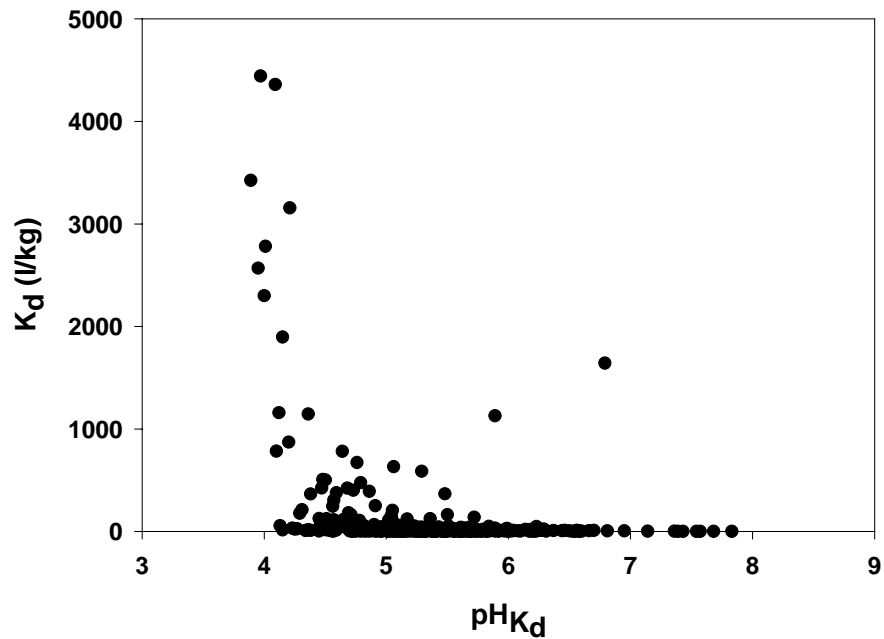
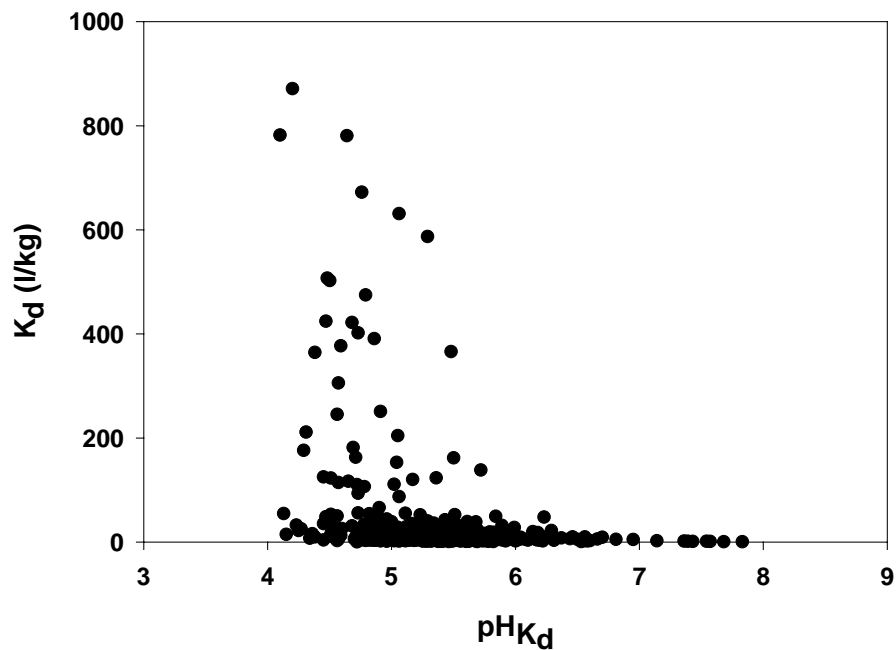


Bilag 12. K_d afhængighed af pH for de fire hovedpesticider
GEUS: Jim Rasmussen

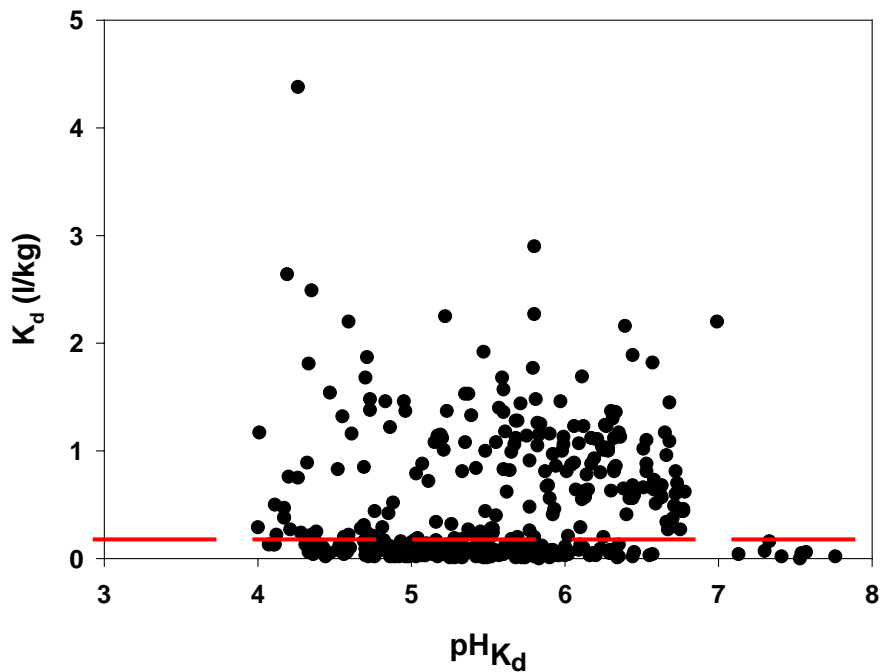
Bindingen af glyphosat er, som illustreret på figur 22a og 22b i hovedteksten, afhængig af pH. I dette bilag illustreres afhængigheden af pH, som det er fundet for bestemmelserne af de fire hovedstoffers binding.



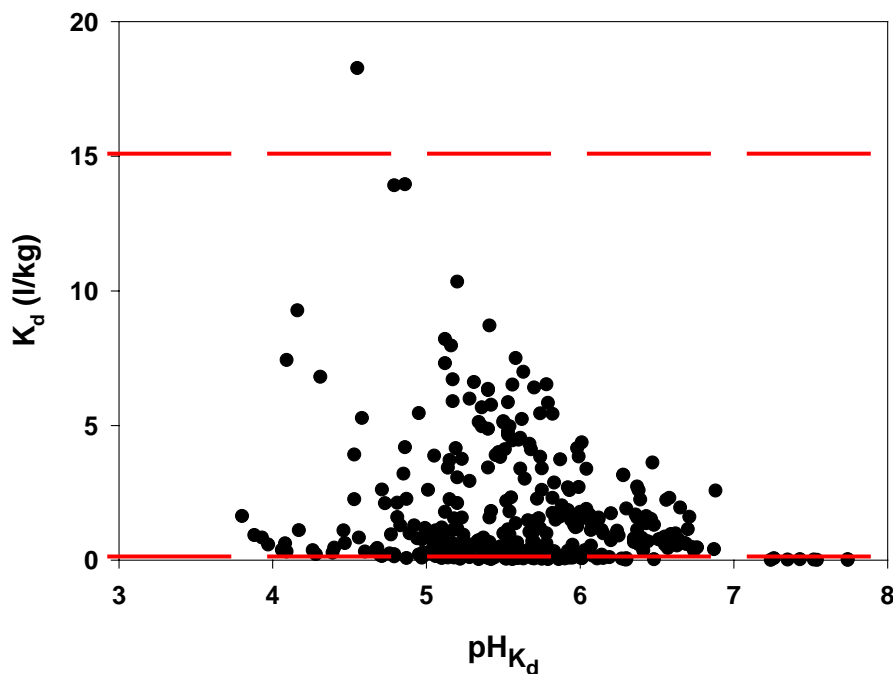
Figur 12.1a. K_d for MTA mod pH målt i forbindelse med bestemmelsen af K_d . 382 prøver er repræsenteret, hvor K_d værdier over 15 l/kg ikke kan kvantificeres.



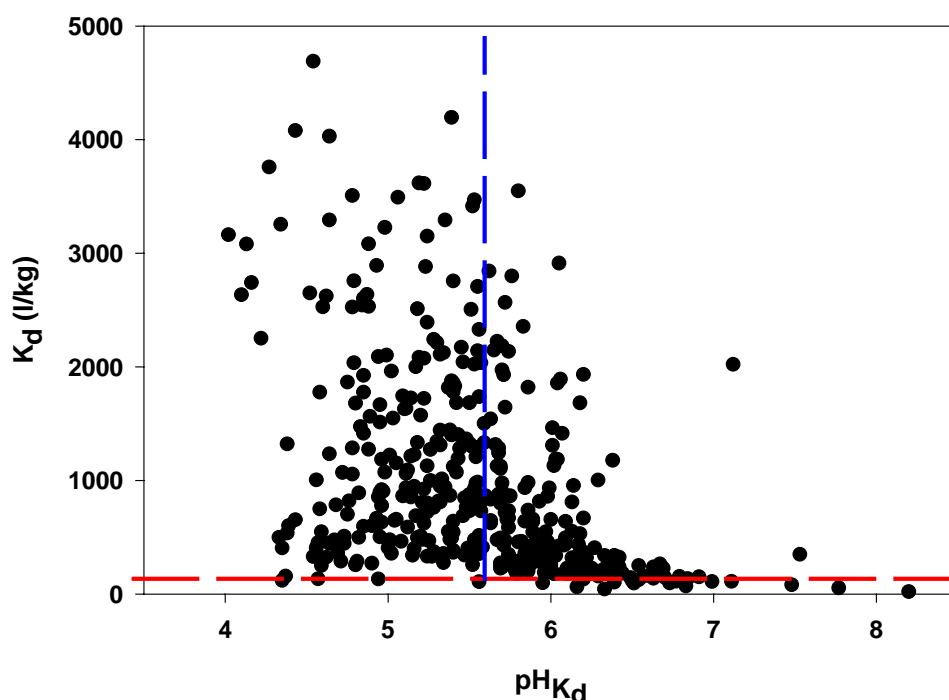
Figur 12.1b. $K_d < 1000$ for MTA mod pH målt i forbindelse med bestemmelsen af K_d . 370 prøver er repræsenteret, hvor K_d værdier over 15 l/kg ikke kan kvantificeres.



Figur 12.2. K_d for MTB mod pH målt i forbindelse med bestemmelsen af K_d . 414 prøver er repræsenteret, hvor den røde linie ved K_d lig 0,2 l/kg markerer grænsen, hvorunder værdierne ikke kan kvantificeres.



Figur 12.3. K_d for MCPA mod pH målt i forbindelse med bestemmelsen af K_d . 360 prøver er repræsenteret, hvor de røde linier ved K_d lig 0,2 og 15 l/kg markerer grænserne udenfor hvilke værdierne ikke kan kvantificeres.



Figur 12.4. (lig figur 22a i hovedteksten). K_d (l/kg) for glyphosat mod pH fra K_d bestemmelsen. Blå lodret linie viser glyphosats pK_a på 5,6. Rød vandret linie markerer grænsen hvorover K_d bestemmelserne ikke kan vurderes kvantitativt; grænsen ligger med den anvendte metode på 160 l/kg. 412 prøver er repræsenteret.

Tablet 12.1. Syrestyrke konstanter (pK_a) for MTA, MTB, MCPA og glyphosat.

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
MTA	?			
MTB	1			
MCPA	3,1			
Glyphosat	2	2,3	5,6	10,9

Bindingen af de fire hovedstoffers afhængighed af pH er mest udtalt for glyphosat, hvor faldende pH medfører at bindingen af stoffet fra cirka en pH enhed over pK_{a3} begynder at stige, hvilket betyder en stor spredning mellem prøverne i pH niveauet under 6,5. Et lignende billede ses for MTA og MCPA, figurerne 12.2 og 12.3, hvor effekten af fald i pH først indtræder ved et lavere pH niveau. For MTB ses ingen effekt af ændringer i pH niveauet. Effekten passer godt med stoffernes syrestyrke konstanter, hvor glyphosat har den tredje pK_a værdi på 5,6, MCPA har en pK_a på 3,1 og MTB har den laveste pK_a værdi på cirka 1, tabel 12.1. Der er ikke oplysninger om værdi af en syrestyrke konstant for MTA, men et bud vil være at MTA her en pK_a værdi omkring 3-4. Udover at stofferne ændrer ladning med ændret pH er det vigtigt at have in mente at også jordens pH-afhængige ladninger påvirkes af ændringer i pH niveauet. Dette kan også influere på bindingen af stofferne.

Ved korrelationsanalyse til beskrivelse af stoffernes bindings ud fra afhængighed af jorddata kan det være vigtigt at vide om stoffet skifter ladning. Når et stof skifter ladning er der i princippet tale om to forskellige stoffer, som ikke nødvendigvis har samme afhængigheder af jordegenskaber. Et stof på ladet form vil for eksempel have andre ionbytningssegenskaber end det tilsvarende stof på uladet form. For de fire hovedstoffer er ladningsændring kritisk specielt for glyphosat, men også MTA udviser tegn på stor pH afhængighed.

