

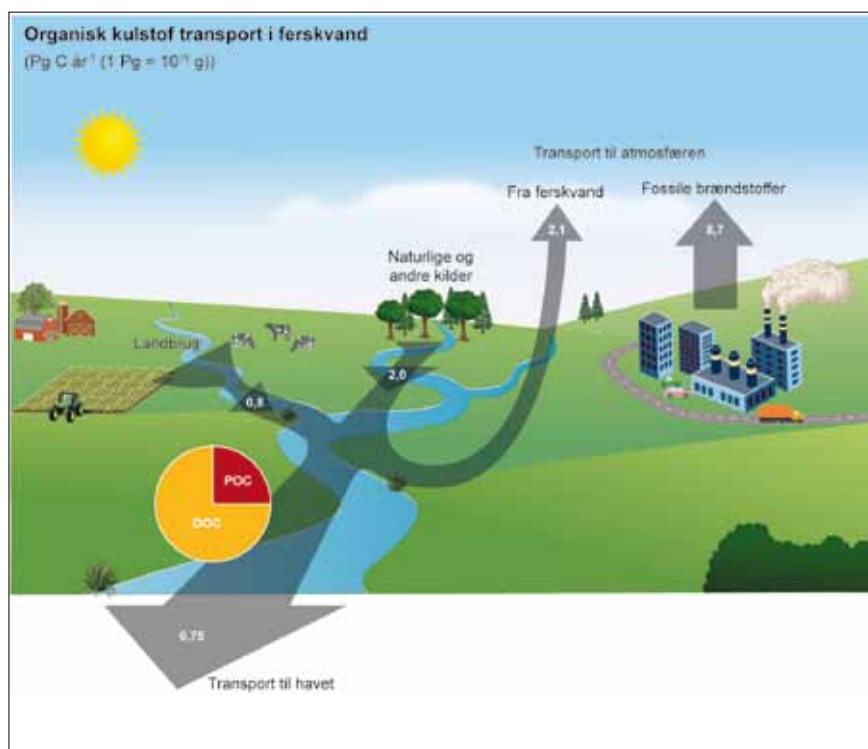
Dyrkning sender fortidens kulstof fra jord til fjord

Det er velkendt, at dyrkning af jord kan udlede ekstra kulstof til atmosfæren, men intensiv dyrkning mobiliserer også større mængder organisk bundet kulstof til vandløb, som giver øget næring til alger og bakterier i vandmiljøer. Nye studier tyder på, at dette opløste organiske kulstof er meget gammelt. Markpraksis og dræning er hovedårsagen til remobilisering og den kemiske sammensætning af det organiske materiale. Udvaskningen af organisk stof til vandløbene slider på jordens kulstoflager der har stor betydning for jordens kvalitet, ligesom det på længere sigt øger udledning af nitrogenforbindelser.

THOMAS HAMMERSHØY ALNOR, SØREN MUNCH KRISTIANSEN, DANIEL GRAEBER & BRIAN KRONVANG

Baggrund

Jordens kulstofkredsløb sker i et dynamisk miljø, med konstant udveksling mellem jord, luft og vand. De sidste årtier er undersøgelsesmetoderne blevet væsentligt bedre, hvorfor forståelsen for alle dele af kulstofkredsløbet er blevet mere nuanceret. Samtidig er der kommet en øget forståelse af menneskets indflydelse på dette naturlige kredsløb. I vand kan store mængder af organisk stof opløses, og dette såkaldte opløste organiske stof, er en yderst aktiv del af det globale kulstofkredsløb //1//. Det opløste organiske stof, der langsomt siver med vandet ud af jorden, er en heterogen blanding af nedbrudt og nyt organisk materiale fra biosfæren, og består derfor af både kvælstof og kulstof. På verdensplan er udvekslingerne af kulstof mellem atmosfære, jord og overfladevand markante. Af det totale tilskud af kulstof til overfladevandet findes 73 % som opløst organisk kulstof (DOC), og på vandets vej til havet, sker der en betydelig biologisk omdannelse og tilbageholdelse af



Figur 1: Princippet i interaktionerne mellem kulstof i atmosfæren, i vandløb og i jordens kulstoflager. Det skønnes, at ca. 3/4 af alt organisk stof der løber igennem vandløb er opløst, men at store dele af kulstoffet nedbrydes biologisk og frigives til atmosfæren som CO₂ undervejs i denne transport. Til sammenligning er antropogen udledning af kulstof angivet. DOC og POC står hhv. for opløst og partikulært bundet organisk stof.

kulstoffet. Selvom ca. 2,8 Pg C pr. år ledes ud i vandløbene på verdensplan, når kun ca. 0,75 Pg C pr. år frem til havet. I forhold til hvad der udledes som CO₂ til atmosfæren, fra afbrænding af fossile brændstoffer (8,7 Pg C pr år) og omdannelse af DOC fra vandløbene (2,1 Pg pr. år), er landbrugspraksis (0,8 Pg C/år) ansvarlig for maksimalt 7,5 % af den totale udledning af CO₂ //2-5//. Den øgede mobilisering af DOC fra landbrugspraksis kan ses som analog til afbrænding af fossile brændstoffer, og derfor er viden om DOC vigtig, for at kunne målrettede tiltag på en mere effektiv måde.

Man har længe vidst, at dansk landbrugsjord, som følge af øget mineralisering pga. dyrkningen, langsomt får lavere kulstofindhold. Traditionelt har man regnet med at alt dette kulstof vil fordampe som CO₂. Men når man måler opløst organisk kulstof i vandløb, stammer den overvejende del faktisk fra jorden i oplandet, omend ikke alt er fra dyrket jord for fx skove kan også bidrage. Udenlandske studier viser dog, at mængden af DOC i vandløb stiger med anvendelsen af landbrugs gødning i oplandet //6//. Dette kulstof og dets kemiske betydning for årnes og fjordens biologiske tilstand, har dog været meget uklar hidtil. I et nyt studie er 10 danske vandløb og deres oplande derfor undersøgt, for at vurdere kilder, transportveje og ændringerne af opløst organisk stof fra jorden, via vandløb og ud i havet. Dette er bl.a. foregået ved hjælp af kulstof-14 dateringer og den kemiske sammensætning af det opløste organiske stof. Især Lillebæk på det lerede Østfyn og Bolbrobæk i det sandede Sønderjylland er studeret i detaljer.

Organisk stof i vand

For at identificere de mekanismer, der er med til at mobilisere organisk stof fra jord til

vandløb, er der foretaget en størrelses kromatografisk separering (SEC) af det opløste organiske materiale fra topjord, jordvand, drænvand, grundvand og vand fra vandløb. Vand for overjord er opsamlet, ved i laboratoriet at lade kunstigt fremstillet regnvand sive igennem uforstyrrede jordprøver. I felten er der opsamlet vandprøver fra den umættede zone (jordvand) fra jordvandsstationer i lokalområder omkring vandløbene, som ved hjælp af undertryk suger vandet ind i en beholder. Grundvandsprøverne fra forskellige dybder er indsamlet i etablerede anlæg, hvor vandet af sig selv siver ind i filteret. I vandløbene er der taget vandprøver nedstrøms for oplandene, mens drænvandsprøver er opsamlet fra selve udløbet af drænen til vandløbene. Efterfølgende inddeler SEC analysen det organiske stof fra alle vandprøverne i fraktioner med forskellige molekylærvægte og kemiske egenskaber (se fakta boks 2).

Til at bestemme den gennemsnitlige alder af det opløste organiske kulstof i vandprøver fra de ti forskellige vandløb, er der taget udgangspunkt i at organismer optager kulstof gennem hele sin levetid. Når organismen dør begynder henfaldet af den radioaktive isotop ¹⁴C som præcist kan kvantificeres med masse accelerator spektroskopi metoden (AMS). Kulstoffet til vores analyser er udtrukket fra vandprøver ved at filtrere vandet igennem et 0,45 µm filter for at fjerne partikler. Derefter er uorganiske kulstofholdige (karbonat) forbindelser afgasset fra vandet, inden den ledes igennem en kolonne der adsorbere det opløste organiske stof. Det organiske stof er herefter frigivet og inddampet til pulver, som er sendt til AMS analyse. Resultatet af undersøgelsen giver en alder og en ændring relativ til referenceniveauet i oxalsyre (kaldes ¹⁴C, hvor 100 er lig med 1950). For at undersøge sammen-

hænge mellem det opløste organiske stofs alder og arealanvendelse, er andelen af skov, bebyggelse, samt hhv. intensivt og ekstensivt landbrug bestemt for oplandene til de ti vandløb.

Koncentration og sammensætning i jord og vand

For at undersøge hvad der sker med det opløste organiske stof ned igennem jordsøjlen, er der målt flere gange over et år. Dette er brugt til at beregne en årlig gennemsnitsværdi samt variation for hver SEC fraktion i oplandene til Lillebæk og Bolbrobæk. De årlige gennemsnit for hhv. overjord, drænen samt grundvand ses som en rød streg, mens variationen af sammensætningen i selve vandløbene vises med en grå skygge i dybdeprofilerne i Figur 2 og Figur 3.

Resultatet viser bl.a., at sammensætningen af DOC i bækvandet ved Lillebæk mest ligner sammensætningen i jordbunden mellem 1-2 meters dybde, mens sammensætningen af DOC i Bolbrobæk har en anden sammensætning end i jordbundsprofilen. Det ses også, at der sker ændringer i sammensætningen ned igennem jordens øverste meter, hvor nogle af organiske fraktioner falder og andre stiger.

Resultatet af aldersbestemmelsen ved AMS metoden ses i Tabel 1. Udover det opløste organiske stofs gennemsnitlige alder vises også oplandenes arealanvendelse, total areal samt ca. andel af dræning i oplandet. Placeringen af vandløbene kan ses i Figur 5.

Når kulstof-14 analyseresultaterne plottes sammen med data fra andre undersøgelser, ses en rimelig lineær sammenhæng mellem alderen på det opløste organiske stof (¹⁴C) og arealudnyttelsen (Figur 4).

Det opløste kulstof i de fleste vandløb har kulstof-14 aldre mellem 800 og 2000 år.

Tabel 1: Analyseresultater af ¹⁴C dateringen og arealanvendelsen af oplandene til de ti undersøgte vandløb.

Vandløb	¹⁴ C alder	StDev ¹⁴ C alder	Δ ¹⁴ C	StDev Δ ¹⁴ C	Intensivt landbrug [%]	Skov [%]	Ekstensivt Landbrug [%]	Bebyggelse [%]	Drænet jord [%]	Opland [km ²]
Skærbæk	60*	30*	265,2	8,6	26	71	0	3	25	4,6
Sandemandsbækken	1980	34	-221,3	6,5	0	100	0	0	0	0,1
Javngyde Bæk	873	26	21,8	6,5	87	4	0	9	59	46,4
Gelbæk	1328	29	-86,2	6,4	92	2	0	6	63	11,8
Odderbæk	857	33	25,9	8,3	68	31	0	1	42	27,6
Ellerup Bæk	1878	32	-201,6	6,3	93	3	0	4	50	3,9
Bolbrobæk	1320	28	-84,3	6,3	94	2	2	2	51	7,6
Lillebæk	60*	30*	277,4	8,9	88	5	2	5	73	4,7
Lemming Å	1537	25	-131,9	5,4	82	7	1	10	51	57
Granslev	1291	40	-77,7	9,0	29	59	7	5	62	7,4

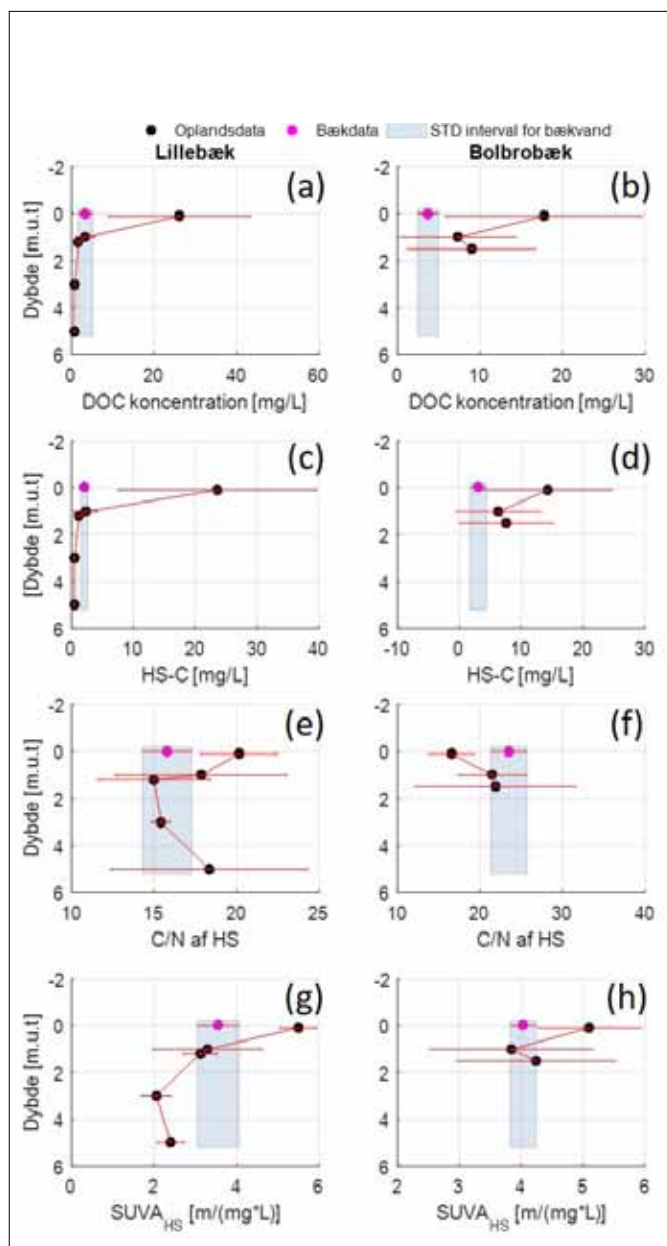
*Ungt materiale, derfor er alderen svær at estimere

Mange af de undersøgte vandløbsoplande er landbrugsområder med intensiv landbrugspraksis (Tabel 1). Hvis arealudnyttelsen er fuldstændig uberørt natur (værdien 0 på x-aksen) vil man fra udenlandske undersøgelser forvente, at $\Delta^{14}\text{C}$ varierer mellem 218 og -85, mens 100% landbrug eller bebyggelse (værdien 1) forventes at give en $\Delta^{14}\text{C}$ værdi mellem -69 og -381. Af Figur 4 ses, at mange af de undersøgte lokaliteter placerer sig over regressionslinjen, men at tre punkter ligger meget langt fra konfidensintervallet, hvor især Skærbæk og Lillebæk domineres af helt ungt organisk stof (dannet efter 1950-erne).

Sammensætning og kildeopsporing af DOC i opland og vandløb

I Lillebæk stammer det opløste organiske kulstof primært fra 1-2 meters dybde i jorden, dvs. under rodzonen og under normal drænybde (Figur 2 (a, c og g) og Figur 3 (k)). Ændringen i sammensætningen af DOC i jordvandet fra 10 cm dybde til vandprøverne i Lillebæk, sker således hovedsageligt øverst i jordbunden. I den dybde er det primært mikroorganismene, som oxiderer og nedbryder de lettere nedbrydelige fraktioner som fx HMWS og LMWS. De sværere nedbrydelige organiske forbindelser som HS adsorberes derimod nok på mineraloverfladerne, hvilket

kommer til udtryk i det observerbare fald i C/NHS (Figur 2 (e)). Derefter er koncentrationerne af de organiske fraktioner forholdsvis stabile. Men i dybden 3-5 meter observeres en stigning af C/NHS og SUVA/HS forholdet (Figur 2 (e og g)). Denne stigning tolkes som, at LMWS og HS molekyler interagerer med hinanden og danner nye mere komplekse molekyler. Da LMWS stort set ikke indeholder kvælstof, bidrager de nye molekyler her til, at mængden af kulstof stiger i de nydannede molekyler, hvorved C/NHS forholdet (Figur 2 (e)) øges. Grunden til at HS (figur 2(c)) koncentrationen ikke stiger på baggrund af kompleksitetsdannelsen, skyldes sandsynligvis, at

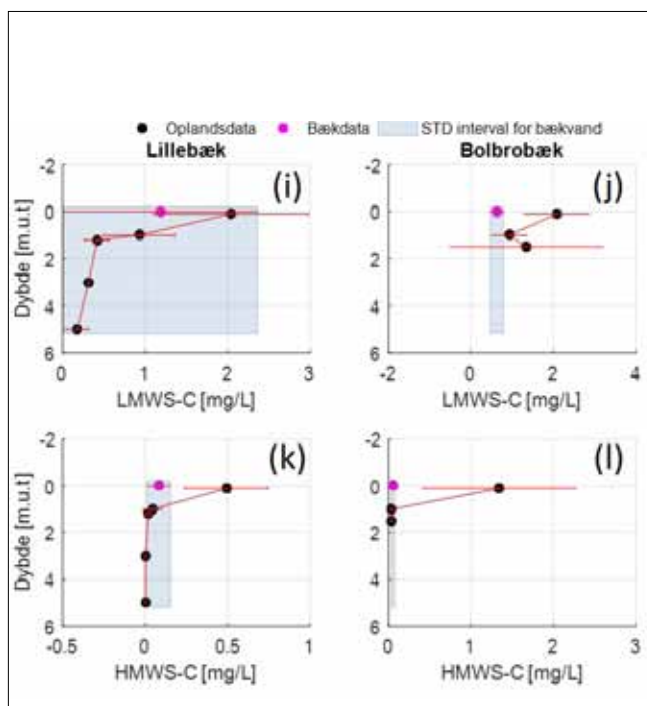


Figur 2: Udviklingen af det totale indhold af opløst organisk stof (DOC), humus substansens indhold af kulstof (HS-C), forholdet mellem kulstof og nitrogen af HS-C og HS-N, samt den specifikke UV absorption (SUVA) af HS fraktionen som funktion af dybden i de to oplande Lillebæk og Bolbrobæk. Y-aksen angiver dybden som positive meter i dybde under terræn.

Fakta boks 1

5 vigtige pointer omkring DOC

- DOC er grundlag for alger og bakteriers respiration og vækst, som begge er vigtige komponenter i den akvatiske fødekæde
- DOC er transportør af næringsstoffer – som kan medvirke til at ændre næringsstof status i akvatiske økosystemer
- DOC påvirker lysets nedtrængning i vand – ved absorption og spredning – og dermed plantevæksten i søer og marine vande
- DOC står for en del af tabet fra jordens organiske kulstofpulje og er derfor en vigtig del af det globale kulstofkredsløb
- DOC er påvirket af menneskelige aktiviteter som ændrer kilder og transportveje i terrestriske og akvatiske økosystemer



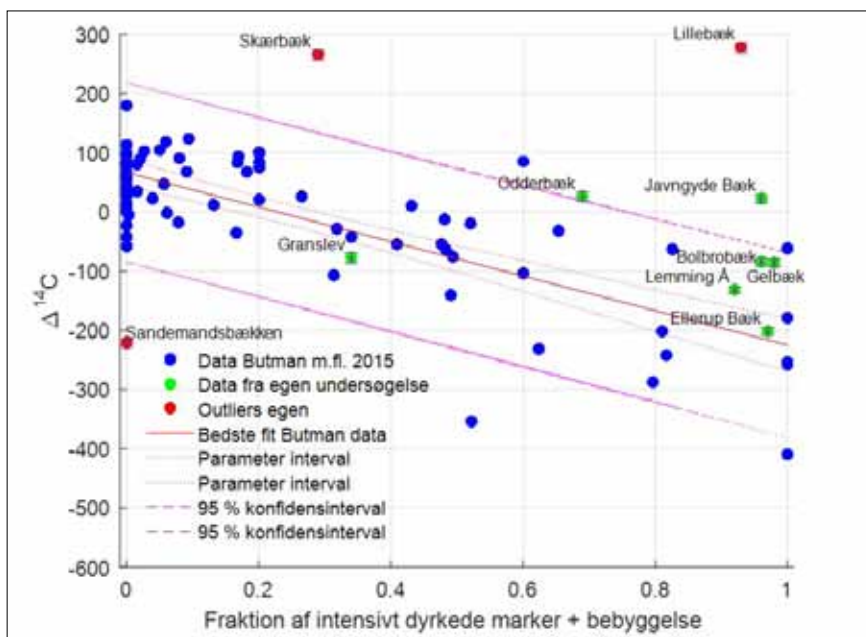
Figur 3: Udviklingen af lavmolekylære substanser LMWS og høj-molekylære substanser HMWS, som funktion af dybden i de to oplande Lillebæk og Bolbrobæk.

HS molekylerne adsorberes på sedimentet. De to mekanismer kompleksitet og adsorberingen sker mellem 3 og 5 meters dybde i den umættede zone og samtidig med, at den vertikale porehastighed af jordvandet falder.

Tolkningen af mekanismerne i oplandet til Bolbrobæk, er mere kompleks, men ændringen af sammensætningen af opløst organisk materiale mellem overjorden og indtaget af jordvandsstationerne er sandsynligvis ved en kombination af oxidation, metabolisme og adsorbering af HS molekyler på sedimentet. Mellem jordvandsindtaget (1 meters dybde) og grundvandsindtaget (1,50 meters dybde) ses en øget mængde DOC (Figur 2 (b, d og h) og Figur 3 (j)). Dette tilsyneladende input af DOC kan skyldes en stor naturlig rumlig variation som er typisk for sandede jordbunde (Figur 2 (b, d, f og h) og Figur 3 (j)), men skal også vurderes i forhold til, at området er drænet så vand med mere DOC strømmer ind fra siden. Det ekstra DOC kan altså stamme fra oxidation af tynde tørvelag eller egentlig lavbundsjord i lokalområdet. Som det ses i Figur 2 og Figur 3 ligner sammensætningen af DOC i Bolbrobæk ikke sammensætningen i oplandets jordbund og grundvand. Af de grunde vurderes det, at der er god hydraulisk kontakt mellem Bolbrobæk og et grundvandsmagasin som ligger dybere end 1,5 meter under terræn. Det betyder, at når strømningssystemet/porehastigheden ændrer sig fra at være vertikalt, i den umættede zone, til at være drevet af trykgradienter i det øvre grundvandsmagasin, giver det mulighed for kompleksitetsdannelse og adsorbering på sedimentet af HS molekyler.

Kulstoffets alder i vandløb

De steder, hvor det formodes at det er lettest



Figur 4: Sammenhæng mellem alderen på det opløste organiske stof og arealanvendelsen i vandløbets opland. Udtrykket med $\Delta^{14}\text{C}$ er en meget anvendt måde at vise, hvorledes en alder afviger fra referencematerialet oxalsyre. Fraktionen af intensivt dyrkede marker, skal forstås som marker, hvor der dyrkes afgrøder. Punkter udenfor konfidensintervallet, kan skyldes metodiske fejl, men punkter under kan også skyldes meget intensiv dræning og/eller høj koncentration af mennesker, mens datapunkter over konfidensintervallet kan skyldes meget lav dræningsgrad eller mange bufferzoner langs vandløbene //7//.

at identificere den menneskelige påvirkning af kulstofkredsløbet, er i relativt små vandløb og oplande, hvor man er tættest på kilden til det organiske stof.

De fire punkter som ligger over konfidensintervallet, indeholder blandt andet de undersøgte områder Oddebæk og Javngyde Bæk (Figur 4). Det er normal praksis med nedgravede dræn på landbrugsjord, og ca. halvdelen af den danske landbrugsjord er drænet. På arealer hvor dræning ikke er nødvendig, har det opløste organiske stof fra jordbunden typisk en længere rejsetid inden det når vand-

løbet, og på denne vej sker der sandsynligvis mere mikrobiel nedbrydning af opløst ældre organisk stof. Det der taler for en generel sammenhæng mellem dræning og alderen af det organiske kulstof, er det tilsyneladende input af DOC ved Bolbrobæk, der viser en øget mobilisering pga. oxidation af gammelt organisk stof i lavbundsjord (Figur 2). Bufferzoner inkl. træer langs vandløbene, samt evt. overfladisk afstrømning leverer dog typisk et tilskud af yngre DOC til vandløbene, hvilket forklarer hvorfor de fleste af vores vandløb plotter mellem regressionslinjen og det øvre

Fakta boks 2

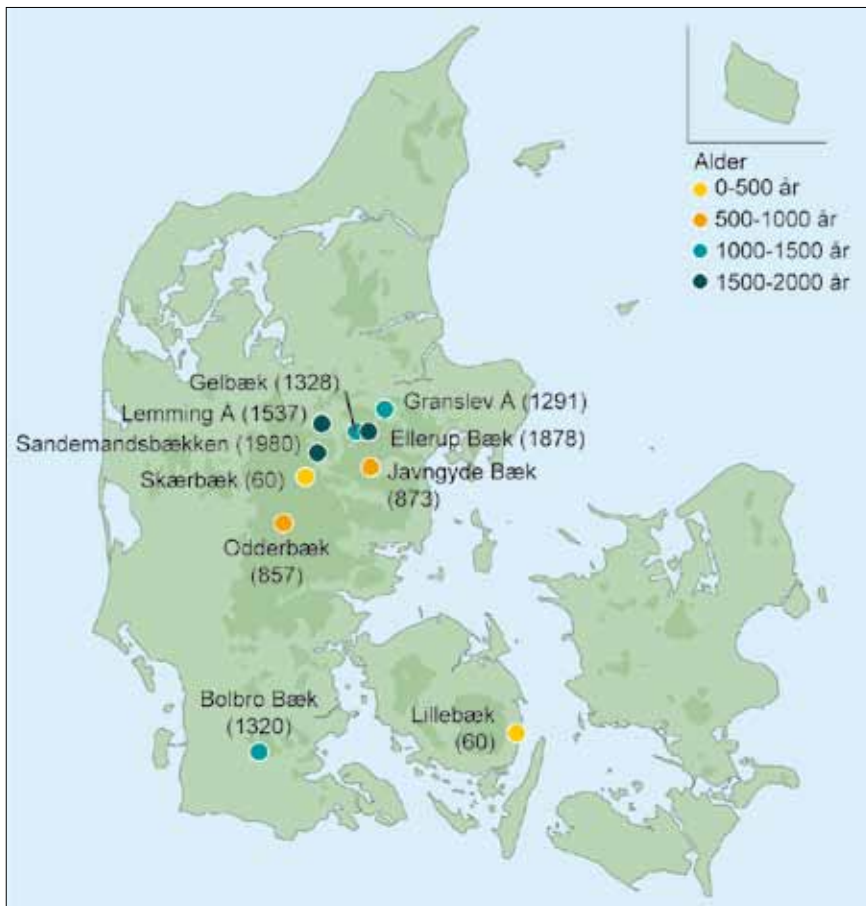
Opløst organisk stofs sammensætning vurderet med størrelses kromatografisk separering (SEC) Vandprøven ledes igennem et 0,45 μm filter. Derefter separeres prøven i to dele. Den ene del ledes via et bypass uden om separeringskolonnen hvorefter kompleksiteten, totale indhold kulstof og totale indhold af nitrogen bestemmes. Den anden del ledes først igennem en kolonne, der består af en gelé, hvor små molekyler tilbageholdes i længst tid. Derefter bestemmes kompleksiteten, organisk kulstof og organisk nitrogen af fraktionerne.

Fraktioner:

HMWS: Høj molekylærvægt kulstofsubstans er ikke-humus substanser der består af lange kulstofkæder som fx aminosukker, proteiner og polysakkarider. Ofte fra mikroorganismer.
 HS: Humus som i denne undersøgelsesmetode forstås som molekyler med få funktionelle grupper og høj molekylærvægt, der er forholdsvis stabil og nok primært fra planterester.
 LMWS: Lav molekylærvægt substans af hydrofile alkoholer, aldehyder, ketoner, sukker og aminosyre og med mange funktionelle grupper eller itlbærende grupper som carboxyl og phenol.

Målinger:

SUVA254: kvantificere mængden af såkaldte aromatiske forbindelser i organisk materiale (specifikke ultraviolette absorption, SUVA), som er nyttig, da den giver en indikation om hvorvidt det opløste stof stammer fra en mineraljord eller fra en organiskrig jord, og indikerer hvor meget det organiske materiale er nedbrudt.
 DOC: pH sænkes i prøven og det organiske stof udsættes for oxidation. Mængden af det af dannede CO_2 kvantificeres.
 DON: Opløst organisk nitrogen bestemmes gennem oxidation. Organisk nitrogen omdannes til nitrat som kvantificeres.



Figur 5: Alderen og placeringen af de ti undersøgte vandløb.

konfidensinterval i Figur 4.

I 8 ud af de 10 undersøgte vandløb, er der tale om >800 år gammelt organisk stof, som er mobiliseret fra oplandet og tilgået vandløbet (Figur 4 og Tabel 1). Kun i to vandløb er der tale om ungt organisk materiale. Disse to afvigende vandløb, hhv. Lillebæk på det lerede Østfyn og Skaerbæk i det moræneprægede ved Silkeborg, er altså præget af en vandløbstrømning domineret af ungt opløst organisk materiale. Når arealanvendelsen er 100% natur, forventes det ud fra den opstillede sammenhæng i Figur 4, at det er ungt organisk materiale, som ender i vandløbet. Dette er ikke tilfældet for Sandemandsbækken, som tillige har et lille topografisk opland (Tabel 1). Vandprøven er dog indsamlet meget tæt ved kilden til vandløbet. Årsagen til afvigelsen i forhold til det forventede for oplandet, skyldes givetvis at noget organisk stof kommer fra et dybt grundvandmagasin hvor meget ældre organisk stof er blevet opløst fra sedimenterne til grundvandet.

Miljøet og opløst organisk stof

Denne undersøgelse indikerer, i lighed med udenlandske resultater, at gammelt DOC i dag bliver udvasket fra dybere jordlag i marker til vandløb. Det vurderes at hænge sammen

med, at DOC frigives pga. konstant oxidering af drænet lavbundsjord samt intensiv jordbearbejdning som frigiver ellers beskyttet organisk stof fra jordagregater og mineraloverflader. Samlet tilføres vandløbet også en øget mængde opløst organisk kulstof. Bufferzoner ved de undersøgte vandløb, vurderes at tilføre en vis mængde helt recent organisk materiale, hvilket betyder at flere af de fundne aldre på DOC er yngre end i andre udenlandske undersøgelser. Den øgede re-mobilisering af opløst organisk kulstof til vandløbene, og den øgede CO₂ emissionen til atmosfæren gennem oxidation af lavbundsjord, er med til at slide på jordbundens kulstofpuljer. Det vides, at dette slid på jordens organiske stof langsomt forringer dyrkningsjordens egenskaber. Dette sker ikke alene som CO₂ udslip til atmosfæren, men også gennem udvaskning af opløst kulstof og kvælstof til vandløbene, har den bivirkning at der er mere "brændstof" til alger og bakterier i vandmiljøet nedstrøms. Udenlandske studier viser dog at det er en meget lille andel af de opløste organiske stof der ender i havet. Derfor må den største del af omdannelsen af opløst organisk stof ske i vandløbene.

Litteraturliste

- //1// Battin, Tom J., Louis A. Kaplan, Stuart Findlay, Charles S. Hopkinson, Eugenia Marti, Aaron I. Packman, J. Denis Newbold, og Francesc Sabater. 2008. "Biophysical Controls on Organic Carbon Fluxes in Fluvial Networks". *Nature Geoscience* 1 (2):95–100. <https://doi.org/10.1038/ngeo101>.
- //2// Alvarez-Cobelas, M., D. G. Angeler, S. Sánchez-Carrillo, og G. Almendros. 2012. "A Worldwide View of Organic Carbon Export from Catchments". *Biogeochemistry* 107 (1–3):275–93. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9553-z>.
- //3// Le Quéré, Corinne, Michael R. Raupach, Josep G. Canadell, Gregg Marland et Al, Corinne Le Quéré et Al, Gregg Marland, Laurent Bopp, m.fl. 2009. "Trends in the Sources and Sinks of Carbon Dioxide". *Nature Geoscience* 2 (12):831–36. <https://doi.org/10.1038/ngeo689>.
- //4// Regnier, Pierre, Pierre Friedlingstein, Philippe Ciais, Fred T. Mackenzie, Nicolas Gruber, Ivan A. Janssens, Goulven G. Laruelle, m.fl. 2013. "Anthropogenic Perturbation of the Carbon Fluxes from Land to Ocean". *Nature Geoscience* 6 (8):597–607. <https://doi.org/10.1038/ngeo1830>.
- //5// Raymond, Peter A., Jens Hartmann, Ronny Lauerwald, Sebastian Sobek, Cory McDonald, Mark Hoover, David Butman, m.fl. 2013. "Global Carbon Dioxide Emissions from Inland Waters". *Nature* 503 (7476):355–59. <https://doi.org/10.1038/nature12760>.
- //6// Heinz, Marlen, Daniel Graeber, Dominik Zak, Elke Zwirnmann, Joerg Gelbrecht, og Martin T. Pusch. 2015. "Comparison of Organic Matter Composition in Agricultural versus Forest Affected Headwaters with Special Emphasis on Organic Nitrogen". *Environmental Science & Technology* 49 (4):2081–90. <https://doi.org/10.1021/es505146h>.
- //7// Butman, David E., Henry F. Wilson, Rebecca T. Barnes, Marguerite A. Xenopoulos, og Peter A. Raymond. 2015. "Increased Mobilization of Aged Carbon to Rivers by Human Disturbance". *Nature Geoscience* 8 (2):112–16. <https://doi.org/10.1038/ngeo2322>.
- THOMAS TALNOR: Cand.scient. Geolog ved Nordfyns Kommune. Rådhuspladsen 2, 5450 Otterup. talnor@nordfyns-kommune.dk
- SØREN MUNCH KRISTIANSEN: PhD, Lektor ved Institut for Geoscience; Høegh-Guldbergs Gade 2, bygning 1671, 213; 8000 Aarhus C, Danmark. smk@geo.au.dk
- DANIEL GRAEBER, Forsker ved Department Aquatic Ecosystem Analysis and Management (ASAM), Helmholtz Centre, for Environmental Research – UFZ, Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg, Germany. daniel.graeber@ufz.de
- BRIAN KRØNVANG: PhD, Forskningsprofessor; Institut for Bioscience - Oplandsanalyse og miljøforvaltning, Vejløvej 25, bygning D2.16, 8600 Silkeborg, Danmark. bkr@bios.au.dk