oldenborreforsøget med kartofler som afgrøde anvendtes almindelig jordbehandling med nedharvning (3 kg akt./ha).

Prøver af såvel kålroer og kartofler som jord fra disse forsøg blev udtaget til restkoncentrationsforsøg i august og oktober måned.

Enkeltundersøgelser

I tiden 1962/63 udførtes yderligere ved Statens plantepatologiske Forsøg en del forsøg med aldrinbehandling af forskellige afgrøder som asparges, blomkål, hindbær, løg m.m. i forbindelse med det almindelige afprøvningsprogram for bekæmpelsesmidler. Fra en del af disse forsøg blev udtaget et antal enkeltprøver til undersøgelser af mere orienterende art for restindhold af aldrin og dieldrin.

Markedsundersøgelser

I efteråret 1963 iværksattes ved Statens Pesticidlaboratorium med assistance fra stadsdyrlægerne i Ålborg, Århus, Esbjerg, Sønderborg, Odense, København og Rønne, en landsomfattende undersøgelse over forekomsten af aldrin og dieldrin i kartofler og gulerødder markedsført i den danske detailhandel. I tiden indtil oktober 1965 undersøgte 1-2 prøver af hver art pr. måned fra hver af de nævnte byer.

Analysemetoder

To analysemetoder til bestemmelse af aldrin og dieldrin har været anvendt i forbindelse med de her omtalte undersøgelser, nemlig i tiden indtil foråret 1963 en kemisk bestemmelse («Phenylazidmetode») og derefter en gaskromatografisk metode.

Ved begge de anvendte metoder er aldrin og dieldrin bestemt hver for sig efter ekstraktion med ethanol/petroleumsether (2) eller methylenchlorid, efterfulgt af kromatografisk oprensning på enten Florisil (3) eller aluminiumoxid (4). Ved »Phenylazidmetoden« (5) benyttes kolorimetrisk måling efter reaktion med phenylazid og kobling med diazoteret dinitroanilin. Ved de gaskromatografiske analyser er anvendt Perkin-Elmer F 6/2 (1962) udstyret med elektronaffinitetsdetektor med en 100 mC tritiumkilde. Der er anvendt 1 meter søjler (indv. diam. 4 mm) indeholdende Chromosorb W (120/150 mesh) behandlet med enten 2,5% (w/w) Silicone Elastomer E301 + 0,25% (w/w) Epikote 1001 eller 2,0% (w/w) Apiezone L + 0,2% (w/w) Epikote 1001 (6). Som typisk eksempel for apparatindstillingen er anvendt en søjle- og detektorbloktemperatur på 185°C og

injektionsbloktemperatur på 200°C. Under disse betingelser og med et kvælstoftryk på 1,5 kg/cm² og detektorspænding på 30 volt opnås en ionisationsstrøm på 200×10^{-11} amp.

Ved begge de anvendte metoder er opnået genfindelsesprocenter på 80-90% for både aldrin og dieldrin, ligesom de to metoder ved sammenlignende kontrolforsøg har vist at give overensstemmende resultater ved indhold over følsomhedsgrænserne. Følsomhedsgrænsen for phenylazidmetoden er 0,02 ppm og ved gaskromatografisk bestemmelse 0,005 ppm for aldrin og 0,010 ppm for dieldrin.

III. Resultater og diskussion

De resultater, der er opnået, og som er samlet i efterfølgende tabeller, viser, at der ved de fleste afgrøder er tale om en optagelse af både aldrin og dieldrin, ligesom også jordprøverne viser indhold af begge stoffer efter de stedfundne behandlinger med aldrin. Der sker altså i almindelighed en kemisk omdannelse af aldrin til dieldrin. Hvilke forhold, der er bestemmende for denne omdannelse, er idag ikke endeligt klarlagt. En del amerikanske undersøgelser synes at vise, at en omdannelse finder sted i jorden under indflydelse af jordens mikroflora (7), hvorefter de to stoffer begge optages igennem planternes rodnet. Dette udelukker dog ikke, at en omdannelse af aldrin til dieldrin også kan finde sted efter optagelsen under indflydelse af planternes eget stofskifte. De ved nærværende undersøgelser opnåede resultater giver ikke mulighed for at belyse dette spørgsmål nøjere, idet forholdet aldrin/dieldrin varierer ganske betydeligt, fra næsten ingen til næsten fuldstændig omdannelse af aldrin til dieldrin, og kun med en iagttagelig tendens til stigende omdannelse med tiden efter at behandlingen er udført.

Gulerødder og rødbeder. De højeste indhold af aldrin og dieldrin er fundet i gulerødder og rødbeder (jfr. tabel 1, 2 og 3) med totalindhold op til størrelsesordenen 0,20-0,25 ppm. Når disse to afgrøder viser en større evne til optagelse af aldrin og dieldrin end andre rodfrugter, hænger dette muligvis sammen med specielle dyrkningsforhold, f.eks. gødskning, eller speciel udvikling

Tabel 1. Aldrin/dieldrin-indhold i gulerødder (Hafnia) efter jordbehandling
»Fast forsøg« (1963-1965)

	Oktober 1963		Oktober 1964		August 1965		Oktober 1965	
	Aldrin	Dieldrin	Aldrin	Dieldrin	Aldrin	Dieldrin	Aldrin	Dieldrin
B ₁ : 2,5 kg/ha.....	i.p.	i.p.	—	—	—	—	—	—
B ₂ : 2 × 2,5 kg/ha.....	0,005	0,010	<0,005	0,039	i.p.	0,007	i.p.	0,005
C ₁ : 5,0 kg/ha.....	<0,005	0,010	—	—	—	—	—	—
C ₂ : 2 × 5,0 kg/ha.....	0,014	0,022	0,007	0,070	i.p.	0,012	i.p.	0,012
D ₁ : 10,0 kg/ha.....	0,007	0,024	—	—	—	—	—	—
	(0,014)*	(0,032)*						
D ₂ : 2 × 10,0 kg/ha.....	0,028	0,044	0,010	0,066	i.p.	0,012	i.p.	0,012
	(0,063)*	(0,069)*						

Alle tal angiver indhold i ppm (eller mg pr. kg). i.p. = ikke påviselig.

*Tal i parentes: Supplerende prøver af sorten Bauers Kieler Rote (se teksten side (235).)

af rodhår el. lign. Specielt for gulerøddernes vedkommende kan årsagen dog muligvis også søges i et relativt større indhold af æteriske olier og andre fedtopløselige indholdsstoffer, f.eks. caroten. Dette forhold er blevet tillagt betydning, bl.a. ved bedømmelsen af visse sortsforskelle, der specielt ved tyske undersøgelser er blevet iagttaget (8). F.eks. skulle den i Tyskland anvendte gulerodssort Bauers Kieler Rote, der normalt udviser et stort indhold af fedtopløselige stoffer,

have en betydelig evne til at optage aldrin og dieldrin — med indhold efter alm. jordbehandling på op til 2 ppm.

En enkelt prøve på at bekræfte disse tyske undersøgelser er gennemført i forbindelse med nærværende forsøg. Resultaterne, der er angivet i parentes i tabel 1, synes måske at kunne tolkes i den nævnte retning, idet også de her i landet dyrkede Bauers Kieler Rote gulerødder viser tendens til større indhold (end Hafnia). Indhol-

Tabel 2. Aldrin/dieldrin-indhold i gulerødder (Hafnia) efter forskellige behandlinger.
Gulerodsflue- og knopormeforsøg (1963)

Behandlingsform	Dosering af aktivt stof	Prøvetagning	Aldrin ppm	Dieldrin ppm	Total ppm*
Jordbehandling	1,25 kg/ha	August	i.p.	0,022	0,022
		Oktober	<0,005	0,010	0,010
	2,50 kg/ha	August	<0,005	0,010	0,010 (0,010)
		Oktober	<0,005	0,012	0,015 (0,020)
		August	—	—	— (0,040)
Oktober	—	—	— (<0,020)		
Granulat i såfuren	0,5 kg/ha	August	0,177	0,077	0,254
		Oktober	0,073	0,048	0,121
	1,0 kg/ha	August	0,111	0,056	0,167
		Oktober	0,036	0,026	0,064
Bejdsning	20 g/kg frø	August	—	—	—
		Oktober	0,005	0,010	0,015
	200 g/kg frø	August	—	—	— (0,070)
		Oktober	—	—	— (0,040)
Bejdsning + sprøjtning på top	20 g/kg frø + 2 × 1,2 kg/ha	August	0,017	0,010	0,027 (<0,050)
		Oktober	<0,010	<0,010	<0,020

*Tal i parentes hidrører fra tilsvarende 1962-forsøg.

i.p. = ikke påviselig.

det (op til 0,13 ppm aldrin + dieldrin) når dog på ingen måde op på den fra Tyskland meddelte størrelsesorden.

I forbindelse hermed har også spørgsmålet om fordelingen af det engang optagne aldrin/dieldrin i planterne været gjort til genstand for enkelte undersøgelser. Resultaterne heraf er ikke direkte gengivet i tabellerne, men det kan dog nævnes, at det for de danske Hafnia gulerødder har vist sig, at den overvejende del af indholdet findes i gulerøddernes overfladelag, mens en signifikant indtrængning i røddernes kerne kunne påvises i de nævnte Bauers Kieler Rote gulerødder i overensstemmelse med de ovennævnte tyske undersøgelser. En indtrængning i plantevævet og transport til andre plantedele er således en foreliggende mulighed, og den bekræftes da også tydeligt af de i tabel 3 angivne resultater for indhold af aldrin og dieldrin i rødbedetoppe efter alm. jordbehandling og efter behandling med granulat i såfuren.

For en bedømmelse af de i tabellerne 1-3 i øvrigt anførte resultater vil det bemærkes, at gulerødder fra »fast forsøg« endnu i efteråret 1965, d.v.s. 2½ år efter sidste jordbehandling, viser indhold af dieldrin (jfr. tabel 1). Indholdet er dog så lavt, at det må forventes, at en yderligere afgrøde af gulerødder dyrket på disse jorder i 1966 ikke vil have påviselige mængder.

Ligeledes bør det ved en sammenligning mellem de forskellige behandlingsformer (tabel 2 og

3) fremhæves, at alle de i forsøgene undersøgte behandlinger giver anledning til tydeligt påviselige indhold i såvel gulerødder som rødbeder. Der er dog nogen variation, således at der ved granulatbehandlingen og til dels efter sprøjtning på toppen findes større indhold end efter både alm. jordbehandling og bejdsning.

Kartofler. I tabel 4 er angivet resultaterne af restkoncentrationsundersøgelser for aldrin og dieldrin i kartofler, Bintje, dyrket i forbindelse med det »faste forsøg« efter kun 1 jordbehandling, udført umiddelbart inden kartoflernes lægning. Indholdene, der i øvrigt er bekræftet ved andre lignende forsøg (f.eks. fra oldenborrefor-

Tabel 4. Aldrin/dieldrin-indhold i kartofler (Bintje) efter jordbehandling. »Fast forsøg«. (1962)

Dosering af aktivt stof	Aldrin ppm	Dieldrin ppm	Total ppm (middel)
2,5 kg/ha	i.p.	0,05	0,05
5,0 kg/ha	i.p.	0,02-0,05	0,04
10,0 kg/ha	0,02	0,03-0,10	0,09

i.p. = ikke påviselig

søgene i 1963 og ved prøver fra statens forsøgsstation, Studsgaard), når ikke på højde med de højeste indhold fundet i gulerødder og rødbeder, men afviger dog i størrelsesorden ikke afgørende fra middelindholdene ved sammenlignelige forsøgsbehandlinger.

Tabel 3. Aldrin/dieldrin-indhold i rødbeder (Formanova) og rødbedetoppe efter forskellige behandlinger. Knopormeforsøg (1963)

Behandlingsform	Dosering af aktivt stof	Prøvetagning	Aldrin ppm	Dieldrin ppm	Total ppm*
<i>Rødbeder</i>					
Jordbehandling.....	2,5 kg/ha	August	0,008	0,076	0,084 (0,040)
		Oktober	<0,005	0,022	0,025 (0,040)
Granulat i såfuren....	0,5 kg/ha	August	0,054	0,145	0,199
		Oktober	0,012	0,058	0,070
Sprøjtning på toppen..	2 × 1,2 kg/ha	August	0,014	0,086	0,100 (0,080)
		Oktober	0,033	0,072	0,105 (0,150)
<i>Rødbedetoppe</i>					
Jordbehandling.....	2,5 kg/ha	August	0,013	0,014	0,027 (0,030)
Granulat i såfuren....	0,5 kg/ha	August	0,039	0,033	0,072
Sprøjtning på toppen..	2 × 1,2 kg/ha	August	0,008	0,177	0,185 (0,160)

*Tal i parentes hidrører fra tilsvarende 1962-forsøg

Byg og havre. Speciel interesse knytter sig til spørgsmålet om optagelse af aldrin og dieldrin i de almindelige kornsorter. På grund af kornsorternes betydning i ernæringen og på grund af de to insekticiders kemiske stabilitet og deres evne til at lade sig overføre igennem en føde-

middelkæde, må selv små indhold tillægges betydning. De i tabel 5 angivne enkeltresultater viser, at dieldrin kan påvises i en ikke helt udvokset kornplante, hvilket er i overensstemmelse med nylige canadiske undersøgelser (9). Indholdene er dog små, og yderligere undersøgelser synes at være påkrævede for at fastslå, om den iagttagede overførsel af dieldrin gennem hele kornplanten også vil efterlade påviselige rester i det indhøstede korn.

Tabel 5. Aldrin/dieldrin-indhold i byg og havre efter jordbehandling. »Fast forsøg«. (1964)

Kornsort	Dosering af aktivt stof	Aldrin ppm	Dieldrin ppm	Total ppm
<i>Byg</i> Hele pl. . . (1/4-2/3 udvoksede)	2 × 2,5 kg/ha	i.p.	i.p.	(middel) i.p.
	2 × 10,0 kg/ha	i.p.	i.p.-0,010	0,005
<i>Havre</i> Hele pl. . . (1/4-2/3 udvoksede)	2 × 2,5 kg/ha	i.p.	i.p.	i.p.
	2 × 10,0 kg/ha	i.p.	i.p.-0,010	0,005

i.p. = ikke påviselig

Øvrige undersøgelser. Af de i tabel 6 gengivne øvrige undersøgelser fremgår det, at der for de fleste afgrøder kun er tale om ringe eller ingen påviselige indhold af aldrin og dieldrin i de indhøstede afgrøder efter de angivne ret forskelligartede behandlingsformer. Det vil dog for havre og raps' vedkommende bemærkes, at bejdsninger med hhv. 4 og 35 g pr. kg frø, på samme måde som jordbehandlingerne af byg og havre ovenfor, giver påviselige rester.

Tabel 6. Aldrin/dieldrin-indhold i diverse forsøgsafgrøder (1962-1963)

Afgrøde	Behandlingsform	Dosering af aktivt stof	Prøvetagning	Aldrin ppm	Dieldrin ppm	Total ppm
Asparges	Sprøjtning før anlæg af bede	2,5 kg/ha	6 uger før høst	<0,005	<0,010	<0,015
Blomkål	Jordbehandl.	1,0 kg/ha	Ved høst	i.p.	i.p.	i.p.
	Rodpudding	—	Ved høst	i.p.	i.p.	i.p.
Havre	Bejdsning	4 g/kg frø	Unge plant.	i.p.	0,010	0,010
Hindbær	Rodsprøjtning	3 kg/ha	Ved høst	i.p.	i.p.	i.p.
Hvidkål	Bejdsning	200 g/kg frø	Ved høst	i.p.	<0,005	<0,005
	Vand i juni	1 kg/ha	Ved høst	i.p.	i.p.	i.p.
	Granulat i såfuren	1 kg/ha	Ved høst	i.p.	i.p.	i.p.
Løg (Zitt.)	Bejdsning	20 g/kg frø	Ved høst (aug.)	i.p.	i.p.	i.p.
Raps	Bejdsning	35 g/kg frø	Ved høst	0,006	0,017	0,023
Roer (bede-)	Jordbehandl.	3-4 kg/ha	0-2 mdr. f. høst	i.p.	0,010	0,010
Roer (kål-) Jylland	Granulat i såfuren	2-2,5 kg/ha	Ved høst	0,061* (<0,005-0,113)	0,062* (i.p.-0,088)	0,123* (<0,005-0,192)
	Sprøjtning i juli	2-2,5 kg/ha	Ved høst	0,013* (0,005-0,023)	0,035* (<0,010-0,090)	0,048* (0,015-0,110)
	Granulat i såfuren + sprøjtning i juli	2-2,5 kg/ha + 2-2,5 kg/ha	Ved høst	0,128* (<0,005-0,279)	0,107* (0,035-0,219)	0,235* (0,040-0,442)
Salat	Vanding	2 × 7 g/m ² (overdoser.)	7-14 dage før høst	10-35	1,7-3,2	12-37

i.p. = ikke påviselig

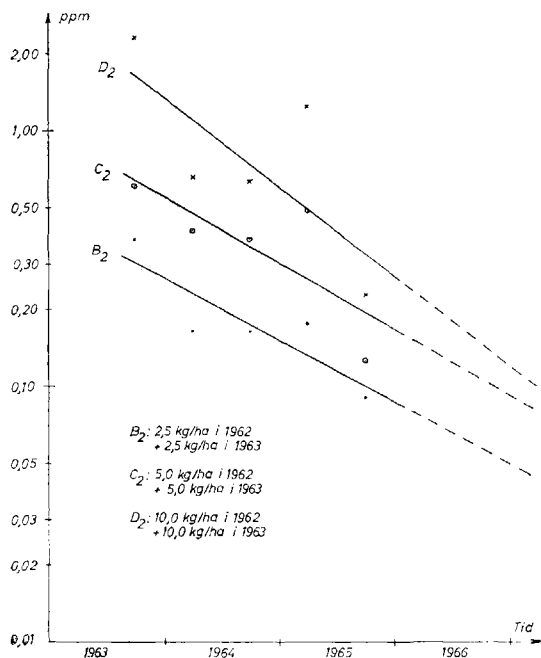
*Middeltal. Tal i parentes angiver mindste-største indhold i prøver fra 5 lokaliteter.

Mest interesse knytter sig imidlertid til forsøgene med roer, for hvilke det på et relativt stort forsøgs materiale findes, at de fra jorden efter granulatbehandling og fra sprøjtning på toppen i juli måned hidrørende rester er af samme størrelsesorden som i de øvrige rodfrugter, specielt gulerødder og rødbeder. Med roers udstrakte anvendelse til fodring af køer er det uden for al tvivl, at sådanne indhold ville kunne give anledning til en betydelig forurening af mælk og andre mejeriprodukter med uønskede dieldrinrester.

Jordundersøgelser. I forbindelse med en del af de her omtalte forsøg er samtidigt udtaget jordbundsprøver for derigennem at få et indtryk af restindholdene i jorden på prøvetagningstidspunktet. Som eksempel i så henseende er i tabel 7 gengivet resultaterne af de jordbundsundersøgelser, der i tiden 1962-65 er udført i forbindelse med det ovennævnte »faste forsøg«, i hvilket to på hinanden følgende behandlinger med aldrin gennemførtes med 3 doseringer i hhv. 1962 og 1963. Tallene illustrerer den størrelsesorden af aldrin og dieldrin, der kan forventes i muldlaget efter almindelige jordbehandlinger, og hvorledes gentagelsesbehandlingen i 1963 bringer totalniveaueet op i den oprindelige størrelsesorden igen. Ved de fortsatte prøveudtagninger indtil efteråret 1965 er indholdet derefter stadigt faldende (til 10-20 % af 1963-niveaueet) og med tendens til relativ forøgelse af dieldrinindholdet på bekostning af aldrinindholdet på grund af kemisk eller mikrobiel omdannelse (se side 3).

Ca. 2½ år efter sidste behandling findes altså tydelige rester af aldrin/dieldrin i de udtagne jordprøver, og som ovenfor omtalt da også tilstrækkeligt til at afgive påviselige mængder af dieldrin til de i jorden dyrkede gulerødder. Men mens indholdet i gulerødder i efteråret 1965 (jfr. tabel 1) var nær følsomhedsgrænsen, må det for jordprøverne påregnes, at aldrin og specielt dieldrin vil persistere og endnu kunne påvises i nogle år. Dette er illustreret i fig. 1, i hvilken restindholdene i jord fra forsøg B₂, C₂ og D₂ er blevet tillagt retliniethed som funktion af tiden i et halvlogaritmisk koordinatsystem. Af figuren kan beregnes en halveringstid på 9-15 måneder, ligesom det af de ekstrapolerede linier

Fig. 1. Aldrin/dieldrin-indhold (i ppm) i jord fra Lammefjorden efter jordbehandling.



må skønnes, at indholdet først omkring 1969, d.v.s. ca. 6 år efter sidste behandling, vil være forsvundet fra jorden til omkring 0,01 ppm.

Det har været diskuteret, hvad der er aldrinets og dieldrinets videre skæbne i jorden, når det iagttages, at indholdet går ned. De ovennævnte amerikanske undersøgelser af *Lichtenstein* og medarbejdere (7), ved hvilke der påvises en indflydelse fra jordens mikroflora på omdannelsen af aldrin til dieldrin, åbner også mulighed for, at en videre nedbrydning af dieldrin kan finde sted ad denne vej. Dette stemmer umiddelbart overens med nylige canadiske undersøgelser med benyttelse af C¹⁴-dieldrin, der tyder på, at også plantestofskiftet (i dette tilfælde korn) kan påvirke dieldrinets stabilitet og give anledning til dannelse af flere nedbrydningsprodukter af endnu ukendt identitet (9).

Det synes således rimeligt at antage, at en del af forklaringen på aldrins og dieldrins forsvinden fra jorden på trods af stoffernes forholdsvis

Tabel 7. Aldrin/dieldrin-indhold i jord (Lammefjorden) efter jordbehandling. »Fast forsøg« 1962-1965

Dosering af aktivt stof (1962 + 1963)	1962				1963				1964				1965			
	forår		efterår		forår		efterår		forår		efterår		forår		efterår	
	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin	Aldrin	Di-eldrin
B ₁ : 2,5 kg/ha	0,56	0,12	0,25	0,10	0,010	0,010	0,122	0,090	—	—	—	—	—	—	—	—
B ₂ : 2,5 kg/ha + 2,5 kg/ha	—	—	—	—	—	—	0,266	0,112	0,085	0,078	0,056	0,108	0,048	0,128	0,015	0,076
C ₁ : 5,0 kg/ha	0,51	0,12	0,61	0,11	0,08	0,02	0,145	0,075	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ : 5,0 kg/ha + 5,0 kg/ha	—	—	—	—	—	—	0,451	0,157	0,247	0,158	0,170	0,209	0,237	0,245	0,040	0,086
D ₁ : 10,0 kg/ha	2,40	0,54	4,07	0,50	0,82	0,12	0,228	0,099	—	—	—	—	—	—	—	—
D ₂ : 10,0 kg/ha + 10,0 kg/ha	—	—	—	—	—	—	1,94	0,360	0,493	0,167	0,340	0,193	0,731	0,515	0,079	0,143

Tabel 8. Aldrin/dieldrin-indhold i dybdegravede jordprøver efter jordbehandling
»Fast forsøg«. Efteråret 1965

Dybde	B ₂ : 2,5+2,5 kg/ha*		C ₂ : 5,0+5,0 kg/ha*		D ₂ : 10,0+10,0 kg/ha*	
	Aldrin	Dieldrin	Aldrin	Dieldrin	Aldrin	Dieldrin
0- 10 cm.....	0,015	0,076	0,040	0,086	0,079	0,143
20- 30 cm.....	0,017	0,074	0,054	0,156	0,072	0,109
30- 40 cm.....	<0,005	0,013	0,006	0,029	0,048	0,065
90-100 cm.....	i.p.	i.p.	i.p.	<0,005	i.p.	i.p.

i.p. = ikke påviselig.

*Behandlingerne af jorden udført med de nævnte doseringer i 1962 og 1963, d.v.s. hhv. 3¹/₂ og 2¹/₂ år før undersøgelsen.

store stabilitet skal søges i sådanne omdannelser og videre nedbrydninger af dieldrin. Andre forhold end mikrofloraen er imidlertid også af betydning, som f.eks. stoffernes koncentration i jorden, behandlingsformen, arten af dyrkede afgrøder, jordtypen, jordens fugtighedsindhold og jordtemperaturen (10, 11 og 12). Og ligeledes skal nævnes, at ikke alene den kemiske omdannelse og nedbrydning, men også en fysisk »forsvinden« og spredning af stofferne over større områder må tillægges en vis vægt. En direkte fordampning til atmosfæren kan således finde sted (13), ligesom en nedsivning til større jorddybder fra det oprindeligt behandlede 0-10 cm overfladelag er en foreliggende mulighed.

Med hensyn til dette sidste tillægger *Lichtenstein* (14) ikke nedsivningen større betydning, idet han allerede ca. 15 cm under overfladen kun finder sporreaktioner for aldrin og dieldrin. Heroverfor skal det derfor anføres, at tre tilfældige dybdegravninger i nærværende undersøgelser (i »fast forsøg« i foråret 1965) viste, at

indholdet i 20-30 cm dybde var lige så stort eller indtil 2 × større end i overfladejorden. Ved videre forsøg bekræftedes dette i efteråret 1965, og samtidig blev det som vist i tabel 8 fundet, at også i 30-40 cm dybde var der endnu væsentlige indhold af aldrin og dieldrin. Indhold i 90-100 cm dybde var dog næppe påviselige.

Det siger sig selv, at nogen kvantitativ vurdering af disse forholds betydning for aldrinets og dieldrinets forsvinden fra de øverste jordlag ikke er mulig på det her givne grundlag. Det synes imidlertid klart, at en mulighed for direkte forsvinden som den her iagttagede må tages i betragtning ved siden af de øvrige nævnte forhold, ligesom det er nærliggende at pege på den deraf følgende mulighed for fjernelse med grundvandet i forsvindende små koncentrationer under stoffernes langsomme nedsivning i jorden.

Markedsundersøgelser. Som supplement til de her omtalte eksperimentelle restkoncentrationsundersøgelser var det ønskeligt samtidigt at søge at få et indtryk af den udstrækning, aldrinbe-

Tabel 9. Aldrin/dieldrin-indhold i markedsførte gulerødder i Danmark i tiden 1/11 1963 til 1/11 1965

Aldrin + Dieldrin i ppm	1963/64						1964/65	
	København		Øvrige byer		Hele landet		Hele landet	
	antal	%	antal	%	antal	%	antal	%
<0,005 (negative).....	8	16,7	43	36,4	51	30,7	45	56,3
0,005-0,050.....	28	58,3	68	57,6	96	57,8	29	36,3
0,050-0,100.....	8	16,7	4	3,4	12	7,3	1	1,3
0,100-0,250.....	3	6,2	2	1,7	5	3,0	5	6,3
>0,250*.....	1	2,1	1	0,9	2	1,2	0	0,0
I alt.....	48	100	118	100	166	100	80	100

*Største konstaterede indhold er 1,28 ppm (= 0,93 ppm aldrin + 0,35 ppm dieldrin)

handlingen havde opnået i dansk jordbrug, og i hvilken grad aldrin og dieldrin faktisk forefandt i specielt gulerødder og kartofler på det danske marked. Resultaterne af de med dette formål gennemførte undersøgelser i tiden 1/11 1963 til 31/10 1965 findes gengivet i tabellerne 9 og 10.

Tabel 10. Aldrin/dieldrin-indhold i kartofler markedsført i Danmark i tiden 1/11 1963 til 1/11 1965

1963/64: Af 171 undersøgte prøver var 5 prøver ~ 3 % positive (0,001-0,02 ppm)

1964/65: Af 41 undersøgte prøver var 0 prøver ~ 0 % positive

Resultaterne viser, at aldrinet først og fremmest havde vundet udbredelse i gulerodsavlen, mens kun et mindre antal af de undersøgte kartofler viste tegn på, at behandling havde fundet sted.

For gulerøddernes vedkommende viste i alt 69 % af prøverne fra 1963/64 sådanne indhold af aldrin og dieldrin, at de med sikkerhed måtte regnes at hidrøre fra aldrinbehandlede jorder, samtidig med at 1-4 % havde større indhold, end det er fundet ved nogle af de ovenfor omtalte forsøg udført under kontrollerede betingelser. Det vil af tabel 9 endvidere bemærkes, at anvendelsen af aldrin i højere grad synes at have vundet udbredelse hos de avlere, der forsynede det københavnske marked (83 % af prøverne positive i 1963/64) end for den øvrige del af landet (63 % af prøverne positive).

Ved sammenligning mellem resultaterne fra 1963/64 og 1964/65 vil det ses, at der er en tydelig nedgang såvel i antallet af positive prøver som i størrelsen af de fundne indhold, øjensynligt som et resultat af det i 1963/64 indførte forbud mod jordbehandling med aldrinmidler. Og det bør bemærkes, at denne nedgang ville have været endnu tydeligere, såfremt der havde været anvendt en anden opstilling end her benyttet. Specielt i prøver, der hidrører fra august-oktober 1965 (ikke vist i tabellen), d.v.s. fortrinsvis fra 1965-høsten, er antallet af positive prøver således faldet til 26 %, og med indhold ret nær følsomhedsgrænsen på samme måde som tilfældet var for de prøver, der i det »faste forsøg« (jfr. tabel

1) hidrørte fra 1965-prøveudtagningerne. Resultaterne må tages som udtryk for, at anvendelsen af aldrin til jordbehandling i gulerodsavlen i praksis er næsten ophørt, og det må forventes, at det i høsten af gulerødder i 1966 vil være betydeligt vanskeligere at påvise indhold af aldrin og dieldrin.

IV. Sammenfattende bemærkninger

Ved de forsøg og undersøgelser, der i tiden 1962/65 ved samarbejde mellem Statens plantepatologiske Forsøg og Statens Pesticidlaboratorium er udført over restindhold af aldrin og dieldrin efter kontrollerede forsøgsbehandlinger med aldrinmidler, har vægten været lagt på undersøgelse af rodfrugter. Efter en behandling af jord med aldrin vil det aktive stof i jorden kunne omdannes til dieldrin. De to stoffer vil gennem planternes rodnet kunne optages i plantematerialet, ligesom der i planterne vil kunne ske en fortsat omdannelse af aldrin til dieldrin.

Det er ved forsøgene fundet, at optagelse af aldrin og dieldrin i rodfrugter som gulerødder, rødbeder, kartofler og roer i danske jorder og under de benyttede forsøgsbetingelser finder sted i en sådan udstrækning, at indholdene almindeligvis ligger i størrelsesordenen 0,05-0,25 ppm for aldrin + dieldrin. Der er tegn på, at de rodfrugter, der har det største indhold af æteriske olier o.lign., som f.eks. gulerrødder, også har den største evne til optagelse af de to stoffer. Ved undersøgelse af forskellige behandlingsformer findes endvidere, at behandling med granuleret aldrinpræparat i såfuren umiddelbart inden såning og til dels sprøjtning på toppen af planten efter fremspiring, giver anledning til større restindhold end en almindelig jordbehandling og bejdsning af frø før såning.

Efter optagelse af aldrin og dieldrin i rodfrugterne synes den største del at koncentrere sig i røddernes overfladelag uden nogen væsentlig indtrængning i dybere liggende plantedele. At en sådan indtrængning efterfulgt af spredning over større dele af planten kan finde sted, viser sig dog umiskendeligt både ved undersøgelse af visse gulerodssorter (her »Bauers Kieler Rote«) og ved påvisningen af ikke uvæsentlige mængder

aldrin og dieldrin i rødbedetoppe fra rødbeder dyrket i aldrinbehandlet jord.

Dette spørgsmål får ikke mindst interesse i forbindelse med anvendelsen af aldrin i insektbekæmpelsen ved dyrkningen af korn. Nyere canadiske undersøgelser, såvel som enkelte resultater i nærværende undersøgelser, tyder på, at en optagelse og evt. videre nedbrydning af specielt dieldrin kan finde sted i kornplanten. På grund af kornets betydning for ernæringen af både husdyr og mennesker må der derfor lægges vægt på, at disse forhold belyses yderligere, såvel med henblik på nøjere at fastlægge hvilke mængder, der faktisk optages, som for nærmere at undersøge den videre skæbne i plantestofskiftet af det optagne dieldrin.

En del jordbundsundersøgelser er udført i forbindelse med disse forsøg. Af særlig interesse er resultaterne fra et forsøgsareal i Lammefjorden. Efter to på hinanden følgende behandlinger i hhv. 1962 og 1963 er jordprøver såvel som afgrødeprøver udtaget og undersøgt i hele perioden indtil efteråret 1965. Den allerede kendte store stabilitet og persistens af såvel aldrinet som omdannelsesproduktet dieldrin er herved blevet bekræftet. I det pågældende forsøg er det fundet, at dieldrin endnu kan overføres til gulerødder 2½ år efter sidste behandling, mens det skønnes at begge stoffer vil kunne påvises i jorden endnu i 1969, d.v.s. ca. 6 år efter den sidste behandling.

Flere forhold er eller kan være af betydning for de to stoffers forsvinden fra jorden. Såvel en direkte fordampning til atmosfæren som en kemisk nedbrydning under indflydelse af jordens mikroflora, jordtype, behandlingsform, fugtighed og temperatur o.m.a. er vist at være af betydning. Herudover peges i forbindelse med nærværende forsøg yderligere på muligheden for en nedsivning i jorden og en langsom fjernelse i forsvindende små koncentrationer med grundvandet.

Supplerende til de eksperimentelle restkoncentrationsundersøgelser er i en to-årig periode undersøgt, i hvilken udstrækning markedsførte gulerødder og kartofler fremviser restindhold af aldrin og dieldrin. Det er herved fundet, at mens kartoflerne kun i ringe grad var kontaminerede,

fremviste 69 % af de undersøgte gulerodsprøver i 1963/64 tegn på at være dyrket i aldrinbehandlede jorder. Et betydeligt fald i dette antal konstateres dog i sidste del af undersøgelsesperioden, og det må skønnes, at aldrinbehandling efter Landbrugsministeriets Giftnævns inddragelse af en række anvendelsesområder nu er så vidt forsvundet, at det i 1966 vil være vanskeligt at finde markedsførte danske gulerødder med væsentlige indhold af aldrin og dieldrin.

Summary

Residues of Aldrin and Dieldrin in Danish Grown Crops, espec. Root Crops, after Application of the Insecticide Aldrin

Controlled field experiments and investigations concerning residues of aldrin and dieldrin in vegetable crops, especially rootcrops, after application of aldrin-containing chemicals have been carried out during the period 1962-1965 by cooperation between the Government Plant Pathology Institute, Lyngby and the National Pesticide Laboratory, Copenhagen.

It has been found that an uptake of aldrin and dieldrin in the order of 0.05-0.25 ppm aldrin + dieldrin is usual after such treatment in Danish rootcrops such as carrots, beetroots, potatoes, beets and swedes and with a tendency to higher contents in carrots and beetroots than in other crops. By comparison of different forms of application it was further found that treatment with aldrinated granules in the sowing furrow before sowing and to some extent a spraying directly on and around the green tops of the growing plants will give higher residue contents in the roots than a conventional soil treatment or a seed dressing before sowing.

After the absorption of aldrin and dieldrin in the roots the greatest part of the total uptake seems to be concentrated in the surface layer ("the scabings") of the roots whereas a deeper penetration into the core of the roots generally is insignificant. A penetration and translocation may, however, in certain cases be demonstrated, as f.i. in the case of certain varieties of carrots with high contents of lipids (here the German sort "Bauers Kieler Rote" which is hardly used in Denmark) and through the findings of significant amounts of aldrin and dieldrin in the green leaves of beetroots grown in aldrintreated soil.

Attention is drawn to this last question of translocation of residues into the aerial parts of the plants in connection with the growing of cereal plants.

Minute amounts of dieldrin are detected in plants of barley and oats in these experiments after soil-treatment with aldrin which is in accordance with recent results of similar Canadian experiments using wheat plants.

An extensive programme of soil sampling has been carried out throughout the experimental period. Special interest is attached to the results from one area of reclaimed land (silt loam) predominantly used for carrot growing. During and after two consecutive treatments in 1962 and 1963 samples of soil as well as of crops were taken regularly until the end of 1965. The wellknown stability and persistence of aldrin and dieldrin was hereby confirmed. It was found that dieldrin still could be absorbed by carrots from the soil 2½ year after last treatment and from graphic extrapolation it is estimated that aldrin and dieldrin may be found in the soil at levels above 0.01 ppm at least until 1969, *i.e.* about 6 years after last treatment (fig. 1).

Several factors and conditions are or may be involved in the disappearance of the two compounds from the soil. Based on information from the literature both a direct volatilization into the atmosphere and a chemical breakdown influenced by the microflora, the type of soil, the form of application, humidity and temperature may be of significance. In connection with these experiments attention is further drawn to the fact that residues of aldrin and dieldrin were found at least down to the depth of 30-40 cm in concentrations comparable to the contents in the top layer of cultivated soil. This may indicate a leaching from the soil with a possible risk of contaminating the groundwater with minute concentrations of aldrin and dieldrin.

Further to the experimental residue determinations it has — during a two years period — been investigated to which extent samples of carrots and potatoes marketed in Danish retail stores were showing residues of aldrin and dieldrin. It was hereby found, that

whereas the potatoes were scarcely contaminated, 69 % of the carrot samples taken in 1963/64 did show that they had been harvested from aldrin-treated soils. A considerable reduction in this amount of positive samples was found in 1964/65 as a result of the Danish withdrawal of certain uses of aldrin, *i.a.* the soil-treatments, which was decided upon in the winter 1963/64.

It is estimated that aldrin and dieldrin may hardly be found in Danish grown rootcrops brought to the market in 1966 and later.

Litteratur

1. Evaluation of the Toxicity of Pesticide Residues in Food. FAO/WHO report No. PL/1963/13 og Food Add./23 (1964). Rome 1964.
2. Klein, A. K., J.A.O.A.C. 42, 539 (1959).
3. Mills, P. A., J.A.O.A.C. 42, 734 (1959).
4. Maunder, M. J., Egan, H. *et al.*, Analyst 89, 168 (1964).
5. O'Donell *et al.*, J. Agric. and Food Chem. 2, 573 (1954).
6. Goulden, R., Goodwin, E. S. and Davies, L., Analyst 88, 941 (1963).
7. Lichtenstein, E. P. & Schulz, K. R., J. Econ. Entomol. 53, 192 (1960).
8. Schuphan, W., Z. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz 67, 1340 (1960).
9. Morley, H. V. & Chiba, M., Dieldrin Uptake by Wheat Plants, 1964. Manuskript til offentliggørelse i J. Econ. Entomol.
10. Lichtenstein, E. P. & Schulz, K. R., J. Econ. Entomol., 52, 118 & 124 (1959).
11. Lichtenstein, E. P. & Schulz, K. R., J. Econ. Entomol., 54, 517 (1961).
12. Lichtenstein, E. P. *et al.*, J. Econ. Entomol., 55, 215 (1962).
13. Harris, C. R. & Lichtenstein, E. P., J. Econ. Entomol. 54, 1038 (1961).
14. Lichtenstein, E. P., J. Econ. Entomol. 51, 380 (1958).