

PROBLEMATIEK VAN BESTRIJDINGSMIDDELEN IN HET BODEMMILIEU  
GEÏLLUSTREERD AAN DICHLOROPROPEEN-DICHLOROPROPAANMENGELS.

Dr.H. van Dijk

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.

Bestrijdingsmiddelen, met name de organische, zijn overwegend "xenobiotische" (levensvreemde) stoffen. In hun toepassing schuilen altijd gevaren. Elk toedienen aan dan wel terecht komen in de grond zou men dan ook contaminatie, verontreiniging kunnen noemen. Voor de produktie van voldoende voedsel is echter de bestrijding van ziekten en plagen een conditio sine qua non. Eén van de praktisch toepasbare methoden - heden vaak de enige betaalbare - is het gebruik van bestrijdingsmiddelen. Ik heb daar geen principiële moeilijkheden mee mits de risico's blijken het onderzoek aanvaardbaar zijn. Een beter werkbare definitie van bodemverontreiniging is dan: "de aanwezigheid van stoffen die naar aard, hoeveelheid of onderlinge verhouding een ongunstige invloed uitoefenen op de ter plaatse gewenste biosfeer of op de samenstelling van het grondwater".

(F.A.M. de Haan, LH).

Bij uitwerking hiervan in een wenspakket t.a.v. organische bestrijdingsmiddelen krijgen we dan:

1. Zo selectief mogelijk toxiciteit, bij voorkeur alleen toxisch voor het te bestrijden organisme? In de praktijk blijken selectief werkende middelen echter toch ook problemen te kunnen opleveren (bijv. schadelijke dominantiewisseling). Een betere formule is: Geen middelen die ook de nuttige organismen (te) zwaar onderdrukken of andere schadelijke organismen bevorderen. Verder zijn toxische ballaststoffen ongewenst.
2. Een juiste persistentie: op zijn minst moet het middel verdwenen zijn ruim voordat een nieuwe dosis wordt toegediend, ter vermijding van accumulatie en adaptatie, maar vaak eerder. Dit houdt in: relatief hoge afbraaksnelheid (en geen vorming van "bound residues").
3. Geen of althans minimale verspreiding buiten het doelgebied door vervluchtiging in de atmosfeer, door uit- of afspoeling naar grond- en oppervlaktewater of door afvoer met oogstrijpe gewassen.

Dit wensenpakket geldt niet alleen voor het zuivere middel maar evenzeer voor afbraak- en omzettingsprodukten, nevencomponenten en additieven voorzover deze toxisch zijn dan wel de toxiciteit beïnvloeden.

Wat houdt dit in concreto in aan bepalingen in grond?

ad 1. Voorzover het bestrijding betreft van een organisme in de grond: bepaling van het dodingspercentage onder verschillende veldomstandigheden. Maar ook nagaan van de toxiciteit t.o.v. non-targetorganismen, in het bijzonder die waarvan bekend is dat ze nuttig zijn, bijv. de symbiotische stikstofbinders en antagonisten van het te bestrijden pathogeen. Helaas moet van de meeste microorganismen nog gezegd worden dat we niet weten of en welke specifieke en unieke nuttige functie ze hebben. Van vele ontbreekt ons zelfs een goede beschrijving omdat het tot dusver, alle pogingen ten spijt, niet is gelukt ze in rein-cultuur te brengen. Detailonderzoek naar populatieverschuivingen in het algemeen bij de microflora van de grond is dan ook, behalve uiterst bewerkelijk, weinig zinvol. We volstaan daarom meestal met te controleren of enkele voor de bodemvruchtbaarheid belangrijke functies van de totale microflora wel behouden blijven, dan wel na korte tijd weer op het oude peil komen. Als zodanig kunnen worden genoemd.

a. de invloed op de algemene metabolische activiteit (= zelf-reinigend vermogen van de grond) zich uitend in  $\text{CO}_2$ -ontwikkeling,  $\text{O}_2$ -verbruik en stikstofmineralisatie.

b. de invloed op het nitrificatieproces (de biologische oxidatie van  $\text{NH}_4$  tot  $\text{NO}_3$  via  $\text{NO}_2$ ). Dit enerzijds vanwege de landbouwkundige betekenis en anderzijds vanwege de grote gevoeligheid van de nitrificerende microben (geschikte indicatororganismen).

c. Enkele belangrijke enzymactiviteiten zoals die van urease en fosfatase resp. betrokken bij de omzetting van ureum en van organische fosfaten.

Vaak is het zo dat effecten op afzonderlijke functies statistisch niet betrouwbaar zijn. Voegt men de resultaten van verschillende metingen samen en berekent men hieruit een globale variantie-index of een cumulatieve rangindex dan komen soms wel duidelijke effecten naar voren.

Eveneens kan het heel goed gebeuren dat het effect van de afzonderlijke middelen niet groot is maar dat een gelijktijdige

of kort na elkaar plaatsvindende toediening van verschillende middelen wel een groot effect heeft. Dit is nog weinig geëxploreerd onderzoekterrein waaraan in de nabije toekomst veel aandacht zal worden gegeven.

De vraag is dan aan welke normen we de bestrijdingsmiddelen moeten toetsen om een oordeel te geven over hun toelaatbaarheid wat betreft de hier genoemde functies van de microflora in de grond. Ook hier ontbreekt het ons nog aan voldoende ervaring. Voorshands schatten we de ernst van de effecten dan maar voorzichtig af aan de "natuurlijke" effecten die bijv. optreden bij doorvriezen, uitdrogen van de grond of tijdelijke anaerobie (waardoor de microbenpopulatie ook letterlijk gedecimeerd kan worden).

ad 2. Omzettingroutes en -snelheden (halfwaardetijden) tot niet-toxische produkten. In eerste instantie is het omzettingmechanisme van minder belang.

De weg waarlangs en de snelheid waarmee bestrijdingsmiddelen in de grond worden afgebroken is meestal de resultante van een zeer ingewikkeld samenspel tussen de diverse agentia en organismen onderling, met een sterke invloed van externe omstandigheden als aeratie, humus- en vochtgehalte, temperatuur, pH, e.d.. Veelal geldt: hoe rijker het bodemleven (b.v. in de rizosfeer), des te sneller de afbraak.

De interactie van organismen maar ook van bestrijdingsmiddelen kan zowel positief als negatief zijn bij de afbraak van de middelen.

De omzettingssnelheid is doorgaans evenredig met de concentratie van het middel: Exponentieel verloop van de afbraakcurven, evenwel dikwijls met kortere of langere aanloop ("lag"-fase). De hoogte van de accumulatie van omzettingprodukten is afhankelijk van de verhouding van de snelheid waarmee de diverse stappen van het afbraakproces verlopen. De voornaamste afbraakreacties zijn hydrolyse, oxidatie, dehalogenering en deaminering en (vooral onder anaerobe omstandigheden) reductie en dehalogenering.

T.a.v. de voorspelbaarheid van de afbraaksnelheid op grond van de chemische structuur van de bestrijdingsmiddelen blijken niet meer dan globale richtlijnen te kunnen worden gegeven. Alle middelen moeten individueel, behalve op werking en nevenwerkingen,

ook op hun afbraak onder verschillende omstandigheden worden getoetst.

ad 3. Transport in de grond: in de gasfase (vooral via diffusie) en in de waterfase (vooral via massaströmning). Het transport - en het "ontsnappen" in de atmosfeer en het uitspoelen door regenwater - kan experimenteel worden bepaald en/of berekend m.b.v. een computer en simulatiemodellen. In het laatste geval moeten een aantal parameters afzonderlijk worden bepaald, zoals de coëfficiënten van verdeling over de bodemfasen gas, water en vaste stof (sorptie), de afhankelijkheid hiervan van de temperatuur, verder aard, grootte en verdeling van de gas- en watergevulde poriën bij verschillend vochtgehalte, het gehalte aan sterk sorberende stoffen (meestal de organische stof, soms ook kleimineralen, metaalverbindingen e.d.), de opbouw van het bodemprofiel. Verder moet uiteraard de afbraaksnelheid onder verschillende omstandigheden bekend zijn en de wijze en diepte van inbrenging van het middel.

Illustraties van heel veel van hetgeen boven is gezegd kunnen worden ontleend aan het onderzoek dat, vooral in Nederland, is verricht rondom de grondontsmetting (tegen het aardappelcysteaaltje) met dichloorpropeen-dichloorpropaanmengsels.

Wanneer we deze mengsels zoals DD en Telone toetsen aan wat in het begin is genoemd als wenspakket dan blijkt het volgende:

1. Toxiciteit: Het zijn, als alle grondontsmettingsmiddelen, "breed-spectrum"-middelen, zodat nader onderzoek naar het effect op enkele functies van de microflora in de grond zeker geboden was. Aan grondmonsters van DD-proefvelden in Spier en in Lelystad bleek dat ondanks jaarlijkse grondontsmetting de CO<sub>2</sub>-ontwikkeling, bepaald ca. één jaar na de laatste ontsmetting, niet betrouwbaar verschilde van die van de onbehandelde grond. Misschien is er wel een populatieverschuiving opgetreden, maar kennelijk heeft dit geen blijvend nadelig effect gehad op de organische-stofafbraak. Het gunstig neveneffect van grondontsmetting op de stikstofhuishouding van de grond is genoegzaam bekend. Onlangs is dit door Ir. Y Bakker in PP Magazine 8.2 (1978) 19 nog eens samengevat: Door grondontsmetting in de herfst met DD of Telone op zandgrond een stikstofbesparing van 10-50 kg. ha<sup>-1</sup> en op mariene gronden 10-15 kg. ha<sup>-1</sup>. Hier kan nog aan worden toegevoegd dat we het afgelopen jaar in een proef

op zandgrond vonden dat bij toediening van drijfmest in de herfst op grond, juist tevoren ontsmet met DD, 85-450 kg N. ha<sup>-1</sup> (afhankelijk van de grootte van de mestgift) bleek te zijn bewaard voor uitspoeling gedurende de winter. Pas ongeveer eind mei komt de nitrificatie weer duidelijk op gang. In de herfst op ontsmette zandgrond aangewende drijfmest heeft kwantitatief ongeveer dezelfde stikstofwerking als bij voorjaarsaanwending.

Onderzoek wees verder uit dat de symbiotische stikstofbinding door Rhizobium niet wordt geschaad door grondontsmetting met DD. Naar andere functies van de microflora (enzymactiviteiten) en naar interacties bij grondontsmetting en herbicidentoepassing wordt nog gekeken.

Onder punt 1 kan tenslotte nog worden genoemd dat DD en Telone een "ballaststof", n.l. dichloorpropan bevatten die het beoogde doel, de aaltjesdoding, niet bevordert en bij nader onderzoek een ongunstig neveneffect bleek te hebben, n.l. aarmisvorming bij tarwe. De nieuwe middelen 1,3-D en Telone II zijn dan ook vergaand gezuiverd van dichloorpropan. (Het effect op de stikstofhuishouding blijft gelijk).

2. Persistentie: Eigen onderzoek naar het verdwijnen van de hoofdcomponenten van DD in grond bij uitsluiten van vervluchtiging kan als volgt kort worden samengevat. In onze humeuze zandgronden duurt het bij 20°C gemiddeld 19 dagen voor de helft van het cis-1,3-dichloorpropeen is verdwenen en gemiddeld 15 dagen, voor de helft van het trans-isomeer is verdwenen. Bij onze zavels en kleigronden was dit resp. slechts 6½ en 5½ dag. Van grond tot grond is er echter een grote variatie in deze "halfwaardetijd" (zie tabel 1).

Tabel 1

Gemiddelde halfwaardetijden voor cis- en trans-1,3D bij 20°C in Nederlandse zandgronden en in zavels en kleigronden.

(Vervluchtiging was uitgesloten).

	org.stof %	lutum %	pH KCl	Halfwaardetijd (dagen)	
				cis	trans
				1,3-D	1,3-D
4 zandgronden	7,3 (1,9-14,8)	n.b.	4,6 (3,9-5,3)	19 (11-25)	15 (5-23)
7 zavels en kleigronden	1,8 (1,1-2,6)	13,0 (5,2-19,6)	7,3 (6,8-7,7)	6½ (3-11)	5½ (3-8)

Bij 10°C, een meer normale bodemtemperatuur, verdwijnen deze stoffen ongeveer 2x zo langzaam. Verder was de tijd waarin de helft van het dichloorpropaan was verdwenen ongeveer viermaal zo lang als bij de 1,3-dichloorpropeen.

Bij de praktijktoepassing verdwijnt echter een groot deel van de dichloorpropeen en een nog groter deel van het dichloorpropaan door vervluchtiging (zie verderop). Daardoor zouden we DD, afgaande op het verdwijnen van de oorspronkelijke verbindingen, een in de grond niet persistent mengsel kunnen noemen.

De totale afbraak, gemeten aan het vrijkomen van chloride uit de organische verbindingen (slechts 0-4 % per week) verloopt echter uiterst traag. Bij een gemiddelde van 2 % zou het 4½ jaar duren voor alle toegevoegde organische chloor is gemineraliseerd. M.a.w. bij vaker grondontsmetten dan eenmaal per 4 jaar zou accumulatie van ("bound"?) residues optreden. Inderdaad werden uit een totaal-chloorbepaling bij grond van een PD-proefveld aanwijzingen in deze richting verkregen. Het laatste woord over de "persistentie" is echter nog niet gesproken.

3. Emissie: Hierover heeft Leistra (LIO) omvangrijk onderzoek verricht wat deels en zeer summier is samengevat in tabel 2.

Tabel 2. Schatting van de relatieve bijdrage van de verschillende wegen waarlangs cis-1,3-D bij 12°C verdwijnt uit de bovenlaag van het bodemprofiel (naar gegevens van Leistra).

		vochttoestand	vervluchtiging	diffusie naar	ont-
				diepere lagen	leding?
zandgronden	pF 3	75	10		15
	pF 2	60	5		35
zavels	pF 3	55	5		40
	pF 2	20	1		80

Daaruit blijkt dat in de praktijk een relatief gering deel (maar daarom nog niet altijd zonder meer te verwaarlozen) in diepere lagen terecht komt en dat een groot deel naar de atmosfeer ontsnapt (bij zandgronden meer dan de helft). Hoewel uiteraard een dergelijke emissie op zichzelf ongewenst is heeft het voorzover bekend geen "in onredelijke mate schadelijke invloed op het milieu" (EPS criterium).