

→ bibl TB

SEPARAAT
No. 22437

cf bvgiv60

L266

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Invloed van humus op het gedrag van pesticiden in de grond

Afbraak, beschikbaarheid voor opname en oplosbaarheid

Berend van Goor

Gestationeerd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid in Haren (Groningen)

December 1990

Intern verslag nr 60

2214993

INLEIDING

Hoewel veel gebruik wordt gemaakt van grondloze teelten worden organische substraten, vaak gebaseerd op veen, nog veelvuldig toegepast in de tuinbouw. Pesticiden kunnen zich aan de organische stof hierin binden. De afbraak-, uitspoelings- en opname-eigenschappen worden hierdoor gewijzigd, wat van praktisch belang is. Rekening houdend met zowel de chemische structuur van het pesticide als van de humus vallen er voorspellingen te doen over het gedrag. Koppeling van pesticiden aan humus heeft plaats via geladen groepen van beide verbindingen, gemeenschappelijk hebben van electronen en van der Waalskrachten. Hieronder zullen hier enige voorbeelden van worden gegeven. Het zal blijken dat de termijn waarbinnen het pesticide beschikbaar komt, alsmede het afbraakgedrag aanzienlijk beïnvloed wordt. Belangrijk hierbij zijn een aantal chemische karakteristieken van pesticide zowel als van de humus. Voorbeeld kan zijn de aanwezigheid van aromatische groepen, carboxylzuurgroepen en fenolgroepen.

Het voorspellen van het gedrag van pesticiden bij gebruik in grond, veensubstraten in potten en ook in substraatteelt of op NFT mag van groot belang worden geacht in verband met vermindering van de milieubelasting. In substraatteelt kan bijvoorbeeld het gebruik van filters worden toegepast al naar de verwachting van het gedrag van het pesticide. Meer kennis hierover kan betekenen dat bij de ontwikkeling van nieuwe middelen hiermee rekening kan worden gehouden. Tevens kan ook de keuze van de veensoort of teeltmethode hier van afhankelijk zijn. Een ander aspect is het gebruik van humus om het milieu, door vastlegging van contaminanten, schoner te maken, bijvoorbeeld bij de potplantenteelt.

De informatie die hier zal worden vermeld heeft betrekking op de veranderingen in afbraak, uitspoeling en opname door het gewas, doordat de pesticiden worden gekoppeld aan humusachtige stoffen. Slechts zijdelings zal aandacht worden gegeven aan de afbraak in grondloze teelten.

Aandacht zal achtereenvolgens worden geschonken aan de wijze waarop humus pesticiden bindt, de invloed van de binding op het gedrag van het pesticide en omgekeerd de invloed van de chemie van het pesticide op de binding. Tenslotte aan conclusies voor de voorspelling van het gedrag.

ABSORPTIE VAN PESTICIDEN AAN OPGELOSTE EN VASTE HUMUS AARD VAN DE BINDING EN BEPALING VAN DE BINDINGSSTERKTE

Chemische en fysische krachten spelen een rol bij deze bindingen. In de humus zijn bindende groepen onder andere C=O, -NH, COO' en aromatische ringen. In de pesticiden kunnen dit zeer verschillende groepen zijn naast de bovengenoemde van de humus. Gezien de zeer verschillende structuren die voorkomen zou het te ver voeren hier een overzicht van te geven.

Wel is het mogelijk een aantal interacties te beschrijven. Zo komen ionogene bindingen en covalente bindingen voor met alle tussenvormen. Bij een covalente binding worden electronen gedeeld tussen twee atomen. Vrije electronen van een atoom als zuurstof kunnen een binding vormen met een waterstofatoom. Dit is een zogenaamde H-brug. Electronenwolken van aromaten kunnen energetisch gunstige combinaties geven met andere atomen. Ook van der Waalskrachten kunnen een rol spelen. Inbouw van pesticiden in het humuscomplex is ook een mogelijkheid waarbij gedacht kan worden aan chemische of microbiologische inbouwprocessen. De eerste gaan snel, de laatste langzamer (Führ, 1985). Dat er binding optreedt kan onder andere onderzocht worden met infraroodspectroscopie. Dit blijkt uit figuur 1 voor de menging van fulvozuren met diquat.

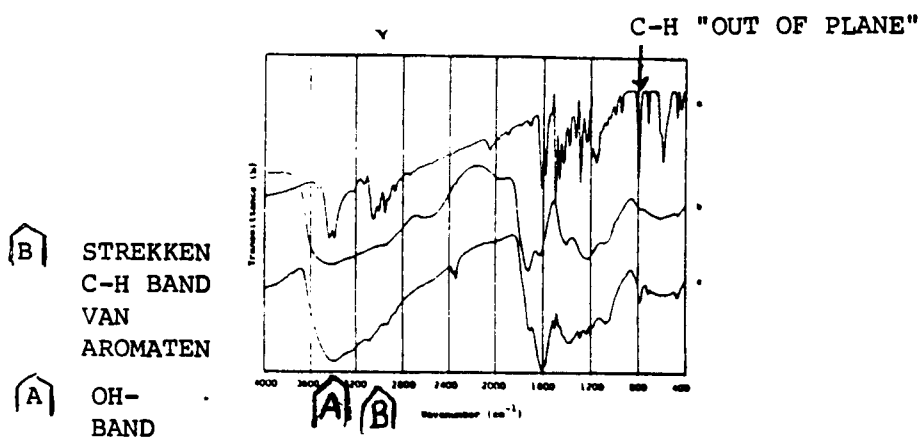


FIG. 11. Infrared spectra of: a. diquat; b. FA; c. FA-diquat complex.

Figuur 1. Infrarood spectra van a. diquat, b. fulvozuren, c. fulvozuur-diquat-complex (Maqueda et al., 1988).

Een aantal banden van het diquat zijn gewijzigd bij vergelijking van a met c. Zo is dat het geval voor de OH-band tussen 3200 en 3600 cm^{-1} waar de H-binding met het fulvozuur optreedt. En verder voor de C-H-strek-vibraties voor aromaten tussen 2800 en 3200 cm^{-1} . Ook verschuift de aromatische C-H ('out of plane') band van 795 naar 775 cm^{-1} .

De binding is te karakteriseren met een evenwichtsconstante K en met de snelheidsconstanten voor de vorming en afbraak van de binding. De bepaling van deze constanten kunnen bijvoorbeeld gebeuren volgens een methode van Hassett en Milicic (1985). Hun onderzoek betreft polygechloreerde biphenylen of PCB's. De binding tussen een PCB (2,2',5,5'-tetrachloorbiphenyl) en oplosbare humus werd in dit onderzoek bepaald door het vrije PCB via de vluchtigheid te bepalen. Voor de bindingsconstante werd in dit geval $7,1 \times 10^4$ gevonden. De snelheidsconstante voor de afbraak van de binding was $3,5 \times 10^{-3} \cdot \text{L} (\text{mgDOC})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ en voor de vorming $1,7 \times 10^{-4} \cdot \text{L} (\text{mg DOC})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Uit figuur 2 blijkt dat er een lineair verband is van de bindingsconstante met de concentratie van de opgeloste organische stof.

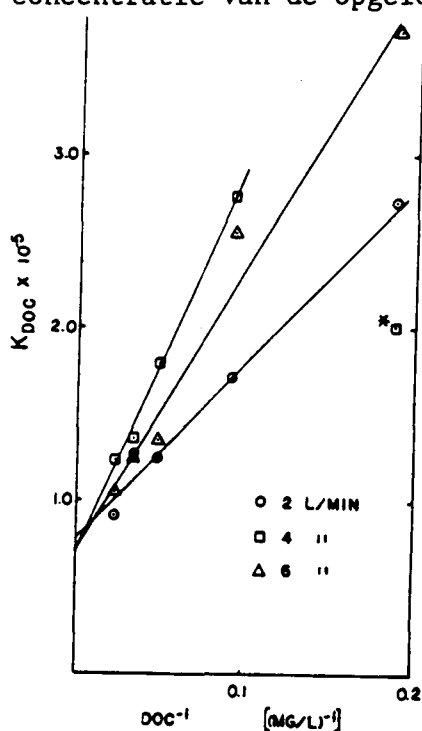


Figure 2. Least-squares linear regression of apparent K_{DOC} values calculated by the general solution method and plotted as an inverse function of DOC. (Asterisk) Not included in linear regression.

Figuur 2. Bindingssterkte van een polygechloreerde biphenyl PCB (2,2',5,5') aan de opgeloste organische stof in relatie tot de concentratie daarvan (Hassett en Milicic, 1985).

Thurman () vermeldt dat in oppervlaktewater de oplosbaarheid van pesticiden door de oplosbare humus met een factor 2 à 3 x toeneemt. Führ et al. (1985) geeft meer informatie over de vaste humus. Zo wordt daar vermeld dat paraquat sterk aan de grond gebonden wordt, terwijl dat niet het geval is voor 2,4-D. De laatste stof wordt dan ook sterk afgebroken.

Vooraf lichtoxydeerbare stoffen worden auto-oxydatief aan de stabiele polyphenol in de vaste humus gebonden.

In het artikel van Führ worden waterstofbruggen, reacties met alkylresten, copolymerisatie en bindingen via radicalen genoemd. Bij ontleding van de humus komen de pesticiden weer vrij.

Er zijn grote verschillen in de mate van binding. Zo worden dinitroanilinen voor 3-40% gebonden en chlooranilinen voor maximaal 70%.

Extractiemethoden voor vaste humus zijn nog niet goed bekend.

De vraag kan worden gesteld in hoeverre stoffen die aan de vaste humus gebonden zijn weer beschikbaar kunnen komen. Deze hoeveelheden zullen sterk variëren voor verschillende stoffen en gronden. Lysimeter- en laboratoriumproeven kunnen bij het verder onderzoeken hiervan behulpzaam zijn.

INVLOED VAN DE BINDING AAN HUMUS OP HET GEDRAG VAN PESTICIDEN AFBRAAK, OPLOSBAARHEID EN ACTIVITEIT

Opgeloste humusfracties kunnen invloed hebben op de afbraak van organische contaminanten. Hieronder zullen proeven worden beschreven waarbij gebruik wordt gemaakt van kunstmatige humuspolymeren. Deze worden uit fenolen en fenolcarbonsuren gesynthetiseerd. De microbiologische afbraak in oplossing of in grond worden in deze experimenten bepaald. Naast resultaten over het afbraakgedrag zullen ook experimenten worden beschreven waarbij de invloed op de oplosbaarheid is nagegaan.

Afbraak na binding aan een kunstmatig humuspolymeer

De pesticiden (contaminanten) worden hierbij chemisch gekoppeld aan het humuspolymeer.

Dec en Bollag (1988) koppelden Cl-fenolen in een kunstmatig humuspolymeer met een enzym peroxydase. De stoffen, die als grondstof voor de synthetische humus werden gebruikt waren onder andere hydroxybenzoëzuren en fenolen als pyrogallol en catechol. Door neerslaan en weer oplossen werd de stof gezuiverd. De chloorfenolen waren radioactief gemerkt. Totaal werden 13 verbindingen gekoppeld, waarvan één gemerkte verbinding. De radioactiviteit in de verschillende fracties als CO_2 , vluchtige verbindingen en microben werden onderzocht. Een groot deel bleek in het huminezuur te blijven. Na 13 weken was nog 55-89% van de activiteit aanwezig in de synthetische humus. Uit tabel 1 blijkt dat maar een klein gedeelte als CO_2 ontweken is.

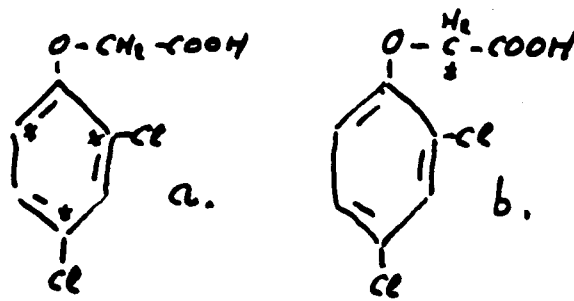
Tabel 1. Verdeling in % van de radioactiviteit over de diverse fracties (Dec en Bollag, 1988).

Table 3. Percentage distribution of radioactivity after a 10-wk incubation of synthetic humic acid polymers containing ¹⁴C-labeled catechol and variously substituted chlorophenols (the values presented are means of duplicate samples).

Bound compound	Sample	Humic acid (precipitate)	Aqueous phase		Cells		Volatiles trapped by SEP-PAK	¹⁴ CO ₂	Total recovered
			Extracted with CH ₂ Cl ₂	Remaining	Extracted with acetone	Remaining			
Catechol	Control	83.7	0.5	14.6	0	0	0	3.2	102.0
	Inoculated	79.8	0.4	12.0	0.1	2.6	0	6.6	101.4
4-Chlorophenol	Control	82.9	2.5	13.3	0.1	0.3	0.3	0.8	100.2
	Inoculated	79.0	0.9	11.7	0.4	3.5	0	6.0	101.5
2,4-Dichlorophenol	Control	88.7	1.0	8.4	0	0.1	0.2	1.5	99.9
	Inoculated	77.2	0.5	7.9	0.3	4.1	0.2	3.9	94.1
2,4,6-Trichlorophenol	Control	88.9	1.9	7.4	0.1	0.1	0.5	0.9	99.8
	Inoculated	83.8	2.1	7.7	0.4	3.8	0.3	1.8	99.9
Pentachlorophenol	Control	84.0	12.4	6.1	0	0	0	0.6	103.1
	Inoculated	78.9	12.4	6.3	0.3	3.3	0	1.2	102.4

Pentachloorfenol ontleeft daarbij het minst snel en catechol het snelste zoals te verwachten was.

Een ander onderzoek is dat van Scott et al. (1983). De verbindingen die onderzocht werden waren gechloreerde catecholen en 2,4 D, die ook weer radioactief waren gemerkt. Deze stoffen werden ook ingebouwd in een kunstmatig humuspolymeer. Als grondstof hiervoor werden twee mengsels van 9 stoffen gebruikt, het waren fenolen en fenolcarbonzuren. In tegenstelling tot het vorige onderzoek werd hier met grond gemengd voor de incubatie. De verbinding 2,4 D bleek niet te worden ingebouwd en wordt dan ook snel afgebroken. Afbraak van de andere verbindingen was vertraagd door de inbouw.



Figuur 3. Formule van 2,4 D (2,4 dichloorfenoxyazijnzuur). a. ring radioactief gemerkt, b. keten radioactief gemerkt.

Na één jaar waren de volgende percentages als kooldioxyde verloren: catechol 38-50%, 4 Cl-catechol 22-63% en 4,5 di Cl-catechol 22-65%.

Gedurende kortere tijden is dit in tabel 2 weergegeven.

Tabel 2. Afbraak van 2,4-D en chloorcatecholen al dan niet gekoppeld aan het 'humus'polymeer in grond na 6 maanden (Stott et al., 1983).

Table 1—Decomposition of 2,4-D and chlorocatechols in soil for 6 months.

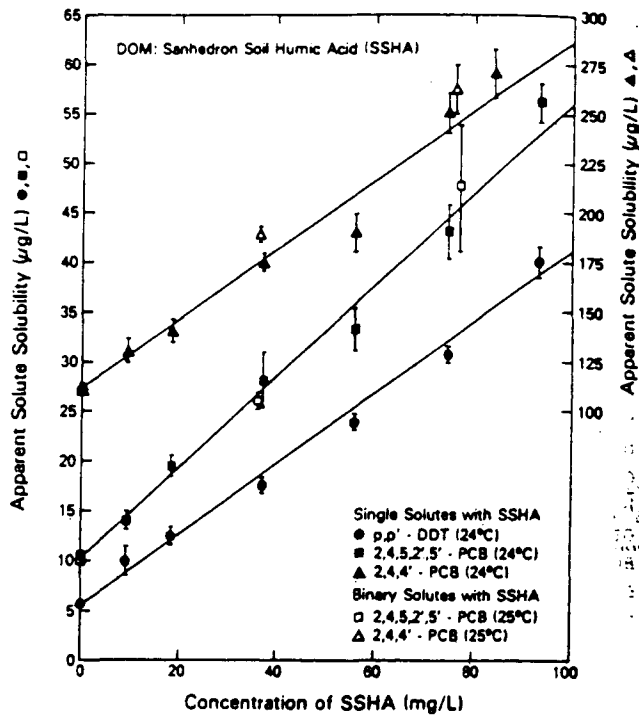
Compound (20 ppm)	Weeks after admendment added to soil						
	1	2	4	8	12	19	26
Percentage ¹⁴ C evolved as CO ₂ †							
Steinbeck loam							
Catechol	8	10	12	16	18	21	24
4-Chlorocatechol	13	15	18	23	27	32	37
4,6-Dichlorocatechol	14	18	23	28	32	36	41
Ring- ¹⁴ C 2,4-D	2	3	6	26	44	57	62
2- ¹⁴ C 2,4-D	7	11	16	44	66	77	80
Fallbrook sandy loam							
Catechol	16	21	27	35	40	45	50
4-Chlorocatechol	15	23	29	38	43	49	55
4,6-Dichlorocatechol	9	16	23	29	36	40	47
Ring- ¹⁴ C 2,4-D	2	3	5	8	12	15	22
2- ¹⁴ C 2,4-D	5	7	10	14	18	23	32
Greenfield sandy loam							
Catechol	10	13	17	20	23	26	28
4-Chlorocatechol	14	18	23	27	30	34	32
4,6-Dichlorocatechol	16	20	26	31	34	38	41
Ring- ¹⁴ C 2,4-D	6	27	55	60	63	65	67
2- ¹⁴ C 2,4-D	14	42	69	75	78	80	82
Sorrento loam							
Catechol	9	12	15	19	21	24	26
4-Chlorocatechol	13	18	25	31	33	39	42
4,6-Dichlorocatechol	19	24	29	35	39	42	45
Ring- ¹⁴ C 2,4-D	58	66	70	74	76	78	79
2- ¹⁴ C 2,4-D	57	69	76	81	84	86	87

† Percentage of recovered ¹⁴C activity.

De voorzichtig uit dit artikel te trekken conclusie is dat koppeling aan humus van organische contaminanten als pesticiden vertraagde beschikbaarheid en uitspoeling maar ook afbraak betekent.

Oplosbaarheid

Chiou et al. (1986) toonde aan dat de oplosbare organische stof de oplosbaarheid van organische verontreinigingen als DDT en PCB's verhoogt. Zoals uit figuur 4 blijkt is het effect afhankelijk van de concentratie van de organische stof in de humusfractie maar ook van de opbouw daarvan.



Figuur 4. Verband tussen de concentratie van een huminezuur uit grond en de wateroplosbaarheid van DDT en enkele PCB's. Chiou et al. (1986).

Factoren die bij het laatste een rol spelen zijn molecuulgrootte en polariteit. De mate van oplossend vermogen wordt uitgedrukt in $K_{dom} = C_0 / S_w$. Hierin is de C_0 de hoeveelheid contaminant per eenheid organische stof en S_w de oplosbaarheid van de contaminant in zuiver water. Deze K is voor humuszuren uit grond 4x die voor fulvozuren uit grond en deze is weer 5 à 7x die voor aquatische huminezuren. Maquada et al. (1989) beschrijft neerslagvorming tussen bepaalde pesticiden en een gedeelte van de fulvozuren. Voor de onderzochte pesticiden kon een reeks van veel naar weinig precipitatie worden opgesteld: diquat > paraquat > chlordimeform >> amitrol.

Adsorptie

Stearman et al. (1989) onderzocht de adsorptie door vaste humus. Deze adsorptie verlaagt het effect van het herbicide en is van de concen-

tratie en aard van de organische stof afhankelijk. Grondbewerking maakt de vermindering van de herbicidewerking sterker. Bij grondbewerking is er een overgang van de weinig naar de beter oplosbare humusfracties. Humine gaat over in huminezuren en huminezuren gaan over in fulvozuren.

Uit het bovenstaande blijkt dat vaste en oplosbare humus de afbraak en oplosbaarheid van pesticiden kunnen beïnvloeden. Pesticiden kunnen soms worden ingebouwd in humusketens en blijven dan langer intact maar hebben in de tussentijd wel een geringere activiteit.

De invloed van de structuur van de contaminant op de binding met humus

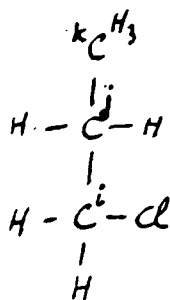
In het vorig onderdeel werd ingegaan op de invloed van de humus op de eigenschappen van de contaminant. Hier zal kort enige informatie worden gegeven over de rol van de contaminant en de chemische structuur daarvan.

Eén van de manieren om de structuur te beschrijven zijn moleculaire bindingsconstanten. Deze worden bijvoorbeeld door Sabljic (1989) gebruikt om de oplosbaarheid van PCB's in water te verklaren en door Boethling (1986) om de afbreekbaarheid te beschrijven.

Een bindingsconstante kan worden berekend voor één atoom, twee naburige atomen, drie atomen, enzovoort.

Voor twee atomen is de formule:

$$= (\delta_i \cdot \delta_j)^{-0.5}, \text{ hierin is:}$$



i, j = aantal niet-H atomen aan atoom i, j

Voor de formule in het voorbeeld (Cl-propaan) is $\delta_i = 2, \delta_j =$

2 en $\delta_k = 1$, dus:

$$\ln X = (2 \cdot 2)^{-0.5} + (2 \cdot 1)^{-0.5} + 1^{-0.5}$$

Sabljić (1989) beschrijft het verband nu voor een aantal PCB's. Het blijkt dat er een goed verband is tussen de associatieconstante K_h en de $^1\chi$, waarbij $^1\chi$ gecorrigeerd werd voor Cl-atomen.

De conclusie uit deze korte samenvatting is dat zowel in de chemie van de humusachtige opgeloste stoffen als in die van bijvoorbeeld een pesticide aangrijpingspunten zijn voor de verklaring van de invloed van humus.

AFBRAAKGEDRAG VAN PESTICIDEN

In de substraatsystemen worden vooral op de 'bovengrondse' delen maar ook wel in de oplossing pesticiden gebruikt. In beide gevallen worden oplossingen en substraatmaterialen verontreinigd. Een pesticide dat 'bovengronds' werkzaam is moet in de oplossing snel afbreken. Een pesticide met werking in het wortelmilieu moet liefst lang intact blijven. Produkten die ontstaan kunnen ook belangrijk zijn in verband met hun invloed vooral in gesloten teelten. In het wortelmilieu komen bacteriën voor die pesticiden afbreken. Ook kan de luchtzuurstof of een desinfectiemethode dit doen.

De relatie chemische structuur, teeltmethode en gedrag van een pesticide is belangrijk. Bepaalde chemische groepen zoals diolgroepen en dubbele banden kunnen hierbij bijvoorbeeld van belang zijn, hieruit is het gedrag ten opzichte van oxydatie (chemisch en microbiologisch) te voorspellen.

Hier zullen slechts enkele punten uit dit gebied worden genoemd als uitgangspunt voor verdere studie.

De afbraak van pesticiden kan vanuit de chemische structuur vaak vrij goed worden voorspeld met de uit de organische chemie afkomstige vergelijking van Hammett.

Deze wordt weergegeven door:

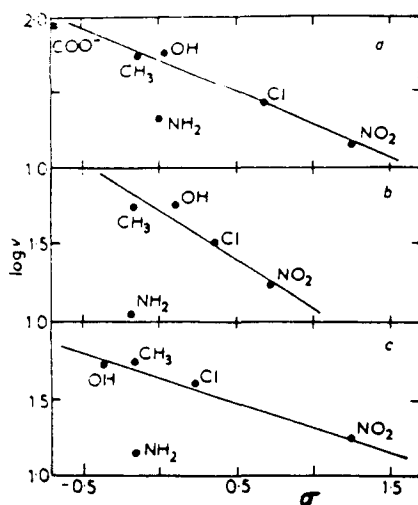
$\log v = a + \log v_0$ voor een gesubstitueerde aromatische verbinding. Hierin is v afhankelijk van het gedrag ten opzichte van elektronen van de substituent (zuigend/stuwend).

a = constante die afhangt van de soort reactie

v_0 = reactiesnelheid zonder substituent

v = reactiesnelheid met substituent

In figuur 5 is dat weergegeven voor een aantal gesubstitueerde fenomenen.



Figuur 5. Verband tussen de snelheid van biologische afbraak en de constante voor de substituent.

a. ortho, b. meta, c. para-substitutie. Pitter (1984).

Het blijkt dat behalve voor de NH₂-groep de punten op een rechte lijn liggen. De plaats voor een onbekende verbinding is te voorspellen uit het electronenaanzuigend of -stuwend karakter van de substituent. Uit de manier waarop omzettingen vaak plaatshebben vallen ook voorspellingen te doen over het afbraakgedrag. Zo is in figuur 6 een voorbeeld hiervan gegeven.

Bacterial degradation of chlorinated monoaromatic compounds

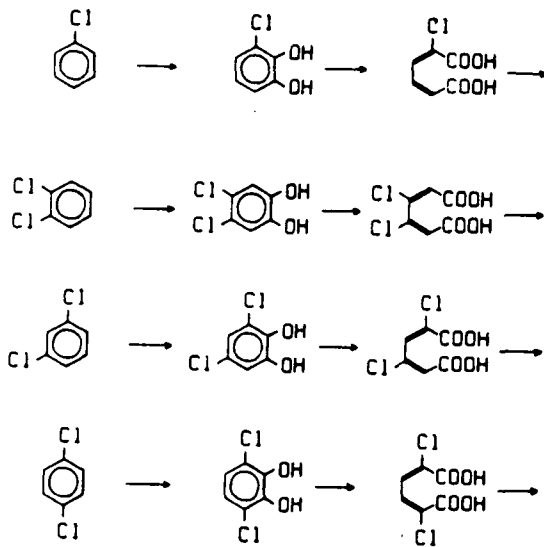


Fig. 16
Aerobic degradation of mono- and di-
chlorobenzenes

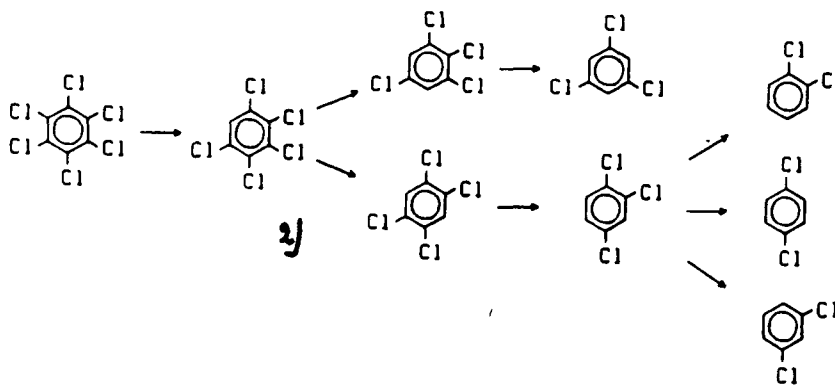


Fig. 17
Reductive dechlorination of hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge (FATHEPURE *et al.* 1988)

Figuur 6. De aerobe degradatie van mono- en dichloorbenzenen. De reductieve dechlorinatie van hexachloorbenzeen in anaeroob zuiveringslib. Hägglom (1990).

Typische reacties die hier voorkomen zijn het vervangen van H door OH (hydroxylgroep)¹⁾ en daarna oxydatie tot carboxylgroep. Verder het vervangen van Cl door een H-atom²⁾.

Soms zijn er sterische belemmeringen van een afbraak doordat de zuurstof moeilijk kan toetreden.

Uit figuur 7 blijkt het grote verschil dat er tussen verschillende pesticiden in afbraaksnelheid is.

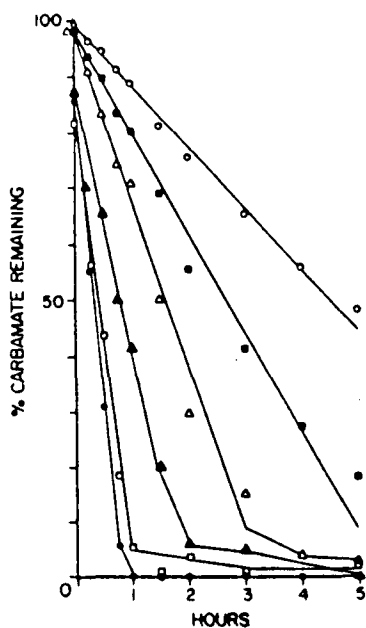


Figure 1. Hydrolysis of several N-methylcarbamate insecticides by resting cells of *Achromobacter* sp WM 111. Each compound was added to 100 ug/ml and they and their hydrolysis products were resolved by HPLC on a C18 column in a solvent of acetonitrile and phosphoric acid. Key: (■), aldicarb; (△), baygon; (●), carbofuran; (▲), carbaryl; (□), 3,5-dimethylphenyl-N-methyl carbamate; and (○), o-nitrophenyldimethylcarbamate. (Reproduced with permission from reference 20. Copyright 1986, Academic Press.)

Figuur 7. Hydrolyse van een aantal N-methylcarbamaatinsecticiden door *Achromobacter* spec. Karns et al. (1987).

Mogelijk van vrij groot belang voor substraatteelt zijn gegevens over disinfectie met uv-licht of ozon. Zo bleek het aan Karns et al. (1987) dat een combinatie van microbe-afbraak en disinfectie met ozon/uv-licht de sterkste afbraak gaf. Bepaalde stappen in de afbraak gaan het beste met uv-licht/zon, terwijl andere beter microbiologisch gaan.

CONCLUSIE EN SAMENVATTING

Pesticiden komen in grond en substraat in het wortelmilieu terecht. Indien deze stoffen hun functie bovengronds hebben is het van belang dat er afbraak plaats heeft. Dat in een substraat van potgrond de opname in het gewas bepaald wordt door de verblijftijd in het wortelmilieu. Uitspoeling uit de potten is een ander aspect.

Binding aan humusachtige stoffen is hierbij van belang. Zo is binding aan oplosbare humusachtige stoffen een mogelijkheid waarbij de oplosbaarheid van een pesticide kan toenemen. Ook binding aan vaste humus vindt plaats.

Pesticiden kunnen chemisch worden ingebouwd in de humus of er door ladingsinteracties (bijvoorbeeld H-bindingen) aan worden gebonden. Inbouw blijkt vertraagde afbraak te betekenen die uit de aard van de verbinding enigszins te voorspellen is.

Moleculaire bindingsconstanten kunnen de binding aan humus voorspellen. Deze zijn een maatstaf voor bijvoorbeeld het aantal bindingen tussen koolstof en de hydrofobie of hydrofylie van de verbinding. Afbraaksnelheid in relatie tot chemische structuur is van belang voor de grondloze teelten. Afbraakwegen zijn vaak te voorspellen en geven zo mogelijkheid om de afbraaksnelheid voor gesubstitueerde aromaten te voorspellen.

Verder gericht onderzoek op de relatie chemie en opname in gewassen zal van belang zijn voor een zo gericht mogelijk gebruik van pesticiden.

LITERATUUR

- Boethling, R.S., 1986. Application of molecular topology to quantitative structure-biodegradability relationships. *Environmental Toxicology and Chemistry* 5:797-806.
- Chiou, C.T., R.L. Malcolm, T.J. Brinton en D.E. Kile, 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ.Sci.Technol.* 20:502-508.
- Dec, J. en J.M. Bollag, 1988. Microbiological release and degradation of catechol and chlorophenols bound to synthetic humic acid. *Soil Sci.Am.J.* 52:1366-1371.
- Führ, F., R. Kloskowski en P-W Burauel, 1985. Bedeutung der gebundenen Rückstände. Sonderheft de Berichte über Landwirtschaft. Pflanzenschutzmittel und Boden 106-116.
- Hägglom, M. 1990. Mechanisms of bacterial degradation and transformation of chlorinated monoaromatic compounds. *J. Basic Microbiol.* 30:115-141.
- Hassett, J.P. en E. Milicic, 1985. Determination of equilibrium and rate constants for binding of a polychlorinated biphenyl congener by dissolved humic substances. *Environ.Sci.Technol.* 19:638-643.
- Karns, J.F., M.T. Muldoon, W.W. Mulbry, M.K. Derbyshire en P.C. Kearney, 1987. Use of micro-organisms and microbial systems in the degradation of pesticides. In: *Biotechnology in agricultural chemistry*, American Chemical Society:156-170.
- Maqueda, C., E. Morillo en J.L. Pérez Rodríguez, 1989. Interaction in aqueous solution of certain pesticides with fulvic acids from a spodosol soil. *Soil Science* 148:336-345.
- Pitter, P., 1984. Correlation between the structure of aromatic compounds and the rate of their biological degradation. *Collection Czechoslovak Chem.Comm.* 49:2891-2896.
- Sabljić, A., 1989. Modelling association of highly chlorinated biphenyls with marine humic substances. *Chemosphere* 19:1665-1676.
- Stearman, G.K., R.J. Lewis, L.J. Tortorelli en D.D. Tyler, 1989. Herbicide reactivity of soil organic matter fractions in no-tilled and tilled cotton. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 53:1690-1694.

Stott, D.E., J.P. Martin, D.D. Focht en K. Haider, 1983. Biodegradation, stabilization in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4-D and chlorocatechol carbons. Soil Sci.Soc.Am.J. 47:66-70.

Thurman, , . Organic Chemistry of natural waters.