

## Udvaskning af atrazin fra dyrket jord

*Leaching of atrazine from cultivated field soils*

G. Felding, N. Kelstrup\*, A. Helweg og J. C. Christiansen\*

### Resumé

Udvaskning af atrazin er undersøgt på et areal, hvor der gennem de sidste 12 år har været dyrket majs, og hvor ukrudtsmidlet atrazin har været anvendt hvert år. Marken er beliggende i et område med frit grundvandsspejl i ringe dybde under terræn, hvor dæklagene overvejende består af sand. Under denne mark er der udtaget 13 grundvandsprøver i 3 veldefinerede niveauer inden for den øverste halvanden meter af grundvandet.

Prøverne er analyseret for atrazin. I 4 tilfælde ligger indholdet af atrazin under detektionsgrænsen (0,01  $\mu\text{g/l}$ ), mens der i de resterende 9 prøver er fundet et atrazinindhold på mellem 0,01 og 0,06  $\mu\text{g/l}$ .

Den største tilladelige værdi for et enkelt pesticids tilstedeværelse i drikkevand, som er fastsat til 0,1  $\mu\text{g/l}$  i Danmark, er således ikke overskredet selv i højtliggende grundvand, dannet ved nedsivning af nedbørsoverskuddet på en mark sprøjtet med atrazin gennem en længere årrække.

Hvorvidt disse resultater kan overføres til andre forhold, hvor atrazin anvendes, er uvist. Her er tilført forholdsvis store mængder organisk gødning hvert år, og udenlandske undersøgelser tyder på, at atrazin kan nedbrydes dobbelt så hurtigt i jord, tilført 100 t gylle pr. ha som i ugødet jord.

**Nøgleord:** Atrazin, grundvand, udvaskning, grundvandsforurening.

### Summary

Leaching of atrazine was determined in a field grown for the last 12 years with maize, treated with the herbicide atrazine. The field is situated in a region, where the ground water level is high and where the cover layer consists of sand. Below this field the ground water samples were taken within the upper 1.5 m of the ground water at 3 well-defined levels. The 13 samples were analysed for atrazine. In 4 samples the atrazine content was below the detection limit of 0.01  $\mu\text{g/l}$ , while in the remaining 9 samples the atrazine content was between 0.01 and 0.06  $\mu\text{g/l}$ . The results therefore show that the maximum permis-

\* Danmarks Geologiske Undersøgelser (DGU) (Geological Survey of Denmark). Thoravej 31, 2400 København NV.

sible value for the presence of a single pesticide in drinking water has not been exceeded, even in ground water reservoirs with a shallow level where the water has infiltrated through the soil in the atrazine treated field.

It is not known whether these results can be related to other conditions where atrazine is used since relatively large amounts of organic fertilizer have been applied each year. Investigations abroad suggest that atrazine can be degraded twice as quickly in soil which has been treated with 100 tons of slurry per ha, compared to a non treated soil.

**Key words:** Atrazine, ground water, leaching, ground water pollution.

## Indledning

En litteraturgennemgang har belyst omfanget af udvaskningsrisici for pesticider i Danmark (4). Blandt de godt 200 forskellige aktive stoffer, der anvendes som bekæmpelsesmidler i det danske jordbrug, kan der peges på mere end 30, som bindes så lidt i jorden, at de kan betragtes som potentielt udvaskelige stoffer. Forudsætningen er, at der er en nedadgående vandbevægelse, og at pesticidet ikke når at blive nedbrudt i pløjelaget og i den umættede zone.

Atrazin bindes noget i jorden, dets  $K_d$ -værdi er ca. 1,7 i gennemsnit af 5 danske jorde (5). *Helling et al.* (3) har ud fra forskellige bekæmpelsesmidlers evne til at chromatografere på tyndtlagsplader af jord placeret atrazin i den midterste af 5 grupper. Ved en dosering på 2 lb/acre har *Talbert et al.* (6) fundet, at atrazin er biologisk aktivt i 2 vækstsæsoner.

På grund af den relativt lange nedbrydningstid er der risiko for, at atrazin kan vaskes ud af pløjelaget i perioder med overskudsnedbør, fortrinsvis i vinterhalvåret. På lette jorde med høj grundvandsstand er det sandsynligt, at en lille del af atrazinen vil nå grundvandet.

Der er ved udenlandske undersøgelser på belastede arealer påvist atrazin i grundvand, således i USA 0,3–3  $\mu\text{g/l}$  af *Cohen et al.* (1) og i Holland 0,1–0,6  $\mu\text{g/l}$  af *Loch og Hockstra* (pers. medd.)

I dansk jordbrug anvendes atrazin fortrinsvis til bekæmpelse af ukrudt i majs og ved etablering af visse skovkulturer. Da majs ofte dyrkes på det samme areal flere år i træk, og da majsens tolererer en evt. overdosering, kan der utilsigtet ske en ophobning af atrazin med øget fare for udvaskning til følge.

En feltundersøgelse, der omfatter udtagning af grundvandsprøver, blev iværksat i november 1985 og februar 1986 på et par udvalgte lokaliteter.

Jorden er sandet og har høj grundvandsstand, de pågældende steder er vandets bevægelse relativt velbeskrevet, hvilket letter tolkningen af resultaterne.

Atrazin er udvalgt til at indgå i undersøgelsen, netop fordi det har været anvendt adskillige år i træk på sådanne sårbare arealer.

## Metodik

### *Udvælgelse af lokaliteter*

Der blev stillet følgende krav til en egnet lokalitet:

- Ringe dybde til grundvand.
- Frit vandspejl.
- Dæklag af sand.
- Nær grundvandsskel.

Som baggrundsmateriale til vurdering af ovenstående kriterier er anvendt geologiske basisdatakort og data fra DGU's borearkiv. Grundvandets højdeforhold og strømningsretning er bedømt ud fra ækvipotentialkort eller data fra DGU's borearkiv. Situationskort med ækvipotentialkurver fig. 1.

Disse kriterier sammenholdt med dyrkningsmønstret førte til, at en mark på 4,5 ha ved landsbyen Drenghed i Sønderjylland blev fundet egnet til undersøgelsen.

På den omhandlede mark har der været dyrket majs de sidste 12 år (på en mindre del af marken dog kun i 6 år, boring 158.645 er beliggende her). Der har de fleste af årene været sprøjtet med atra-

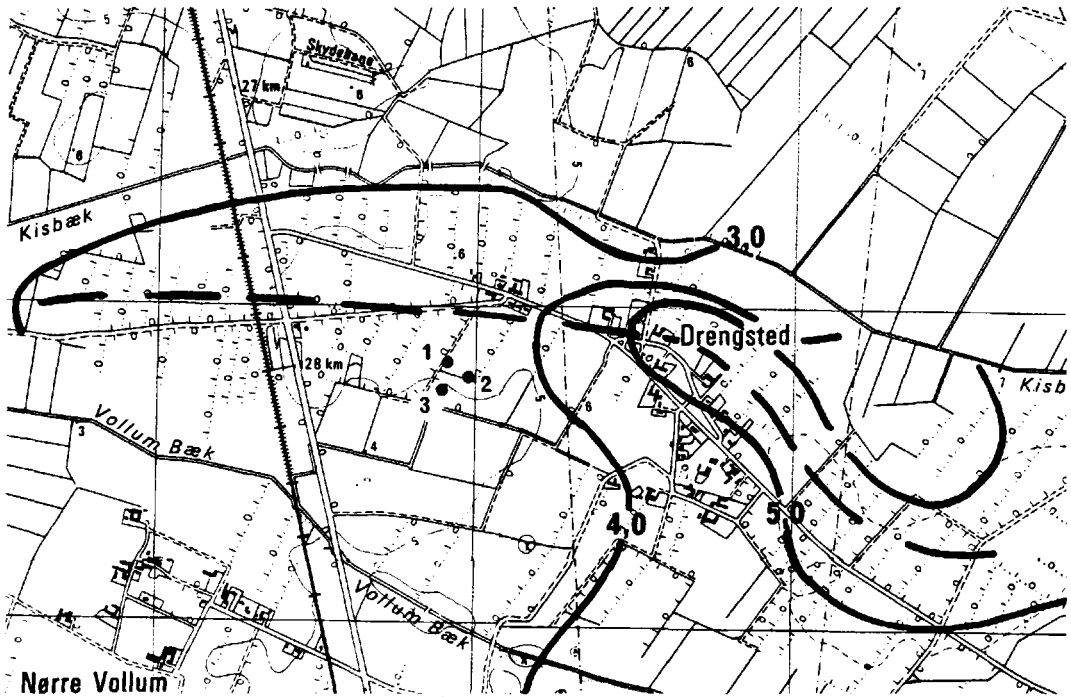
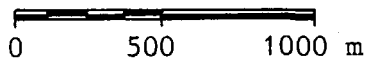


Fig. 1. Situationskort med ækvipotentialkurver.

### Signaturforklaring

- — Grundvandsskel
- 4,0 Ækvipotentialkurve, m
- 1 - 3 borested  
 1: 158.643  
 2: 158.644  
 3: 158.645



zin, 1,5 kg aktivt stof/ha (Vectal eller PLK), enkelte år dog 3,5 kg aktivt stof/ha. Ud over atrazinen er der i løbet af de 12 år blevet sprøjtet 4 gange med parathion, 1 l/ha. Gennem de sidste 10 år er der årligt givet ca. 100 t gylle pr. ha og 150 kg ammoniak pr. ha.

#### *Prøveudtagneteknik*

For at få repræsentative prøver i såvel horisontal som vertikal udstrækning, blev der udtaget vandprøver fra 3 punkter på lokaliteten og fra hvert punkt i op til 3 niveauer af de øverste 1,5 m af grundvandszonen.



Fig. 2. Rammespidsen påmonteres et rør.

Udtagningen af vandprøver blev foretaget ved nedramning af en 21 cm lang filterspids (fig. 2), monteret på galvaniserede jernrør. Jordlag og grundvand blev herved forstyrret mindst muligt for ikke at ødelægge en eventuel lagdeling i koncentrationen af pesticider og andre kemiske vari-



Fig. 3. Sneglen trækkes op.



Fig. 4. Oppumpning af grundvandsprøver.

able ved borearbejdet. I den umættede zone blev der boret med snegl (fig. 3), hvorved der kunne indsamles jordprøver til karakterisering af det geologiske miljø. Andre jordprøver er udtaget med håndbor til bl.a. en teksturbestemmelse.

Grundvandsprøverne blev oppumpet med en membranpumpe via en teflonslange direkte i en 10 l Duran glasflaske indskudt mellem rør og pumpe (fig. 4). Inden udtagningen af vandprøverne blev vandet i borerøret udskiftet, og prøveflaskerne blev skyllet i nyt formasjonsvand. Til atrazinanalyserne blev der udtaget  $2 \times 2$  l vand fra hvert niveau (henholdsvis A og B i tabel 1). Prøverne blev umiddelbart efter oppumpningen filtreret gennem et glasfiberfilter.

Til kemiske analyser for makro-stoffer blev der udtaget en prøve på 1 l.

For at stabilisere nitratkoncentrationen blev konserveringsmidlet thymol tilsat. Analyser for makro-stoffer er foretaget på DGU's kemiske laboratorium.

#### *Analysemetode for atrazin*

##### Ekstraktion

Det filtrerede vand blev ekstraheret på stedet ved udstyrning i skilletragt med i alt 275 ml ethylacetat pr. 1 grundvand. Ekstrakterne opbevaredes mørkt ved 4°C, indtil analysering.

Ethylacetatekstraktet fra 2 l vand er tørret over vandfrit natriumsulfat, inddampet på rotationsfordamper og genopløst i 1 ml af ethylacetat:isooktan 1:10.

## Gaschromatografi

Atrazinnmængden er bestemt på en Packard gaschromatograf model 438 S, under følgende betingelser:

Injektion: On-column, 0,8  $\mu$ l. Temperatur 70°C.

Kolonne: Fused silica, 25 m, liquid phase 5% phenyl, 95% methylpolysiloxan, kemisk bundet (CP<sup>tm</sup> sil 8 CB). Bæregas N<sub>2</sub>, 2 ml/min.

### Temperaturprogram

85°C  $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$  184°C  $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$  290°C

NP-detektor: Make up-gas N<sub>2</sub>, 25 ml/min.  
Brandgas H<sub>2</sub>, 5 ml/min. Luft 50 ml/min. Temperatur 290°C.

Retentionstiden for atrazin er ved de nævnte kolonneparametre 30 minutter.

Civilforsvarets laboratorium har (med gaschromatografi/massespektrometri) verificeret udvalgte prøvers indhold af atrazin ved at sammenholde et massespektrum af autentisk atrazin – optaget i masseområdet 198–218 – med et massespektrum af prøven optaget i samme område.

## Hydrogeologi

Den udvalgte mark er beliggende i et geologisk miljø, der er karakteriseret som en smeltevandslette. I topografisk henseende udgør området en langstrakt, ca. 1 km bred, øst-vestgående bakkeryg, der mod nord er begrænset af vandløbet Kisbæk og mod syd af Vollum Bæk. Disse vandløb er recipienter for det grundvandsreservoir, der i området har betydning for grundvandsindvindingen. Reservoiret er opbygget af et ca. 15 m tykt lag smeltevandssand og er nedadtil begrænset af et lerlag i kote ca. –10 m. Grundvandsreservoiret er med frit vandspejl og har en transmissivitet, der ud fra omkringliggende boringers specifikke kapacitet er vurderet til 0,0035 m<sup>2</sup>/sek. svarende til en hydraulisk ledningsevne på  $2,3 \times 10^{-4}$  m/s. Grundvandsspejlets højdeforhold, der fremgår af ækvipotentialkortet fig. 1, viser, at vandbevægel-

sen på den undersøgte lokalitet er fra det øst-vestgående grundvandsskel mod sydvest til recipienten Vollum Bæk, og at grundvandspejlets gradient er ca. 2 m/km.

De udførte borer nr. 158.643, 158.644 og 158.645, som er beliggende på samme mark med en indbyrdes afstand på 100 m, viste alle, at de gennemborede jordlag (den umættede zone) består af mellemkornet smeltevandssand. Det frie grundvandspejl lå i de 3 borer henholdsvis 1,50, 1,58 og 1,31 m u. terræn, i kote +3,5 m.

Ud fra hydrologiske og hydrauliske forhold kan grundvandets alder vurderes. Alderen på det udtagne vand er summen af perkolationstiden i den umættede zone og opholdstiden i den mættede zone. Perkolationstiden  $t$  (i år) kan under forudsætning af simpel stempelstrømning skønnes ud fra kendskab til tykkelsen af den umættede zone,  $l$  (i m), det relative vandindhold i jorden,  $V_u$  og nettonedbøren  $I$  (i m/år), idet følgende relation gælder:

$$t = V_u \frac{l}{I} \text{ år.}$$

Sættes tykkelsen af den umættede zone til 1,3 m, vandindholdet til 10% og nettonedbøren til 380 mm/år, fås en perkolationstid på 4 måneder.

Den årlige nettonedbør vil i den mættede zone med en porøsitet på 0,30 svare til en vandsøjle på ca. 1,3 m, men da der i perioden med grundvandsdannelse foregår sideværts strømning, og da vandprøverne er udtaget i indtil 1,5 m under grundvandspejl, må noget af det udtagne vand være fra foregående års grundvandsdannelse. Alderen på det udtagne vand kan derfor vurderes til mellem 4 måneder og 2 år. Noget af det tilstrømmende vand kan muligvis stamme fra omkringliggende arealer. Dette kan afgøres ud fra kendskab til grundvandets strømningsretning og hastighed (Darcy's lov). Sættes den hydrauliske ledningsevne, gradienten og porøsiteten til henholdsvis  $2,3 \times 10^{-4}$  m/sek, 2 m/km og 0,30, fås en partikelhastighed på 50 m/år. Det vil sige, at grundvand fra boresteder, der ligger mere end 50 m inde på den pesticidbehandlede mark i grundvandsstrømmens retning, vil være infiltreret gennem den umættede zone på denne mark. Dette gælder for

borestederne 158.643 og 158.645, der ligger henholdsvis 160 m og 130 m inde på marken. Borestedet 158.644 ligger kun 40 m inde på marken, derfor kan det ikke udelukkes, at vandet fra de nederste niveauer er infiltreret på nabomarken mod øst, selv om det udtagne vand er fra den øverste meter af grundvandszonen. Dette kan muligvis forklare, at grundvand fra det nederste niveau i pågældende boring ikke indeholder påviselige mængder atrazin (tabel 1).

## Resultater

### Teksturbestemmelser

Fig. 5, 6 og 7 viser, at der er tale om en grovsandet jord. Alle 3 profiler har et meget højt indhold af grovsand (40–95%) og et meget lavt indhold af ler og silt (2–10%). Pløjelaget indeholder 4 til 7% humus. Dette er relativt meget, men hænger måske sammen med de store mængder gylle, som er tilført.

### Atrazinindhold

Tabel 1 viser koncentrationen af atrazin i de 13 grundvandsprøver. I 4 tilfælde er indholdet under detektionsgrænsen (0,01 µg/l), mens der i 9 prøver er fundet mellem 0,01 og 0,06 µg/l. Der synes at være en vis sammenhæng mellem højt indhold af nitrat og indhold af atrazin i prøverne, som også anført af *Cohen et al.* (1).

### Grundvandskemi

Vandprøver fra de foretagne borer er alle analyseret for de makrostofer, der normalt indgår i en vandanalyse. I den foreliggende sammenhæng skal dog ikke alle kemiske variable omtales.

De relevante variable er vist i tabel 1. Generelt må anføres, at koncentrationerne af de omtalte variable er høje sammenlignet med drikkevandsnormer og normale grundvandsværdier. Vandprøverne fra de 2 niveauer af 158.643 har næsten samme kemiske sammensætning, hvorimod prø-

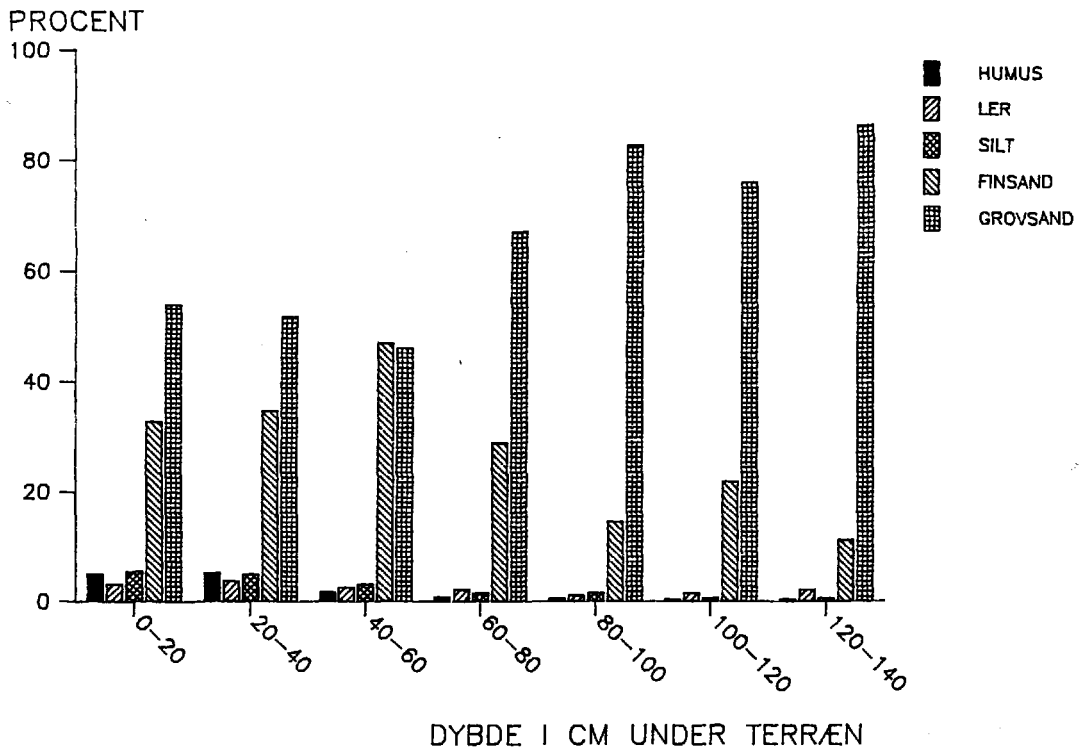


Fig. 5. Teksturanalyse af jordprofil 158.643 fra Drengsted.

PROCENT

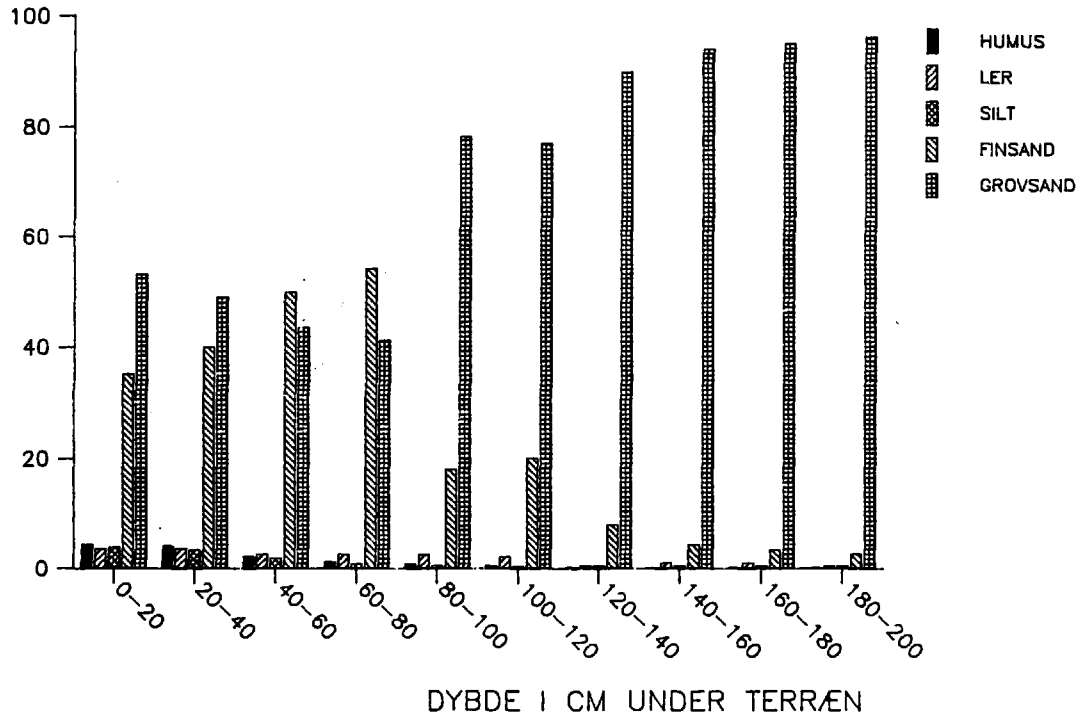


Fig. 6. Teksturanalyse af jordprofil 158.644 fra Drenghsted.

PROCENT

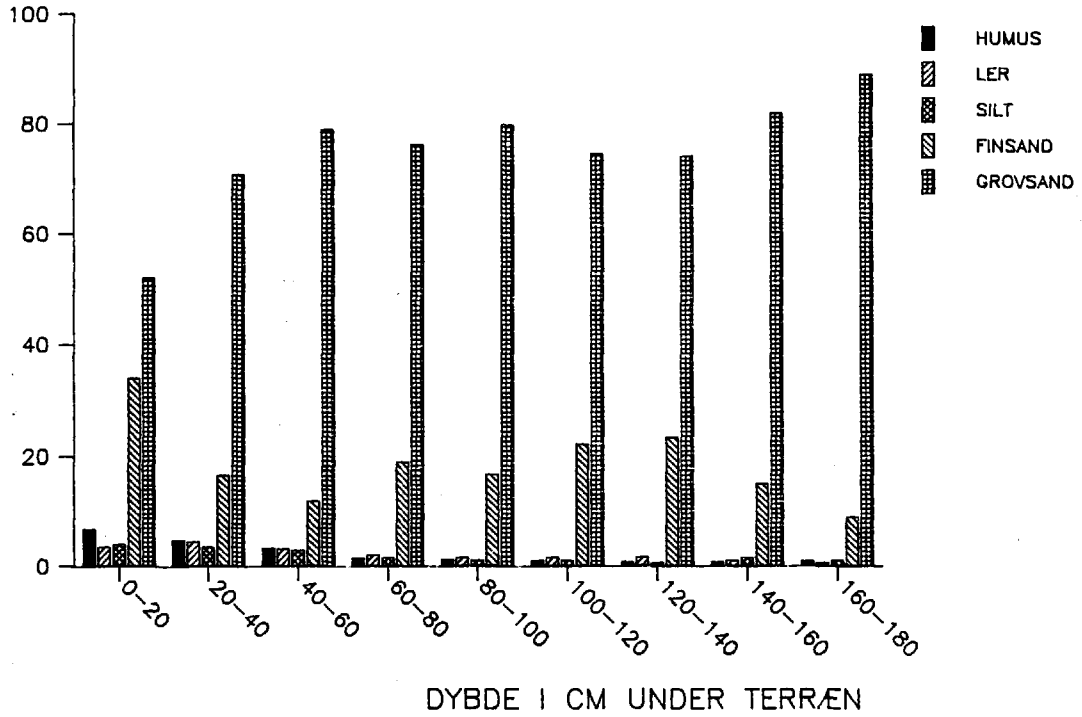


Fig. 7. Teksturanalyse af jordprofil 158.645 fra Drenghsted.

**Tabel 1.** Koncentration af atrazin og makroelementer samt pH i højtliggende grundvand under en majsmark behandlet med atrazin (u.d.: under detektionsgrænsen = 0,01 µg/l).  
*The concentration of atrazine and macro elements, and pH in shallow situated ground water below a maize field treated with atrazine (u.d.: below detection level = 0.01 µg/l).*

Grundvandsprøver udtaget 26. februar 1986 ved Drengsted.  
*Ground water samples taken 26 February 1986 at Drengsted.*

Dybde i m under terræn	Boring	Dybde i m under grund- vandspejl	Atrazin µg/l		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	pH
			A*	B*					
Depth in m below surface	Trial boring	Depth in m below ground water level	Atrazine µg/l		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	pH
			A*	B*					
	158.643								
2,14-2,35		0,64-0,85	0,06	0,05	336	50	52	52	4,8
2,46-2,67		0,94-1,15	0,05	0,05	326	50	50	52	4,9
	158.644								
1,95-2,16		0,37-0,58	0,03	0,01	179	80	40	31	5,8
2,35-2,56		0,77-0,98	u.d.	u.d.	185	64	41	34	5,7
	158.645								
1,85-2,06		0,54-0,75	u.d.		0,1	402	57	29	5,0
2,25-2,46		0,94-1,15	0,04	u.d.	42	252	43	53	4,7
2,65-2,86		1,34-1,55	0,02	0,01	88	228	42	54	5,1

\* A og B er parallelle prøver.

verne fra de 2 andre borer udviser en tydelig lagdeling af grundvandet.

Generelt er nitrat- og kaliumindholdene høje, en naturlig følge af den stærke gødsning gennem en årrække. Nitratkoncentrationen varierer dog kraftigt fra boring til boring. Sulfatindholdet synes nærmest at være omvendt proportionalt med indholdet af nitrat. For 158.645 er det bemærkelsesværdigt, at der næsten ikke findes nitrat i det øverste niveau. Dette skal muligvis ses i sammenhæng med den ekstremt høje sulfatkoncentration.

Naturligt forekommende geokemiske processer, hvor nitrat virker som iltningmiddel over for sulfid-forbindelser i organiske aflejringer og ilter disse til sulfat, er velkendte. Men på denne lokalitet er der ikke fundet noget, der tyder på tilstedeværelse af en naturlig sulfidkilde. De modsat rettede tendenser for nitrat og sulfat i koncentrationens variation med dybden kunne måske tyde på, at et sulfid-holdigt materiale er tilført markoverfladen.

Chloridkoncentrationen udviser kun lille variation, men er forholdsvis høj. Med den kystnære beliggenhed er 50 mg/l dog ikke usædvanlig.

pH-værdien i prøverne fra de 3 borer varierer mellem 4,7 og 5,8, således at grundvandsmiljøet må karakteriseres som surt. Der er ingen entydig tendens i pH-variationen med dybden.

### Diskussion og konklusion

Den anvendte udtagningsmetode med nedramning af filterspids har vist sig anvendelig og hensigtsmæssig, idet de udtagne vandprøver viser en lagdeling i koncentrationen af makroelementer. Som det fremgår af tabel 1, er der en vis sammenhæng mellem højt indhold af nitrat og indhold af atrazin i prøverne.

De makrokemiske analyser viser, at der på selv små arealer forekommer store variationer i grundvandskemi såvel lateralt som vertikalt.

De høje indhold af specielt nitrat og kalium viser, at de udtagne vandprøver er belastede med næringsstoffer stammende fra den kraftige



gødskning af jorden. Resultaterne af atrazinanalyserne tyder imidlertid ikke på, at store mængder af dette stof er udvasket til grundvandet.

Den højest tilladelige værdi for enkelte pesticider i drikkevand er i Danmark fastsat til 0,1 µg/l. Grænseværdien er således ikke overskredet selv i højtliggende grundvand efter langvarig anvendelse af atrazin. De anvendte mængder pr. år ligger i overkanten af det anbefalede, og grundvandet må betragtes som meget sårbart på grund af dæklagenes høje indhold af sand og ringe tykkelse.

Det er dog ikke givet, at disse resultater kan overføres til alle forhold, hvor atrazin anvendes. Årsagen er, at der er tilført relativt store mængder organisk gødning hvert år (ca. 100 t gylle pr. ha). Resultater af Doyle *et al.* (2) tyder på, at atrazin kan nedbrydes dobbelt så hurtigt i jord, der tilføres 100 t gylle pr. ha, som i ubehandlet jord.

Det er derfor tænkeligt, at anvendelsen af store mængder atrazin på jord, der ikke tilføres gylle eller på lette skovjorde (hvor der visse steder anvendes 3–6 kg aktivt stof pr. ha gennem flere år) kan føre til udvaskning af atrazin. Dette spørgsmål vil blive søgt belyst i kommende undersøgelser.

I den foreliggende undersøgelse er der også udtaget prøver af jordprofilet. De vil blive analyseret for eventuelt at afsløre, at »bånd« af atrazin i profilet.

Undersøgelsen er finansieret af Statens Veterinær- og Jordbrugsvidenskabelige Forskningsråd (FTU-programmet).

## Erkendtlighed

Vi vil gerne takke laborant *Kirsten Heinrichson* for det omhyggeligt udførte analysearbejde og akademiingeniør *Finn Vester*, Civilforsvarets Analytisk-Kemiske Laboratorium for massepektrometriske undersøgelser. Konsulenterne *Bent Maybom*, *Kristian Ravn* og *Poul Søndergaard* takkes for anvisning af velegnede landbrugsarealer og de berørte landmænd for deres meget positive indstilling til projektet, idet de uden forbehold har stillet deres arealer til rådighed. Teksturanalyserne er udført på Centrallaboratoriet ved forsøgsanlæg Foulum.

## Litteratur

1. *Cohen, S. Z., Creeger, S. M., Carsel, R. F. & Enfield, C. G.* 1984. Treatment and disposal of pesticide wastes, (cap. 18,) 297–326. American Chemical Society symposium 259.
2. *Doyle, R. C., Kaufman, D. D. & Burt, G. W.* 1978. Effect of dairy manure and sewage sludge on <sup>14</sup>C-pesticide degradation in soil. *J. Agric. Fd. Chem.* 26, 987–989.
3. *Helling, C. S., Kearney, P. C. & Alexander, M.* 1971. Behavior of pesticides in soils. *Adv. Agron.* 23, 147–240.
4. *Helweg, A.* 1984. Beskrivelse af pesticiders nedvaskning i jord. En udredning om problemet med forslag til foranstaltninger på området. Statens Planteavlsforsøg. 51 pp.
5. *Streibig, J. C.* 1979. Soil properties influencing soil adsorption and phytotoxicity of atrazine and simazine in nine Danish soils. *Acta Agric. Scand.* 30, 364–368.
6. *Talbert, R. E. & Fletchall, O. H.* 1964. Inactivation of simazine and atrazine in the field. *Weeds* 12, 33–36.

Manuskript modtaget den 17. november 1986.