



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 610, 2007

Modellering af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 610, 2007

Modellering af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning

Peter B. Sørensen
Helle Vibeke Andersen
Niels Otto Jensen
Helge Rørdam Olesen
Rosanna Bossi

Datablad

- Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU nr. 610
- Titel: Modellering af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning
- Forfattere: Peter B. Sørensen¹, Helle Vibeke Andersen², Niels Otto Jensen³, Helge Rørdam Olesen² og Rosanna Bossi²
- Afdelinger: 1) Afdeling for Terrestrisk Økologi
2) Afdeling for Atmosfærisk Miljø
3) Forskningscenter Risø
- Udgiver: Danmarks Miljøundersøgelser©
Aarhus Universitet
- URL: <http://www.dmu.dk>
- Udgivelsesår: Januar 2007
- Redaktion afsluttet: December 2006
- Faglig kommentering: Carsten A. Skjøth, Danmarks Miljøundersøgelser.
- Finansiel støtte: Ingen ekstern finansiering
- Bedes citeret: Sørensen, P.B.; Andersen, H.V., Jensen, N.O., Olesen H.R. & Bossi, R. 2007: Modellering af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Danmarks Miljøundersøgelser. 43 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 610. <http://www.dmu.dk/Pub/FR610.pdf>.
- Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
- Sammenfatning: En screeningsmodel er udviklet til beregning af pesticiders fordampning fra jord og blade efter udsprøjtning, og mulige effekter for vandlevende organismer i nærheden af marken. Terrestriske organismer kan ligeledes indføres i modellen i det omfang toksikologiske data kan fremskaffes. Modellen er udviklet dels på baggrund af eksperimentelle afdampningsdata, der er af-rapporteret separat og dels på baggrund af litteraturdata for afdampning. Modellen er konstrueret på en måde, der generelt vil sikre mod en underestimering af risikoniveauet for utilsigtede effekter.
- Emneord: Pesticider, Afdampning, Øko-toksikologi
- Layout: Heidi Friis Odgaard, Ann-Katrine Holme Christoffersen
- ISBN: 978-87-7772-972-0
- ISSN (elektronisk): 1600-0048
- Sideantal: 43
- Internetversion: Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside <http://www.dmu.dk/Pub/FR610.pdf>
- En udskrift kan købes hos: Miljøministeriet
Frontlinien
Rentemestervej 8
2400 København NV
Tlf.: 7012 0211
frontlinien@frontlinien.dk
www.frontlinien

Indhold

Forord 5

Dansk sammendrag 6

English summary 8

1 Indledning 10

- 1.1 Baggrund for projektet 10
- 1.2 Formål med projektet 10

2 Litteraturstudie over modeller for afdampning af pesticider 12

- 2.1 Deterministiske modeller 12
- 2.2 Empiriske modeller 14
- 2.3 Valg af modelparadigma på baggrund af litteraturstudie 17

3 Opstilling af modellen AirScreen 18

- 3.1 Baggrund for opbygning af AirScreen 18
- 3.2 Beregning af afdampningsfluks 19
- 3.3 Beregning af luftspredning 23

4 Tolkning af beregnede koncentrationer i luften 28

- 4.1 Påvirkning af vandsøjle 28
- 4.2 Beregningseksempel 31
- 4.3 Diskussion af usikkerhedsberegninger 36

5 Konklusion 38

Referencer 40

[Tom side]

Forord

Med Finansudvalgets vedtagelse af aktstykke 156 blev der skabt finansieringsgrundlag for projektet om fordampning og atmosfærekemisk omdannelse af pesticider i forbindelse med realisering af Regeringens Pesticidhandlingsplan II. Der foreslås i aktstykke iværksæt et arbejde, der har til formål dels at udvikle de nødvendige modeller til at beskrive pesticiders opførsel i atmosfæren, dels at opstille dokumentationskrav til producenterne af pesticiderne samt metoder til vurdering af dokumentationen fra producenterne. Projektet er gennemført af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) i samarbejde med Danmarks Jordbrugsforskning (DJF) og Forskningscenter Risø (Risø). Projektet startede i 2000 og afsluttedes i 2003.

Feltundersøgelserne er udført på Forskningscenter Flakkebjerg (DJF), hvor DMU har stået for atmosfæriske målinger, DJF for sprøjtning af pesticider og atmosfærisk deposition, og Risø for meteorologiske målinger.

Feltundersøgelser og analyse af prøver er udført af DJF, Risø og DMU. Seniorforsker Helge Rørdam Olesen, DMU har udført modelberegninger med OML modellen.

Projektet har haft en styringsgruppe med repræsentanter fra Miljøstyrelsen (MST): Kaj Juul Madsen, Jørn Kirkegaard og Jens Mossin. Alle de involverede parter takkes for hjælp og godt samarbejdet.

Dansk sammendrag

I rapporten beskrives en simpel model kaldet AirScreen, der kan beregne et specifikt pesticides fordampning fra jord og blade efter udsprøjtning, samt mulige afledede effekter for vandlevende organismer i nærheden af marken. Modellen beregner pesticidets koncentration i luften og mulige effekter i vandmiljøet tæt på et sprøjtet areal. For at sikre en screening, hvor et pesticid, der i virkeligheden er uacceptabelt skadeligt, ikke fremstår i modellen som uskadeligt, anvendes et stokastisk princip. Samtidig gøres modellen så realistisk som muligt i dens håndtering af transportmekanismer for at sikre at den blive så tæt på virkeligheden, som det er muligt, for en screeningsmodel. Modellen er udviklet dels på baggrund af eksperimentelle afdampningsdata, der er afrapporteret separat (Andersen et al., 2006) og dels på baggrund af litteraturdata for afdampning.

Den usikkerhed, som er forbundet med beregning af afdampningen fra jord og planteoverflader bliver bestemt sammen med den usikkerhed, der vurderes at gælde for de nødvendige fysik-kemiske parameters værdi, så som damptryk, opløselighed og adsorption til blade og jord. Baseret på disse to kilder af usikkerhed beregnes en samlet usikkerhed på modelestimatet. Andre kilder til usikkerhed er også til stede som fx de lokale turbulensforhold og de meteorologiske betingelser i øvrigt. Desuden indgår der en ruhedsfaktoren for landskabet omkring marken. Disse andre forhold er dog værdisat i modellen på en måde, der generelt vil sikre mod en underestimering af luftkoncentrationen. Ruhedsfaktorens betydning i modellen er i øvrigt begrænset. Den usikkerhed, der er inddraget i modelestimatet giver en øvre 99 % fraktil værdi for luftkoncentrationen, der er 10-100 gange over en 50 % fraktil værdi. Andre usikkerhedsfaktorer skal derfor være i denne størrelsesorden for at kunne få betydning. Der eksisterer ikke deterministiske modeller for afdampning, der kan tillægges den samme troværdighed som de empiriske modeller, der er brugt til udvikling af AirScreen. Desuden vil enhver model for pesticides fordampning anvende fysisk-kemiske data med samme usikkerhed som AirScreen. Derfor er den usikkerhed, som er fundet med AirScreen en generel usikkerhed som også vil være i mindst samme størrelse for mere komplicerede modeller. De mere komplicerede modeller vil desuden let kunne indføre ekstra usikkerhed gennem en overparametrisering i forhold til manglende tilgængelighed af nødvendige og mere komplicerede empiriske data.

I det omfang, der findes toksikologiske data, der kobler luftkoncentration med effekter i det terrestriske miljø, vil de beregnede luftkoncentrationer kunne anvendes direkte til beregning af et farepotentiale. Der er imidlertid meget få terrestriske data tilgængelige til dette formål. I forhold til vandorganismer, hvor der findes langt flere data, tolkes luftkoncentrationen i den nuværende version af AirScreen ud fra en ligevægtsbetragtning mellem vand og luft. Derved muliggøres en hurtig screening i forhold til hvilke pesticider, der potentielt kan udgøre en risiko for vandorganismer. Den manglende kobling til terrestrisk økotoksikologi er således ikke udtryk for nogen prioritering af relevans, men alene styret af datatilgængelighed. Det er meget tænkeligt at visse terrestriske orga-

nismer kan regnes for mere eksponeret i forhold til kontamineret luft end de akvatiske organismer.

Den udviklede software med modellen er frit tilgængelig med reference til denne rapport, og kan erhverves ved at kontakte Peter Borgen Sørensen, Danmarks Miljøundersøgelser (e-mail: pbs@dmu.dk).

English summary

This report describes a simple model, AirScreen, for determination of the evaporation of pesticides from soil and leaves after spraying and relates this to potential harmful effects for water living organisms close to the field. The model is developed for calculation of the evaporation from the field after spraying including the resulting air concentration and possible impact in the surface water environment close to the field. A stochastic modelling approach is applied in order to secure a screening, where a pesticide that truly is unacceptably harmful never will be predicted by the model to be surely harmless. The transportation mechanisms in the model are made as realistic as possible for screening purposes. The model is developed based on pesticide evaporation data found in the closely related report (Andersen et al., 2006) and based on other literature values.

The uncertainty related to the calculation of evaporation from soil and plant surfaces are quantified together with the uncertainty intervals of the basic physical-chemical parameters. These two sources of uncertainty are included in the uncertainty calculation by the model. Other sources of uncertainty also exist as e.g. the local condition of turbulence and meteorological conditions. The roughness factor of the landscape around the field is also considered. These other sources of uncertainty are handled in such a way that the results are secured against under estimation of the concentration levels and thus focussing on worst case conditions. The uncertainty of the model in relation to the roughness factor is analyzed and identified as not critical for the total uncertainty when compared with the other sources of quantified uncertainty. The uncertainty calculated by the model yields an upper 99 % fractile value in air concentration that is 10-100 time higher than the 50 % fractile value. So, other uncertainty sources need to be in this order of magnitude before they can be considered as serious. Any model for pesticide evaporation will use the same basic physical-chemical parameters as AirScreen and thus be subject to the same levels of parameter value uncertainty. It is therefore not possible, by any model, which is more complex than AirScreen, to reduce the level of uncertainty predicted by AirScreen considerably. Contrary, more complex models will tend to include additional uncertainty due to lack in critical supporting empirical knowledge about parameter values and functional relationships.

The terrestrial environment can be assessed using the calculated air concentration levels when eco-toxicological data are available. However, the situation is that very few such data are available at present. More data exist in relation to water organisms so AirScreen uses this type of data to interpret the results in relation to the surface water environment. This interpretation is done based on an assumed equilibrium condition for the transport of pesticide between the water and the air. This approach makes a fast and easy screening possible. Thus, the missing consideration of terrestrial eco-toxicological data is not due to any prioritization claiming that the water environment is most important to assess, but just a result of a data gap. It can easily be the case that some terrestrial organ-

isms are directly exposure to the air born pesticides and thus highly relevant to be included in a risk assessment of the pesticide evaporation.

The developed software is freely available with reference to this report and can be retrieved by contacting Peter Borgen Sørensen, NERI, Denmark, (email: pbs@dmu.dk).

1 Indledning

1.1 Baggrund for projektet

Pesticider, der sprøjtes på marker eller udyrkede arealer kan transporteres direkte til atmosfæren (spray drift) eller indirekte gennem fordampning fra jord og planter. Derefter spredes pesticider i atmosfæren og transporteres til andre steder, hvor de kan blive deponeret. Ved skiftevis fordampning og deposition kan pesticiderne transporteres over lange afstande og fx nå til arktiske områder, hvor transporten aftager pga. lavere temperaturer og mindre fordampning. Mere lokalt kan pesticider sprøjtet på en mark nå nærliggende naturområder. Fordampning og atmosfærisk transport er to meget vigtige processer for spredning af visse pesticider i miljøet.

For myndighederne er det nødvendigt at kende pesticidernes skæbne i miljøet, idet deres tilstedeværelse kan give anledning til problemer i forskellige dele af miljøet. For at kunne bedømme producenternes ansøgninger om godkendelse af nye pesticider er det derfor nødvendigt at myndigheder kan forudsige realistiske koncentrationsniveauer således at mulige økotoksikologiske konsekvenser kan estimeres.

Emission af gasformigt pesticid til atmosfæren kan ske under sprøjtningen, mens dråberne befinder sig i atmosfæren inden de afsættes. I øvrigt kan der under sprøjtningen ske en emission af pesticidholdige små dråber eller partikler, der kan transporteres over større afstande. Denne emission vil blive styret meget af de fysiske forhold omkring udsprøjtningen og sammensætning af selve sprøjtevæsken.

Efter afsætning af pesticider på jord eller planter, kan der ske en emission af gasformigt pesticid fra overfladen. Emissionen er en funktion af pesticidets egenskaber (fx damptryk, Henrys lov konstant, K_{oc} osv.), overfladen (temperatur, vandindhold, ruhed) og atmosfærisk turbulens, som bl.a. afhænger af ruheden. Denne proces undersøges i nærværende projekt.

1.2 Formål med projektet

Projektets hovedformål er at bestemme vigtige informationer om pesticiders egenskaber, der er nødvendige for at kunne beskrive pesticiders opførsel i atmosfæren, således at der kan opstilles dokumentationskrav til producenterne og etableres metoder til vurdering af dokumentationen fra producenterne. Følgende elementer indgår i projektet:

- a) Identifikation af vigtige forhold, der har betydning for pesticiders emission til luften efter udsprøjtning.
- b) Udvikling af en simpel model, som kan forudsige nye pesticiders fordampning og overordnede betydning for nærmiljøet omkring marken.

- c) Tørdeposition. Der undersøges om tørdeposition i nærheden af marker, som er blevet sprøjtet, kan være så stor, at der skal tages hensyn til dette ved godkendelse af pesticider.

Projektet afrapporteres med to rapporter: (1) En eksperimentel undersøgelse (Andersen et al., 2006) og (2) Nærværende rapport, der beskriver en simpel model til forudsigelse af afdampning til marknære områder.

2 Litteraturstudie over modeller for afdampning af pesticider

Der er foretaget en litteraturgennemgang af eksisterende arbejder i forbindelse med opstilling og vurdering af modeller, der beskriver fordampning af pesticider og deres transport i nærområdet omkring den sprøjtede mark. De forskellige typer af modeller kan med fordel opdeles i to hovedgrupper: deterministiske modeller og empiriske modeller.

2.1 Deterministiske modeller

Deterministiske modeller søger en beskrivelse gennem en induktiv tilgang, hvor fysiske og kemiske sammenhænge kobles teoretisk i en årsags-virkningskæde holdt sammen af massebalance for stof, vand og evt. energibevarelse. Transport og omsætning i jord/plante systemet kædes sammen med frigivelse til atmosfæren og evt. den resulterende transport i nærområdet af marken. Disse modeller er typisk ret komplekse, med en række forskellige undermodeller, der giver input til hinanden. Pesticidfordampningen synes at være stærkt relateret til forholdene i grænselaget mellem luft og medie (jord, blad eller vandoverflade) og samtidigt styret af fugtighedsforhold og fordampning af vand. Dette betyder at energibalancen for den pågældende overflade er vigtig og denne er ofte stærkt styret af strålebalance, med en positiv nettoindstråling om dagen og en negativ netto udstråling om natten. I en model, der tager disse forhold med, kan overfladen godt have en anden temperatur end luften og en sådan model betegnes non-isotherm. Modsat vil en model, der ikke inkluderer strålebalance, men kun evt. simpel varmeledning, blive betegnet isotherm. Reichman et al. (2000 b) viser, at der er en ret stor forskel mellem non-isotherme og isotherme modeller. Det er klart at de non-isotherme modeller er noget mere komplekse end de isotherme. Forhold som fx øget afdampning ved dugdannelse som er observeret af Andersen et al., (2006) vil kun kunne blive inddraget i deterministiske modeller under non-isotherme forhold.

Jury et al., (1983), opstiller en model for en jordsøjle, hvor pesticidet fordeles mellem poreluft, vand og adsorberet fase. Den mængde pesticid, der er til stede i poreluften bestemmer hvor meget, der kan fordampe til luften. En effektiv diffusionskoefficient for jordsøjlen beregnes, hvor der tages højde for at pesticid både kan diffundere gennem luften og vandet. Modellen forudsætter en konstant vandbevægelse i jorden, der enten kan transportere stoffet væk fra jordoverfladen eller op mod jordoverfladen og på denne måde påvirke fordampningen til luften. Den effektive diffusionskoefficient og vandbevægelsen bestemmer tilsammen den rate, ved hvilken stoffet kan blive tilgængeligt ved jordoverfladen. Fra jordoverfladen forudsættes det at pesticid bliver transporteret gennem et laminart grænselag ved simpel diffusion. Denne model danner basis for de andre nævnte isotherme modeller. Da vandbevægelsen er en tvangsfunktion, der forudsættes, betyder det, at modellen ikke medtager dynamikken ved fordampning og non-isotherme forhold. Det er dog muligt med denne model at beregne, hvad vandbevægelsen i jorden betyder for pesticidfordampningen.

De principper, som modellen af Jury et al. (1983) bygger på, er blevet brugt af Wang et al. (2000), hvor den dråbevis tilførelse af pesticider søges beskrevet gennem en 2-dimensional tilgang. Derved tages der højde for, at pesticidet ikke bliver jævnt fordelt på jordoverfladen. Jurys princip blev udbygget lidt af Chen et al., (2000), der indbyggede diffusion af vanddamp, hvilket får en vis betydning tæt ved jordoverfladen. Tiktak et al. (1998) anvender Jurys princip til en GIS model, der kortlægger fordampning og nedvaskning, men der blev identificeret en meget stor usikkerhed i disse beregninger.

Reichman et al. (2000 a og b) opstiller en meget kompleks non-isotherm model for pesticidfordampning fra bar jord. Det er en deterministisk model for både vand, stof og varme. Vandbevægelsen beregnes i jord ved brug af den styrende differentiaalligning som forudsætter Darcyflow med variabel permeabilitetskoefficient, samt vandtransport i dampfase i jordens porer. På jordoverfladen beregnes fordampning af vand ved brug af en energibalace, hvori ind- og udstråling af energi indgår. Temperaturen på jordens overflade, samt variationen i dybden, beregnes. Styrende differentiaalligninger for stoffets transport og omsætning stilles op, hvori både vandindholdet, vandbevægelsen og temperaturforholdene indgår. På tilsvarende vis opstiller Scholtz et al. (2002 a og b) ligninger for både vand, varme og stof, men i dette arbejde inkluderes planterne, så fordampningen fra blade også er medtaget. Beregninger i Reichman et al. (2000 a) viser, at fordampning af et pesticid ofte afgøres af forhold i den øverste mm af jordsøjlen og dette ses også i Jury et al. (1983). Dette gælder især de første døgn efter udsprøjtning.

En faktor som de deterministiske modeller er meget følsom over for er, begyndelsesbetingelsen. Det er forudsat ved start, at stoffet er jævnt fordelt i det øverste lag jord. Dette er problematisk, når et stof sprøjtes ud på jordoverfladen, da denne initiale dybde er svær at bestemme samtidig med, at stoffet rent faktisk ikke er fordelt jævnt fra starten, da sprøjtevæsken bliver suget ind i jordmatrixen fra overfladen og nedefter i de øverste mm. Det er meget kritisk for modellen, hvad denne initiale dybde sættes til, da den initiale stofkoncentration og dermed til en vis grad fordampningsraten er omvendt proportional med den initiale dybde.

Desuden forudsætter alle deterministiske modeller, at jorden er horisontalt homogen og at grænsen mellem luft og jord er veldefineret i vertikal retning. Det betyder at modellerne forudsætter at jordoverfladen er helt flad uden nogen ruhed, når det gælder forholdene i jordsøjlen. Men det forhold at fordampningen fra jordoverfladen kan styres af faktorer, der gælder for den yderste mm i jordsøjlen mod luften, sammenholdt med en forudsætning om en helt flad jordoverflade er yderst kritisk, da jordoverfladen ikke kan betegnes som "helt flad" målt i forhold til en lagtykkelse på en enkelt mm. Det reelle kontaktareal mellem luftmassen og jordoverfladen vil således blive stort i forhold til en dybde på 1 mm i jordoverfladen, simpelthen fordi overfladen ligner et "bjerglandskab" set fra denne lille længdeskala. Dette betyder at håndteringen af jordoverfladen i modelsammenhænge er yderst kompliceret (Sørensen, 2004). Ingen deterministisk model håndterer dette problem og der kan således stilles begrundet spørgsmålstejn ved om deterministiske modeller på deres nuværende udviklingstrin er brugbare til simulering af virkelige forhold med kompliceret geometri. En oversigt over de deterministiske modeller er vist i Tabel 2.1.

2.2 Empiriske modeller

Empiriske modeller tager udgangspunkt i en induktiv tilgang, hvor nøgelfaktorer korreleres med målinger for at etablere en prædikativ sammenhæng. Modsat de deterministiske modeller opstilles der ikke alene teoretisk begrundede årsags/virknings sammenhænge, men i stedet udføres en empirisk fitning mellem målt fordampning, hvori der indgår teoretisk viden om stofferne og de omstændigheder de er blevet udsprøjtet under. Sådanne modeller er mere robuste over for usikker viden om de detaljerede forhold, mens de til gengæld ikke i samme grad som de deterministiske modeller kan bidrage til specifik viden om sammenhænge mellem virkningsmekanismer.

Hvis der hersker en god teoretisk viden og dermed en begrænset usikkerhed omkring alle betydende forhold, vil en deterministisk model typisk være at foretrække. Er det modsatte tilfældet, kan det ofte være bedre med en empirisk model da denne bedre kan håndtere den fremherskende usikkerhed omkring specifikke sammenhænge.

I grundtræk vil pesticidfordampningen i det ydre miljø foregå fra enten jord, blade eller vandoverflade, hvor det dog er jord og blade, der er mest interessante for danske dyrkningsforhold. Derfor er de enkelte modeller opdelt efter hvilke type medie de beskriver. Det samlede resultat er vist i Tabel 2.1.

Nash (1989) undersøgte en simpel empirisk model for fordampning fra jord i kontrollerede forsøg i laboratoriet. Den forudsætter en førsteordens fjernelse af pesticid med fordampning, samt en temperaturafhængighed der følger et Arrhenius udtryk. Under disse kontrollerede forhold hersker der en vis overensstemmelse mellem måling og fitning, selvom der ikke kan siges at være en god overensstemmelse.

Watanabe (1993) undersøgte fordampning fra de fire medier: vand, jord, risplanter og glas. Det drejer sig om laboratorieforsøg, hvor de målte fordampningsrater korreleres med fysisk-kemiske parametre for de undersøgte pesticider. Der indgår 14 stoffer i forsøgene og der synes at være rimeligt gode korrelationer mellem følgende parametre og målte fordampningsrater fra de forskellige medier: vand og glas korrelerer med damptryk og opløselighed, mens jord og risplanter korrelerer bedst til damptryk, opløselighed og K_{oc} .

Jansma og Linders (1995) har lavet en undersøgelse, der bygger på den såkaldte Dow metode, hvor en 1.-ordens koefficient bestemmes ud fra damptryk, opløselighed og K_{om} . Beregnede koefficienter blev sammenholdt med målte for 9 stoffer og der ses ikke nogen god sammenhæng. Meget tyder på at selve princippet om at beskrive fordampning som en 1. ordenes fjernelse en er grov tilnærmelse, der ikke bør bygges videre på ved fuld skala.

Smit et al. (1997) har undersøgt empiriske sammenhænge mellem fysisk-kemiske egenskaber for pesticider og den akkumulerede fordampning fra bar jord. Sammenhængen er analyseret på baggrund af emissionsmålinger af 31 pesticider ud fra data i 14 publikationer, der indeholdt tilstrækkeligt med relevante oplysninger. Smit et al. (1997) finder den bedste empiriske sammenhæng ved at sammenholde den akkumulerede

fordampning over tre uger med fraktionen af pesticid i gasfasen i det øverste jordlag. Fraktionen af pesticid i gasfase i det øverste jordlag er i princippet bestemt ud fra damptryk, vandopløselighed og adsorptionskoefficient (K_{om}). Smit et al. (1997) fandt det nødvendigt at dele data op således, at fordampningen målt i forsøg med meget tørre jordforhold behandlede separat ud fra en antagelse om, at pesticider adsorberer kraftigere til udtørret jord.

Smit et al. (1998) har lavet litteratursøgning på fordampning af pesticider fra planter og fandt 14 referencer (13 forskellige pesticider) med tilstrækkelig relevant information. Smit et al. (1998) har analyseret de empiriske relationer mellem fordampning fra planter (akkumuleret over en uge) i både felt- og klimakammerforsøg og damptryk (VP), oktanol-vand koefficient (K_{ow}), Henry koefficient (K_{Henry}) samt forholdet $VP K_{ow}^{-1}$ og $K_{Henry} K_{ow}^{-1}$. K_{ow} er inddraget af hensyn til en eventuel adsorption til plantens overflade. Den bedste korrelation blev fundet til damptrykket alene. Smit et al. (1998) skriver, at litteraturen indikerer, at de fleste pesticider kun i ringe grad trænger ind i blade uden hjælpestoffer. Sammenholdes Smit et al. (1997 og 1998) finder de, at fordampningen generelt er større fra planter end fra jord. Smit et al. (1998) forklarer dette ved, at det organiske indhold i jorden binder pesticider mere effektivt end vokslaget på planter. Således vil de aktuelle vejrforhold, inkl. sollys og vindhastighed, betyde mere for fordampning fra planter end fordampning fra jord. Regn vil kunne forårsage en "wash-off" af pesticid fra planten og dermed nedsætte fordampningen betydeligt. Pesticidfordampning fra jord under plantedække antages at være af mindre betydning, idet planterne giver læ hvilket medfører forholdsvis lav atmosfærisk transport væk fra jordoverfladen (Smit et al. 1998).

Woodrow et al. (1997) har sammenholdt den maksimale fordampningsfluks, dvs. fluksen op til 24 timer efter sprøjtning, med de fysisk-kemiske parametre damptryk (VP), adsorptionskoefficient (K_{oc}) og vandopløselighed (S_w) for 15 forskellige pesticider på bar jord. Woodrow et al. (1997) udregner forholdet $R_{surf} = VP / (K_{oc} \times S_w)$ og finder, at dette forhold korrelerer godt til den maksimale fluks fra bar jord. I korrelationen indgår næsten de samme parametre som hos Smit et al. (1997), men hos Woodrow et al. (1997) indgår K_{oc} i stedet for K_{om} som bruges af Smit et al. (1997). Woodrow et al. (1997) finder også en god korrelation, når sprøjtet dosen tages med i betragtning. Denne korrelation viser dog større spredning end korrelationen uden sprøjtet dosis. Woodrow et al. (1997) foreslår, at dette skyldes, at den aktuelle overfladekoncentration ikke nødvendigvis er den forventede sprøjtet dosis og at der kun sjældent findes målinger af den aktuelle dosis.

Der er fundet god korrelation mellem den målte maksimale fordampningsfluks fra planter og damptrykket af 12 forskellige pesticider (Woodrow et al., 1997). Tre af de refererede forsøg er gennemført med glasplader og Woodrow et al. (1997) antager at planteoverfladen kan betragtes som inert overflade i perioden lige efter sprøjtning.

Woodrow et al. (2001) har gentaget korrelationerne fra Woodrow et al. (1997), men med damptryk estimeret på baggrund af kemiske egenskaber og ikke litteraturværdier. Det opnåede resultat viste, at der ikke var stor forskel på brugen af litteraturværdier og estimerede damptryk i korrelationen.

Alvarez-Benedi et al. (1999) opstillede en empirisk model, der bygger på en boks-model for jord/luft systemet, hvor en 1.ordens kinetik indføres til beskrivelse af adsorptionen til jorden. Det kan udmærket tænkes at fordampningen af pesticider fra jordoverfladen er påvirket af adsorptionskinetik til jord. Den korte tidsskala, som har betydning for fordampningen (timer), kan godt betyde, at der ikke bør regnes med ligevægtsadsorption, men derimod en kinetisk adsorption. Der er dog flere forhold, der peger på at dette arbejde ikke er så betydningsfuldt. For det første er det langt fra sikkert at adsorptionskinetik har en reel væsentlig indflydelse. Dette skyldes at fordampningen er en relativ usikker størrelse, hvorfor det ikke nødvendigvis vil have en betydning selvom der ikke er fuldstændig ligevægt inden for en times tid. For det andet er den model, som der foreslås her, ikke særlig relevant for overfladeudsprøjtet pesticid, da den bygger på en boks-model, hvor pesticidet fordeles homogent i en vis dybde. Dette er, jvf. diskussionen af de deterministiske modeller ovenfor, en væsentlig forudsætning, da det er den øverste mm af overfladen, der kan være styrende for fordampningen på en yderst kompliceret måde.

Atienza et al. (2001) tolkede vindtunnelforsøg med en forudsat eksponentielt faldende fordampning. Der ses en rimelig god korrelation under disse kontrollerede forhold, hvilket peger mod at en 1-ordens fjernelse er i stand til at beskrive vindtunnelforsøg.

Tabel 2.1 Oversigt over modeller for pesticidfordampning, der er opdelt efter hvilken type af model, samt hvilket medie (jord, blade, vand) de inkluderer.

	Deterministisk model		Empirisk model
	Isothermal	Non-isothermal	
Fordampning fra bar jord	Jury et al., 1983	Scholtz et al., 2002a	Nash, 1989
	Wang et al., 2000	Reichman et al., 2000a	Watanabe, 1993
	Chen et al., 2000		Jansma and Linders, 1995
	Tiktak et al., 1998		Smit et al., 1997
			Woodrow et al., 1997
			Alvarez-Benedi et al., 1999
			Atienza et al., 2001
Fordampning fra Plantedække		Scholtz et al., 2002a	Watanabe, 1993
		Haith et al., 2002	Woodrow et al., 1997
			Smit et al., 1998
Fordampning fra vandoverflader			Watanabe, 1993
			Woodrow et al., 1997

2.3 Valg af modelparadigma på baggrund af litteraturstudie

Nuværende deterministiske modeller til beregning af fordampningsfluks er meget komplicerede og derfor parameterkrævende, hvilket betyder at deres brug skønnes at ligge udover det realistiske til brug ved screening. Desuden tager ingen modeller højde for basale geometriske forhold ved overgangen mellem luften og den faste overflade. Det skønnes derfor at være ud over dette projekts rammer at anvende deterministiske modeller.

Derudover findes der lovende korrelationsanalyser i den internationale litteratur kombineret med Andersen et al., (2006), der kobler kemiske egenskaber med målte fluksværdier. Derfor anvendes der i dette projekt en empirisk tilgang i modeludviklingen, hvor fluksmålingerne fra dette projekt suppleres med data fra litteraturen

3 Opstilling af modellen AirScreen

3.1 Baggrund for opbygning af AirScreen

I det følgende beskrives en screeningsmodel, der benævnes AirScreen. Formålet med modellen er at skabe mulighed for, på et videnskabeligt sundt grundlag, at få et hurtigt indtryk af, hvorvidt pesticider, gennem fordampning efter udsprøjtning, kan udgøre en risiko for nærområdet omkring marken. Det prioriteres højt at sikre sig mod at et pesticid, der reelt udgør en for stor øko-toksikologisk risiko gennem lufttransport, fejlagtigt vurderes til ikke at udgøre en risiko (falsk negativ). Derved muliggøres en hurtig screening i forhold til hvilke pesticider, der potentielt kan udgøre en risiko. Modellen er bygget op til at være langt mere realistisk end de eksisterende simple screeningsmodeller som fx Smit, 1997. På den anden side vil AirScreen ikke være så kompliceret at det vil kræve store omkostninger at bruge modellen, da den vil blive baseret på få, simple og relativt velkendte parametre. For at sikre mod falske negativer er AirScreen bygget op omkring et stokastisk princip, hvor betydningen af variationen i inputdata er søgt kvantificeret. Dette omfatter dels usikkerheden ved input parameter og dels usikkerheden ved selve den grundlæggende data fitting. På dette punkt afviger AirScreen fundamentalt fra andre tilgængelige modeller indenfor området og således også i forhold til Woodrow et al., 1997 der har lavet en kobling mellem deres estimerede maksimale fluks og en simpel spredningsmodel (Screen 3) udviklet af US EPA.

I forbindelse med udviklingen af en dynamisk model for et specifikt opland er der blevet udviklet en model for lufttransport og deposition af pesticider, PESTDEP (Asmann et al, 2003). Denne model er bygget op for at understøtte et forsøg på at opnå en fuld dynamisk beskrivelse af alle transport mekanismer til overfladevand. PESTDEP er dog baseret på en empirisk beskrivelse af fordampning byggende på en akkumuleret fordampning over 21 dage, hvilket gør at den nuværende opsætning ikke udgør en reel dynamisk beskrivelse af fordampningsprocessen. I det omfang man vil bruge meget komplicerede modeller med tidsdynamiske forudsigelser, er modeller som PESTDEP relevante. Der er således ikke udført nogen samlet usikkerhedsanalyse af PESTDEP af den simple grund, at det er meget svært eller nærmest umuligt at få overblik over usikkerheden, når så mange forskellige funktionelle sammenhænge kobles sammen. Der er dels usikkerheder, der opstår i de funktionelle approksimationer og dels usikkerheder omkring værdisætning af inputparametre. Hvis en kompliceret model forudsiger "ingen risiko" så er det ofte usikkert med hvilken sandsynlighed modellen passer, hvorved der åbnes op for falske negativer. Sådanne modeller er derfor typisk brugbare som en understøtning af andre betragtninger gennem testning af standardiserede scenarier.

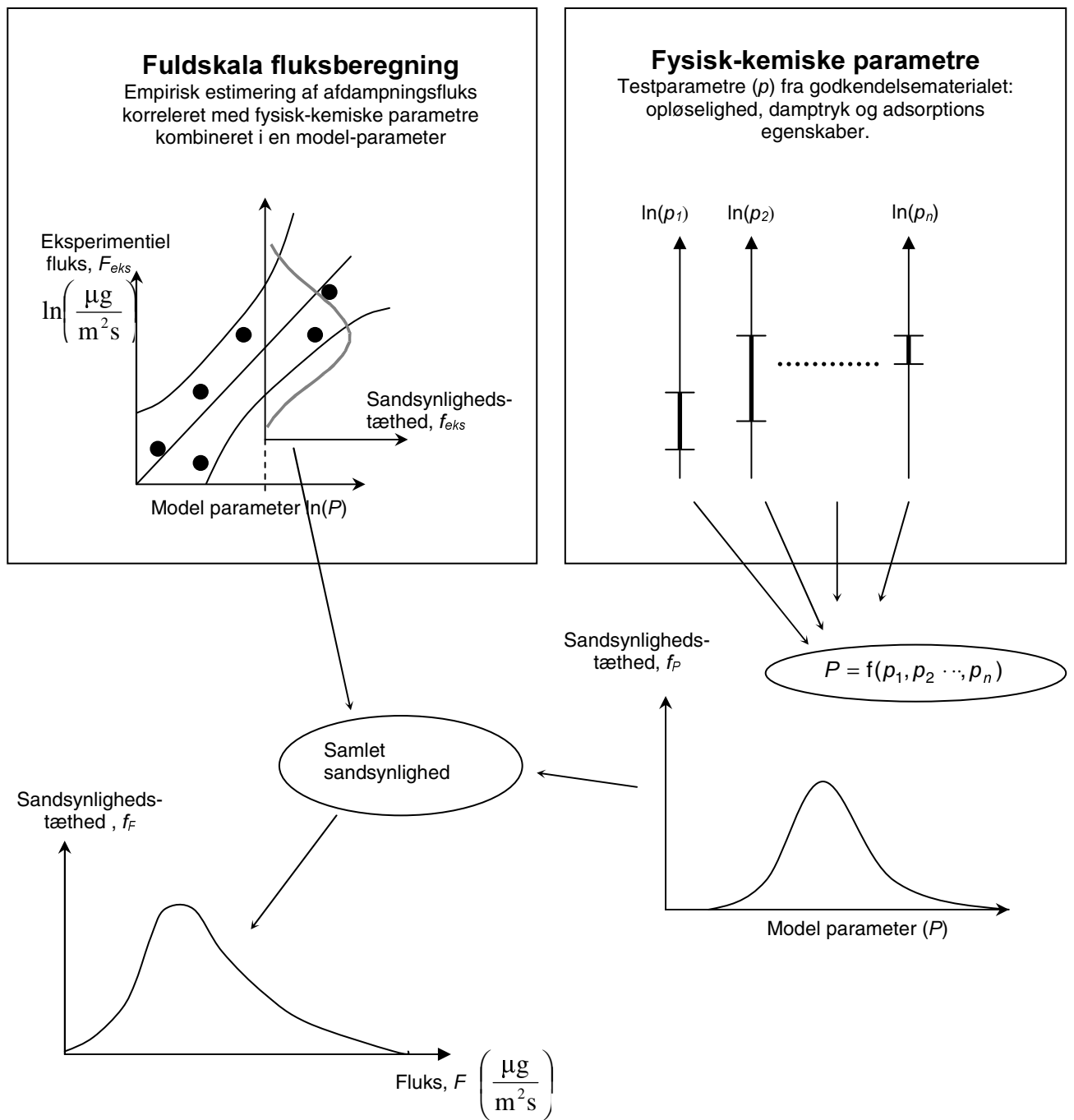
I modsætning hertil er AirScreen konstrueret til at undgå falske negativer. Forudsiger AirScreen at et pesticid ikke udgør nogen risiko så vil en mere kompliceret model, der er tættere på virkeligheden, have svært ved at ændre på den konklusion. Omvendt hvis AirScreen finder et pesticid

problematisk, så kan det være nødvendigt med mere detaljerede analyser for at understøtte konklusionen fra denne simple model.

AirScreen kræver kun et simpelt input som er let tilgængeligt fra godkendelsesmaterialet og beregningstiden er få sekunder på trods af at der udføres en usikkerhedsanalyse med stokastiske beregninger. Principperne i modellen bygger på en empirisk bestemmelse af afdampningsfluks, samt en Gausisk spredningsmodel som den er formuleret i OML modellen udviklet på DMU. Det er dog vigtigt at påpege at mangelfulde input data, der ikke beskriver den reelle variationsbredde, vil betyde at AirScreen underestimerer usikkerheden og derfor ikke mere vil sikre mod falske negative.

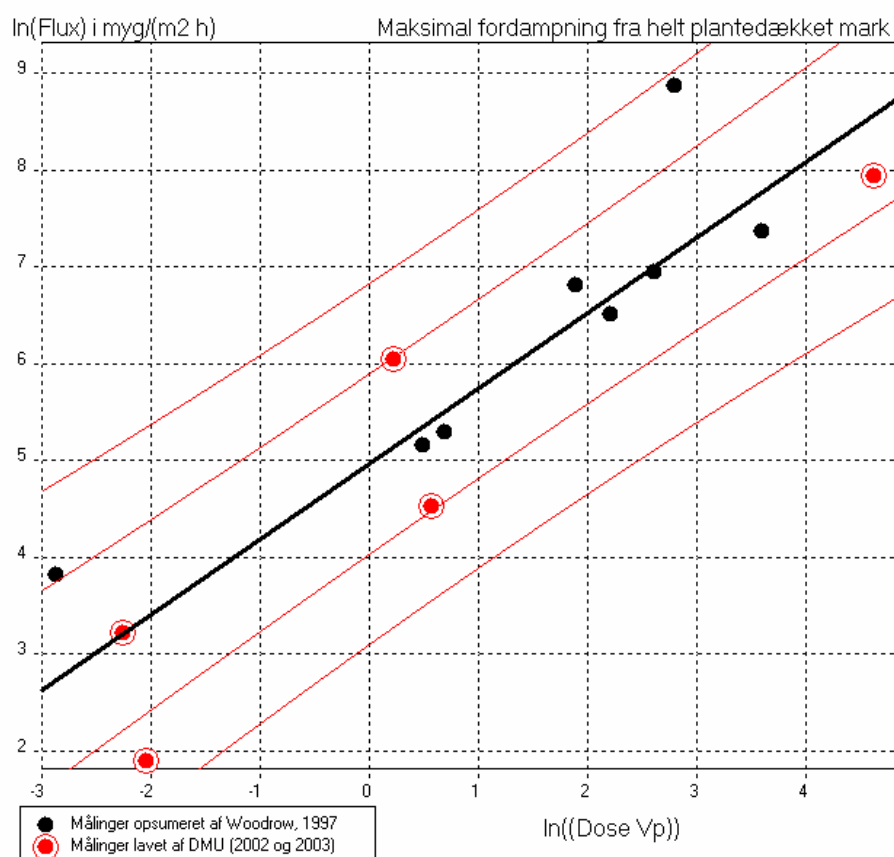
3.2 Beregning af afdampningsfluks

Princippet bag beregningen af afdampningsfluks fremgår af figur 3.1. nedenfor.



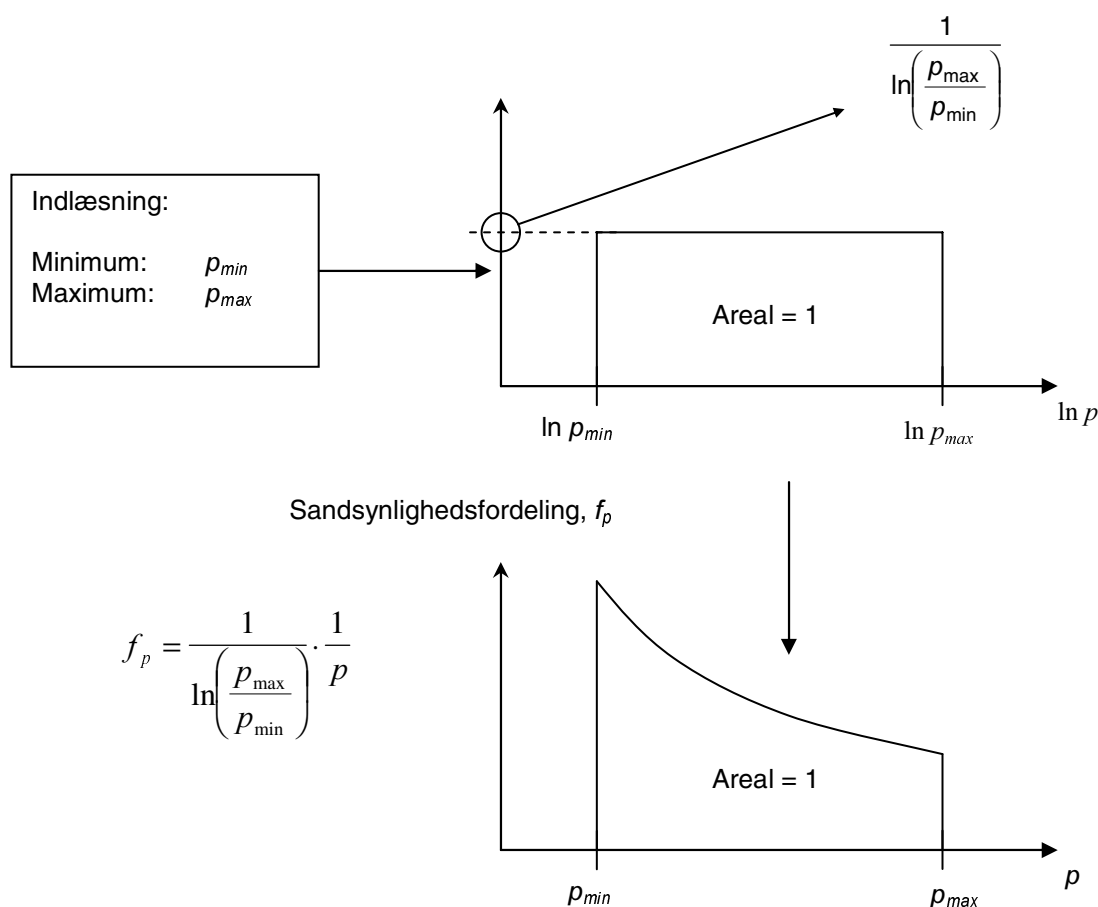
Figur 3.1 Estimering af fordampningsfluks. Usikkerheden fra den empiriske relation mellem fysisk-kemiske egenskaber og fluks findes ved regressionsanalyse. Denne usikkerhed kobles med usikkerheden omkring de fysisk-kemiske parameters værdier i en sandsynlighedstæthed, der afspejler den samlede sandsynlighed.

Afdampningsfluksen fra det oversprøjtede område forudsættes alene styret af fysisk-kemiske parameter på en måde, der er evalueret gennem fuldskalamålinger i projektet samt data fra litteraturen. I modellen er det muligt at vælge mellem forskellige flukskurver alt efter om det drejer sig om afdampning fra jordoverfladen eller plantedække. Afdampningsfluksen styres af mange andre faktorer end de stof relaterede fysisk-kemiske egenskaber, såsom fx klima, forhold ved jord/plante dække og sprøjteteknik. Derfor vil en simpel model, der kun lader sig styre af fysisk-kemiske egenskaber have en vis usikkerhed. Det er baggrunden for, at der anvendes en statistisk tilgang overfor afdampningsfluksen, hvor den reelle usikkerhed kvantificeres som det giver sig udtryk for i de eksperimentelle data. Denne usikkerhed beregnes som usikkerheden på et løbende punkt på regressionsmodellen vist som tynde røde linjer i Figur 3.2, svarende til afdampning fra plantedækket jord som funktion af $dose \cdot v_p$ og som der er hentet direkte fra AirScreen. Der findes en tilsvarende flukskurve i forhold til bar jord, hvor x-aksen er beskrevet ved $\frac{dose \cdot v_p}{K_{oc} \cdot S_w}$ efter retningslinjer fra Woodrow et al., (1997).



Figur 3.2 Den empiriske ln-lineære fitning, som fremstår i AirScreen, mellem maksimal fordampningsfluks ($\ln(Flux)$) for plantedækket overflade samt damptryk og dosis ($\ln(dose \cdot v_p)$). De sorte Data punkter er data fra Woodrow et al., 1997, mens de røde datapunkter svarer til fluksbestemmelsen (første døgn middel) i dette projekt (Andersen et al., 2006). Den røde kurve viser hhv. en og to gange spredning for estimering af løbende punkt.

De fysisk-kemiske egenskaber vil ikke være kendt med vilkårlig præcision, men derimod ofte være behæftet med betydelig usikkerhed. Denne usikkerhed bliver inkluderet i modellen ved at indlæse et realistisk værdi-interval for hver parameter i stedet for en bestemt værdi. Den relative usikkerhed er forudsat jævnt fordelt, hvilket svarer til at afvigelsen fx sættes til at være indenfor +/- 50 % uden nogen præference i forhold til om den er + 20 eller - 20 %. Som eksempel: hvis et værdi-interval sættes til 1-4 så svarer det til at værdien sættes til 2 med en usikkerhed så den halve værdi altså "1" kan være sand med sammen sandsynlighed som den dobbelte værdi "4". Matematisk svarer det til at den logaritmiske værdi sættes til at være ligeligt fordelt (ligefordelt) i intervallet, se Figur 3.3 nedenfor.



Figur 3.3 Oversigt over sammenhængen mellem et usikkerhedsinterval baseret på en ligefordelt logaritmisk værdi og den tilhørende fordeling af de ikke-logaritmiske værdier.

Det er ikke muligt at give nogen entydig bestemmelse af hvilket type usikkerhedsinterval der bør vælges, men det er dog centralt at vurdere gyldighed af negative værdier. I mange tilfælde vil negative værdier være meningsløse. Det gælder fx for alle de fysisk-kemiske parametre, samt doserings niveauet, der tilsammen indgår i AirScreen. Et usikkerhedsinterval må derfor ikke indeholde negative værdier. Det betyder at brugen af en normalfordeling kan være problematisk. Hvis usikkerheden er relativ stor, vil en sådan beskrivelse nemlig let acceptere negative værdier. Logaritmiske fordelinger derimod har typisk ikke dette problem. En ligefordelt sandsynlighedsfordeling på en logaritmisk skala vælges i AirScreen, som en simpel beskrivelse, der ikke indeholder ulovlige negative værdier. Samtidig simuleres den ofte anvendte tilgang til usikker-

hed, hvor der defineres en relativ afvigelse (+/- %) i forhold til en mest sandsynlig værdi uden at der skelnes mellem om den ene procentvise afvigelse er mere sandsynlig end den anden eller om + % er mere sandsynlig end - %.

Usikkerheden på den eksperimentelle Fluks (F_{eks}) for fasthold værdi af P er forudsat ln-Normalfordelt som det fremgår af regressionen i Figur 3.2. Middelværdien for $\ln F_{eks}$ er forudsat lineært afhængig af $\ln P$ som det også fremgår af Figur 3.2. Gyldigheden af disse forudsætninger vurderes som rimelig, da de eksperimentelle punkter i Figur 3.2. er jævnt fordelt langs linjen uden nogen ekstreme outliners.

Usikkerheden fra hhv. afdampningsfluksen og parameterværdier kobles i beregning af en samlet usikkerhed med brug af følgende ligning:

$$f_F = \int_0^{\infty} f_{eks}(F = F_{eks}|P) \cdot f_P(P) dP \quad (1)$$

hvor modelparameteren, P , og afdampningsfluksen, F , begge er positive størrelser, hvilket kan begrunde at integrationsgrænsen starter i 0. Sandsynlighedstætheden for den eksperimentelle afdampningsfluks, f_{exp} , er en funktion af både P og F_{afl} , mens sandsynlighedstætheden for modelparameteren, f_P , kun er en funktion af P . Se i øvrigt Figur 3.1.

3.3 Beregning af luftspredning

Den styrende ligning for transport og dispersion i luft er følgende:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \left(u \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial c}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[K_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right] + S \quad (2)$$

hvor c er luftkoncentrationen af stoffet, u , v , og w er vindens middelhastighed hhv. i x , y og z aksens retning. Den turbulente dispersionskoefficient benævnes K med et indeks svarende til den pågældende retning. Dannelse/fjernelse af stof gennem fordampning, deposition og kemiske processer er beskrevet med S , hvor en positiv værdi svarer til dannelse af stof og/eller afdampning til luften. Ligning 2 er relativt kompliceret, da den er ikke-stationær og tager alle tre dimensioner med i betragtning. Til brug for screening er der ikke behov for denne grad af kompleksitet i geometri og tidlig udvikling, hvorfor ligningen i det efterfølgende vil blive simplificeret noget.

Baggrunden for denne simplificering kan ses i Figur 3.5, hvor en rektangulær mark med målene L_x og L_y er oversprøjtet med pesticid. Vindretningen er forudsat horisontal og vinkelret på y retningen, hvilket betyder at $v=0$ og $w=0$ i ligning 2. I vindretningen væk fra marken vil den største luftkoncentration forekomme langs linjen der skærer L_y på midten. Luftkoncentrationen langs denne linje vil øges hvis L_y øges, dog kun til en hvis grænse svarende til en "lang" mark. Den koncentration, der maksimalt kan opnås ved en stor L_y værdi svarer til at dispersionen i y retningen negligeres, altså ved: $\frac{\partial}{\partial y} \left[K_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \right] \approx 0$. Typisk vil transporten med

vindens middelbevægelse være dominerende i forhold til dispersionen i samme retning, hvilket i dette tilfælde betyder at: $\frac{\partial}{\partial x} \left[K_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right] \approx 0$.

Afstanden fra markkanten til det sted hvor luftkoncentrationen beregnes, vil være fra nogle få meter op til nogle få hundrede meter, da det er nærområdet, der betragtes. Da vindhastigheden vil være i størrelsesordenen m/s, betyder det at opholdstiden er kort fra stoffet fordampes fra den sprøjtede mark, til det forlader det yderste beregningspunkt nogle få hundrede meter længere henne i vindens retning. En typisk opholdstid på under 5 minutter er realistisk. Det bevirker en entydig balance mellem den flux et stof fordampes med og den resulterende luftkoncentration (quasi-stationære forhold). I ligning 5.2 betyder det at: $\frac{\partial c}{\partial t} \approx 0$.

Den korte opholdstid betyder, at egentlige kemiske processer dårligt kan nå at blive betydningsfulde, mens stoffet opholder sig i luften. Da AirScreen søger at over-estimere en mulig risiko, vil der ikke blive taget hensyn til tør eller våd deposition. Det betyder, at de eneste kilder til luftkoncentrationen af stof er fordampning, og når først stoffet er oppe i luften, regnes det som konservativt stof, der alene føres med vinden.

Med alle de nævnte simplifikationer kan ligning 2 omskrives til følgende ligning:

$$u \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left[K_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right] + S_{eva} \quad (3)$$

hvor S_{eva} er afdampningsfluksen fra overfladen af den sprøjtede mark, hvad enten det er fra bar jord eller blade. Både AirScreen og PESTDEP bygger på denne styrende ligning, dog har PESTDEP også et led svarende til deposition, mens AirScreen regner pesticidet som konservativt stof i luften. Konkret bygger AirScreen på ligningsløsningen foretaget af luftmodellen OML, der er en standardmodel for lufttransport udviklet af DMU, mens PESTDEP bygger på en løbende numerisk løsning under modelberegningerne.

Matematisk antager S_{eva} følgende værdier:

$$\begin{aligned} S_{eva} &= F \text{ for } x < L_x, \quad z = 0 \\ S_{eva} &= 0 \text{ ellers} \end{aligned} \quad (4)$$

Den tidslige middelvind (u) og den turbulente dispersion (K_z) afhænger dels af vind og stabilitets forhold og dels af højden over jorden samt ruheden af jord/plante overfladen. De er beregnet i OML modellen.

Ligningerne 3 og 4 er løst med brug af OML modellen (<http://www.oml.dmu.dk>). Værdisætningen af u and K_z afhænger således af klima (vindhastighed og stabilitet) og det samme gælder delvist for S_{eva} , der dog vil blive bestemt ud fra den empirisk bestemte maksimale afdampningsfluks som nævnt i foregående afsnit. Dette resulterer i en uafhængighed mellem c og koefficienterne i ligning 3, hvor en aktuel værdi af c ikke har nogen indflydelse for værdierne af koefficienterne:

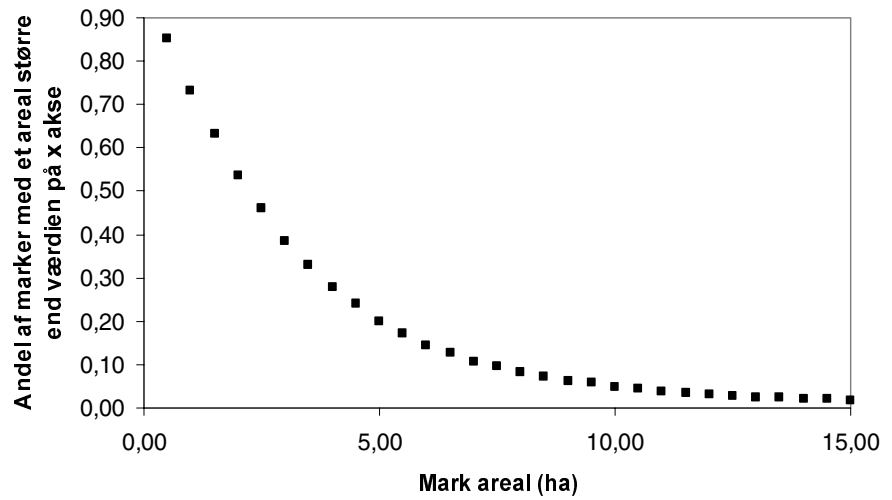
Ligningen kan derfor siges at være lineær, hvilket giver en simpel proportional sammenhæng mellem S_{eva} og c . Dvs. hvis værdien for S_{eva} fordobles, så fordobles også c for alle positioner i tid og rum. Denne linearitet betyder, at de relativt omfangsrige beregninger, som en løsning af ligning 3 indebærer, at de blot behøves udført en enkelt gang, hvis markens størrelse og klimaet holds konstant. Derved fremkommer følgende ligning:

$$c(x, z) = c_0(x, z, F_0) \cdot \frac{F}{F_0} \quad (5)$$

hvor F er den aktuelle fluks, mens F_0 er en valgt referencefluks ved hvilken ligningerne 3 og 6 er løst, og c_0 er den beregnede koncentration i luften fra denne løsning. Ligning 5 udnyttes i AirScreen til at gøre modellen regnemæssig hurtig, selvom løsningen af den relativt komplicerede ligning 3 indgår i modellen. Således er c_0 og F_0 en gang for alle regnet ud med brug af OML-modellen og indlæst som faste størrelser i AirScreen som en højde over jorden (z) på 20 cm og for 10 m intervaller ud til en afstand af 200 m fra markkanten.

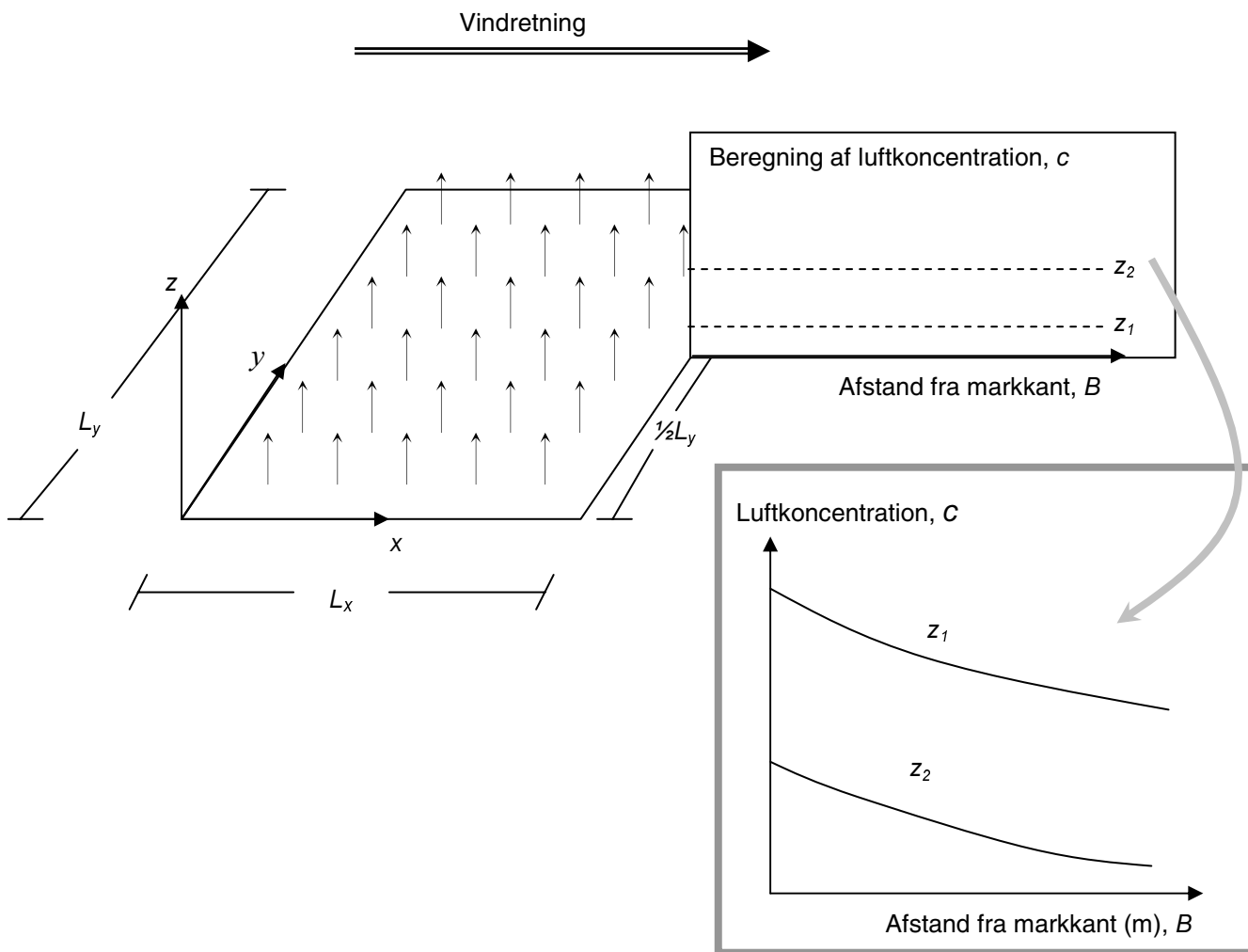
De højeste luftkoncentrationer vil potentielt være årsagen til den største påvirkning af miljøet. Disse luftkoncentrationer vil optræde i lav højde (0-2 m), hvor de fleste dyr opholder sig. Tilsammen giver disse forhold et fingerpeg om at stabile atmosfæriske forhold med lav vindhastighed vil være at betragte som den værste situation. Det er også under disse forhold, at der vil falde dug gennem aften og nattetimerne, hvilket øger af-dampningsfluksen ifølge feltforsøg. Der vælges derfor en lav vindhastighed svarende til 0,5 m/s og stærkt stabile forhold, hvor opblandingen lodret i luftsøjlen er lavest. Jordoverfladens ruhed påvirker også opblandingen i luftsøjlen, hvor en lille ruhed ("glat overflade") betyder en lille opblanding og dermed store luftkoncentrationer i lav højde. En lille ruhed er derfor ensbetydende med den værst tænkelige situation. Der vil dog være en forskel på om marken er bar eller bevokset. Ved barjord vil ruheden være mindst, og derfor vil luftkoncentrationen i lav højde være højest. Der betyder at en ruhed svarende til barjord skal indgå, men det kunne overvejes om en anden ruhed skal indgå, når man ved at et aktivstof bliver sprøjtet over plantedække. Ruhed for barjord er typisk 0,01 m, mens plantedække svarer til en ruhed omkring 0,1 m. Modelberegninger viser dog, at der reelt ikke er stor forskel i luftkoncentrationer (ca. 20 %) mellem disse to værdier af ruhed, hvilket betyder, at den lille ruhed svarende til barjord godt kan anvendes alene som værst tænkelig situation.

Markstørrelsen skal fastsættes før der kan opstilles et scenarium til risikovurdering i form af end værdisætning for L_x i ligning 4. Andelen af marker med et større areal end det viste areal på X-aksen er vist på figur 3.4 (udtræk fra det Generelle Landbrugsregister, oplysninger for år 1998, hvor 720,000 marker indgår). Det ses af figur 3.4 at en markstørrelse på omkring 10 ha svarer til en realistisk "stor" mark. En mark på 10 ha, der er kvadratisk, vil strække sig over 316 X 316 meter. I virkeligheden er markerne sjældent kvadratiske og vindens retning er ikke lige på en af siderne, så det er svært at finde en eksakt "rigtig" markstørrelse. Det kan kun gøres som størrelsesorden. Da luftkoncentrationen ikke afhænger stærkt af den aktuelle markstørrelse, er valget af størrelse ikke meget afgørende, så længe den foretages med en vis realisme.



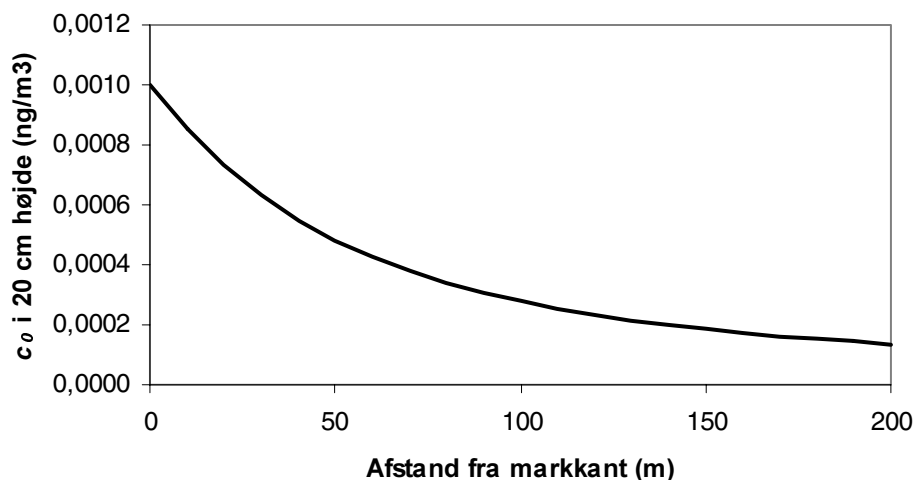
Figur 3.4 Andelen af marker med et større areal en det viste areal på X-aksen.

Som markstørrelse vælges en der har en længde i vindretningen (L_x på Figur 3.5) svarende til 200 m. Denne længde kan evt. sættes op til 400 m, hvis det vurderes til at være et mere passende udtryk for den værst tænkelige situation. Længden på tværs af vindretningen er sat til 400 m.



Figur 3.5 Princippet opstilling af scenarium for risikovurdering. Udgangspunktet er en mark på $L_x \times L_y$ meter, hvilken der af-damper pesticid.

Det valgte klima er koblet med den valgte størrelse af marken til beregning af luftspredning. F_0 (se ligning 5) er sat til $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ og den beregnede værdi for c_0 med brug af OML-modellen er vist på figur 3.6.



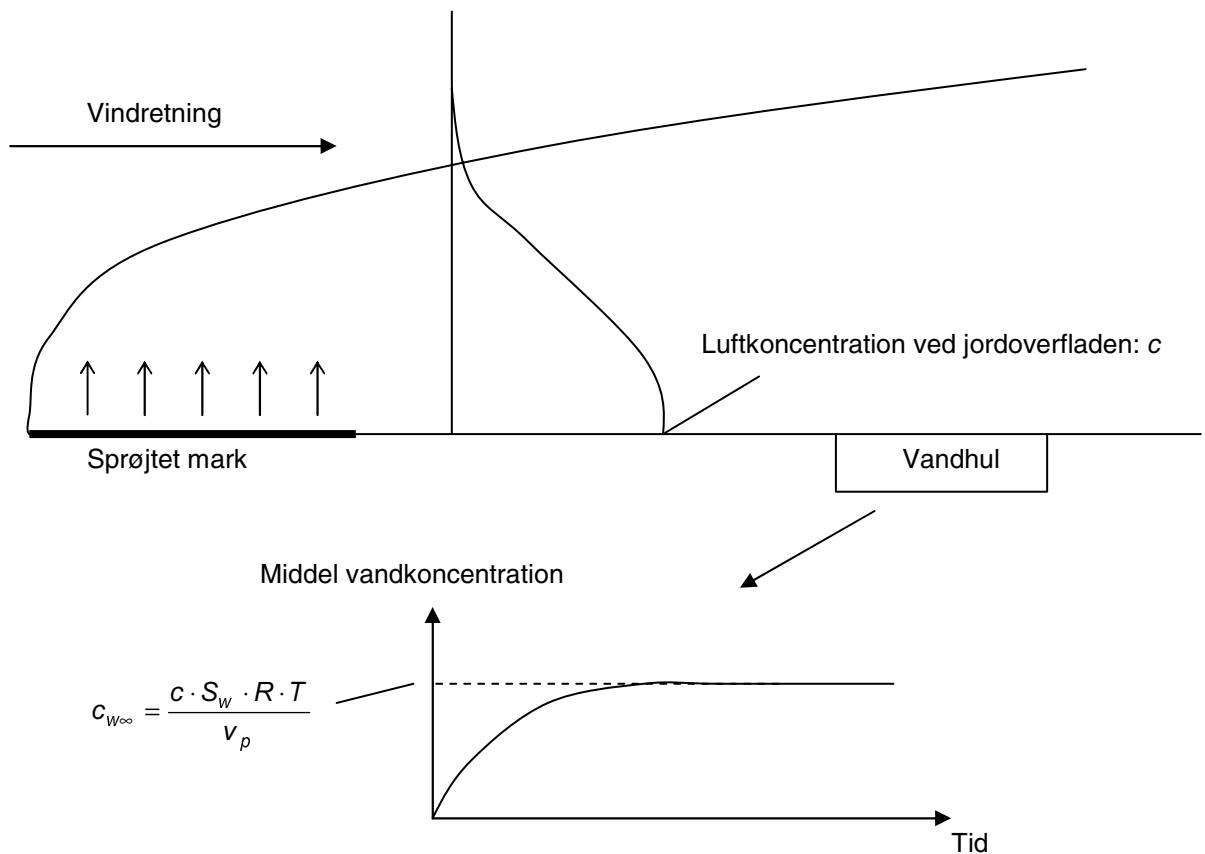
Figur 3.6 Beregnede værdier for c_0 (hvad er c_0) i 20 cm højde over jordoverfladen og som funktion af afstand til markkanten.

4 Tolkning af beregnede koncentrationer i luften

En stofkoncentration i luften siger i sig selv ikke meget om mulig risiko for levende organismer med mindre der kan fremskaffes toksikologiske data for terrestriske og/eller vandlevende organismer. Der eksisterer typisk langt flere data for vandlevende organismer. Beregning af mulige skader på vandlevende organismer kræver dog en kendt kobling mellem luft- og vandkoncentration, hvilket er en kompliceret relation, der er stærkt afhængig af lokale og meget variable størrelser. Det er dog muligt at beregne en øvre grænse for den eksponering, der kan forekomme i vand, som følge af tilstedeværelsen af stof i luften. Det er vigtigt at påpege, at vandlevende organismer i det følgende er valgt ud fra at der er data for disse og ikke ud fra at disse kan regnes for den økotoksikologisk set mest følsomme gruppe.

4.1 Påvirkning af vandsøjle

Den øvre grænse for eksponeringsniveau i vandet, som følge af transport af stof fra luften, svarer til ligevægtskoncentrationen mellem luft og vand. Som en screening af potentiel farlighed, vil anvendelsen af ligevægtskoncentrationer derfor være en sikker worst case tilgang. I denne diskussion er det vigtigt at påpege, at nogle potentielt væsentlige forhold ikke er inddraget i den gængse risikovurdering i forhold til overfladevand, hvor en fuldt opblandet og 30 cm dyb vandsøjle indgår som standardopsætning. Problematikken med store pesticidkoncentrationer i et tyndt lag i vandoverfladen er således ikke inddraget i standardvurderingerne, hvilket kan synes at være en væsentlig problemstilling, når et stof kommer til vandsøjlen fra luften. Her vil en beregning af ligevægtskoncentrationen mellem vand og luft være et godt førstehåndsbud på en eksponering i overfladelaget. En skematisk opstilling er vist på figur 4.1.



F
Figur 4.1 Skitse over relationen mellem luftkoncentration og vandkoncentration i et lille vandhul hvori pesticidindholdet kommer i ligevægt med luften.

Tidsskalaen ved hvilken en vandsøjle kan komme i ligevægt med luften, er en vigtig faktor i diskussionen omkring tolkning af ligevægtskoncentrationen mellem vand og luft. Princippet er vist på figur 4.1. Det er yderst kompliceret at udregne en fuldt dynamisk beskrivelse af transporten af stof fra luften ned i vandsøjlen, men en simple tidsskalaberegning kan give et fingerpeg om det drejer sig om minutter, timer, dage, uger eller måneder. En sådan overslagsberegning vil blive vist i det følgende, hvor det forudsættes at: (1) Alene den diffusive transport gennem vandoverfladens grænselag (i vandet) vil bestemme fluksen ned i vandsøjlen; (2) Vandsøjlen er fuldt opblandet under vandoverfladens grænselag; (3) Transporten gennem grænselaget styres af molekylær diffusion; (4) Frigivelsen af stof fra vandsøjlen til luften negligeres. Med disse forudsætninger som udgangspunkt kan følgende simple ligning udledes:

$$\frac{c_w}{c_{w0}} = \frac{D}{L_{grænse}} \cdot \frac{t}{H} \quad (6)$$

hvor c_w er vandkoncentrationen under grænselaget ($\mu\text{g}/\text{l}$), c_{w0} er vandkoncentrationen ved ligevægt (i oversiden af grænselaget) ($\mu\text{g}/\text{l}$), D er den molekylære diffusionskoefficient for pesticidet i vand (m^2/s), $L_{grænse}$ er tykkelsen af den laminare grænselag i vandoverfladen (m), t er tiden (s) og H er dybden af vandsøjlen (m). Denne ligning er kun meningsfuld

så længe $\frac{c_w}{c_{w0}} \leq 1$, da den ikke inddrager frigivelsen af pesticid fra vandsøjlen tilbage i luften. Ligningen er derimod meget effektiv til at fremvise en simpel relation for tidsskalaens størrelsesorden i forhold til ligevægt

mellem vandsøjle og luft. For at få et indtryk af denne størrelsesorden vil det være rimeligt at bestemmes tiden t svarende til ligevægt $\frac{c_w}{c_{w0}} = 1$, hvilket giver følgende udtryk:

$$t = \frac{L_{grænse}}{D} \cdot H \quad (7)$$

Grænselagets tykkelse i vandoverfladen sættes til 0,5 mm, diffusionskoefficienten til $5 \cdot 10^{-10}$ m²/s, dybden af vandsøjlen til 0,3 m. Disse værdier giver en tidsfaktor (t) på 3,5 døgn. Desuden skal det bemærkes at både $L_{grænse}$ og D er behæftet med en stor usikkerhed og i denne overslagsberegning er de ikke blevet inddraget worst case-betragtninger. Ved fx en vindpåvirket vandoverflade vil $L_{grænse}$ let komme under 0,5 mm, så det kan blot konkluderes at tidsskalaen med rimelighed kan siges at være i døgn. I forhold til forsigtighed og risikovurdering kan det konkluderes, at tidsskalaen kan være så kort som få døgn og måske endnu kortere. Ligevægt mellem vand og luft kan således ikke udelukkes som urealistisk. Da den tidsskala, der ligger bag de empiriske flukskurver i AirScreen er ca. et døgn synes det således, ud fra disse simple betragtninger, ikke, i forhold til fluksberegningerne, urealistisk at forudsætte ligevægt mellem vandsøjlen og luften, også i tilfælde af et scenarium med en bulk eksplosion i en 0,3 m dyb vandsøjle.

Henrys lov udtrykker ligevægten mellem partialtrykket i luften af et stof og den molære koncentration af stoffet i vandet og er defineret som:

$$K_H = \frac{p_i}{n_w} \quad (8)$$

hvor K_H er Henrys lov koefficienten (Pa/(m³·mol)), p_i er partialtrykket af stoffet (Pa) og n_w er den molære koncentration af stoffet i vandet (mol/m³). Det er også muligt at definere Henrys lov ud fra koncentrationen i hhv. luft og vand:

$$K_H' = \frac{c}{c_w} \quad (9)$$

hvor K_H' er dimensionsløs og c_w er den opløste vandkoncentration (µg/l). Hvis stoffet forudsættes at opføre sig som en ideal gas, så kan de to koefficienter for Henrys lov relateres som følgende:

$$K_H' = \frac{K_H}{R \cdot T} \quad (10)$$

Desuden kan K_H beregnes, hvis opløselighed og damptryk er givne, ved brug af relationen:

$$K_H = \frac{v_{po} \cdot M_w}{S_w} \quad (11)$$

hvor v_{p0} er damptrykket ved en koncentration svarende til opløseligheden (S_w) og M_w er molvægten. Samles ligningerne 8-11 fremkommer:

$$c_{w\infty} = \frac{c \cdot S_w \cdot R \cdot T}{v_p \cdot M_w} \quad (12)$$

Hvilket svarer til den koncentration som opstår i vandet ved ligevægt til luften. Denne koncentration er den højeste, der kan forekomme i vandfasen, som følge af transport fra luft ved en given luftkoncentration. I ligning 10 indgår temperaturen T , men da det drejer sig om den absolutte temperatur i grader Kelvin, vil der ikke være nogen stærk temperaturafhængighed. Derfor kan produktet: $R \cdot T$ betragtes som en konstant, og ligning 12 vil således kun afhænge af kendte parametre. Princippet i anvendelsen af dette beregningsprincip er vist i figur 5, bilag 4.

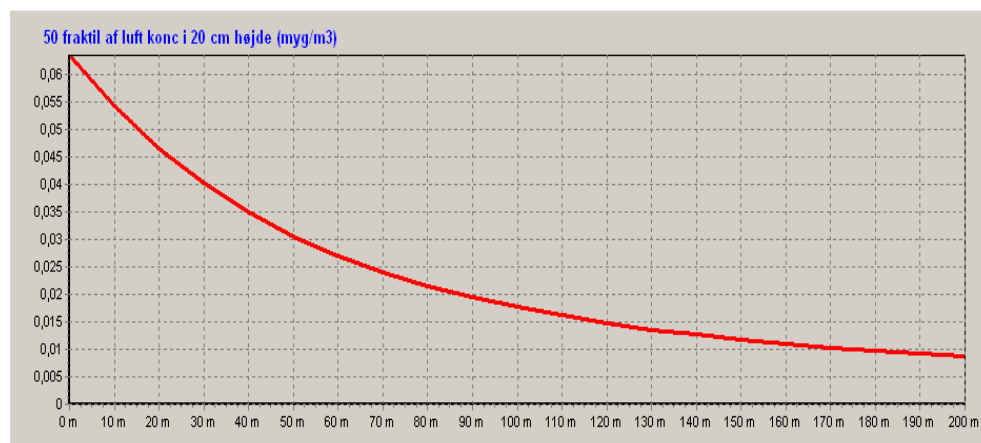
4.2 Beregningseksempel

I tabel 4.2 ses parameterværdier for hhv. propachlor og pirimicarb. Datagrundlaget for pirimicarb er bedre end for propachlor, da propachlor ikke indgår som godkendt middel i Danmark. Det betyder, at usikkerheden på hver parameter er bedre kortlagt for pirimicarb. For at kunne sammenligne de to pesticider er der derfor anvendt omtrent den samme usikkerhed for propachlor som den fremstår for pirimicarb. Dette er gjort ved at anvende omtrent den samme relative forskel mellem minimale og maksimale værdier for både pirimicarb og propachlor. For propachlor er disse intervaller sat til at omspænde de aktuelle værdier for propachlor, som er indhentet fra andre kilder end godkendelsesmateriale (Tomlin, 1994).

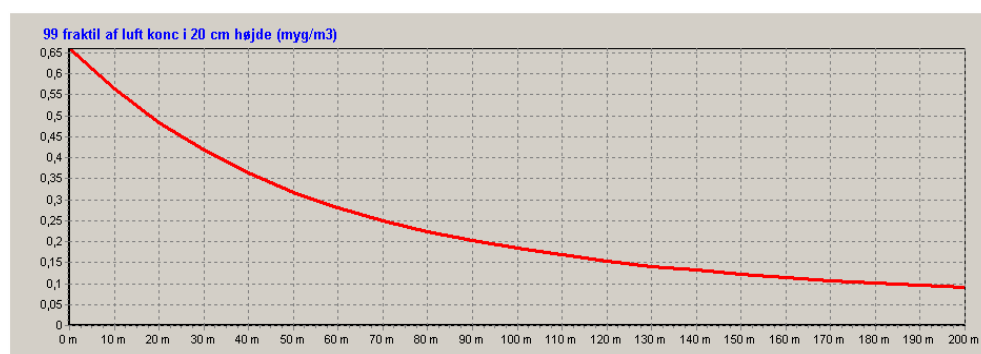
Tabel 4.2 Parameterværdier for hhv. pirimicarb og propachlor som de er anvendt i de efterfølgende modelberegninger.

Stof	Dosis g/ha	Mol vægt g/mol	NOEC (dafnier) µg/l	Damptryk mPa		Opløselighed mg/l		K_{oc} kg/l	
				min	max	min	max	min	max
pirimicarb	250	238	1	0,44	4,5	2700	3060	100	400
propachlor	3360	211	7,8	10	100	600	650	50	200

De følgende beregninger vil blive udført for både pirimicarb og propachlor, men kun for plantedækket jord. Tilsvarende analyser kan laves i forhold til udsprøjtning på bar jord. I AirScreen udlæses tre fraktilværdier for luftkoncentrationen svarende til 50, 95 og 99 fraktiler. En sådan kurve er vist i figur 4.2, for 50 % fraktilen af luftkoncentrationen af pirimicarb. Den tilsvarende kurve for den øvre 99% fraktil ses på figur 4.3. Koncentrationsniveauet for 99 % fraktilen er ca. 10 gange over 50 % fraktilen. Dette afspejler den usikkerhed som modellen beregner for afdampning fra planter.

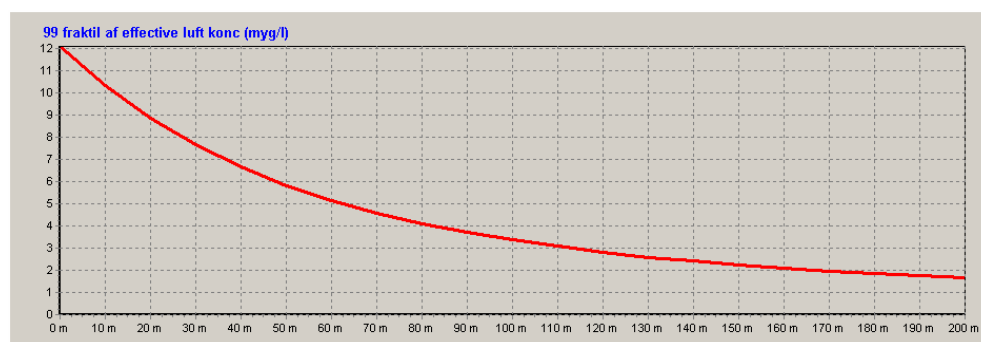


Figur 4.2 Grafik fra AirScreen, der angiver 50 % fraktilen for luftkoncentrationen for pirimicarb og som funktion af afstand fra markskel.

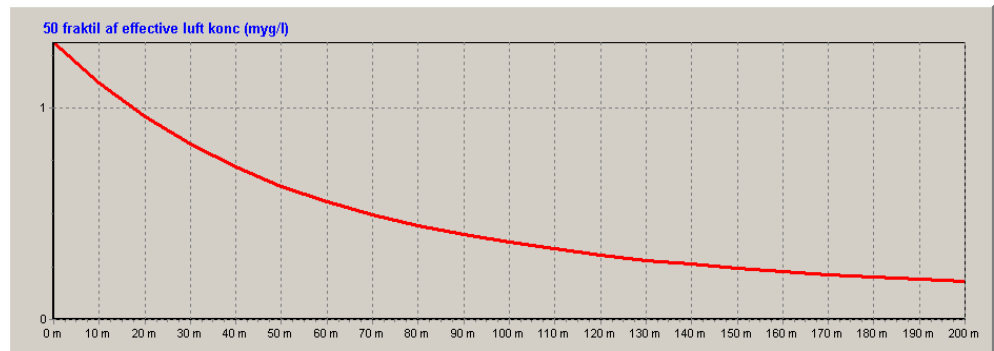


Figur 4.3 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for luftkoncentrationen for pirimicarb og som funktion af afstand fra markskel.

Luftkoncentrationen kan omregnes til maksimal vandkoncentration med brug af ligning 12, som en slags effektiv luftkoncentration set i forhold til eksponering af vandorganismer. I figur 5.6 ses således den, fra figur 4.4 omregnede vandkoncentration (99 % fraktil, pirimicarb). Det ses, at vandkoncentrationen ($\mu\text{g/l}$) er ret høj, hvilket skyldes en kombination af en stor opløselighed og lille damptryk for pirimicarb. Den tilsvarende 50 % fraktil af den omregnede vandkoncentration ses på figur 4.5 med en forskel i forhold til 99 % fraktil værdierne på ca. en faktor 10.

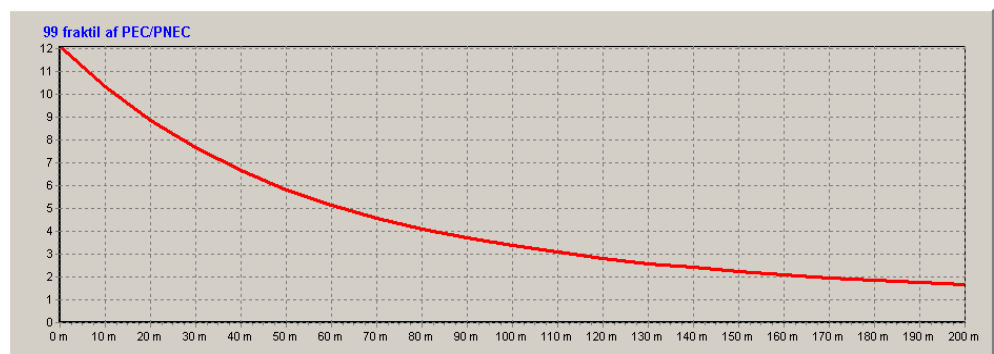


Figur 4.4 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for omregnet vandkoncentration (effektiv luftkoncentration) for pirimicarb og som funktion af afstand fra markskel.



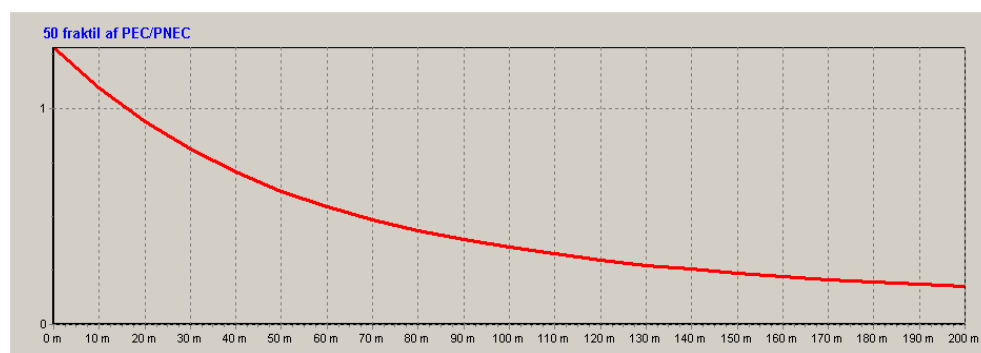
Figur 4.5 Grafik fra AirScreen, der angiver 50 % fraktilen for omregnet vandkoncentration (effektiv luftkoncentration) for pirimicarb og som funktion af afstand fra marksel.

Den omregnede vandkoncentration divideret med no-effect koncentrationen anvendes til at estimere PEC/PNEC (Predicted Environmental Concentrations/Predicted No Effect Concentration) og resultatet fra figur 4.4 er således brugt som udtryk for PEC i figur 4.6. Aktuelt er PNEC (dafnier) for pirimicarb 1 $\mu\text{g}/\text{l}$, hvilket betyder at værdierne i figur 4.6 er identisk med figur 4.4.



Figur 4.6 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for PEC/PNEC-værdier for pirimicarb og som funktion af afstand fra marksel.

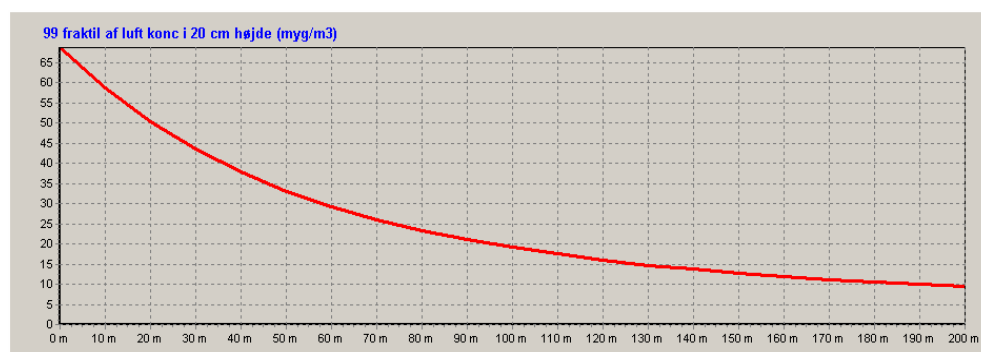
Nu kan resultatet i figur 4.6 klart siges at være stærk worst case, da det forudsættes af vandet står i ligevægt med luften, samtidig med at der regnes med den øvre 99 % fraktil i koncentrationsberegningerne. Det vil derfor være relevant også at betragte 50 % fraktilen for at se om det stadig er muligt at opnå et PEC/PNEC forhold på over 1, se figur 4.7.



Figur 4.7 Grafik fra AirScreen, der angiver 50 % fraktilen for PEC/PNEC-værdier for pirimicarb og som funktion af afstand fra markskel.

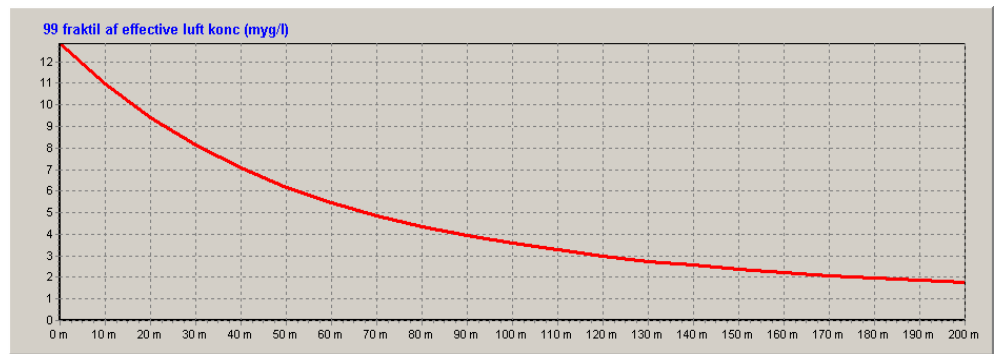
På figur 4.7 ses at kurven stadig ligger over 1, dog kun for de første ca. 15 m, hvilket, sammen med resultatet fra figur 4.6, peger mod et behov for en nærmere vurdering af pirimicarb i forhold til tørdeposition i vandmiljøet op til oversprøjtede marker.

I det følge analyseres propachlor på tilsvarende måde som pirimicarb. På figur 4.8 ses de beregnede luftkoncentrationer (99 % fraktil), der er ca. 100 gange over de tilsvarende værdier for pirimicarb (figur 4.3), hvilket skyldes en større flygtighed, samt en større dosering.



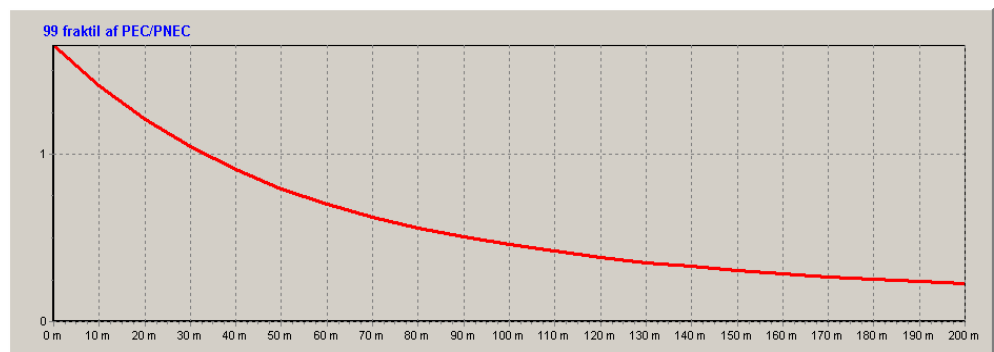
Figur 4.8 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for luftkoncentrationen for propachlor og som funktion af afstand fra markskel.

En tilsvarende vandkoncentration beregnes med brug af ligning 10 og resultatet ses i figur 4.9. Det ses at vandkoncentrationen for propachlor stort set svarer til pirimicarb, (figur 4.4.) på trods af at propachlors luftkoncentration er langt højere. Denne ringe forskel skyldes, at det større damptryk og den mindre opløselighed for propachlor godt nok betyder en større afdampning, og deraf følgende luftkoncentration, men samtidig også en ringere tendens til at blive transporteret ned i vandsøjlen. Dette betyder igen, at de to pesticider faktisk er bestemt til at forekomme i vandsøjlen i næsten samme koncentration. Opløselighed og damptryk vil generelt have en tendens til at korrelere omvendt (størst opløselighed for pesticider med lille damptryk), hvilket vil reducere den indbyrdes variation mellem pesticider i forhold til koncentrationsniveauer i vandsøjlen.

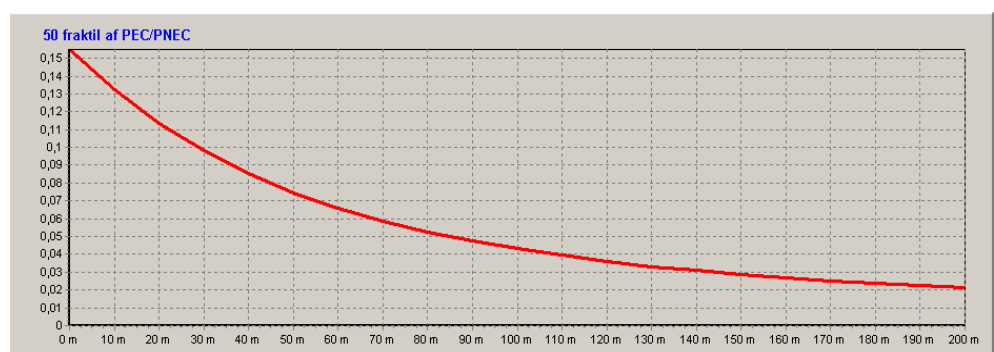


Figur 4.9 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for omregnet vandkoncentration (effektiv luftkoncentration) for propachlor og som funktion af afstand fra markskel.

Da propachlor ikke er så toksisk som pirimicarb overfor dafnier (PNEC: hhv. 1 og 7,8 $\mu\text{g/l}$ for pirimicarb og propachlor) betyder det, at fareniveauet i forhold til dafnier er mindre for propachlor. Dette ses på figur 4.9, hvor den øvre 99 % fraktil for PEC/PNEC ses at være lidt over 1 for propachlor, men tendensen er svag. Betragtes 50 % fraktilen bliver PEC/PNEC værdien holdt under 1 (figur 4.11), hvilket kun indikerer et svagt potentiale for økotoksikologisk virkning.



Figur 4.10 Grafik fra AirScreen, der angiver 99 % fraktilen for PEC/PNEC-værdier for propachlor og som funktion af afstand fra markskel.



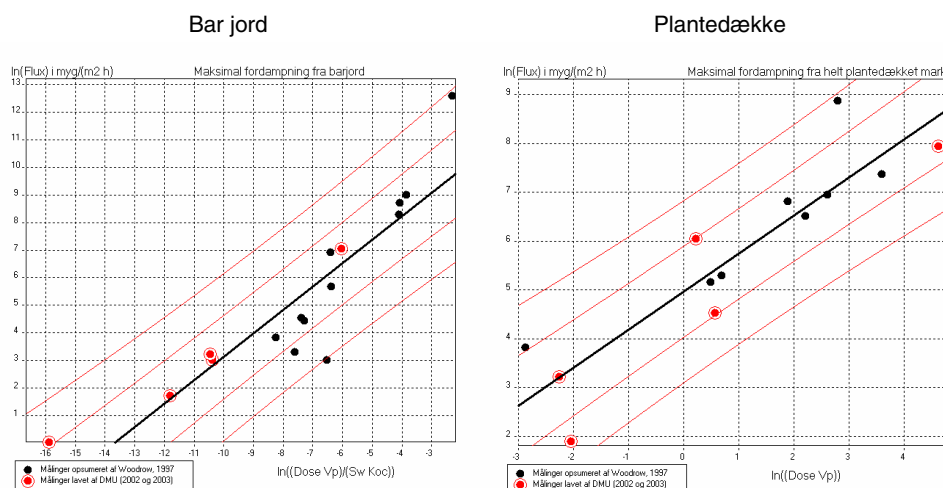
Figur 4.11 Grafik fra AirScreen, der angiver 50 % fraktilen for PEC/PNEC-værdier for propachlor og som funktion af afstand fra markskel.

PESTDEP er blevet brugt til at beregne den samlede deposition i et 30 m bredt vandhul, der ligger 3,5 m væk fra markskel (Asman et al. 2003). Det vil være oplagt at sammenligne disse beregninger med AirScreen. For pirimicarb beregner PESTDEP at 1,62 % af dosen vil lande i vandhullet sammenlagt. Da dosen for pirimicarb er 250 g/ha i beregningerne med AirScreen, betyder det, at der lander 405 $\mu\text{g/m}^2$ i vandhullet. Med

en dybde på 30 cm giver det 1,4 µg/l. 50 % fraktilen fra AirScreen svarer til en vandkoncentration på 1,2 µg/l i samme afstand fra markskel. Så her er der altså en tæt enighed mellem de to modeller. En sådan enighed er derimod ikke helt tilstede i forhold til propachlor. Her forudser PESTDEP at 6,62 % af dosen havner i vandhullet, svarende til at vandkoncentrationen bliver 74 µg/l. På figur 4.9 ses den tilsvarende omregnede vandkoncentration for propachlor til at ligge på 8 µg/l (99 % øvre fraktil, figur 4.9). Dette tyder på, at PESTDEP beregner en værre (mere "worse") worst case end AirScreen. I PESTDEP anvendes en ret grov estimering af fordampning fra planter, der bygger på Smith et al. (1998), hvor propachlor forudsættes at fordampe med 100 %. Dette synes dog i konflikt med de faktiske målinger af propachlors fordampning i dette projekt, hvor omkring 30 % samlet set fordamper fra plantedækket og omkring 10 % fordamper fra bar jord. Fluxmålingen af propachlor i forhold til plantedækket overflade svarer til det DMU-målepunkt, der ligger længst til højre i figur 3.2. Denne forskel i afdampningsflux kan forklare forskellen mellem beregnede værdier for vandkoncentrationen med brug af hhv. PESTDEP og Airscreen.

4.3 Diskussion af usikkerhedsberegninger

Den beregnede usikkerhed i AirScreen er meget styret af kompositionen af den empiriske flukskurve, og det er således vigtigt at forholde sig til troværdigheden af denne kurve, når brugbarheden af modellen skal vurderes. I figur 4.12 er flukskurven vist for hhv. bar jord og plante dække. De skulle være repræsentative som en slags maksimal flux over et døgn, og således afspejle en worst case situation. Data fra dette projekt (DMU-data, vist som rød dobbelt cirkel i figur 4.12) er derfor fremkommet ved at anvende middelfluksen over det første døgn, hvor fluxen er størst. Betragtes kurven for bar jord, ses det at DMU-data ligger i den lave ende på X-aksen i forhold til data fra Woodrow and Baker (1997), hvilket dels skyldes, at der blev brugt relativt lave doser og dels at stoffer var mindre flygtige. Samtidig synes DMU-datapunkterne ikke helt at reproducere den samme trend-linje som Woodrows data. Det betyder, at DMU's data har stor betydning for den lineære regression, og dermed på usikkerheden af det løbende punkt på linjen (tynde kurver langs med regressionslinjen). Dette er ikke på samme måde tilfældet for plantedække jord, hvor DMU-data og data fra Woodrow fordeler sig bedre omkring den samme lineære trend. Desuden er DMU-data og Woodrow mere sammenfaldende på X-aksen i tilfældet af plantedækket jord. Denne forskel mellem sikkerheden for de to flukskurver kommer direkte til udtryk i beregningerne, således for pirimicarb er forskellen mellem 99% og 50 % fraktil-værdier for luftkoncentrationen omkring en faktor 16, med udgangspunkt i barjord, og omkring en faktor 7, når fluxen beregnes med udgangspunkt i plantedækket jord og fastholdt X-værdi.



Figur 4.12 De to fluxkurver, der danner basis for beregningerne i AirScreen og som de fremstår i modellen. De omkransede punkter (røde), svarer til data fra dette projekt, mens de øvrige (sorte) punkter er taget direkte fra Woodrow and Baker (1997). Bemærk i øvrigt en forskellig skala på Y-aksen mellem de to plot.

Der er også andre luftbårne transportveje under selve udsprøjtningen (spray drift), som kan have betydning for eksponering af miljøet udenfor marken. Disse transportveje er dog mere styret af fysikken ved udsprøjtningens udstyret og formuleringen, end egenskaberne ved selve aktivstoffet.

Luftbårent stof som transporteres over længere afstande er ikke med i AirScreen, hvilket er en forudsætning, som afviger fra worst case, da et baggrundsbidrag af stof vil bidrage til den samlede påvirkning af stoffet. Nærområdet omkring en stor mark, der sprøjtes med et pesticid, må dog betragtes som en klar hot-spot for eksponeringen. Dette er dog noget som løbende bør undersøges ved feltmålinger. Da AirScreen er en stokastisk model, med en indbygget og kendt usikkerhed på en faktor 10-100 mellem 50 % og øvre 99 % fraktil, afhængig af variation af inputparametre og type af fordampning (barjord/plantedække), vil en baggrundskoncentration, der ikke er betydeligt højere end den estimerede koncentration, dog ikke have nogen stor betydning for beregningernes gyldighed.

5 Konklusion

Efter en gennemgang af eksisterende modelprincipper for afdampning af pesticider vurderes empiriske principper, der bygger på en regression mellem fysisk-kemiske parametre og fordampningsfluks, til at være den bedste tilgang ved risikovurdering af pesticider. Da de målte fordampningsfluks i Andersen et al. (2006) desuden vurderes til at kunne indgå sammen med eksisterende data i en regressionsanalyse efter princippet i Woodrow et al. (1997), blev denne valgt som udgangspunkt for udvikling af en simpel screeningsmodel benævnt AirScreen. Denne model er stokastisk. Det stokastiske princip muliggør en kvantificering af den usikkerhed som fluksberegningen afstedkommer. Denne usikkerhed omfatter dels usikkerhed ved input-parametre og dels usikkerhed ved selve den grundlæggende datafitning. Fluksberegningen har en usikkerhed mellem 50 % og 99 % øvre fraktil på ca. en faktor 16 for bar jord og en faktor 7 for plantedække under forudsætning af at de fysisk-kemiske parametre er helt sikkert bestemt. Denne usikkerhed er relativ beskeden i forhold til det meget komplekse system og peger således ikke på et stort behov for, i forhold til beslutningsstøtte, at udvikle mere komplicerede deterministiske modeller, der beskriver fordampningsfluksen. Det stokastiske princip modvirker falsk negativt, hvor et stof, der i virkeligheden er problematisk, erklæres som værende ikke problematisk.

AirScreen udgør et godt værktøj til at screene alle godkendte pesticider for deres potentielle lokale effekter i vandmiljøet gennem lufttransporteret eksponering efter udbringning af pesticider. En realistisk beskrivelse er kombineret med en simpel og dermed hurtig beregningsgang, hvilket gør AirScreen til en let brugbar og hurtig model, der ikke kræver nogen speciel viden omkring matematisk modellering. Et grafisk interface gør det direkte forståeligt hvordan modellen stokastisk tolker de empiriske flukskurver sammenholdt med den usikkerhed som brugeren har indlæst for inputparametrene. Modellen er frit tilgængelig ved henvendelse til Peter B. Sørensen, Danmarks Miljøundersøgelser, e-mail: pbs@dmu.dk.

I det omfang, der findes toksikologiske data, der kobler luftkoncentration med effekter i det terrestriske miljø, vil de beregnede luftkoncentrationer kunne anvendes direkte til beregning af farepotentiale. I forhold til vandorganismer tolkes luftkoncentrationen i den nuværende version af AirScreen ud fra en ligevægtsbetragtning mellem vand og luft. Derved muliggøres en hurtig screening i forhold til hvilke pesticider, der potentielt kan udgøre en risiko for vandorganismer.

Det har været prioriteret højt at sikre sig mod falsk negativt, forstået på den måde, at et pesticid, der reelt udgør en stor økotoksikologisk påvirkning gennem lufttransport, fejlagtigt vurderes til ikke at udgøre en risiko. Det vil sige, at hvis AirScreen forudsiger at et pesticid ikke udgør nogen risiko, så vil en mere realistisk model have svært ved at ændre på den konklusion. Omvendt hvis AirScreen finder et pesticid problematisk, så kan det være nødvendigt med mere detaljerede vurderinger. Overslagsberegninger i forhold til eksponering i vandmiljøet med brug af den noget mere komplicerede og tidsdynamiske PESTDEP-model ty-

der dog på, at AirScreen faktisk ikke beregner en meget større risiko end mere komplekse modeller for relativt simple scenarieopsætninger. Det betyder, at en potentiel risiko beregnet med AirScreen faktisk er en meget stærk indikation af at mere komplicerede beregninger vil komme til samme resultat.

Selvom dette projekt på afgørende punkter har konsolideret det empiriske grundlag for at estimere afdampningsfluksen fra marken efter udspøjtning, så synes der især for barjord at hersker nogen usikkerhed omkring en fastlæggelse af fluksværdier. Derimod synes forholdene for afdampning fra plantedække at være bedre beskrevet. Disse forhold påvirker AirScreen til at have størst usikkerhed omkring beregningerne for bar jord i forhold til plantedække. Generelt har AirScreen en usikkerhed mellem hhv. 50 og 99 % fraktilen på en faktor 10-100 alt efter sikkerheden på de fysisk-kemiske parametre, og afhængig af om der regnes på afdampning fra plantedækket eller bar jord. Det skal påpeges at AirScreen, i modsætning til alle andre tilsvarende modeller, er stokastisk, hvilket betyder, at beregningsusikkerheden estimeres til et mere eller mindre usikkert resultat. Derved er det muligt at inddrage usikkerheden i risikovurderingen, og ud fra dette vurdere, om der er et reelt behov for et forbedret vidensgrundlag. Modellen kan desuden i den forbindelse anvendes til at pege på de mest betydelige usikkerhedskilder, og dermed også hjælpe med retningslinjer for fremtidig vidensopbygning.

Projektet relaterer gennem AirScreen afdampning fra en enkelt mark til toksikologiske konsekvenser i et nærliggende vandmiljø. En mere direkte kobling til terrestriske organismer er ikke foretaget, fordi der ikke var lettilgængelige data for en sådan kobling. Den manglende kobling til terrestrisk øko-toksikologi er således ikke udtryk for nogen prioritering af relevans, men alene styret af datatilgængelighed. Det er således meget tænkeligt at visse terrestriske organismer kan regnes for mere eksponerede i forhold til kontamineret luft end de akvatiske organismer.

Referencer

Andersen, H.V., Bossi R., Jensen, N.O., Sørensen, P.B., Spliid, N.H. & Jensen, P.K., 2006. Målinger af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Danmark Miljøundersøgelser – Faglig rapport fra DMU nr. 587

Alvarez-Benedi, J., Tabernerero, M.T. , Atienza, J. & Bolado, S. 1999: A coupled model representing volatilisation and sorption of soil incorporated herbicides. - *Chemosphere* 38: 1583-1593.

Asmann, W., Jørgensen, A. & Jensen, P.K., 2003, Dry Deposition and Spray Drift of Pesticides to Nearby Water Bodies, *Resicide Research*, No. 66, Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen.

Atienza, J., Tabernerero, M.T., Alvarez-Benedi, J. & Sanz, M. 2001: Volatilisation of triallate as affected by soil texture and air velocity. - *Chemosphere* 42: 257-261.

Chen, D. & Rolston, D. 2000: Coupling diazinon volatilization and water evaporation in unsaturated soils: I. water transport. - *Soil Science* 165: 690-698.

Haith, D.A., Lee, P.C, Clark, J.M., Roy, G.R., Imboden, M.J. & Walden, R.R. 2002: Modelling pesticide volatilization from turf. - *Journal of Environmental Quality* 31: 724-729.

Jansma, J.W. & Linders, J.B.H.J. 1995: Volitization of pesticides from soil and plants after spraying. Report no. 67910230, RIVM, Research for Man and Environment, the Netherlands.

Jury, W. A., Spencer, W.F. & Farmer, W.J. 1983: Behavior assessment model for trace organics in Soil: I. Model Description. - *Journal of Environmental Quality* 12: 558-564.

Nash, R.G. 1989: Models for estimating pesticide dissipation from soil and vapor decline in air. - *Chemosphere* 18: 2375-2381.

Reichman, R., Wallach, R. & Mahrer, Y. 2000a: A combined soil-atmosphere model for evaluating the fate of surface-applied pesticides. 1: model development and verification. - *Environmental Science and Technology* 34: 1313-1320.

Reichman, R., Wallach, R. & Mahrer, Y. 2000b: A combined soil-atmosphere model for evaluating the fate of surface-applied pesticides. 2: the effect of varying environmental conditions. - *Environmental Science and Technology* 34: 1321-1330.

Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C. & Van Heyst, B.J. 2002a: A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. - *Atmospheric Environment* 36: 5005-5013.

Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C. & Van Heyst, B.J. 2002b: A pesticide emission model (PEM) Part II: model evaluation. - *Atmospheric Environment* 36: 5015-5024.

Smit, A.A.M.F.R., van der Berg, F. & Leistra, M. 1997: Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Environmental Planning Bureau series 2, DLO Winand Staring Center, P.O. Box 125, NL-6700 AC Wageningen (The Netherlands), ISSN 1387-4292.

Smit A.A.M.F.R., Leistra, M. & van der Berg, F. 1998: Estimation method for the volatilization of pesticides from plants. Environmental Planning Bureau series 2, DLO Winand Staring Center, P.O. Box 125, NL-6700 AC Wageningen (The Netherlands), ISSN 1387-4292.

Sørensen, P.B. 2004: Critical aspects for deterministic modeling of field evaporation rates for pesticides, Workshop Emission of Pesticides into the Air, Alterra, Wageningen, Feb. 2004.

Tiktak, A., van der Linden, A.M.A. & van der Pas, L.J.T. 1998: Application of the pesticide transport assessment model to a field study in a humic sandy soil in Vredepeel, The Netherlands. - *Pesticide Science* 52: 321-336.

Tomlin C. 1994: *The Pesticide Manual*, Tenth Edition, editor C. Tomlin, British Crop Protection Publications, ISBN 0 948404 79 5.

Wang, D., Knuteson, J.A. & Yates, S.R. 2000: Organic compounds in the environment. Two-dimensional model simulation of 1,3-dichlorpropene volatilization and transport in a field soil. - *Journal of Environmental Quality* 29: 639-644.

Watanabe, T. 1993: Relationship between volatilization rates and physicochemical properties of some pesticides. - *Journal of Pesticide Science* 18: 201-209.

Woodrow, J.E., Seiber, J.N. & Baker, L.W. 1997: Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. - *Environmental Science and Technology* 31: 523-529.

Woodrow, J.E., Seiber, J.N. & Dary, C. 2001: Predicting pesticide emissions and downwind concentrations using correlations with estimated vapour pressure. - *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 3841-38.

DMU Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en del af Aarhus Universitet. På DMU's hjemmeside www.dmu.dk finder du beskrivelser af DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter.

DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø. Her kan du også finde en database over alle publikationer som DMU's medarbejdere har publiceret, dvs. videnskabelige artikler, rapporter, konferencebidrag og populærfaglige artikler.

Yderligere information: www.dmu.dk

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 4630 1200
Fax: 4630 1114

Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afdeling for Systemanalyse
Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afdeling for Arktisk Miljø

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsovej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 8920 1400
Fax: 8920 1414

Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Terrestrisk Økologi
Afdeling for Ferskvandsøkologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 14, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 8920 1700
Fax: 8920 1514

Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

Faglige rapporter fra DMU

På DMU's hjemmeside, www.dmu.dk/Udgivelser/, finder du alle faglige rapporter fra DMU sammen med andre DMU-publikationer. Alle nyere rapporter kan gratis downloades i elektronisk format (pdf).

Nr./No.	2006
600	Assessing Potential Causes for the Population Decline of European Brown Hare in the Agricultural Landscape of Europe – a review of the current knowledge. By Olesen, C.R. & Asferg, T. 30 pp.
599	Beregning af naturtilstand ved brug af simple indikatorer. Af Fredshavn, J.R. & Ejrnæs, R. 93 s.
598	Klimabetingede effekter på marine økosystemer. Af Hansen, J.L.S. & Bendtsen, J. 50 s.
597	Vandmiljø og Natur 2005. Tilstand og udvikling – faglig sammenfatning. Af Boutrup, S. et al. 50 s.
596	Terrestriske Naturtyper 2005. NOVANA. Af Bruus, M. et al. 99 s.
595	Atmosfærisk deposition 2005. NOVANA. Af Ellermann, T. et al. 64 s.
594	Landovervågningsoplade 2005. NOVANA. Af Grant, R. et al. 114 s.
593	Smådyrfaunaens passage ved dambrugsspærringer. Af Skriver, J. & Friberg, N. 33 s.
592	Modelling Cost-Efficient Reduction of Nutrient Loads to the Baltic Sea. Model Specification Data, and Cost-Fnctions. By Schou, J.S. et al. 67 pp.
591	Økonomiske konsekvenser for landbruget ved ændring af miljøgodkendelsen af husdyrbrug. Rapport fra økonomiudredningsgruppen. Af Schou, J.S. & Martinsen, L. 55 s.
590	Fysisk kvalitet i vandløb. Test af to danske indices og udvikling af et nationalt indeks til brug ved overvågning i vandløb. Af Pedersen, M.L. et al. 44 s.
589	Denmark's National Inventory Report – Submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1990-2004. Emission Inventories. By Illerup, J.B. et al. 554 pp.
588	Agerhøns i jagtsæsonen 2003/04 – en spørgebrevundersøgelse vedrørende forekomst, udsætning, afskydning og biotoppleje. Af Asferg, T., Odderskær, P. & Berthelsen, J.P. 47 s.
587	Målinger af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Af Andersen, H.V. et al. 96 s.
586	Vurdering af de samfundsøkonomiske konsekvenser af Kommissionens temastrategi for luftforurening. Af Bach, H. et al. 88 s.
585	Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandmiljøet. Tilstand og udvikling, 1998-2003. Af Boutrup, S. et al. 140 s.
584	The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2005. By Kemp, K. et al. 40 pp.
583	Naturgenopretning af søerne i Vejlerne – en vurdering af effekterne på yngle- og trækfugle. Af Clausen, P., Holm, T.E. & Kjeldsen, J.P. 122 s.
582	Arter 2004-2005. NOVANA. Af Søgaard, B., Pihl, S. & Wind, P. 145 s.
581	Physical and biological oceanography in West Greenland waters with emphasis on shrimp and fish larvae distribution. By Søderkvist, J., Nielsen, T.G. & Jespersen, M. 54 pp.
580	Habitatmodellering i Ledreborg Å. Effekt af reduceret vandføring på ørred. Af Clausen, B. et al. 58 s.
579	Aquatic and Terrestrial Environment 2004. State and trends – technical summary. By Andersen, J.M. et al. 136 pp.
578	Limfjorden i 100 år. Klima, hydrografi, næringsstofflørsel, bundfauna og fisk i Limfjorden fra 1897 til 2003. Af Christiansen, T. et al. 85 s.
577	Limfjordens miljøtilstand 1985 til 2003. Empiriske modeller for sammenhæng til næringsstofflørsler, klima og hydrografi. Af Markager, S., Storm, L.M. & Stedmon, C.A. 219 s.
576	Overvågning af Vandmiljøplan II – Vådområder 2005. Af Hoffmann, C.C. et al. 127 s.
575	Miljøkonsekvenser ved afbrænding af husdyrgødning med sigte på energiudnyttelse. Scenarieanalyse for et udvalgt opland. Af Schou, J.S. et al. 42 s.
574	Økologisk Risikovurdering af Genmodificerede Planter i 2005. Rapport over behandlede forsøgsudsætninger og markedsføringssager. Af Kjellsson, G., Damgaard, C. & Strandberg, M. 22 s.
573	Monitoring and Assessment in the Wadden Sea. Proceedings from the 11. Scientific Wadden Sea Symposium, Esbjerg, Denmark, 4.-8. April 2005. By Laursen, K. (ed.) 141 pp.
572	Søerne i De Vestlige Vejler. Af Søndergaard, M. et al. 55 s.

En screeningsmodel er udviklet til beregning af pesticiders fordampning fra jord og blade efter udsprøjtning, og mulige effekter for vandlevende organismer i nærheden af marken. Terrestriske organismer kan ligeledes indføres i modellen i det omfang toksikologiske data kan fremskaffes. Modellen er udviklet dels på baggrund af eksperimentelle afdampningsdata, der er afrapporteret separat og dels på baggrund af litteraturdata for afdampning. Modellen er konstrueret på en måde, der generelt vil sikre mod en underestimering af risikoniveauet for utilsigtede effekter.

Danmarks Miljøundersøgelser
Arhus Universitet

ISBN 978-87-7772-972-0
ISSN 1600-0048