

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, minime hoeveelheden (orde van grootte: mg per kg grond) bestrijdingsmiddelen gebracht en de opdracht aan de "bodemmilieuchemicus" luidt: ga na wat er met die 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.

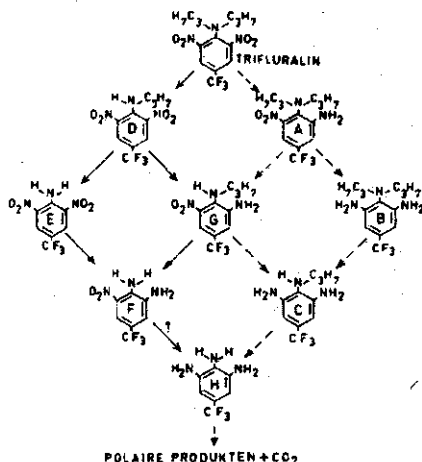
Hieruit volgt onmiddellijk een inderdaad meermalen bevestigde vuistregel: hoe rijker het bodemleven, des te sneller de afbraak van de toegevoegde

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 gewikkeld samenspel tussen de diverse agentia en organismen onderling, met een sterke invloed van allerlei externe omstandigheden.

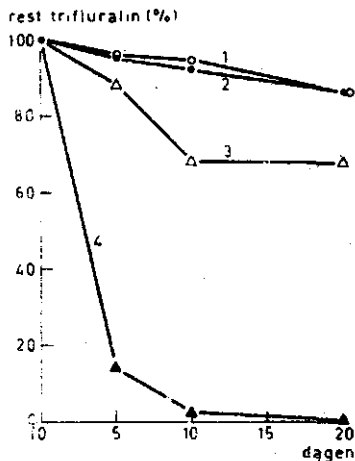


Figuur 1. Waarschijnlijk afbraakschema voor trifluralin in de grond onder aerobe (getrokken pijlen) en anaerobe (onderbroken pijlen) omstandigheden (Parr en Smith, 1972).

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 tussenproducten 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 trifluralin 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.

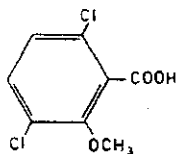
c. Gunner en Zuckermann (aangehaald door Esser, 1970) isoleerden een *Arthrobacter* en een *Streptomyces* uit grond die ieder afzonderlijk de pyrimidine-ring in diazinon niet konden afbreken, maar gezamenlijk wél (synergistische werking van microorganismen). Beck (1970) vond dat *Bacillus sphaericus*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

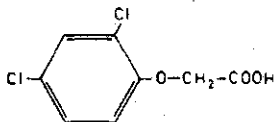
u. Minder bekend is dat er, behalve een negatieve, ook een positieve interactie kan zijn van de middelen bij de afbraak. De gelijktijdige aanwezigheid van verschillende bestrijdingsmiddelen in de grond heeft n.l. gewoonlijk een vertraagde afbraak tot gevolg, maar soms treedt een versnelde afbraak (en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

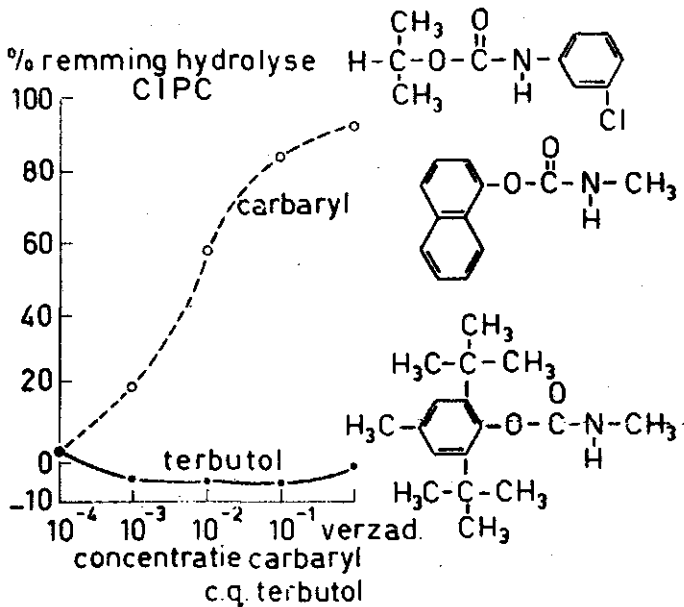
Een voorbeeld van positieve invloed op de afbraak is de geringere persistentie van het herbicide dicamba als het in combinatie met 2,4-D wordt toegepast.

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 herbicida CIPC (chloroprofam) hydrolyseert (Kaufman, 1970). (De structuurformules rechts hebben, van boven naar beneden, betrekking op CIPC, carbaryl en terbutol)

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 omzettingsproduct 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 Cl^- uit gechloroerde verbindingen, of op het verdwijnen van het typische UV-spectrum bij stoffen met een aromatische ring.

Elk van de methoden heeft zijn tekortkomingen. Biotesten differentiëren niet tussen de oorspronkelijke stof en eveneens actieve (soms zelfs actiever) omzettingen hiervan. Ook bestaat de kans dat een toxisch omzettingenproduct 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 waar op het indicator-organisme eveneens afwijkend reageert. (men denke b.v. aan het na-effect van het uitstomen van grond).

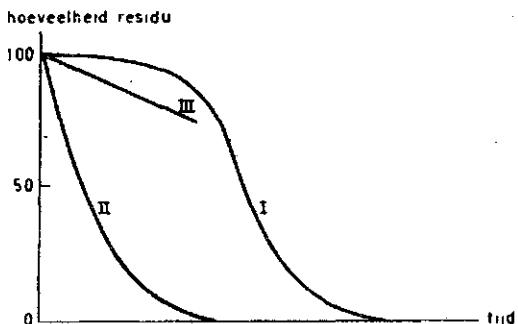
Vele directe meetmethoden zijn te gevoelig, te bewerkelijk of worden gestoord.

Het vrijkomen van $^{14}\text{CO}_2$, 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 reïncultures 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 vermenigvuldiging ophopen. Boven werd reeds de zeer beperkte overdraagbaarheid van resultaten verkregen met reïncultures genoemd. Daarbij komt dat men langs deze weg alleen omzettingen door organismen die zich goed op synthetische voedingsbodems laten kweken op 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 z.g. 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.

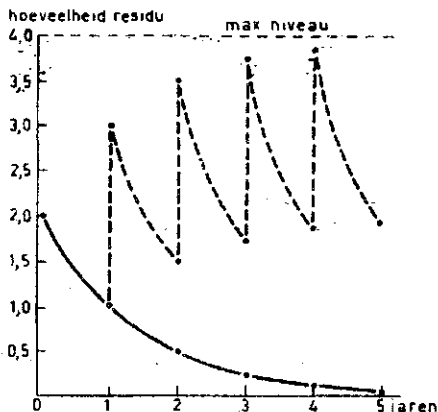


Figuur 4. Afbraakcurven van bestrijdingsmiddelen, waargenomen bij grond: I, veel voorkomende exponentiële afname na "lag"-fase; II, idem, zonder "lag"-fase (bij herhaalde toediening); III, lineair verloop (weinig voorkomend).

Na een korter of langer durende aanpassingsperiode, de z.g. "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.

Kaulmann (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.



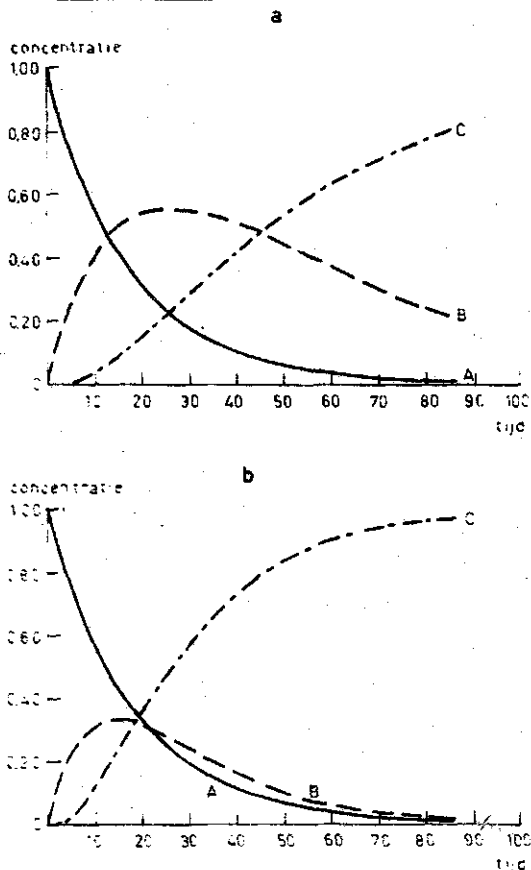
Figuur 5. Theoretische concentratie-versus-tijdcurven voor een bestrijdingsmiddel waarvan 50% per jaar wordt afgebroken bij een toediening van 2 kg per ha. Getrokken lijn: eenmalige toediening. Stippellijn: bij jaarlijkse toediening (Sheets, 1970).

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 milieubelasting).

Uit bovenstaand voorbeeld van dalapon is duidelijk dat de "verblijftijd" van een middel in de grond bij herhaalde toepassing 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 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 1½x zo groot als die van de eerste stap (berekend door Loman (IB) via computer).

Zoals reeds opgemerkt is de daarbij ontstaande verbinding doorgaans geen eindproduct 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"-fasen).

Meet men alleen de snelheid van vorming van het eindproduct (b.v. CO_2) dan meet men in feite altijd de snelheid van de langzaamste reactie uit de ketting van reacties die tot het eindproduct leidt. In veel gevallen is het belangrijk ook het concentratieverloop van de tussenproducten 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. Ook in dit opzicht kunnen van grond tot grond belangrijke verschillen optreden.

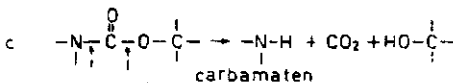
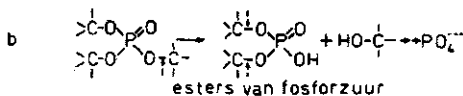
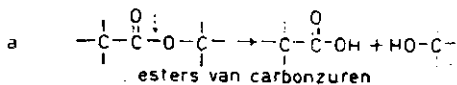
5. Typen van afbraakreacties.

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

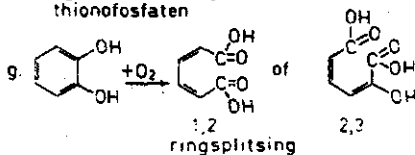
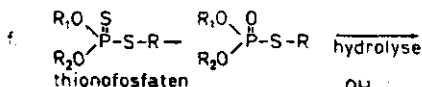
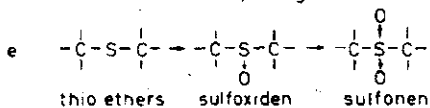
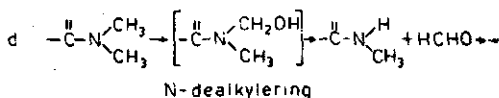
Hydrolyses (reacties a, b en c) kunnen zowel chemisch als enzymatisch tot stand komen. Meestal neemt daarbij de oplosbaarheid in water sterk toe (uitspoeling; gemakkelijk verdere afbraak) en die in vet af (minder kans op ophoping in lichaamsvet).

Hydrolyse betekent meestal tevens inactivering (ontgiftig).

Hydrolyses



Oxidaties



Figuur 7. Verschillende typen van afbraakreacties.

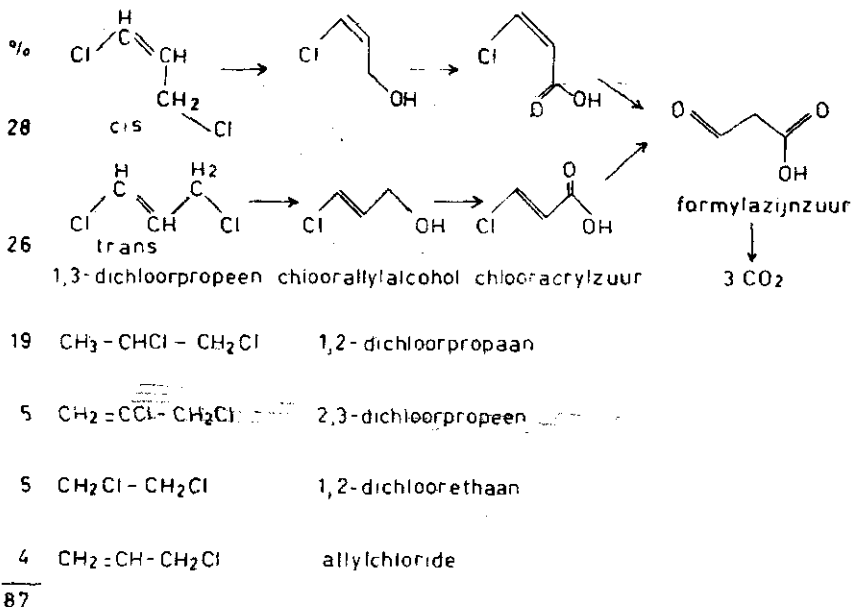
Oxidatieve verwijdering van alkylgroepen gebonden aan stikstofatomen (reactie d, zie ook figuur 1) of aan zuurstofatomen (ethers) inactiveren meestal eveneens het bestrijdingsmiddel.

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 halogeenatoom 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, samen met het C-atoom, waaraan het gebonden is. Daarbij ontstaat formylazijnzuur dat zeer snel verder wordt afgebroken (gegevens van Castro en Belser (1971), verkregen met een rein-cultuur van een Pseudomonas). De eerste stap, de hydrolytische dehalogenering, waarbij chloorallyl-alcoholen ontstaan, treedt blijkens eigen onderzoeken ook in grond op. Of ook de verdere afbraak in de grond verloopt als in figuur 8 aangegeven, moet nog worden onderzocht. Wel werden reeds aanwijzingen verkregen dat de omzettingssnelheid van chloorallyl-alcoholen belangrijk groter is dan hun vormingsnelheid. Voor de vrees van een (tijdelijke) aanzienlijke ophoping van deze verbindingen lijkt dus voorshands weinig aanleiding te bestaan.

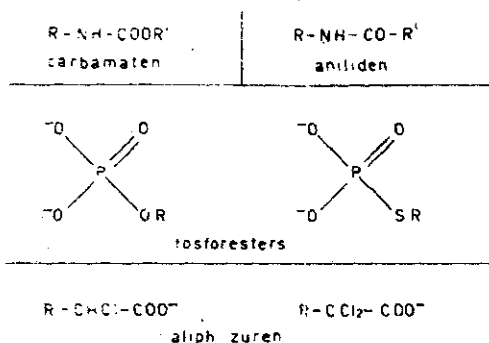
6. Voorspelbaarheid van de afbraaksnelheid op grond van de chemische structuur.

Enig inzicht in de te verwachten snelheid waarmee de bestrijdingsmidde-len 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 gechloreerde 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 β -gesubstitueerde alifatische zuren stabielere zijn dan de α -gesubstitueerden en vaak (maar lang niet altijd) $I > Br > Cl$.

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 bodemorganismen

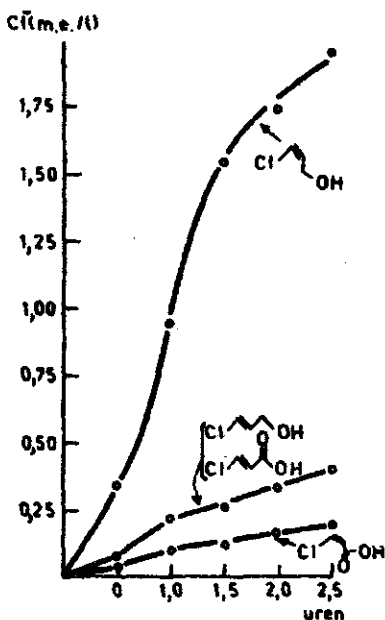
Verbinding	Ontledingstijd (dagen)
benzoesaat	1
fenol	1
aniline	4
anisol	8
benzeensulfonaat	16
nitrobenzeen	>64

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.

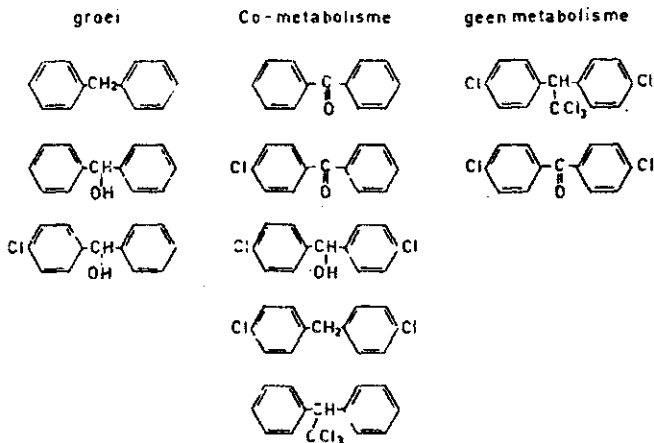
Bovenstaande regels vormen echter niet meer dan een vrij gebrokkig kom-
pas dat globaal de richting aangeeft. Alleen hierop te varen zou een vrij-
wel zekere stranding betekenen op een der vele nog niet in kaart gebrachte
klippen in de zee van bestrijdingsmiddelen. Het individuele gedrag van de
middelen is vaak verrassend en iedere stof afzonderlijk moet op werking,
nevenwerkingen en afbraak worden onderzocht. Twee frappante voorbeelden hier-
van 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-chloorallylalcohol
en cis-chlooracrylzuur), maar soms ook niet (trans-chloor-allylalcohol 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 Cl^- uit cis- en trans-3-chloorallyl-alcohol en -chloracrylzuur 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 waarbij 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 naarnaast een andere stof als koolstofbron aanwezig was (co-metabolisme). DDT en *p,p'*-dichloorbensofenon (laatste kolom) werden ook dan nog niet afgebroken.



Figuur 1. Metabolische activiteit van een *Hydrogenomonas* sp. ten opzichte van verschillende difenylmethaan-derivaten (rechts bovenaan DDT) (Focht en Alexander, zanghaald door Cripps, 1971).

Deze figuur illustreert dat de slechte afbreekbaarheid van een verbinding als DDT sterk afhankelijk is 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 product heeft gewoonlijk een meer algemeen voorkomende structuur. De voor afbraak nodige enzymen kunnen daardoor vaak eveneens meer algemeen voor.

Men vergeet 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 omzettingsprodukten 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 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.

Aangehaalde literatuur

- Beck, Th. Zentralbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten, Hygiene. 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 faune du sol. Biodégradation tertiaire de leurs molécules". Colloque international, Gand (J. Pochon et J.P. Voets, Eds.). 1970, p. 753.
- 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.
- Parr, J.F. and Smith, S. In press.
- Sheets, T.J. First FAO International Conference on Weed Control, Davis, California, 1970.