

CURSUS WERKING EN NEVENWERKING VAN  
BESTRIJDINGSMIDDELEN  
26 T/M 29 MAART 1974

AFBRAAK VAN BESTRIJDINGSMIDDELEN IN GROND EN IN WATER

Dr. H. VAN DIJK  
INSTITUUT VOOR BODEMVRUCHTBAARHEID,  
OOSTERWEG 92, HAREN-GR.

STICHTING POST-ACADEMISCH ONDERWIJS LANDBOUWHOGESCHOOL WAGENINGEN

# I. Afbraak in de grond =====

## 1. Inleiding

Een chemicus kan zich moeilijk een meer ingewikkeld reactievat indenken dan de grond. Chemisch gezien is grond een mengsel van stoffen van organische en anorganische aard, van de meest uiteenlopende samenstelling en eigenschappen. Sommige zijn in vaste, andere in opgeloste en weer andere in gasvormige toestand, maar vele zijn over twee of drie fasen verdeeld. De moleculaire afmetingen variëren van die van eenvoudige verbindingen tot die van hoogpolymeren. Deze stoffen staan in onderlinge wisselwerking en zijn onderhevig aan allerlei chemische en enzymatische omzettingen die gedeeltelijk naast elkaar verlopen, maar ook deels in elkaar grijpen.

In dit uiterst complexe reactievat worden nu, relatief gezien, minieme hoeveelheden (orde van grootte: mg per kg grond) bestrijdingsmiddelen gebracht en de opdracht aan de "bodemmilieuchemicus" luidt: ga na wat er met deze stoffen gebeurt !

## 2. Milieufactoren die de afbraak beïnvloeden

Meestal (gelukkig !) blijven de bestrijdingsmiddelen niet onveranderd in de grond - ze "persisteren" niet - en dat is niet verwonderlijk. Enerzijds zijn vele factoren aanwezig die een chemische reactie mogelijk maken, zoals: water, zuurstof, organische stoffen met allerhande reactieve groepen, anorganische katalysatoren, zure of basische reactie van de waterfase (niet zelden aanzienlijke pH-verschillen op zeer korte afstand). Deze factoren bepalen ook mede de snelheid van de omzettingen.

Anderzijds is er in de grond een zeer grote variëteit aan levende organismen met hun enzymen en enzymsystemen in allerlei soorten en rijkdom aan potenties voor het tot stand brengen van omzettingen. Deze enzymen zijn te onderscheiden in cellulaire enzymen (in bacteriën, schimmels, algen, microfauna) en extra-cellulaire enzymen, vrijgekomen uit microorganismen (bij de voortplanting, bij het afsterven), uit planten (in wortellexudaten en bij het afsterven van wortels) en uit bodemdieren.

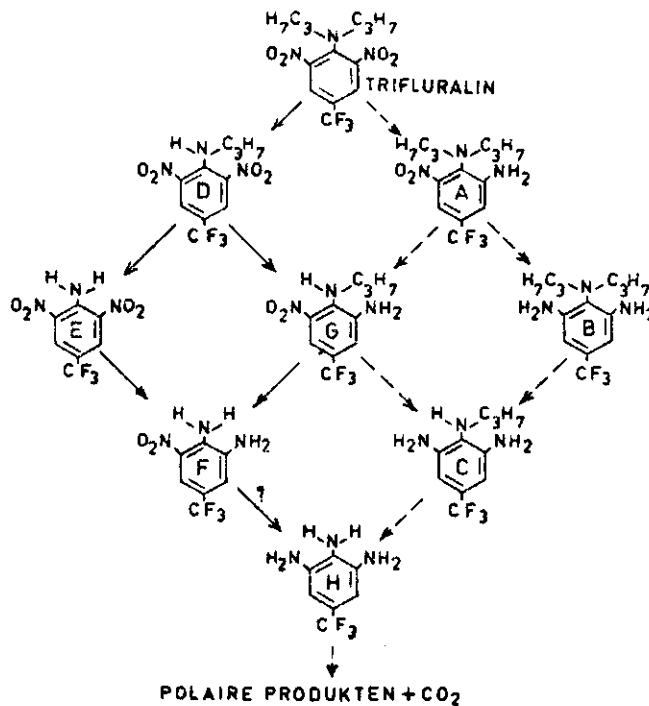
Hieruit volgt onmiddellijk een inderdaad meermalen bevestigde vuistregel: hoe rijker het bodemleven, des te sneller de afbraak van de toegevoegde

bestrijdingsmiddelen.

In dit verband moet speciaal gewezen worden op het effect van de aanwezigheid van levende plantewortels. In de onmiddellijke zone om deze wortels (de z.g. rizosfeer) heerst een veel intensiever microbenleven dan in de rest van de grond als gevolg van de uitscheiding door de plantewortel van stoffen die een voedselbron vormen voor vele microorganismen. Daardoor kunnen er aanzienlijke verschillen optreden in de afbraaksnelheid van bestrijdingsmiddelen tussen brake en bebouwde grond. De rizosfeer vormt in zekere zin een barrière tussen de grond met het bestrijdingsmiddel enerzijds en de plantewortel anderzijds (gunstige factor tegen toxisch effect op, c.q. residuen in de plant, maar ongunstige factor voor de werking van bodemherbiciden).

Ook op de snelheid van de enzymatische afbraak zijn pH-verschillen, temperatuur- en vochtvariaties, adsorptie aan de vaste bodemdelen e.d. evenals bij de chemische reacties van grote invloed.

Het behoeft nauwelijks betoog dat een chemische omzetting een daarop volgende enzymatische mogelijk kan maken en omgekeerd. Het verloop van het afbraakproces en de snelheid daarvan is dikwijls de resultante van een zeer ingewikkeld samen spel tussen de diverse agentia en organismen onderling, met een sterke invloed van allerlei externe omstandigheden.

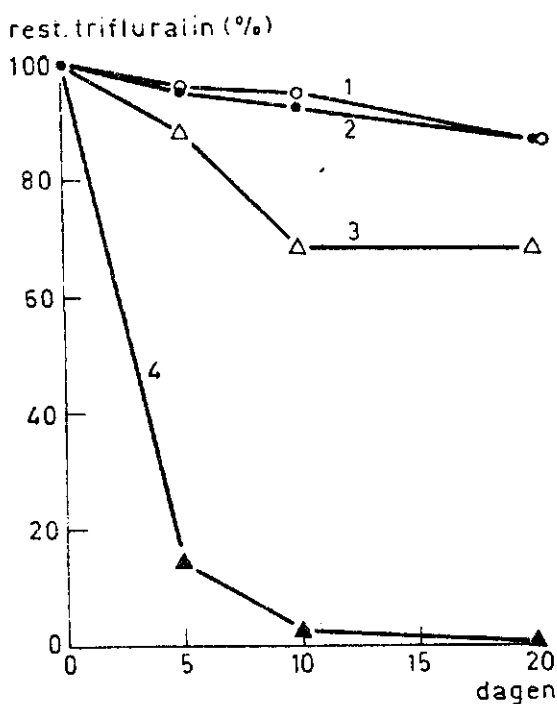


Figuur 1. Waarschijnlijk afbraakschema voor trifluralin in de grond onder aerobe (getrokken pijlen) en anaerobe (onderbroken pijlen) omstandigheden (Parr en Smith, 1972).

Deze interacties mogen aan enkele voorbeelden, ontleend aan de literatuur, worden geïllustreerd:

a. De afbraak van trifluralin, een selectief "pre-emergence" bodemherbicide is geschetst in figuur 1. Onder aerobe omstandigheden worden eerst de propylgroepen afgebroken en daarna de nitrogroepen gereduceerd. Onder anaerobe condities is deze volgorde omgekeerd.

Men bedenke hierbij dat de weg waarlangs een gemeenschappelijk tussenproduct als H ontstaat zeer belangrijk kan zijn omdat de activiteit c.q. een eventueel neveneffect van tussenprodukten als E en B totaal verschillend kan zijn. Bovendien werd aangetoond dat niet alleen de weg waarlangs maar ook de snelheid waarmee deze omzettingen verlopen zeer sterk worden bepaald door de omstandigheden (figuur 2).



Figuur 2. Afbraak van trifluaralin in de grond (1 = aerobe condities; 2 = aerob + alfalfa meel toegevoegd; 3 = stikstofatmosfeer; 4 = stikstofatmosfeer + alfalfameel toegevoegd) (Parr en Smith, 1972).

In anaerobe toestand en vooral als bovendien gemakkelijk aantastbaar organisch materiaal aanwezig is, worden de vitrogroepen veel sneller gereduceerd dan onder aerobe omstandigheden.

Bij andere middelen, b.v. diazinon, bleek de afbraak door hydrolyse en oxidatie sterk te worden geremd door anaerobe omstandigheden.

b. Burns en Audus (aangehaald door Esser, 1970) lieten zien dat paraquat werd afgebroken zolang het was geadsorbeerd aan de organische stof. In kleigronden kon de afbraak echter vrij spoedig stilstaan doordat het paraquat in de lagen tussen de kristalroosterplaten van kleimineralen werd gebonden en daar onbereikbaar was voor de microben.

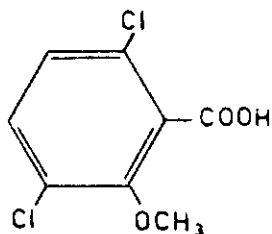
c. Gunner en Zuckermann (aangehaald door Esser, 1970) isoleerden een *Arthrobacter* en een *Streptomyces* uit grond die ieder afzonderlijk de pyrimidine-ring in diazinon niet konden afbreken, maar gezamenlijk wél (synergistische werking van microorganismen). Beck (1970) vond dat *Bacillus sphaericus* in combinatie met een *Micrococcus monolinuron* sneller kon afbreken dan alleen.

Daaruit blijkt duidelijk dat resultaten verkregen met reïncultures niet zo maar kunnen worden overgedragen op grond. Omgekeerd kan het ook voorkomen dat een bepaald organisme in reïncultuur een snelle afbraak tot stand brengt maar in grond een dermate sterke antagonistische invloed ondervindt van andere organismen dat zijn aantal zeer laag wordt gehouden en de afbraak van het middel daardoor toch traag verloopt.

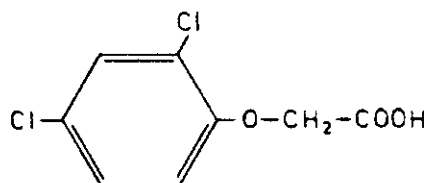
d. Minder bekend is dat er, behalve een negatieve, ook een positieve interactie kan zijn van de middelen bij de afbraak. De gelijktijdige aanwezigheid van verschillende bestrijdingsmiddelen in de grond heeft n.l. gewoonlijk een vertraagde afbraak tot gevolg, maar soms treedt een versnelde afbraak (en een verlaagde fytotoxiciteit) op. Figuur 3 illustreert een geval waarin een enzym dat het fenylcarbamaat chloorprofam (CIPC) hydrolyseert, geremd wordt door bepaalde methylcarbamaten, zoals carbaryl, door andere zoals terbutol daarentegen niet.

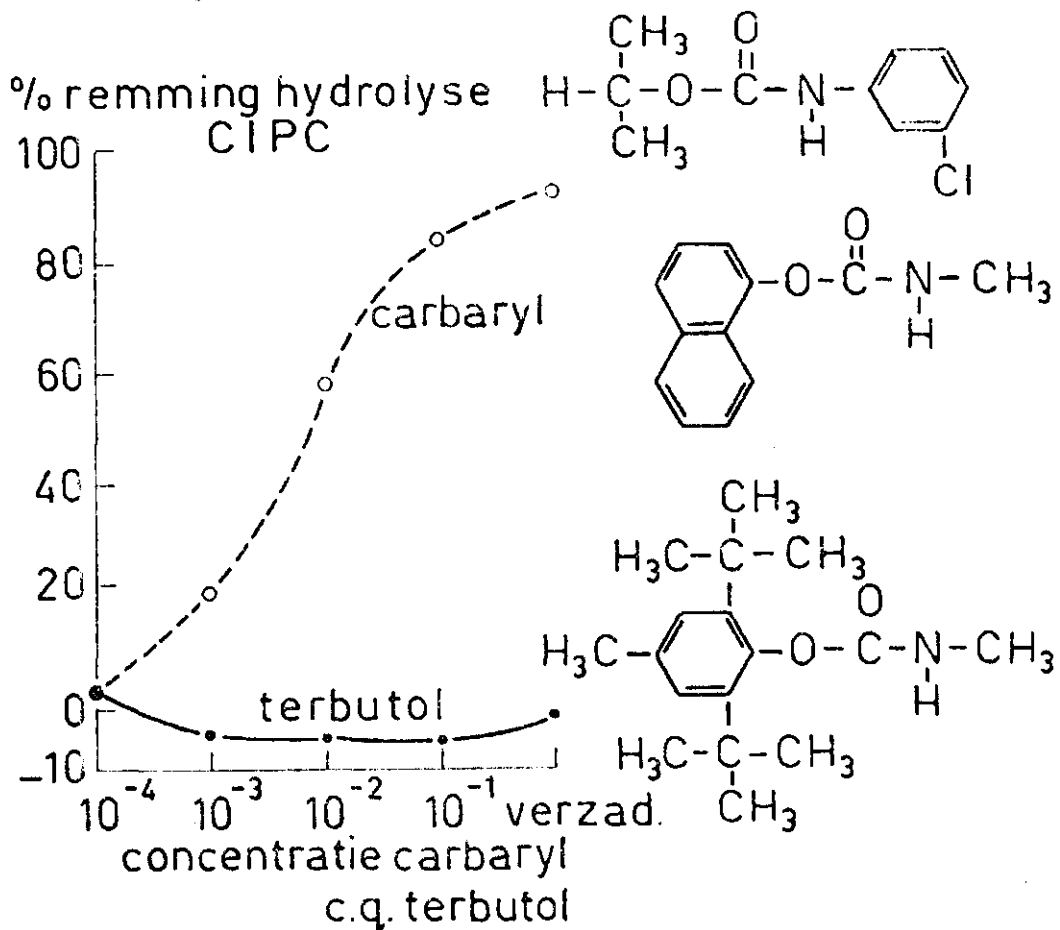
Een voorbeeld van positieve invloed op de afbraak is de geringere persistentie van het herbicide dicamba als het in combinatie met 2,4-D wordt toegepast.

dicamba



2,4 D





Figuur 3. Invloed van de methylcarbamaat pesticiden carbaryl en terbutol op de activiteit van het enzym van *Pseudomonas striata* dat het fenylcarbamaat herbicide CIPC (chloorprofam) hydrolyseert (Kaufman, 1970). (De structuurformules rechts hebben, van boven naar beneden, betrekking op CIPC, carbaryl en terbutol)

e. De persistentie kan ook afhankelijk zijn van de "formulering" waarin het bestrijdingsmiddel wordt aangeboden (en van de wijze van toediening aan de grond). De aard van de gebruikte stoffen in de formulering, zoals oplosmiddel, emulgator, bevochtigingsmiddel e.d., kan nl. de interactie tussen pesticide en grond sterk beïnvloeden. Zo is vastgesteld dat de toevoeging van detergentia bij lemige gronden de persistentie van o.a. parathion verhoogde (en ook de toxiciteit voor huisvliegen). Lichtenstein et al., 1966, 1967).

### 3. Onderzoekmethoden

Voor de bepaling van bestrijdingsmiddelenconcentraties in afbraakstudies worden voornamelijk drie methoden toegepast, n.l. de biotest, de directe meting en de indirecte schatting.

Biotest. Bij een typische biotest wordt een plant, insect, microorganisme of dergelijke als indicator-organisme, dat gevoelig is voor het te toetsen middel, toegevoegd aan het behandelde monster op gezette tijden na de behandeling. Zolang het betreffende organisme niet groeit of afwijkingen vertoont wordt het middel of een toxisch omzettingsprodukt geacht aanwezig te zijn.

Directe meting. Hiervoor is de gaschromatografie vaak een snelle en betrouwbare methode waarmee gehalten in mg per kg grond nauwkeurig kunnen worden vastgesteld.

Indirecte schattingen. Deze berusten b.v. op het vrijkomen van  $^{14}\text{CO}_2$  uit bestrijdingsmiddelen waarin radioactieve koolstofatomen zijn ingebouwd, of op het vrijkomen van  $\text{Cl}^-$  uit gechloreerde verbindingen, of op het verdwijnen van het typische UV-spectrum bij stoffen met aromatische ring.

Elk van de methoden heeft zijn tekortkomingen. Biotesten differentiëren niet tussen de oorspronkelijke stof en eveneens actieve (soms zelfs actievere) omzettingsprodukten hiervan. Ook bestaat de kans dat een toxisch omzettingsprodukt is ontstaan dat evenwel niet toxisch is voor het gebruikte indicator-organisme. Het komt echter ook voor dat het middel wel geheel is verdwenen maar (meestal slechts tijdelijk) een toestand heeft geschapen waarop het indicator-organisme eveneens afwijkens reageert (men denke b.v. aan het na-effect van het uitstomen van grond).

Vele directe meetmethoden zijn te gevoelig, te bewenklijk of worden gestoord.

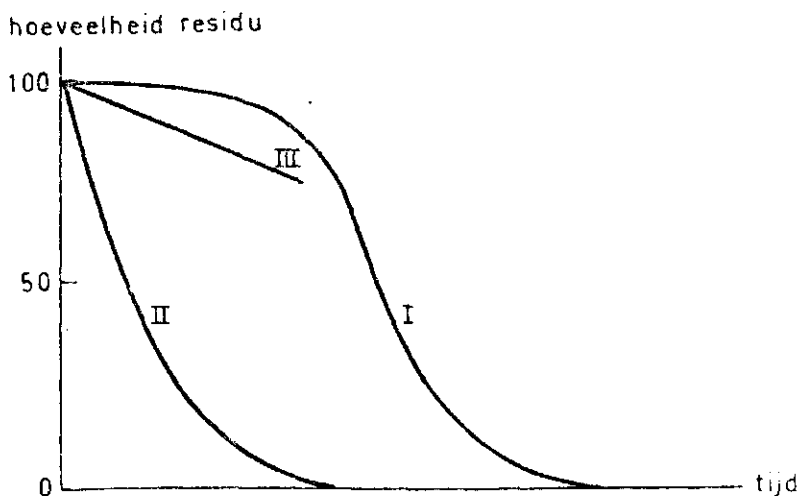
Het vrijkomen van  $^{14}\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  of dergelijke, tenslotte, hoeft nog niet te betekenen dat de toxiciteit verdwenen is. Nogmaals: ook het ontstane product kan even of minder maar ook meer toxisch zijn dan de oorspronkelijke stof.

Veelal worden afbraakstudies verricht met reinkultures van organismen die zijn geïsoleerd via de z.g. ophopingstechniek waarbij men een vrij hoog niveau van het bestrijdingsmiddel in de grond handhaaft, b.v. door frequente toevoegingen, zodat de afbrekende organismen zich door sterke vermenig-

vuldiging ophopen. Boven werd reeds de zeer beperkte overdraagbaarheid van resultaten verkregen met reincultures genoemd. Daarbij komt dat men langs deze weg alleen omzettingen door organismen die zich goed op synthetische voedingsbodems laten kweken kan bestuderen. Sommige organismen die in de grond goed groeien zijn echter op synthetische substraten niet of moeilijk te kweken. Verder moet men erop bedacht zijn dat andere organismen een bepaalde verbinding misschien niet als koolstofbron kunnen gebruiken maar wel de betreffende verbinding omzetten als hun maar een andere stof als geschikte C-bron ter beschikking staat (het zgn. co-metabolisme).

#### 4. Verloop van afbraakcurven

De biologische afbraak van een bestrijdingsmiddel dat voor de eerste keer of met zeer grote tussenpozen (jaren) aan de grond wordt toegediend verloopt vaak volgens curve I in figuur 4.



Figuur 4. Afbraakcurven van bestrijdingsmiddelen, waargenomen bij grond:  
 I, veel voorkomende exponentiële afname na "lag"-fase; II, idem, zonder "lag"-fase (bij herhaalde toediening); III, lineair verloop (weinig voorkomend).

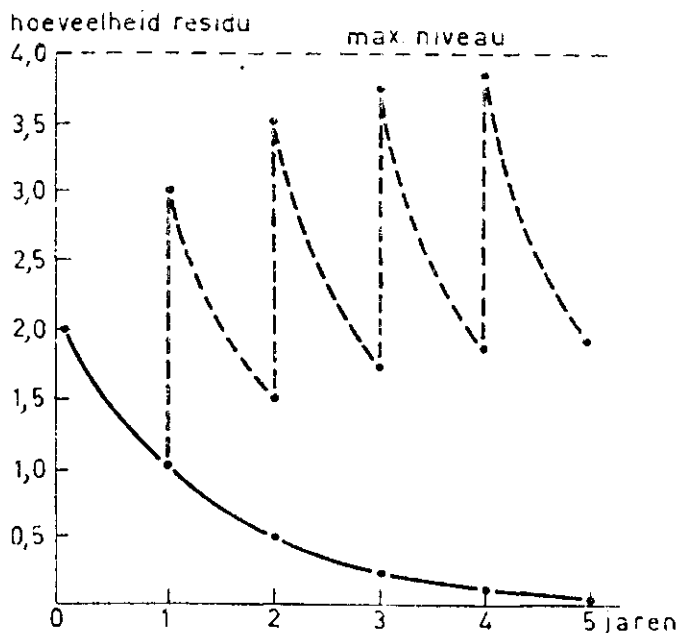
Na een korter of langer durende aanpassingsperiode, de zgn. "lag"-fase, waarin een microbenpopulatie die het middel kan afbreken, zich begint te



ontwikkelen, volgt een snelle afname. (De duur van de "lag"-fase hangt vaak samen met de ingewikkeldheid, b.v. het aantal substituenten, van de af te breken verbinding).

Bij een volgende toevoeging van het middel, als het opgebouwde afbraakpotentieel nog aanwezig is, treedt uiteraard geen "lag"-fase meer op (curve II). Het op deze wijze kweken van een "ophopingscultuur" van organismen die een middel snel kunnen afbreken, kan zeer belangrijke consequenties hebben. Zo vermeldt Leasure (aangehaald door Kaufmann, 1970) dat in een potproef na een 6 weken lang elke week herhaalde toediening van dalapon (50 kg/ha) een 7e dosis, gegeven als "pre-emergence" behandeling, voor verschillende dalapongevoelige plantezaden, geen enkel effect meer had, terwijl een éénmalige dosis de opkomst van het zaad drastisch beïnvloedde.

Kaufmann (1970) nam in sommige gevallen een afbraak-curve van het type III (figuur 4) waar, een wel direct beginnende maar langzame en gelijkmatige afname van het uitgangsprодукt. Eenzelfde middel kan in verschillende gronden een verschillend type afbraakcurve vertonen.

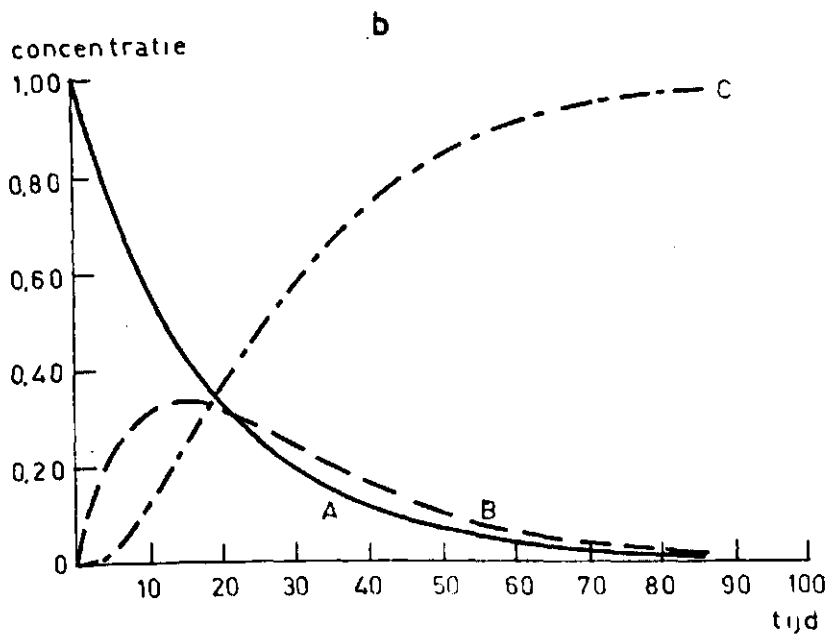
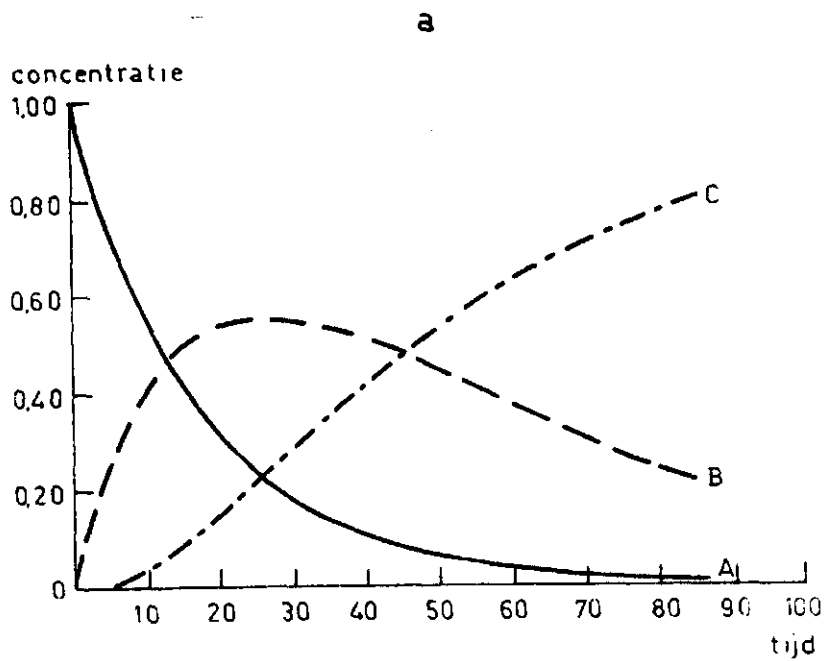


Figuur 5. Theoretische concentratie-versus-tijdcurven voor een bestrijdingsmiddel waarvan 50% per jaar wordt afgebroken bij een toediening van 2 kg per ha. Getrokken lijn: eenmalige toediening. Stippellijn: bij jaarlijkse toediening (Sheets, 1970).

Opeenvolgende toevoegingen van een bestrijdingsmiddel voordat de voorgaande porties geheel zijn verdwenen, kan een curve doen ontstaan als geschetst in figuur 5, voor het geval dat van een middel elk jaar slechts 50% verdwijnt (een slecht middel uit een oogpunt van milieu-belasting).

Uit het bovenstaande voorbeeld van dalapon is duidelijk dat de "verblijftijd" van een middel in de grond bij herhaalde toepassingen nog kan afnemen doordat het afbraakpotentieel nog toeneemt met de tijd. Het maximum niveau wordt dan lager als geschetst in figuur 5.

Chemische omzettingen van bestrijdingsmiddelen vertonen, evenals enzymatische waarbij de enzymconcentratie constant is, in de meeste gevallen ongeveer het beeld van een monomoleculaire reactie, waarvan de snelheid evenredig is met de concentratie van het middel. Dit komt doordat het vaak reacties zijn in een heterogeen systeem (geldt ook voor enzymatische reacties) ofwel in veel gevallen een omzetting met water waarvan de concentraties in de grond relatief zo hoog is dat deze praktisch niet verandert als gevolg van de reacties (b.v. bij hydrolyses). In de figuren 4 en 5 is slechts aangegeven hoe het gehalte van de oorspronkelijke verbinding afneemt met de tijd.



**Figuur 6.** Theoretische concentratie-versus-tijdcurven voor de stoffen A, B en C betrokken bij de monomoleculaire omzettingen  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .  
 6a: snelheid eerste stap 2x zo groot als die van de tweede stap.

6b: snelheid tweede stap  $1\frac{1}{2}$ x zo groot als die van de eerste stap (berekend door Loman (IB) via computer).

Zoals reeds opgemerkt is de daarbij ontstaande verbinding doorgaans geen eindprodukt maar hebben we te maken met een serie van opvolgende reacties (kettingreactie). Men kan dan b.v. een verloop krijgen als geschetst in figuur 6a voor een afbraak in twee (monomoleculaire) stappen, waarbij de eerste stap van A naar B tweemaal zo snel verloopt als de tweede van B naar C. Men ziet dat de concentratie van verbinding B een maximum bereikt waarna de omzetting gaat overwegen. Echter, ook in het geval dat de omzettingssnelheid van B groter is dan de vormingssnelheid treedt toch tijdelijk een zekere ophoping van B op, zoals weergegeven in figuur 6b voor het geval dat de snelheden zich verhouden als 2 : 3. (In figuur 6 is geen rekening gehouden met het eventueel voorkomen van "lag"-fases).

Meet men alleen de snelheid van vorming van het eindprodukt (b.v.  $\text{CO}_2$ ) dan meet men in feite altijd de snelheid van de langzaamste reactie uit de ketting van reacties die tot het eindprodukt leidt. In veel gevallen is het belangrijk ook het concentratieverloop van de tussenprodukten te kennen, vooral wanneer deze in een of ander opzicht biologisch actief zijn. Overigens treden dikwijls niet alleen kettingreacties op, maar ook nevenreacties, d.w.z. afbraakreacties die langs andere wegen verlopen.

Uiteraard kunnen verbindingen ook uit de grond verdwijnen door vervluchtiging en/of uitspoeling en door opname door planten (trap plants"; zie b.v. Foy en Bingham (1969)).

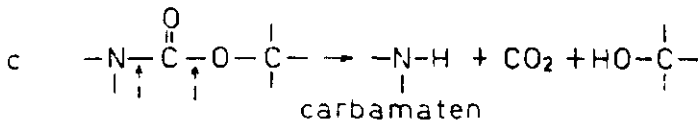
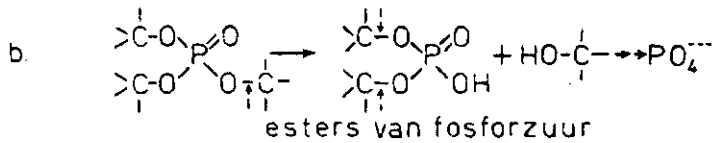
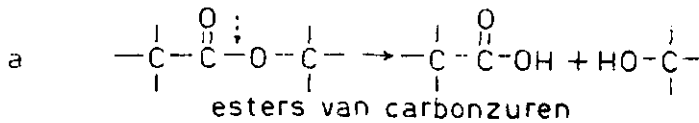
##### 5. Typen van afbraakreacties.

Door Esser (1970) zijnde voornaamste afbraakreacties overzichtelijk ingedeeld in 3 groepen, n.l. hydrolyses, oxidaties en reacties waarbij halogeen- en stikstofatomen zijn betrokken. Een aantal van de bekendste zijn weergegeven in figuur 7.

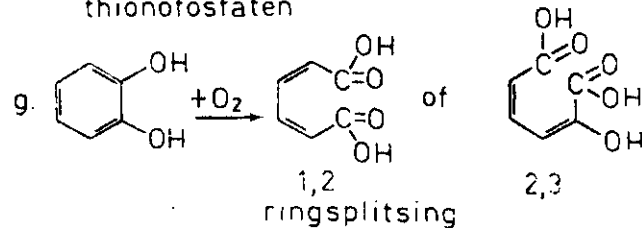
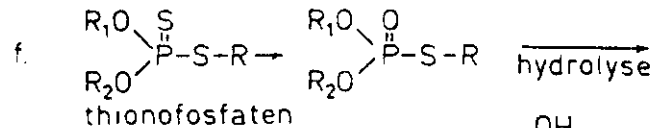
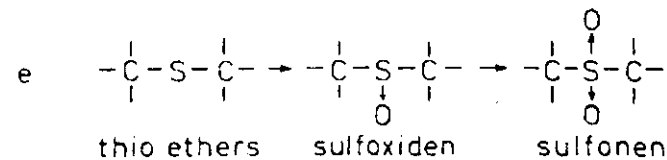
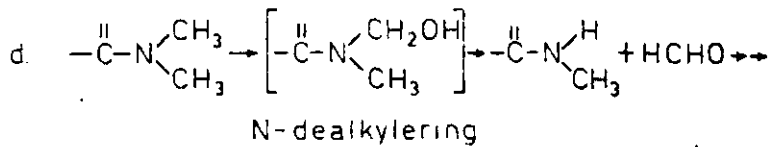
Hydrolyses (reacties a,b en c) kunnen zowel chemisch als enzymatisch tot stand komen. Meestal neemt daarbij de oplosbaarheid in water sterk toe (uitspoeling; gemakkelijk verdere afbraak) en die in vet af (minder kans op ophoping in lichaamsvet).

Hydrolyse betekent meestal tevens inactivering (ontgiftiging).

Hydrolyses:



Oxidaties:



Figuur 7. Verschillende typen van afbraakreacties.

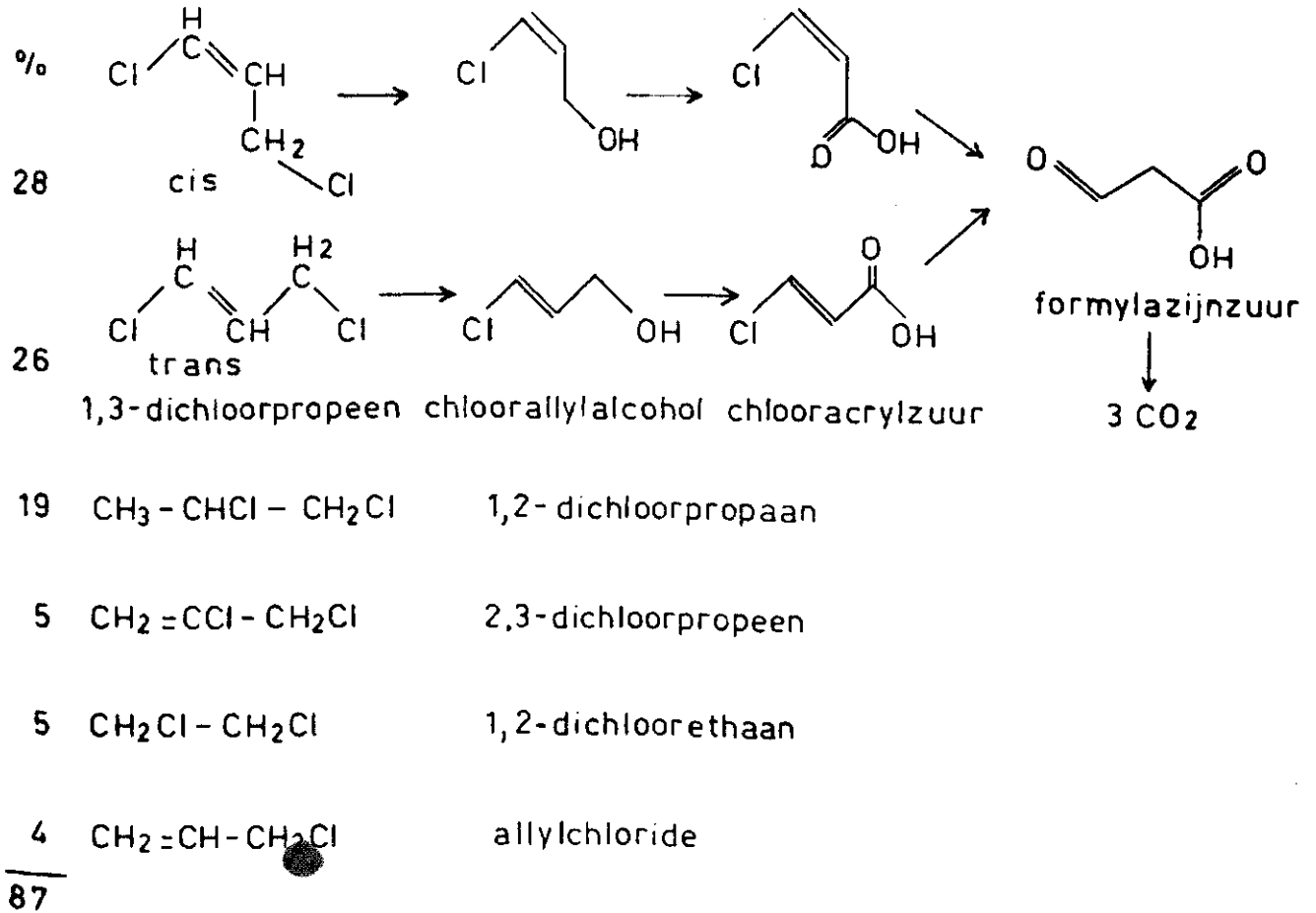
Oxidatieve verwijdering van alkylgroepen gebonden aan stikstofatomen (reactie d, zie ook figuur 1) of aan zuurstofatomen (ethers) inactieveert meestal eveneens het bestrijdingsmiddel.

De oxidatie van een thioethergroep (reactie e), o.a. aanwezig in Temik (een carbamaat), verhoogt vaak de stabiliteit ten opzichte van hydrolyse en tast de toxische werking niet aan.

Bij de thionofosfaatoxidatie (reactie f) ontstaat een meer actieve verbinding maar tegelijkertijd wordt de gevoeligheid voor hydrolyse sterk vergroot waardoor de verblijftijd in de grond in deze vorm slechts kort is.

De ringsplitsing van het pyrocatechol (reactie g) is een reactie die in de humuschemie welbekend is (een tussenstap bij de afbraak van o.a. lignine).

In figuur 1 is reeds een voorbeeld gegeven van de reductie van nitro-groepen. Een voorbeeld van de verwijdering van een halogeenaatoom door hydrolyse hebben we bij cis- en trans-1,3-dichloorpropeen, de actieve componenten van DD (figuur 8).



Figuur 8. Voornaamste componenten van DD (1e verticale kolom) en schema van afbraak van cis- en trans-3-chloorallyl alcohol door een reincultuur van een Pseudomonas, via ophopingstechniek uit DD-behandelde grond verkregen (Belser en Castro, 1971).

Het andere chlooratoom is steviger gebonden (evenals wanneer het aan een aromatische ring zit) maar kan hier door bepaalde organismen langs oxidatieve weg toch worden verwijderd. Daarbij ontstaat formylazijnzuur dat zeer snel verder wordt afgebroken (gegevens van Castro en Belser (1971), verkregen met een reïncultuur van een *Pseudomonas*). De eerste stap, de hydrolytische dehalogenering, waarbij chloorallylalcoholen ontstaan, treedt blijkens eigen onderzoeken ook in de grond op, althans bij een deel van het dichloorpropeen. Of ook de verdere afbraak in de grond dan verloopt als in figuur 8 aangegeven, moet nog worden onderzocht. Reeds werd aangetoond dat de omzettingssnelheid van chloorallylalcoholen veel groter is dan hun vormingssnelheid. Een (tijdelijke) aanzienlijke ophoping van deze verbindingen treedt dus niet op. Een deel van het dichloorpropeen ondergaat in grond een andere, nog onbekende omzetting die verdere afbraak sterk remt.

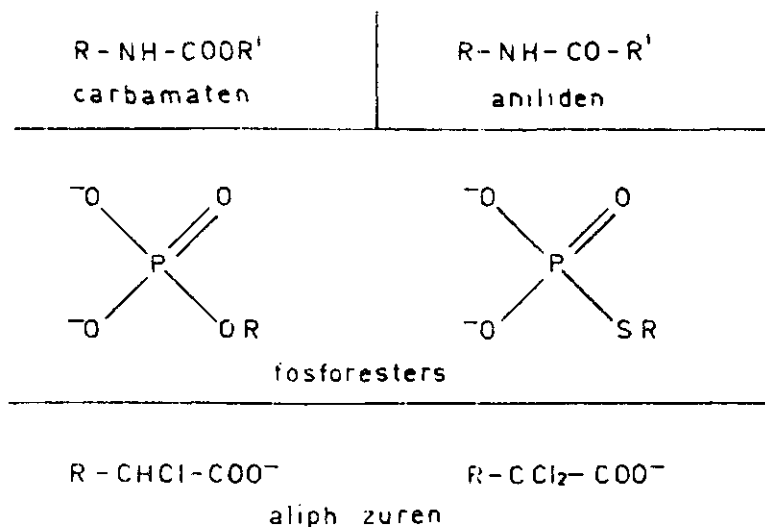
#### 6. Voorspelbaarheid van de afbraaksnelheid op grond van de chemische structuur.

Enig inzicht in de te verwachten snelheid waarmee de bestrijdingsmiddelen worden omgezet en afgebroken zou niet alleen vanuit milieuhygiënisch oogpunt zeer gewenst zijn, maar uiteraard ook om het effect van de bestrijding te kunnen voorspellen. De gevolgen van een omzetting kunnen n.l. vierderlei zijn:

- a. het aanvankelijk actieve middel wordt volledig geïnactiveerd. In vele gevallen betekent de verwijdering van één enkele substituent reeds een algehele inactivering, maar er zijn toch ook ettelijke gevallen bekend waarbij hiervoor een ingrijpende verandering in de chemische structuur noodzakelijk is.
- b. het actieve middel wordt getransformeerd in verbindingen met al of niet gewijzigde activiteit.
- c. een aanvankelijk inactief middel wordt pas door omzetting geactiveerd. Een voorbeeld hiervan is natrium-N-methyldithiocarbamaat (metam natrium, o.a. Vapam) waaruit door omzetting het actieve methyl-isothiocyanaat ontstaat.
- d. het middel wordt omgezet in een stof met een stimulerende in plaats van toxische werking

Inderdaad kunnen er enkele zeer globale regels ten aanzien van de transformeerbaarheid en afbreekbaarheid van de bestrijdingsmiddelen worden gegeven.

In het algemeen zijn redelijk goed aantastbaar: carbamaten, aniliden, fosforesters en gechloroerde alifatische zuren (figuur 9).



Figuur 9. Typen van verbindingen die in het algemeen in grond gemakkelijk worden afgebroken (Kearney en Plimmer, 1970).

De stabiliteit wordt sterk bepaald door de aard van R en R', b.v.

$CH_3 < C_2H_5 < n. C_3H_7$ . Verder geldt: hoe meer halogeen, des te slechter afbreekbaar, waarbij de  $\beta$ -gesubstitueerde alifatische zuren stabiel zijn dan de  $\alpha$ -gesubstitueerden en vaak (maar lang niet altijd)  $J > Br > Cl$ .

Ethers en sterk vertakte structuren zijn in het algemeen slecht afbreekbaar. Generaliserend kan dan ook gesteld worden dat ethergroepen, chlooratomen, vertakte C-ketens en ook gesubstitueerde aminogroepen de afbreekbaarheid verlagen.

Bij benzeenderivaten is als orde van stabiliteit gevonden: benzoaat  $\approx$  fenol  $<$  aniline  $<$  anisol  $<$  benzeensulfonaat  $<$  nitrobenzeen, zoals duidelijk wordt geïllustreerd in tabel 1, ontleend aan Cripps (1971), waarin is vermeld hoe lang het duurde dat de genoemde verbindingen door een mengcultuur van bodemmicroben waren afgebroken.



Tabel 1. Afbraak van benzeenderivaten door een mengcultuur van bouemorganismen

Verbinding	Ontledingstijd (dagen)
benzoaat	1
fenol	1
aniline	4
anisol	8
benzeensulfonaat	16
nitrobenzeen	> 64

Weer sterk generaliserend kan gesteld worden dat sterk storen: sulfo-  
naat-, Cl- en nitrogroepen en dat matig storen: amino-, methoxy- en me-  
thylgroepen.

Verder geldt in het algemeen dat hoe meer substituenten (vooral "storen-  
de") hoe moeilijker de afbraak en dat meta gesubstitueerde verbindingen  
vrijwel altijd moeilijker aantastbaar zijn dan de ortho en para gesubsti-  
tueerde analogen.

Tabel 2. Globale gegevens over de persistentie van enkele groepen pesticiden (Kearney et al, 1969; Alexander, 1969)

INSECTICIDEN	<u>persistentie</u>
<u>gechloreerde koolwaterstoffen</u>	
chloordaan	5 tot >12 <u>jaren</u>
aldrin, dieldrin, heptachloor	2 tot > 9 "
DDT	4 tot > 10 "
<u>fosforverbindingen</u>	
diazinon	1 tot 12 <u>weken</u>
malathion, parathion	1 week tot > 1 jaar
phoraat	2 tot 3 weken

## HERBICIDEN

persistentieureum-, triazineverbindingen,  
picloram

picloram	18 <u>maanden</u>
simazine, atrazine	10 tot 17 maanden
propazine	3 tot 6 maanden
monuron	7 maanden tot 3 jaren
diuron	8 tot > 15 maanden
linuron, fenuron	4 maanden

benzoëzuur- en -amidederivaten

2,3,6-TBA	12 tot > 18 <u>maanden</u>
diphenamide	6 maanden
amiben	2 tot 3 maanden
CDAA, dicamba	1½ tot 2 maanden

fenoxy-, toluidine- en nitril-  
derivaten

trifluralin	6 <u>maanden</u>
2,4,5-T	5 tot > 6 maanden
dichlobenil	1 tot 12 maanden
MCPA, MCPB, MCPP	3 tot 4 maanden
2,4-D	1 tot 4 maanden

carbamaten en alifatische zuren

TCA	4 tot 12 <u>weken</u>
dalapon	< 2 tot > 8 weken
CIPC, CDEC	6 tot 8 weken
IPC, EPTC	3 tot 4 weken

Andere voorbeelden over het effect van substituenten op de afbreekbaarheid van een stof geeft o.a. Alexander (1972). Een indeling van pesticiden wat betreft hun persistentie geven o.a. Kaerney et al (1969). Hieraan

en aan verzamelde gegevens van Alexander (1969) is tabel 2 ontleend. Met nadruk dient er echter op gewezen te worden dat dit een zeer globale indeling is (berustend op deels verouderde gegevens), hier gegeven ter illustratie van het betoog, en niet om daarop zonder meer een toepassingsbeleid te baseren.

De literatuuropgaven over persistentie lopen zeer sterk uiteen, mede als gevolg van verschil in grondsoort, bemestings- en cultuurtoestand, klimaat etc. etc. Hoe groot de verschillen kunnen zijn kan worden geïllustreerd met recente resultaten van eigen onderzoek bij cis- en trans-1,3-dichloorpropeen (zie tabel 3). Bij de zand- en dalgronden varieerde de snelheid waarmee deze hoofdcomponenten van DD en Telone verdwenen van 1,8 tot 3,4% per dag, bij de zavel- en kleigronden van 8 tot 25% per dag (bij de aangegeven temperatuur).

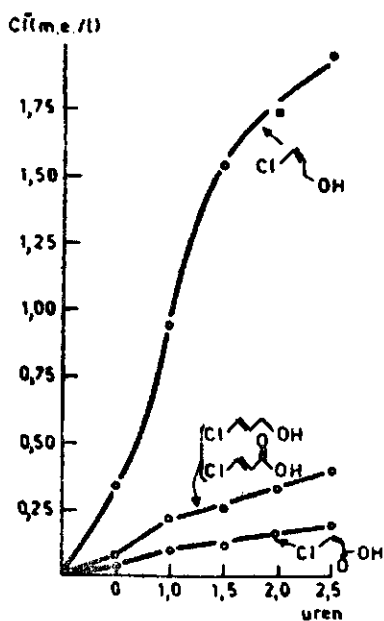
Tabel 3. Geschatte verdwijningssnelheidsconstanten  $k_r$  (in dag<sup>-1</sup>) en halfwaardetijden  $t_{1/2}$  (in dagen) van cis- en trans-1,3-dichloorpropeen in bufferoplossingen (gemiddelde waarden van pH 5,5 en 7,5), in zandgronden en in zavel- en kleigronden.

bufferoplossingen	cis-1,3dichloorpropeen			trans-1,3-dichloorpropeen		
	2°C	15°C	29°C	2°C	15°C	29°C
$k_r$	0,008	0,068	0,42	0,010	0,060	0,48
$t_{1/2}$	ca.90	10	< 2	ca.70	12	< 2
4 zand- en dalgronden	15°C à 20°C			15°C à 20°C		
$k_r$	0,028 (0,018-0,034)			0,030 (0,028-0,034)		
$t_{1/2}$	ca. 25			ca. 23		
5 zavel- en kleigronden	20°C			20°C		
$k_r$	0,13 (0,08-0,20)			0,12 (0,08-0,24)		
$t_{1/2}$	ca. 5			ca. 6		

Bovenstaande regels over de afbraaksnelheid vormen niet meer dan een vrij gebrekkig kompas dat globaal de richting aangeeft. Alleen hierop te varen zou een vrijwel zekere stranding betekenen op een der vele nog niet in kaart gebrachte klippen in de zee van bestrijdingsmiddelen. Het individuele gedrag van

de middelen is vaak verrassend en iedere stof afzonderlijk moet op werking, nevenwerkingen en afbraak worden onderzocht. Twee frappante voorbeelden hiervan vormen de reeds genoemde dichloorpropenen en DDT; Belser en Castro (1971) onderzochten het vrijkomen van chloride uit cis- en trans-3-chloor-allylalcoholen en -chlooracrylzuren onder invloed van een *Pseudomonas* sp. Het resultaat is weergegeven in figuur 10.

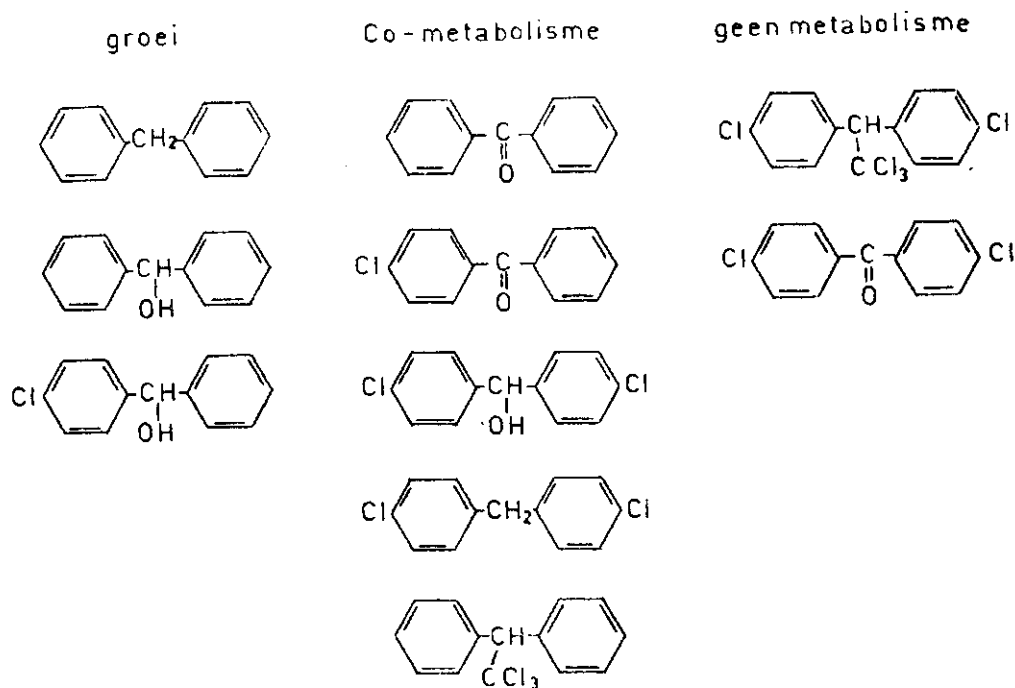
Daaruit blijkt dat chemische verschillen soms wel (cis-chloorallyl alcohol en cis-chlooracrylzuur), maar soms ook niet (trans-chloor-allyl alcohol en trans-chlooracrylzuur) met een verschil in aantastbaarheid gepaard gaan en dat overigens identieke verbindingen die zich slechts onderscheiden in hun stereochemische configuratie een zeer uiteenlopende afbraaksnelheid kunnen vertonen (zoals de beide alcoholen).



Figuur 10. Snelheid van vrijkomen van  $\text{Cl}^-$  uit cis- en trans-3-chloorallyl alcohol en -chlooracrylzuur in een cultuuroplossing met een *Pseudomonas* (volgens Belser en Castro, 1971).

Het tweede voorbeeld, overgenomen van Cripps (1971), betreft de afbraak van DDT (figuur 11, formule rechts boven). Via de ophopingstechniek waar-

bij difenylmethaan (formule links boven) als enige koolstofbron werd gebruikt, werd een *Hydrogenomonas* geïsoleerd en getoetst op zijn vermogen om DDT en analogen alsmede bekende metabolieten hiervan af te breken. Het resultaat is in figuur 11 aangegeven. De eerste kolom vermeldt behalve difenylmethaan nog twee verbindingen die als enige koolstofbron konden dienen voor de groei van het organisme. De verbindingen uit de middelste kolom werden slechts afgebroken als daarnaast een andere stof als koolstofbron aanwezig was (co-metabolisme). DDT en p,p'-dichloorbenzofenon (laatste kolom) werden ook dan nog niet afgebroken.



Figuur 11. Metabolische activiteit van een *Hydrogenomonas* sp. ten opzichte van verschillende difenylmethaanderivaten (rechts bovenaan DDT) (Focht en Alexander, aangehaald door Cripps, 1971).

Deze figuur illustreert dat de slechte afbreekbaarheid van een verbinding als DDT betrekkelijk op "kleinigheden" kan vastzitten.

Een mogelijke verklaring voor het feit dat kleine variaties in structuur een grote invloed op de afbreekbaarheid hebben is, dat voor de eerste stap vaak zeer specifieke enzymen nodig zijn. Het hierbij ontstane produkt heeft gewoonlijk een meer algemeen voorkomende structuur. De voor afbraak nodige enzymen komen daardoor vaak eveneens meer algemeen voor.

Anderzijds zijn er echter ook diverse gevallen bekend waarin de eerste stap sneller verloopt dan de tweede. Voorbeelden hiervan zijn:

- a. het herbicide dichlobenil (2,6-dichloorbenzonitril) dat microbiologisch wordt omgezet (halveringstijd 1 tot 12 maanden) is het veel stabielere BAM (2,6-dichloorbenzamide).
- b. het systemisch fungicide benomyl dat betrekkelijk snel een stuk van zijn molecuul verliest waarbij het veel resistentere (eveneens fungicide) MCE ontstaat.

Men vergete echter ook niet dat invoering van substituten gewoonlijk ook onmiddellijk een ander fysisch gedrag, oplosbaarheid, adsorptie, e.d. meebrengt wat eveneens consequenties kan hebben voor de afbraaksnelheid.

## 7. Samenvatting

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 omzettingenprodukten is afhankelijk van de verhouding van de snelheden waarmee de diverse stappen van het afbraakproces verlopen.

Enkele typen van afbraakreacties en hun gevolgen voor de activiteit van het bestrijdingsmiddel worden besproken. Ten aanzien van de voorspelbaarheid van de afbraaksnelheid op grond van de chemische structuur van de be-

strijdingsmiddelen blijken niet meer dan globale richtlijnen te kunnen worden gegeven. Alle middelen moet individueel, behalve op werking en nevenwerkingen, ook op hun afbraak onder verschillende omstandigheden worden getoetst.

#### Aangehaalde literatuur

- Alexander, M. in: Soil Biology, Unesco, Paris, 1969 pp 217, 218.
- Alexander, M. in: Environmental Toxicology of Pesticides, (Eds. Matsumura, F., Boush, G.M. and Misato, T) AP, New York, 1972, pp 365-383.
- Beck, Th. Zentralbl. Bakteriöl. Parasitenk. Infektionskr. Hyg. 124 (1970) 304.
- Belser, N.O. and Castro, C.E. Agr. Food Chem. 19 (1971) 23.
- Cripps, R.E. in: "Microbial Aspects of Pollution" (G. Sykes and F.A. Skinner Eds.). Academic Press, London, New York, 1971, p. 255.
- Esser, H.O. in: "Action des pesticides et herbicides sur la microflore et la fauna du sol. Biodégradation tellurique de leurs molécules". Colloque international, Gand (J. Pochon et J.P. Voets, Eds.). 1970, p. 753.
- Foy, C.L. and Bingham, S.W. in: Residue Reviews, 29 (1969) pp 105-135, vooral pp 121-124
- Kaufman, D.D. in: "Pesticides in the Soil". International Symposium, Michigan State University, East Lansing, 1970, p 73.
- Kearney, P.C. and Plimmer, J.R. in: "Pesticides in the Soil". International Symposium, Michigan State University, East Lansing, 1970, p 64.
- Kearney, P.C. et al. in: Residue Reviews (Ed. F.A. Gunther), 29 (1969) 137
- Lichtenstein, E.P. et al. J. Econ. Entomol. 59 (1966) 985; 60 (1967) 1714.
- Parr, J.F. and Smith, S. In press.
- Sheets, T.J. First FAO International Conference on Weed Control, Davis, California, 1970.

#### Verder aanbevolen:

- Meikle, R.W., resp. Hamaker, J.W. in: Organic Chemicals in the Soil Environment (Eds. Goring, C.A.I. and Hamaker, J.W.) Marcel Dekker, New York, 1972, pp 145-251, resp. 253-340.

## II. Afbraak in water =====

De literatuur over afbraak en omzettingen van bestrijdingsmiddelen die - opzettelijk dan wel onopzettelijk b.v. door uitspoeling of via de lucht - in het oppervlaktewater terecht zijn gekomen, is veel minder uitgebreid dan die over grond. Veelal zijn er geen principiële verschillen. Dit ligt ook wel voor de hand. Immers ook de omzettingen in grond gebeuren in het algemeen in de waterige fase. Verder krioelt het ook in natuurlijk oppervlaktewater van leven. De aantallen microorganismen per volumeëenheid zijn in veel gevallen niet lager dan in grond; in beide milieus treden grote variaties in aantallen op. Ook de soortenrijkaom is in water vaak zeer groot. Een verschil is er in het algemeen wel in soortsamenstelling; schimmels komen b.v. weinig voor in water.

In de tweede plaats is ook het oppervlaktewater zelden vrij van zwevende vaste-stofdeeltjes en is er in ieder geval altijd contact met het sediment. Adsorptie aan de vaste stof kan dus ook hier optreden. Onoplosbare stoffen zetten zich vaak af op zwevende deeltjes. In het sediment heerst meestal een anaerobe toestand maar in het water is normaliter voldoende zuurstof aanwezig om aerobe omzettingen (o.a. oxidaties) mogelijk te maken. Misschien zal het soms enig verschil maken dat de anaerobie in de grond meer incidenteel is terwijl deze in het aquatisch milieu - als we de sliblaag daar ook toe rekenen - constant, zij het plaatselijk, aanwezig is. Verder is er ook in ons oppervlaktewater variatie in de milieufactoren die de afbraak beïnvloeden, zoals pH, aard van de opgeloste stoffen, zuurstofgehalte, temperatuur etc.. Of er in het algemeen bij bepaalde stoffen of grond-oppervlaktewater-combinaties een verschil van betekenis is in snelheid van afbraak in de grond en in het hiermee in contact staande oppervlaktewater is niet te zeggen om de simpele reden dat dergelijke vergelijkende onderzoeken (nog) niet zijn uitgevoerd.

Er is één afbraakbevorderende invloed die bij grond, behalve aan het oppervlak, afwezig is en in het oppervlaktewater een rol van betekenis kan spelen, en wel het zonlicht. Een molecuul dat licht absorbeert, absorbeert daarmee energie. Dit kan soms chemische reacties van dit molecuul sterk



vergemakkelijken (ontleding wordt dan fotolyse genoemd). De energie kan soms bij botsingen met een molecuul van een andere stof ook daarop worden overgedragen, waardoor thans het laatste molecuul, dat misschien zelf geen licht absorbeerde, langs een omweg geactiveerd ("gesensibiliseerd") wordt door omzettingen c.q. fotolyse. De aard van de omzettingen wordt mede bepaald door het milieu. In oppervlaktewater kunnen het b.v. reacties zijn met watermoleculen, met chloride- of ammoniumionen, maar ook met opgeloste organische stoffen. Als fotosensibiliserende stoffen in water kunnen o.a. ijzerzouten, chlorofyl, riboflavine e.d. werkzaam zijn. Dergelijke stoffen kunnen dus de fotolyse b.v. dehalogenering of oxidatie, mogelijk maken c.q. versnellen.

Veel herbiciden zijn in het licht onderhevig aan ontleding, zoals verschillende fenylureumverbindingen (monuron, diuron, fenuron, neburon), s-triazinen (simazine, atrazine), gesubstitueerde uracillen (isocil, bromacil), amiben, CDEC, diquat e.a. Dit geldt ook voor waterige oplossingen van deze verbindingen. Zelfs verschillende gechloreerde koolwaterstoffen onder de insecticiden als DDT, dieldrin e.d. zijn "lichtgevoelig".

De invloed van het licht neemt af met de golflengte. Het meest "effectieve" deel van het lightspectrum is dus het ultraviolet (golflengte 2200-3200 Å) De laagste golflengte van het zonlicht dat het aardoppervlak bereikt is echter ca. 2900 Å. Verder wordt 90% van de ultraviolette straling reeds geabsorbeerd door een waterlaag van 11,5 cm. In ondiep water verloopt de fotolyse dus sneller dan in diep water, alhoewel door diffusie en turbulentie de niet-omgezette stoffen ook daar wel in de bovenlaag komen en kunnen ontleden.

Het staat vast dat de fotolyse een rol speelt bij de afbraak van bestrijdingsmiddelen die in het oppervlaktewater zijn opgelost. Over de kwanitatieve betekenis van de fotolyse onder praktijkomstandigheden is echter nog onvoldoende bekend.