

32/uub(387.2) 2^e ex

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

**Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de
bloembollenteelt**

Adsorptie en omzetting van bestrijdingsmiddelen in bloembollengronden

**A.M. Matser
L.J.T. van der Pas
J.J.T.I. Boesten
M. Leistra**

Rapport 387.2

27 MAART 1996

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995



CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS

0000 0783 4407

15n 582639 deel 2

REFERAAT

Matser, A.M., L.J.T. van der Pas, J.J.T.I. Boesten en M. Leistra, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt; deel 2 Adsorptie en omzetting van bestrijdingsmiddelen in bloembollengronden*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.2 47 blz.; 7 fig.; 5 tab.; 24 ref.

Om invoergegevens te krijgen voor uitspoelingsberekeningen zijn in het laboratorium de adsorptie en omzetting bestudeerd van drie bestrijdingsmiddelen in twee zandige bloembollengronden. Metamitron werd in bouwvoormateriaal matig geadsorbeerd en had korte halfwaardetijden (drie dagen) door microbiële adaptatie. In met water verzadigd ondergrondmateriaal was de halfwaardetijd van metamitron veertig dagen. Het omzettingsproduct HTI van chloorthalonil werd sterk geadsorbeerd en de omzetting verliep zeer traag. Het omzettingsproduct 3-chloorallyl alcohol van 1,3-dichloorpropeen werd nauwelijks geadsorbeerd in ondergrondmateriaal en de halveringstijd was enkele dagen. De gemeten adsorptie en omzettingssnelheid wijken af van de verwachtingen gebaseerd op literatuurgegevens; specifieke metingen zijn noodzakelijk om de uitspoelingsmodellen te toetsen.

Trefwoorden: bodem, chloorallyl alcohol, chloorthalonil, dichloorpropeen, halfwaardetijd, metamitron, uitspoeling

ISSN 0927-4499

©1995 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen. Tel.: 0317-474200; telefax: 0317-424812.

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLO-Staring Centrum.

Inhoud

	blz.
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Algemene beschrijving van de verbindingen	13
2.1 Metamitron	13
2.2 Chloorthalonil	14
2.3 Dichloorpropeen	14
3 Werkwijzen	17
3.1 Verzamelen van de bodemmateriële	17
3.1.1 Bouwvoormaterialen	17
3.1.2 Ondergrondmaterialen	18
3.2 Adsorptie-bepalingen	19
3.2.1 Metamitron aan bouwvoormateriaal	19
3.2.2 Metamitron aan ondergrondmateriaal	19
3.2.3 HTI aan bouwvoormateriaal	20
3.2.4 Chloorallylcohol aan ondergrondmateriaal	20
3.3 Meting van de omzetting	21
3.3.1 Metamitron in bouwvoormateriaal	21
3.3.2 Metamitron in ondergrondmateriaal	22
3.3.3 Chloorthalonil in bouwvoormateriaal	23
3.3.4 Chloorallylcohol in ondergrondmateriaal	25
4 Bewerking van de metingen	27
4.1 Adsorptie-metingen	27
4.2 Omzettingskinetiek	28
5 Resultaten	29
5.1 Adsorptie-bepalingen	29
5.1.1 Metamitron aan bouwvoormateriaal	29
5.1.2 Metamitron aan ondergrondmateriaal	30
5.1.3 HTI aan bouwvoormateriaal	31
5.1.4 Chloorallylcohol aan ondergrondmateriaal	32
5.2 Omzetting	32
5.2.1 Metamitron in bouwvoormaterialen	32
5.2.2 Metamitron in ondergrondmaterialen	34
5.2.3 Chloorthalonil en HTI in bouwvoormaterialen	36
5.2.4 Chloorallylcohol in ondergrondmaterialen	39
6 Conclusies	43
Literatuur	45

Tabellen

1 Samenstelling en pH van de bouwvoormaterialen gebruikt bij de studie naar de adsorptie en omzetting van metamitron en chloorthalonil/HTI	17
2 Samenstelling en pH van de ondergrondmaterialen gebruikt voor de studie naar de adsorptie en omzettingssnelheid van metamitron en 3-chloorallylalcohol	18
3 Resterende massa van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij incubatie in ondergrondmateriaal van drie monsterplekken te Wassenaar	39
4 Tijd voor 50% omzetting (T50) en 90% omzetting (T90) van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in ondergrondmaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug	40
5 Resterende massa van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij incubatie in ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug	41

Figuren

1 Adsorptie van metamitron aan bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug, bepaald met de rotatie-methode	29
2 Adsorptie van HTI aan bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug, bepaald met de rotatie-methode	31
3 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (15°C) in de bouwvoormaterialen uit Wassenaar (o) en St Maartensbrug (x)	33
4 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (10°C) in waterverzadigd ondergrondmateriaal uit Wassenaar	35
5 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (10°C) in waterverzadigd ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug	36
6 Verloop van de hoeveelheid chloorthalonil (o) en HTI (+) met de tijd bij incubatie (15°C) van chloorthalonil in het bouwvoormateriaal uit Wassenaar	37
7 Verloop van de hoeveelheid chloorthalonil (o) en HTI (+) met de tijd bij incubatie (15°C) van chloorthalonil in het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug	38

Woord vooraf

In gebieden met intensieve bloembollenteelt worden regelmatig bestrijdingsmiddel-residuen in de waterlopen gemeten, zo nu en dan in vrij hoge concentraties. Vragen hierbij zijn welke de belangrijkste routes van verontreiniging zijn en welke maatregelen kunnen worden genomen om de verontreinigingen tegen te gaan. In het onderzoeksproject getiteld 'Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt' werden enkele emissieroutes onderzocht. Dit rapport beschrijft het deelonderzoek in het laboratorium naar de adsorptie en omzetting van de voorbeeld-bestrijdingsmiddelen in bouwvoor en ondergrond. De resultaten zijn nodig als invoergegevens in de uitspoelingsberekeningen.

De deelnemers aan het gehele project zijn: het Hoogheemraadschap van Rijnland te Leiden, het Laboratorium voor Bloembollenonderzoek te Lisse en DLO-Staring Centrum. De uitvoering van het onderzoek werd gecoördineerd in de Landelijke Projectgroep Emissies Bloembollenteelt. Ook vond werkoverleg plaats per regio, in resp. de Werkgroep Wassenaar en de Werkgroep St Maartensbrug. Het onderzoek werd begeleid door de Landelijke Begeleidingsgroep Emissies Bloembollenteelt, waarin de medefinanciers waren vertegenwoordigd.

De opdrachtgevers en medefinanciers die het project mogelijk maakten zijn:

- de Directie Wetenschap en Kennisoverdracht, Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij;
- de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA);
- het Hoogheemraadschap van Rijnland;
- het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Ministerie van Verkeer en Waterstaat;
- het Directoraat-generaal Milieubeheer, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer;
- de Provincie Noord-Holland;
- de Provincie Zuid-Holland;
- het Produktschap voor Siergewassen, mede namens het Milieuplatform voor de Bloembollenteelt.

Dank is tevens verschuldigd aan de Gebr. Hoogeveen te Wassenaar en aan bestuur en medewerkers van het Proefbedrijf voor de Bloembollenteelt 'De Noord' te St Maartensbrug voor hun medewerking bij het verzamelen van onderzoek-materiaal uit bouwvoor en ondergrond.

Samenvatting

Het omvangrijke gebruik van bestrijdingsmiddelen in de bloembollenteelt vormt een bedreiging voor de kwaliteit van grondwater en oppervlaktewater. Het risico van uitspoelen van de bestrijdingsmiddelen hangt o.a. af van de mate van adsorptie en van de snelheid van omzetting in de bodems. Voor berekeningen betreffende de uitspoeling, i.c. met het rekenmodel TRANSOL, dienden de invoergegevens voor deze processen in het laboratorium te worden bepaald.

Enkele actuele bestrijdingsmiddelen en omzettingsprodukten werden gekozen als voorbeeld-verbindingen in het onderzoek naar de uitspoeling uit bloembollengronden. Het betreft het herbicide metamitron, het omzettingsproduct HTI (gevormd uit het fungicide chloorthalonil) en het omzettingsproduct 3-chloorallyl alcohol (gevormd uit het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen). In het huidige deelonderzoek werden de mate van adsorptie en de snelheid van omzetting van deze verbindingen in bloembollengronden bepaald.

Materiaal werd verzameld uit de bouwvoor en uit het bovenste deel van de grondwaterzone van twee zandige bloembollen-percelen te Wassenaar en St Maartensbrug. Deze percelen waren ook betrokken bij het veldonderzoek naar de uitspoeling. De adsorptie werd gemeten met een rotatie-methode. Bij de omzettingsstudies werd getracht de omstandigheden in de betreffende bodemlagen in het veld zo goed mogelijk na te bootsen. De analyses voor dit laboratorium-onderzoek werden uitgevoerd met vloeistofchromatografie en gaschromatografie.

De adsorptie bij verschillende concentratie-niveaus kon redelijk tot goed worden beschreven met de Freundlich-vergelijking, die rekening houdt met een zekere kromming in de adsorptie-isotherm (bij lineaire schalen op de assen).

De eerste-orde kinetiek kon voor een deel van de incubatie-periode een (globale) beschrijving geven van de omzettingssnelheid. Voor de beschrijving van het hele omzettingsverloop blijken meer geavanceerde kinetische modellen nodig te zijn. Bij de incubaties in ondergrondmaterialen vormen de zo nu en dan optredende grote verschillen in de omzetting per incubatie-vat een obstakel bij het nauwkeurig beschrijven van de omzettingsskinetiek.

De adsorptie van metamitron aan de bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug is matig, met Freundlich adsorptiecoëfficiënten van resp. 0,49 en 0,81 dm^3/kg . De adsorptie is zwakker dan op basis van literatuurgegevens en de organische-stofgehalten van de gronden werd geschat. Bij de eerdere studies speelt de adsorptie aan kleimineralen mogelijk een rol.

De adsorptie van metamitron aan de ondergrondmaterialen is zwak, zoals verwacht op basis van hun lage organische-stofgehalten. De lineaire-adsorptie-coëfficiënt bedraagt 0,07 dm^3/kg voor de Wassenaar ondergrond en 0,22 dm^3/kg voor de St Maartensbrug ondergrond.

De omzetting van metamitron in de bouwvoormaterialen (15°C) kon in de eerste paar weken globaal worden beschreven met de eerste-orde kinetiek. De halfwaardetijden waren resp. 2,5 en 3,0 dag. Deze omzetting verliep veel sneller dan verwacht op basis van literatuurgegevens. Vermoedelijk hebben de micro-organismen zich aangepast, waardoor ze metamitron versneld kunnen omzetten. De laatste procenten van het middel in de gronden werden slechts traag omgezet, mogelijk doordat deze beperkt beschikbaar waren voor de micro-organismen.

De omzetting van metamitron in de waterverzadigde ondergrondmaterialen (10°C) uit Wassenaar en St Maartensbrug verliep geleidelijk. De eerste-orde kinetiek levert een globale beschrijving van de omzetting, met halfwaardetijden rond 40 dagen.

De omzetting van chloorthalonil in de twee bovengronden (15°C) vond plaats met halfwaardetijden van resp. 11 en 13 dagen. Via een rekenmodel op basis van de eerste-orde kinetiek voor de omzettingen werd berekend dat resp. 40 en 49% van chloorthalonil werd omgezet in HTI. De halfwaardetijd van HTI bij deze incubatie was vrij lang: mogelijk meer dan een jaar tot enkele jaren. Deze trage omzetting in het lab maakt het gewenst dat de omzettingssnelheid van HTI in de bodem in het veld nader wordt onderzocht.

De adsorptie van het omzettingsproduct HTI van chloorthalonil aan de bouwvoormaterialen bleek vrij sterk te zijn. De Freundlich adsorptie-coëfficiënten waren 3,11 dm³/kg (Wassenaar) en 4,25 dm³/kg (St Maartensbrug). De adsorptie is aanzienlijk sterker dan verwacht op basis van de beoordeling van het uitspoelingsrisico in de toelatingsprocedure. De oorzaken van dit grote verschil dienen nader te worden onderzocht.

De adsorptie van (Z)- en (E)-3-chloorallylcolhol aan de ondergrondmaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug is zeer zwak. Voorgesteld wordt een adsorptie-coëfficiënt van 0,02 dm³/kg in te voeren in de computer-berekeningen. Er is weinig vertraging van het transport van deze verbindingen t.o.v. de stroming van het water in de ondergronden.

De omzetting van (Z)- en (E)-3-chloorallylcolhol in de waterverzadigde ondergrondmaterialen (10°C) verliep snel, met toenemende snelheidscoëfficiënt. De tijd voor 50% omzetting was 1 à 2 dagen en die voor 90% omzetting was 3 à 4 dagen.

Het gebruik van gegevens uit de literatuur en de dossiers over de adsorptie van metamitron (te sterk) en HTI (veel te zwak) zou hebben geleid tot zeer onnauwkeurige uitspoelingsberekeningen en daarmee tot niet-zinvolle model-toetsen. Voor nauwkeurige berekeningen betreffende kritische middelen dient de adsorptie aan enkele representatieve gronden te worden bepaald. Het gebruik van literatuurgegevens over de omzettingssnelheid van metamitron (bouwvoor) en 3-chloorallylcolhol (ondergrond) in berekeningen zou hebben geleid tot overschatting van de uitspoeling. Indien de omzetting van HTI in de bodem in het veld even traag is als in het lab, dan kan er uitspoelingsrisico zijn. Ook metingen van de omzettingssnelheid in de betreffende gronden zijn nodig voor nauwkeurige uitspoelingsberekeningen en voor model-toetsen.

1 Inleiding

De bloembollenteelt is in een aantal gebieden in Nederland van groot belang. De bloembol-gewassen worden bedreigd door verschillende ziekten en plagen. Aan de produkten worden hoge eisen gesteld met betrekking tot het vrij zijn van ziekten en plagen, vooral in het kader van de omvangrijke export. Vanwege het relatief hoge gebruik van bestrijdingsmiddelen in de bloembollenteelt wordt gevreesd voor aanzienlijke emissies die schadelijke invloed hebben op de andere functies van de betreffende landelijke gebieden. Voorbeelden hiervan zijn: woonfunctie, drinkwatervoorziening, natuurbehoud en -ontwikkeling en recreatief medegebruik. Een overzicht van de emissieroutes van bestrijdingsmiddelen vanuit de landbouw en tuinbouw naar de milieucompartmenten is gegeven door Leistra (1995).

In het signaleringsonderzoek van de waterkwaliteitsbeheerders worden regelmatig bestrijdingsmiddelen gemeten in waterlopen (Hoogheemraadschap van Rijnland, 1992). De hoogste concentraties worden gemeten in gebieden met intensieve tuinbouw. In diverse gevallen worden daarbij de waterkwaliteitsnormen fors overschreden. Meer dan 95% van de belasting van het oppervlaktewater in Rijnland met bestrijdingsmiddelen bleek afkomstig te zijn van landbouw en tuinbouw. Ook bij metingen in het grondwater onder bloembollenpercelen werden residuen van een aantal bestrijdingsmiddelen aangetroffen.

De Regeringsbeslissing Meerjarenplan Gewasbescherming (Ministerie van LNV, 1991) kondigt aan dat maatregelen zullen worden genomen ter vermindering van de verontreiniging van waterlopen met bestrijdingsmiddelen. Genoemd worden het instellen van spuitvrije zones langs de waterlopen en het verbeteren van de toedieningstechnieken. De middelen die aanleiding geven tot verontreiniging van grondwater en waterlopen boven de normen zullen worden gesaneerd via het toelatingsbeleid. Een hoofddoel van het beleid is om 90% vermindering van de emissies naar oppervlaktewater te bereiken.

Het beleid van de waterbeheerders is erop gericht om binnen enkele jaren te voldoen aan de ecotoxicologisch onderbouwde normen voor bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater. Het grondwater moet voldoen aan de EU norm van 0,1 µg/l voor bestrijdingsmiddelen in drinkwater (EG, 1980), evenals het oppervlaktewater dat bestemd is voor de bereiding van drinkwater.

Recent is een overzicht van de problematiek betreffende bestrijdingsmiddelen in waterlopen en van de belangrijkste aanvoerroutes vanuit tuinbouwsectoren gegeven door Gerritsen (1995). Metingen betreffende het overwaaien bij bespuitingen in de bloembollenteelt zijn uitgevoerd door van de Peppel et al. (1995). In enkele recente studies werden duidelijke residuen van bestrijdingsmiddelen in de neerslag gemeten, ook in gebieden met overwegend bloembollenteelt (Provincie Zuid-Holland, 1994; van der Pas et al., 1995).

De bestrijdingsmiddelen die zijn toegepast op de percelen kunnen deels via de bodem uitspoelen naar het grondwater. De mate waarin dat gebeurt is o.a. afhankelijk van de middel-eigenschappen, de opbouw van de bodem en de klimatologische omstandigheden. De weinig-humeuze zandgronden in gebruik voor de bloembollenteelt lijken relatief gevoelig voor uitspoeling. Een deel van de gronden heeft een ondiepe grondwaterstand. Bij gedraineerde percelen kunnen de residuen relatief snel en in grotere omvang via het drainwater in de waterlopen terecht komen. Metingen betreffende de uitspoeling van een aantal bestrijdingsmiddelen uit bloembollengronden via drainwater naar waterlopen werden gerapporteerd door van der Pas et al. (1995). Daarbij werden regelmatig residuen gemeten. Een deel van de resultaten is niet te verklaren zonder nadere informatie over de adsorptie en omzetting van de middelen in deze gronden.

Veldonderzoek naar de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen is relatief omvangrijk en tijdrovend en kan daardoor slechts voor een beperkt aantal middelen worden uitgevoerd. Het rekenmodel PESTLA (Boesten en van der Linden, 1991) werd ontwikkeld om eerste schattingen te maken voor de uitspoeling van (de vele) bestrijdingsmiddelen naar het bovenste grondwater, uitgaande van basisgegevens gemeten in het laboratorium. In het rekenmodel TRANSOL (Kroes en Boesten, 1993) werd tevens het transport van residuen via het bovenste grondwater, en eventueel via drainbuizen, naar waterlopen opgenomen. Nadat zo'n rekenmodel in een beperkt aantal veldsituaties is getoetst, is het een hulpmiddel om voorspellingen te doen (met een verkleind onzekerheidsstraject) van de uitspoeling in andere praktijk-situaties en voor ander middelen. Met zo'n model kunnen ook scenario-berekeningen worden uitgevoerd om het te verwachten effect van uitspoelingsbeperkende maatregelen na te gaan.

Het hier beschreven laboratoriumonderzoek richtte zich op het verzamelen van de invoergegevens voor berekeningen met het model TRANSOL. De berekeningen voor bloembollengronden werden uitgevoerd en gerapporteerd door Dijkstra et al. (1995). Dit onderzoek betreft het herbicide metamitron, het fungicide chloorthalonil (inclusief het omzettingsprodukt HTI) en het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen (inclusief het omzettingsprodukt 3-chloorallyl alcohol). Deze studies werden uitgevoerd met materiaal uit de bouwvoor en met materiaal uit het bovenste deel van de grondwaterzone, verzameld op onderzoek-lokaties met bloembollenteelt op zandige grond te Wassenaar en St Maartensbrug.

Een algemene beschrijving van de bestudeerde verbindingen (bestrijdingsmiddelen en omzettingsprodukten) is gegeven in Hoofdstuk 2. Informatie over de gebruikte bodem-materialen wordt gegeven in Hoofdstuk 3.1. De adsorptie van de verbindingen werd gemeten via rotatie-experimenten, zoals beschreven in Hoofdstuk 3.2. De omzetting werd bestudeerd in de incubatie-experimenten beschreven in Hoofdstuk 3.3. De resultaten van de metingen worden weergegeven en toegelicht in Hoofdstuk 4. De algemene besprekingen van de resultaten en de conclusies uit dit onderzoek volgen in Hoofdstuk 5.

2 Algemene beschrijving van de verbindingen

2.1 Metamitron

Metamitron wordt gebruikt ter bestrijding van éénjarige monocotyle en dicotyle onkruiden, o.a. in diverse bloembolgewassen. De herbicide werking berust op remming van de fotosynthese. Het middel werkt systemisch, voornamelijk via opname door de onkruid-wortels, gevolgd door transport naar de bladeren. Ook is er enige werking via opname door de bladeren. De toepassing vindt plaats vanaf het vroege voorjaar, rond of na de opkomst van het gewas, zolang de bodembedekking door het gewas nog laag is. Een éénmalige dosering bedraagt veelal 2,1 tot 2,8 kg metamitron per ha. Ook worden wel lagere doseringen in een hogere frequentie toegepast (lage-dosering systeem).

De chemische naam van metamitron is 4-amino-6-fenyl-3-methyl-4H-1,2,4-triazine-5-on. De dampdruk van metamitron is erg onzeker; er worden uiteenlopende waarden opgegeven (van Beek et al., 1993; Tomlin, 1994). De oplosbaarheid in water bij 20°C (van Beek et al., 1993) is 1820 mg/l (matig oplosbaar). De coëfficiënt Kow voor de verdeling tussen octanol en water is 6,8 (Tomlin, 1994). De pKa-waarde van metamitron is niet beschikbaar.

Voor de adsorptie van metamitron aan gronden zijn volgens van Beek et al. (1993) weinig bruikbare gegevens beschikbaar. Uit een kolom-studie werd een adsorptie-coëfficiënt K_{om} afgeleid van 23 dm³/kg (matige adsorptie). Uit verschillende studies met incubatie van metamitron in bovengronden (van Beek et al., 1993) werd een gemiddelde halfwaardetijd bij 20°C afgeleid van 30 dagen (n = 22, standaarddeviatie s = 10 dagen). Op basis van deze gegevens uit het laboratorium en van berekeningen met het uitspoelingsmodel PESTLA voor een standaard-situatie (maisteelt op humeuze zandgrond) wordt een concentratie van omstreeks 1 µg/l in het bovenste grondwater verwacht.

Metamitron is niet toegestaan op weinig-humeuze zandgronden in beschermingszones van waterwingebieden (Mandersloot, 1993). Het omvangrijke gebruik en de eigenschappen maakten metamitron tot een geschikte voorbeeld-stof voor bestudering van de uitspoeling. Voor berekeningen betreffende de uitspoeling naar het diepere grondwater en naar de waterlopen (o.a. via de drainbuizen) dienen de adsorptie en de omzettingssnelheden van metamitron in de wortelzone en in het bovenste deel van de grondwaterzone bekend te zijn.

2.2 Chloorthalonil

Chloorthalonil is een veelgebruikt middel voor de schimmelbestrijding op diverse gewassen, ook op bloembolgewassen. Er zijn veelal verschillende gewasbespuitingen in een groeiseizoen in een dosering rond 1 kg/ha. De chemische naam is tetrachloortalonitril. De dampdruk is 0,076 mPa bij 25°C; het middel is weinig vluchtig (Sparenburg en Linders, 1991). De coëfficiënt voor de verdeling tussen octanol en water, K_{ow}, bedraagt 776 (Tomlin, 1994). De oplosbaarheid in water bij 25°C is 0,6 à 0,9 mg/l (slecht oplosbaar).

De coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie van chloorthalonil aan de organische stof in gronden is hoger dan 1000 dm³/kg (Sparenburg en Linders, 1991; Tomlin, 1994). Dit wijst op geringe beweeglijkheid in de bodem. De halfwaardetijd voor chloorthalonil in de bodem (20°C) ligt rond 10 dagen (Sparenburg en Linders, 1991). Gezien de vrij snelle omzetting en de sterke adsorptie in de bodem is er weinig risico dat chloorthalonil uitspoelt naar het bovenste grondwater.

Chloorthalonil wordt in de bodem in belangrijke mate omgezet in HTI (2,5,6-trichloor-4-hydroxy-isoftalonitril). Dit produkt wordt slechts langzaam verder omgezet, met mogelijk een halfwaardetijd van omstreeks 1 jaar bij 20°C (Sparenburg en Linders, 1991). De K_{om}-waarde wordt geschat op 14 dm³/kg, wat er op duidt dat de adsorptie van HTI aan gronden slechts zwak is. In het kader van de toelatingsprocedure wordt een duidelijke uitspoeling (> 17 µg/l) van HTI verwacht (Sparenburg en Linders, 1991).

Gezien de resultaten van het laboratorium-onderzoek, ingediend bij de toelatingsprocedure van bestrijdingsmiddelen, is het omzettingsprodukt HTI van chloorthalonil een interessante voorbeeld-verbinding bij veld- en model-onderzoek naar de uitspoeling uit de bodem.

2.3 Dichloorpropeen

Het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen is een belangrijk middel in de bloembollenteelt. Het wordt gebruikt voor de bestrijding van schadelijke bodem-nematoden, zoals wortellesie-aaltjes, vrijlevende wortelaaltjes en wortelknobbel-aaltjes (Mandersloot, 1993). Beschadiging van de wortels door de nematoden leidt tot wortelrot. Sommige nematoden (Trichodoridae), die ook dieper in de bodem leven, brengen ratelvirus over. Dichloorpropeen wordt geïnjecteerd met een schaarinjecteur op circa 20 cm diepte, waarna de grond wordt aangerold. De dosering van de meest actieve (Z)-isomeer (ook wel: cis-isomeer) is omstreeks 150 liter per ha; van het mengsel van de (Z)- en (E)-isomeren wordt omstreeks 300 liter per ha gebruikt. De toepassing vindt plaats na afloop van een teelt, veelal in of rond augustus.

Het gedrag van 1,3-dichloorpropeen in bloembollengronden werd eerder onderzocht. Na de injectie in drie bloembollenvelden (zandgrond, Gem. Wassenaar) in de zomer werden de gehalten tot 3 m diepte in de bodem gemeten met maandelijks

tussenpozen. Binnen een maand na de toepassing namen de gehalten af tot minder dan 0,2 mg/kg (minder dan 1% van de dosering), waarna een meer geleidelijke afname volgde (van der Pas & Leistra, 1987). Zo nu en dan werden lage gehalten 1,3-dichloorpropeen gemeten in de grondwaterzone (minder dan 1 µg/kg). Bij incubatie van het middel in de gronden bij 15°C in het laboratorium bleek de omzetting grotendeels binnen een maand op te treden (Leistra et al., 1991). De omzetting verliep relatief snel bij de lagere begin-gehalten in de gronden.

Het belangrijkste omzettingsproduct van (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen in gronden is resp. (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol (Roberts & Stoydin, 1976). Zij vonden dat de chloorallylalcoholen in enkele gronden slechts geleidelijk werden omgezet naar de chlooracrylzuren en verdere omzettingsproducten.

De omzettingssnelheid van de 3-chloorallylalcoholen in drie zandige bloembollengronden (Gem. Wassenaar; toplaag 0,3 m) bij 15 °C werd onderzocht door Leistra et al. (1991). De tijd voor 50% omzetting varieerde van 0,8 tot 4,2 dag en in een periode van minder dan een week vond meer dan 95% omzetting plaats. Deze gronden zijn in de afgelopen 30 jaar herhaaldelijk ontsmet; mogelijk trad versnelde omzetting op door adaptatie van de micro-organismen in de bodem.

De omzettingssnelheid van de 3-chloorallylalcoholen in drie water-verzadigde ondergrondmaterialen (Gem. Wassenaar; van 1,5 tot 2,5 m diepte) werd onderzocht door Leistra et al. (1991). In een eerste periode trad geleidelijke omzetting op, terwijl deze in een tweede periode veel sneller verliep. In een periode van minder dan 1 tot 2,5 maand was 95% van deze verbindingen omgezet. Het omzettingsverloop week sterk af van het eerste-orde verloop. Verder waren er soms grote verschillen tussen de duplo's per isomeer en tussen de (Z)- en (E)-isomeer. Deze onverwachte resultaten vereisten nader onderzoek.

(Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol zijn omzettingsproducten die risico's opleveren voor de kwaliteit van het bovenste grondwater en van het oppervlaktewater. De polariteit van de stoffen is vrij hoog, zodat zwakke adsorptie aan gronden kan worden verwacht. Bij incubatie in een fosfaat-buffer (drie pH-waarden) in water bij 10, 20 en 30 °C kon in een maand tijd geen duidelijke hydrolyse worden gemeten (McCall, 1987). Voor de omzetting lijkt microbiële activiteit nodig, maar het omzettingsverloop bleek complex. Het omvangrijke gebruik van 1,3-dichloorpropeen in de bloembollenteelt, de omzetting ervan in de 3-chloorallylalcoholen, de vermoedelijke grote beweeglijkheid van deze omzettingsproducten en de onzekerheid over de omzettingssnelheid in de grondwaterzone maakten (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol tot relevante modelstoffen voor dit onderzoek.

3 Werkwijzen

3.1 Verzamelen van de bodemmaterialen

3.1.1 Bouwvoormaterialen

Eind maart 1994 werd bouwvoormateriaal verzameld op het bloembollenbedrijf te Wassenaar waar ook het drainwater en slootwater werd bemonsterd voor de analyse op bestrijdingsmiddelen (van der Pas et al., 1995). Voor de experimenten met metamitron werd materiaal gebruikt van perceel Wa (Wassenaar, achter) en voor de experimenten met chloorthalonil/HTI werd materiaal gebruikt van perceel Wv (Wassenaar, voor). Het bouwvoormateriaal werd verzameld met een deelbare boor (oppervlak per steek 21 cm²), door verdeeld over het perceel 14 steken te nemen uit de toplaag van 0 tot 25 cm.

Begin april 1994 werd bouwvoormateriaal verzameld van het proefbedrijf voor de bloembollenteelt 'De Noord' te St Maartensbrug. Voor de experimenten met zowel metamitron als chloorthalonil/HTI werd materiaal verzameld van perceel Sv (St Maartensbrug, voor). Verdeeld over het perceel werden met de deelbare boor 22 steken genomen van de toplaag van 0 tot 25 cm.

De bouwvoormaterialen werden gezeefd (maaswijdte 4 mm) en gemengd in een Hobart snij/meng machine. Ze werden licht ingedroogd tot vochtgehaltes van 12% (Wassenaar) en 9,3% (St Maartensbrug) om bij de incubaties uit te komen op ongeveer pF2 (na toedienen van de oplossing in water). De samenstelling en pH van de zandgronden (Tabel 1) werden bepaald door het Bedrijfslaboratorium voor Gronden en Gewas-onderzoek te Oosterbeek. De organische-stofgehalten zijn relatief laag en de gronden bevatten weinig lutum en silt.

Tabel 1 Samenstelling en pH van de bouwvoormaterialen gebruikt bij de studie naar de adsorptie en omzetting van metamitron en chloorthalonil/HTI

Eigenschap	Herkomst		
	Wassenaar voor	Wassenaar achter	St Maartensbrug
Lutum (0-2 µm; %)	2,0	2,3	2,9
Silt (2-50 µm; %)	0,9	1,6	2,1
Organische stof (%)	1,2	1,0	1,7
C-elementair (%)	0,63	0,54	0,77
CaCO ₃ (%)	1,4	1,3	0,1
pH-KCl	7,4	7,3	6,6

3.1.2 Ondergrondmaterialen

Het water-verzadigde ondergrondmateriaal en het grondwater werden per veld verzameld uit minstens drie boorgaten. Met een wijde vleugelboor (inw. diam. 10 cm) werd een gat geboord tot aan de grondwaterspiegel. Hierna werd een schutbuis geplaatst (inw. diam. 8 cm) om instorten van het boorgat te voorkomen. Vervolgens werd het boorgat via de schutbuis uitgediept tot de bemonsteringsdiepte met resp. een nauwe vleugelboor en een pulsboor, waarbij de schutbuis steeds wat verder in de ondergrond werd geduwd. Het te gebruiken ondergrondmateriaal werd verzameld met een cilindrische roestvrij-stalen boor. In deze zuig-pers boor werd eerst stikstofgas geblazen om de toetreding van zuurstof in de anaërobe materialen te minimaliseren. Tijdens en na het induwen in de ondergrond werd onderdruk in de bovenzijde van deze boor aangebracht om het uitvallen van het materiaal bij het ophalen te voorkomen. Per boorgat werden verschillende monsters genomen, waarbij de schutbuis steeds verder werd ingeduwd. Te Wassenaar werd het materiaal verzameld van een diepte van 1,8 tot 2,3 m (voor incubatie metamitron) en van 1,1 tot 1,6 m (voor incubatie 3-chloorallyl alcohol). Te St Maartensbrug werd materiaal verzameld van een diepte van 1,5 tot 2,0 meter. Het schone onderste deel van de boorinhoud werd steeds verzameld in een polyester vaatje. Dit werd volledig opgevuld met grondwater en afgesloten met een deksel. De samenstelling en pH van de ondergrondmaterialen, gemeten door het Bedrijfslaboratorium te Oosterbeek, zijn gegeven in Tabel 2.

Tabel 2 Samenstelling en pH van de ondergrondmaterialen gebruikt voor de studie naar de adsorptie en omzettingssnelheid van metamitron en 3-chloorallyl alcohol. Materiaal uit laag van 0,5 m beneden aangegeven diepte. pH bepaald voor gedroogde monsters

Eigenschap	Herkomst		
	Wassenaar	Wassenaar	St Maartensbrug
Diepte (m) vanaf	1,8	1,1	1,5
Lutum (0-2 µm; %)	1,4	2,0	1,6
Silt (2-50 µm; %)	0,9	0,3	1,2
C-elementair (%)	0,07	0,23	0,16
CaCO ₃ (%)	3,2	2,9	0,5
pH-KCl	8,0	7,5	7,8

Na het verzamelen van het ondergrondmateriaal uit een boorgat werd een grondwaterstandsbuis (met filterstuk) in de schutbuis geplaatst, waarna deze laatste werd omhooggetrokken en verwijderd. Na het uitpompen en verwijderen van een ruime hoeveelheid grondwater (doorspoelen) werd relatief schoon grondwater verzameld voor de incubatie-studies.

De redox-potentiaal in de ondergronden werd via de boorgaten gemeten met een SensoLyt PtTA platina-combinatie-electrode. Deze potentiaal werd 30 min na plaatsing van de electrode afgelezen. De pH's in de ondergronden werden gemeten met een SensoLyt SETA pH-combinatie-electrode. De waarden werden geregistreerd met een microprocessor mV/pH meter pH 196 T (WTW, Weilheim D). De temperatuur in het grondwater lag rond 10 °C.

3.2 Adsorptie-bepalingen

3.2.1 Metamitron aan bouwvoormateriaal

De adsorptie van metamitron aan bouwvoormateriaal werd gemeten voor de toplagen van de velden Wa (Wassenaar, achter) en Sv (St Maartensbrug, voor). Oplossingen van metamitron in water (met 0,01 mol CaCl_2 per liter) werden gemaakt op drie concentratie-niveaus. De concentraties in deze oplossingen werden gemeten via vloeistof-chromatografie; ze bedroegen resp. 0,10, 0,25 en 0,97 $\mu\text{g/ml}$. Massa's van 50 g vochtige grond werden afgewogen in centrifuge-buizen (90 ml inhoud). Vervolgens werd 50 ml van de metamitron-oplossing in water toegevoegd. Bij elk concentratie-niveau werd de adsorptie in triplo gemeten. De buizen werden afgesloten met een stop van geslepen glas en ze werden vastgeklemd op een roterende schijf (hoek 1,4 rad). De rotatie-snelheid was 18 omw./min. De schijf draaide een etmaal in een temperatuur-kast bij 15°C. Daarna werden de buizen gecentrifugeerd (2500 omw./min) in een gethermosteerde centrifuge (Varifuge 3.2RS; Heraeus) met swing-out rotor (diam. 20 cm), ingesteld op 15°C. Na 20 min werd de waterlaag afgetapt voor de bepaling van de concentratie metamitron.

Een volume van 10 ml van de waterlaag werd geëxtraheerd met 10 ml dichloormethaan door 1 uur te schudden. Na scheiding van de lagen werd de dichloormethaanlaag geïsoleerd en ingedampt (N_2 -stroom; waterbad van 40°C) tot net droog. De droogrest met metamitron werd opgenomen in 2 ml van de HPLC-loopvloeistof door schudden en ultrasoon trillen.

Bijzonderheden over de meting van de adsorptie van metamitron aan de bouwvoormaterialen worden gegeven door van der Pas (1995).

De analyses van metamitron vonden plaats met vloeistofchromatografie (HPLC). Via de monsterwisselaar (ISS-100, Perkin-Elmer) werd 20 μl oplossing geïnjecteerd. De loopvloeistof was methanol/HPLC-water (40/60, v/v) en de analytische pomp (Waters model 510, Millipore) verzorgde een stroomsnelheid van 1,0 ml/min. De scheiding vond plaats op een roestvrij-stalen kolom (lengte 125 mm; inw. diam. 4 mm) met Lichrospher 100 RP-18 (deeltjes 5 μm ; Merck). De temperatuur van de kolom-oven (Waters TCM, Millipore) was 40°C. Metamitron werd aangetoond met een UV detector (LC 90 UV, Perkin Elmer) bij een golflengte van 310 nm. Het detector-signaal werd verwerkt met het Multichrom datasysteem (VG Data Systems, Fisons Instruments) op het computer-netwerk. De concentraties werden afgeleid uit de ijklijn berekend op basis van de injectie van standaardoplossingen in het traject van 0,01 tot 3,0 $\mu\text{g/ml}$. Verdere details worden gegeven door Matser (1994b).

3.2.2 Metamitron aan ondergrondmateriaal

De adsorptie van metamitron aan de grondwaterzone-materialen uit Wassenaar en St Maartensbrug werd gemeten. De samenstelling van de materialen, gemeten door het Bedrijfslaboratorium in Oosterbeek, is weergegeven in Tabel 2. Van de water-

verzadigde ondergrondmaterialen werd in drievoud 50 g afgewogen in reageerbuizen (90 ml) met slijpstuk. Vervolgens werd aan de buizen 10 g HPLC water en 10 g oplossing van metamitron in HPLC water, met een concentratie van 1,03 µg/ml toegevoegd. De buizen werden afgesloten met een geslepen glazen stop en op de draaischijf geplaatst. Gedurende een etmaal werden de buizen geroteerd met een snelheid van 18 omw./min. Daarna werd gecentrifugeerd met 2500 omw./min gedurende 10 min. De bepaling vond plaats bij 10°C. Een deel van de waterfase werd afgetapt voor de analyse met vloeistofchromatografie, zoals boven beschreven. De adsorptie werd berekend uit de daling van de concentratie in de waterfase. Zie Matser (1994c) voor verdere details.

3.2.3 HTI aan bouwvoormateriaal

Voor het meten van de adsorptie van HTI aan bouwvoormateriaal werden porties van 5 g vochtige grond (Wv en Sv) afgewogen in centrifuge-buizen (11 ml). De oplossingen van HTI in water (met 0,01 mol CaCl₂ per liter) hadden concentraties van resp. 0,24, 0,87 en 2,29 µg/ml (bepaald door analyse). Hiervan werd 5 ml toegevoegd, waarna de buizen werden afgesloten met een glazen stop. De adsorptiebepaling vond plaats in drievoud voor elk concentratie-niveau. De buizen met inhoud werden een etmaal langzaam geroteerd, zoals beschreven voor metamitron. Na centrifugeren werd de waterlaag geïsoleerd; deze werd direct gebruikt voor de analyse.

HTI werd geanalyseerd via vloeistofchromatografie. Met de monsterwisselaar (ISS-100; Perkin-Elmer) werd 20 µl geïnjecteerd. De loopvloeistof was een mengsel van natriumacetaat-buffer in HPLC-water (pH 5,3) en methanol (1/1; v/v). De scheiding vond plaats op twee analytische kolommen in serie (ChromSpher C18; Chrompack; elk 10 cm lang; inw. diam. 3 mm). Ze waren geplaatst in een kolom-oven (Waters TCM; Millipore) bij 40°C. De analytische pomp (Waters model 510; Millipore) werd ingesteld op een stroomsnelheid van 0,5 ml/min. HTI werd aangetoond met een UV-detector (LC 90 UV; Perkin-Elmer) bij de golflengte 245 nm. Het detector-sigitaal werd verwerkt met het dataverwerkingssysteem Multichrom (VG Data Systems; Fisons Instruments). De concentratie HTI werd afgeleid uit de ijklijn berekend op basis van de meting van standaard-oplossingen in het traject van 0,01 tot 1,0 µg/ml.

3.2.4 Chloorallylalcohol aan ondergrondmateriaal

De adsorptie van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol werd gemeten voor het ondergrondmateriaal van veld Wv te Wassenaar (Tabel 2). Van elke monsterplek werd aan elk van vier glazen buizen (90 ml) circa 116 g water-verzadigd ondergrondmateriaal toegevoegd. Met een gasdichte injectiespuit werd 1 ml oplossing met een concentratie van 5 µg/ml van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol aan de buizen toegevoegd. De toegevoegde concentratie werd gecontroleerd door meting. Na afsluiten met een geslepen stop werd de inhoud van de buizen eerst met de hand geschud en vervolgens op de draaischijf in een klimaatkast bij 10 °C geplaatst. De

schijf draaide met een snelheid van 18 omw./min en de rotatie-tijd was 24 uur. Hierna werd een watermonster genomen voor de analyse met HPLC.

De adsorptie aan ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug werd op oriënterende wijze gemeten. Circa 122 g water-verzadigd ondergrondmateriaal (85 g grond + 37 g water) van een diepte van 1,5 tot 2,0 meter werd toegevoegd aan incubatie-kolven (500 ml) met glazen stop. De samenstelling van het ondergrondmateriaal, is weergegeven in Tabel 2. Aan iedere kolf werd 1 ml van (Z)- en (E)-3-chloorallylcohol met een concentratie van 30 µg/ml toegevoegd. De kolven werden met de hand geschud, zodat goede menging optrad. Na 1 uur bij 10°C werd een watermonster genomen voor analyse. De waterfase werd geanalyseerd met vloeistofchromatografie (HPLC).

Bij de gebruikte HPLC-Methode 1 werden de monsterflesjes geplaatst in een ISS-100 monsterwisselaar (Perkin Elmer) en hiermee werd 200 µl op de analytische kolom gebracht. Dit was een stalen kolom (lengte 15 cm, diam. 0,6 cm) gevuld met Lichrosorb 5-RP-18 (Merck). De loopvloeistof was water/acetonitril (80/20) en deze werd met een debiet van 0,5 ml/min door het systeem gepompt met een Perkin Elmer 410 pomp. De analytische kolom bevond zich in een oven (LC 505 Column Oven, Perkin Elmer), ingesteld op 40°C. Bij de detectie werd de UV-absorptie bij 205 nm gemeten met een LC 90 UV spectrofotometrische detector (Perkin Elmer). Het detector-sigitaal werd verwerkt met het Multichrom datasysteem op het computernetwerk. Oplossingen met een reeks bekende concentraties werden gemeten voor het berekenen van de calibratie-curve. De analytische standaarden van (Z)- en (E)-3-chloorallylcohol werden verkregen van Dow Chemical en ze hadden een zuiverheid van resp. 96,5% en 96,0%. Met deze HPLC opstelling was de bepalingsgrens voor de chloorallylcoholen in de watermonsters 0,025 µg/ml.

De adsorptie werd berekend uit de afname van de hoeveelheid van de verbindingen in de waterfase. Er is niet gecorrigeerd voor het eventueel optreden van wat omzetting in het systeem. De berekende waarden geven dan ook de maximale waarden voor de adsorptie. Verdere details over deze adsorptie-metingen worden gegeven door Matser (1994c).

3.3 Meting van de omzetting

3.3.1 Metamitron in bouwvoormateriaal

Porties van 100 g vochtig bouwvoormateriaal (Wa en Sv) werden afgewogen in een reeks glazen flessen of erlenmeyers (250 ml). Aan elk van de porties werd 4 ml oplossing van metamitron in water (26 µg/ml) toegevoegd. Met een precisie-spuit werd de oplossing over de grond verdeeld en de inhoud van de vaten werd goed gemengd. Ter voorkoming van uitdrogen van de grond werden de vaten afgedekt met Al-folie (met een gat van 3 mm diam. voor zuurstof-toetreding) en verder werden ze in een kist met een laagje water (1 cm) en een los deksel geplaatst. De incubaties vonden plaats in een temperatuur-kast bij 15°C in het donker. De vochtgehalten van de gronden bij de incubaties waren 13,4% (Wassenaar) en 16,4% (St Maartensbrug).

De massa metamitron toegediend per vat werd gecontroleerd via meting en deze bedroeg 101 µg (n = 20; s = 2 µg). Het begin-gehalte in de gronden lag dus dicht bij 1 µg/g (op basis van vochtige grond).

Kort na toedienen en op acht tijdstippen verdeeld over 3 maanden werd de resterende massa metamitron bepaald. Aan elk vat werd 100 ml aceton/water (2/1) toegevoegd en de grond werd geëxtraheerd door 1 uur mechanisch te schudden. Na centrifugeren werd 70 ml van de vloeistoflaag afgetapt en de aceton hierin werd afgedampt in een rotavapor bij 40°C. Aan de resterende waterlaag werd 25 ml dichloormethaan toegevoegd, waarna er 1 uur werd geschud. Na centrifugeren werd de dichloormethaan-laag geheel afgetapt. Vervolgens werd deze laag afgedampt en de droogrest met metamitron opgenomen in aceton.

Een bekend volume van de oplossing in aceton werd drooggedampt en de droogrest werd opgelost in de loopvloeistof methanol/water (50/50). De analyses vonden plaats met vloeistofchromatografie, zoals beschreven bij de adsorptie-metingen voor metamitron.

De efficiëntie van de extractie van metamitron uit de gronden werd bepaald na toevoegen van bekende gehalten, twaalfmaal op het niveau van 1,0 µg/g en tweemaal op het niveau van 0,04 µg/g. De gemiddelde recovery bedroeg 87,4% (n = 14; s = 4,5%). De massa's metamitron teruggevonden op de verschillende meettijdstippen werden gecorrigeerd voor deze extractie-efficiëntie.

De gronden werden verzameld van percelen die in het voorafgaande seizoen waren behandeld met metamitron. Daarom werd het resterende gehalte metamitron in deze gronden bepaald (in duplo). Het restant in de grond uit Wassenaar kwam overeen met 0,24% van het gehalte na de toevoeging bij de incubatie. In de grond uit St Maartensbrug kwam het restant overeen met 2,9% van het gehalte toegevoegd bij incubatie.

Verdere bijzonderheden over de incubatie van metamitron in de twee bouwvoor-materialen worden gegeven door van der Pas (1995).

3.3.2 Metamitron in ondergrondmateriaal

Vanuit het verzamelvat met ondergrondmateriaal werd circa 120 g materiaal overgebracht in elk van een reeks glazen erlenmeyers (500 ml). Hiervoor werd een kleine cilindrische boor (lengte 20 cm, inw. diam. 2,2 cm) gebruikt. Door het leiden van stikstof-gas door deze boor werd toetreding van zuurstof zoveel mogelijk voorkomen. Een volume van 10 ml grondwater van dezelfde monsterplek werd toegevoegd om een laagje water op het ondergrondmateriaal te krijgen. Na iedere toevoeging werden de kolven doorgespoeld met stikstof-gas. De kolven werden afgesloten met een bevochtigde glazen stop (slijpstuk) en eerst 33 dagen in een temperatuurkast bij 10°C geplaatst (vóór-incubatie).

Met een gasdichte injectiespuit werd aan iedere erlenmeyer 1 ml oplossing van metamitron in water, met een concentratie van 10 µg/ml, toegevoegd. Hierbij werd met de naald door het ondergrondmateriaal geroerd tijdens het langzaam leegdrukken van de spuit. De toegediende hoeveelheid metamitron werd gecontroleerd via meting. Na doorblazen met stikstof-gas werden de erlenmeyers weer afgesloten met slijpstuk plus waterslot en vervolgens langzaam gezwenkt om de inhoud te mengen. Hierna werden ze at random in de temperatuurkast (donker; 10°C) geplaatst.

De erlenmeyers met ondergrondmateriaal werden tevens gebruikt om de redox-potentiaal te meten, kort voor de extractie. De potentiaal werd gemeten met een platina-combinatie-electrode (SensoLyt PtTA) aangesloten op een Microprocessor mV/pH meter pH 196 T (WTW, Weilheim D). De redox-potentiaal werd afgelezen op 30 min na plaatsing van de elektrode in het materiaal. De meting werd gecontroleerd aan de hand van chinhydron-oplossingen van 309 en 485 mV (Titrisol). De redox-potentiaal werd uitgedrukt t.o.v. die van de normaal-waterstof elektrode.

De pH in het grondwater en in het ondergrondmateriaal werd gemeten met een gecombineerde glaselectrode, aangesloten op een E-588 pH meter (Metrohm Herisau). De pH werd op ruim 1 min na plaatsing van de elektrode afgelezen. De pH meter werd gecalibreerd met Titrisol bufferoplossingen van pH4 en pH7.

Kort na de toediening en op elf tijdstippen in de incubatie-periode (duur resp. 8 en 5 maanden) werden ondergrondmateriaal en grondwater geëxtraheerd voor de analyse van metamitron. Per erlenmeyer met ondergrondmateriaal werd 50 ml aceton toegevoegd, waarna 1 uur mechanisch werd geschud. De bovenstaande aceton-water laag werd overgebracht in een centrifugebuis en gecentrifugeerd met 2000 omw./min, gedurende 10 min. Een volume van 50 ml werd ingedampt tot ongeveer 30 ml in een waterbad bij 40°C onder doorvoer van stikstof-gas. Aan iedere buis werd 30 ml dichloormethaan (gedestilleerd) toegevoegd, waarna deze 1 uur werd geschud. De bovenstaande waterlaag werd afgezogen en de gehele dichloormethaan-laag werd overgebracht in een buis en ingedampt tot net droog. De droogrest met metamitron werd opgenomen in 2 ml methanol/HPLC-water (40/60, v/v), door eerst te schudden op een Virtex mixer en vervolgens in een ultrasoon-bad te trillen.

De oplossing werd overgebracht in een HPLC-vaasje voor de vloeistof-chromatografische analyse, zoals beschreven bij de adsorptie-metingen voor metamitron.

Verdere bijzonderheden over het incubatie-experiment met metamitron in de twee ondergrondmaterialen worden gegeven door Matser (1994b).

3.3.3 Cloorthalonil in bouwvoormateriaal

Porties van 100 g vochtig bouwvoormateriaal (Wv en Sv) werden afgewogen in een reeks glazen erlenmeyers (250 ml). Chloorthalonil is slecht oplosbaar in water; daarom werd voor de toediening geformuleerd produkt gebruikt. Een volume van 100 µl Agrichem Chloorthalonil Flowable (500 g chloorthalonil per liter) werd

toegevoegd aan 200 ml gedeïoniseerd water. Na schudden werd de suspensie 20 min in een ultrasoon bad getrild. Bij het toedienen aan de gronden werd de suspensie steeds eerst goed geschud (tegen uitzakken). Met een precisie-spuit (Hamilton) werd 4 ml suspensie verdeeld over de grond, waarna de inhoud van de erlenmeyers goed werd gemengd. De erlenmeyers werden afgedekt met Al-folie (met gat van 3 mm) en geplaatst in een kist met een laagje water (tegen indrogen grond) en een los deksel. De incubaties vonden plaats in een temperatuur-kast bij 15°C in het donker. De vochtgehaltes bij de incubatie waren 13,9% (grond Wv uit Wassenaar) en 16,4% (grond Sv uit St Maartensbrug).

De dosering werd gecontroleerd door regelmatig 4 ml suspensie te extraheren met dichloormethaan (10 ml) en dit vervolgens te analyseren. De gemiddelde massa chloorthalonil toegediend aan de porties van grond Wv was 1384 µg (n = 10; s = 43 µg) en die toegediend aan de porties van grond Sv was 1299 µg (n = 10; s = 16). Het begin-gehalte lag daarmee rond 13 mg per kg vochtige grond.

Direct na de toediening en op acht tijdstippen verdeeld over een periode van ruim 4 maanden na de toediening werd de grond geëxtraheerd voor de analyse op chloorthalonil en het omzettingsprodukt HTI. Voor de bepaling van chloorthalonil werd 7,5 ml HPLC-water toegevoegd aan een deelmonster van 25 g grond. Hierna werd geëxtraheerd met 25 ml dichloormethaan door 1 uur mechanisch te schudden. Dit extract werd gedroogd met Na₂SO₄ en daarna ingedampt (N₂-stroom; waterbad van 40°C) tot net droog. De droogrest met chloorthalonil werd opgenomen in 5 ml hexaan via trillen in een ultrasoon bad.

Chloorthalonil werd geanalyseerd via vloeistofchromatografie. Met de monsterwisselaar (ISS-100; Perkin-Elmer) werd 20 of 50 µl geïnjecteerd. De loopvloeistof was hexaan/dioxaan (99/1; v/v) en de analytische pomp (SP8800; Spectra-Physics) verzorgde een stroomsnelheid van 1,0 ml/min. De glazen analytische kolom (10 cm lang; ChromSpher Si; Chrompack) was geplaatst in een kolom-oven (SSI 505 LC; Perkin-Elmer) ingesteld op 40°C. Chloorthalonil werd aangetoond met een diode-array detector (LC-235; Perkin-Elmer) bij 255 nm. Het detector-sigitaal werd verwerkt met het dataverwerkingssysteem Multichrom (VG Data Systems; Fisons Instruments). De concentraties werden afgeleid uit de ijklijn berekend op basis van de meting van standaard-oplossingen in het traject van 0,05 tot 10,0 µg/l.

De efficiëntie van de extractie van chloorthalonil uit grond werd bepaald voor grond Sv uit St Maartensbrug. Bekende gehalten werden aangebracht op de niveaus van 0,22 en 1,7 µg/g. De gemiddelde recovery was 84% (n = 17, s = 11%). De hoeveelheden chloorthalonil gemeten bij de incubatie-studie werden gecorrigeerd voor deze recovery.

De gewassen op de percelen waarvan de grond werd verzameld voor de incubatie-studie waren in het voorgaande jaar bespoten met chloorthalonil. Daarom werd het resterende gehalte bij het verzamelen van de gronden bepaald. Voor beide gronden (Wv en Sv) was het resterende gehalte chloorthalonil minder dan 0,04% van het gehalte direct na het toevoegen aan het begin van de incubatie-studie.

Voor de bepaling van het omzettingsproduct HTI bij de incubatie-studie met chloorthalonil werd een deelmonster van 25 g grond geëxtraheerd met 50 ml aceton/water (1/1; v/v), door 1 uur mechanisch te schudden. Van de vloeistoflaag werd 40 ml afgetapt en de aceton werd afgedampt in een rotavapor bij 40°C. Na toevoegen van 25 ml dichloormethaan en 2,5 ml zoutzuur (37%) aan de waterlaag werd 1 uur geschud. De buis werd gecentrifugeerd en de dichloormethaan-laag werd afgetapt. Het oplosmiddel werd afgedampt en de droogrest met HTI werd opgenomen in aceton. Kort voor de analyse werd aceton afgedampt en werd de droogrest met HTI opgenomen in HPLC-water door driemaal 5 min ultrasoon trillen.

HTI werd geanalyseerd via vloeistofchromatografie, waarbij 20 of 50 µl werd geïnjecteerd met de monsterwisselaar. De analyse-methode is beschreven bij de adsorptie-metingen voor HTI.

De efficiëntie van de extractie van HTI uit grond werd eerst bepaald met grond Sv uit St Maartensbrug op het niveau van 1,0 µg/g. De gemiddelde recovery was 103% (n = 9; s = 6%). De efficiëntie van de extractie uit grond Wa (Wassenaar) werd bepaald op het niveau van 0,04 µg/g. Hierbij was de gemiddelde recovery 95% (n = 3; s = 4%). Gezien deze hoge waarden werden de gehalten gemeten bij de incubatie-studie niet gecorrigeerd voor de recovery.

De gronden verzameld voor de incubatie-studie werden ook gecontroleerd op restanten HTI van eerdere toepassingen van chloorthalonil op de percelen. In grond Wa uit Wassenaar werd 0,024 µg HTI per g vochtige grond aangetroffen; in grond Sv uit St Maartensbrug was dit 0,055 µg/g. Dit is veel lager dan het begin-gehalte van de moederstof chloorthalonil bij de start van de incubaties.

Verdere bijzonderheden over de omzettingsstudie voor chloorthalonil/HTI in de bouwvoormaterialen zijn gegeven door van der Pas (1995).

3.3.4 Chloorallylalcohol in ondergrondmateriaal

Vanuit het verzamelvat met ondergrondmateriaal werd circa 120 g materiaal overgebracht in elk van een reeks glazen incubatie-kolven (500 ml). Hiervoor werd een kleine cilindrische boor (lengte 20 cm, inw. diam. 2,2 cm) gebruikt. Door het leiden van stikstof-gas door deze boor werd toetreding van zuurstof zoveel mogelijk voorkomen. Een volume van 10 ml grondwater van dezelfde monsterplek werd toegevoegd om een laagje water op het ondergrondmateriaal te krijgen. Na iedere toevoeging werden de kolven doorgespoeld met stikstof-gas. De kolven werden gasdicht afgesloten met een bevochtigde glazen stop (slijpstuk) en eerst 10 dagen in een klimaatkast bij 10°C geplaatst (vóór-incubatie).

Met een gasdichte injectiespuit werd aan iedere kolf 1 ml oplossing van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in water, met een concentratie van 25 µg/ml, toegevoegd. Hierbij werd met de naald door het ondergrondmateriaal geroerd tijdens het langzaam leegdrukken van de spuit. De toegediende hoeveelheid werd gecontroleerd via meting.

De kolven werden weer afgesloten met slijpstuk plus waterslot en vervolgens langzaam gezwenkt om de inhoud te mengen. Hierna werden ze at random in de klimaatkast (donker; 10°C) geplaatst.

Een deel van de kolven met ondergrondmateriaal werd gebruikt om de redox-potentiaal en pH te meten op verschillende tijdstippen in de incubatie-periode. Dit gebeurde op dezelfde wijze als beschreven voor de incubatie van metamitron in ondergrondmateriaal.

Kort na de toediening en op vijf tijdstippen in de incubatie-periode van 7 dagen werden kolven met ondergrondmateriaal bemonsterd voor de analyse op (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol. Ruim een uur vóór de monsternamen werden de kolven gezwenkt. Omstreeks 5 ml van de waterfase werd opgezogen met een injectiespuit en vervolgens gefiltreerd door een 0,45 µm filter (Millex-HV-filter) om verstopping van het HPLC-systeem door deeltjes te voorkomen. De watermonsters van het ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug moesten eerst worden gecentrifugeerd (2000 rotaties per min) om te voorkomen dat het filter meteen verstopte.

De concentraties van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij de incubaties met de ondergrond uit Wassenaar konden direct worden gemeten met een HPLC-systeem met UV detectie (HPLC methode 1), zoals beschreven bij de adsorptie van deze verbindingen.

In de watermonsters van de incubaties met de ondergrond uit St Maartensbrug waren verontreinigingen aanwezig die stoorden bij bovenstaande analyse-methode. Daarom werd een methode ontwikkeld waarbij zuivering van de monsters plaatsvond op een voorkolom opgenomen in het HPLC-systeem (HPLC-methode 2). De watermonsters werden geplaatst in een ISS-100 monsterwisselaar (Perkin Elmer). Via een préconcentreringspomp (Waters Model 590) werd 200 µl van het monster op de voorkolom aangebracht. Deze kolom (10 cm lang; 0,3 cm inw. diam.) bevatte Chromsep C8-materiaal (Chrompack). Vlak voordat de 3-chloorallylalcoholen uit de voorkolom zouden elueren (op tijd 2,05 min) werd het eluaat uit de voorkolom via schakelkranen geleid naar de analytische kolom. In deze fase pompte de analytische pomp (Waters Model 510, Millipore) de loopvloeistof (water/acetonitril; 80/20) achtereenvolgens door voorkolom en analytische kolom, met een debiet van 0,5 ml/min. Zodra de chloorallylalcoholen van de voorkolom waren geëluëerd (op tijd 3,0 min) werd deze kolom uit de analyse-lijn geschakeld en werd de loopvloeistof rechtstreeks door de analytische kolom geleid. Dit was een stalen kolom (15 cm lang; 0,6 cm diam) gevuld met Selected B (Merck), opgesteld in een kolomoven (Waters TCM, Millipore) bij 40°C. De UV-absorptie door (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol werd gemeten bij 205 nm met een LC 90 UV detector (Perkin Elmer). Het detector-signaal werd geregistreerd en verwerkt met het data-systeem Multichrom (Fisons Instruments) op het computer-netwerk. De bepalingsgrens van deze HPLC-methode 2 voor de chloorallylalcoholen in de watermonsters was eveneens 0,025 µg/ml.

Verdere bijzonderheden over de incubatie van van 3-chloorallylalcohol in de ondergrondmaterialen en over de analyse-methodes m.b.v. HPLC worden gegeven door Matser (1994a, b).

4 Bewerking van de metingen

4.1 Adsorptie-metingen

Bij het beschrijven van de adsorptie van bestrijdingsmiddelen aan gronden blijkt de Freundlich-isotherm veelal het beste te voldoen. Bij de lagere concentraties is de helling in de adsorptie-isotherm veelal wat steiler dan bij de hogere concentraties. De adsorptie wordt beschreven met de volgende vorm van de Freundlich-vergelijking:

$$X = K_F c_r (c/c_r)^N \quad (1)$$

waarin: X = gehalte geadsorbeerd aan grond (mg/kg)
 K_F = Freundlich adsorptiecoëfficiënt (dm³/kg)
 c = concentratie in de waterfase (mg/dm³)
 c_r = referentie-waarde van c (mg/dm³)
 N = Freundlich exponent.

Vergelijking (1) kan worden herschreven als:

$$\ln(X) = \ln(K_F) + \ln(c_r) + N \ln(c/c_r) \quad (2)$$

Voor de waarde van de referentie-concentratie wordt veelal gekozen $c_r = 1$ mg/dm³. De waarden van K_F en N werden berekend via lineaire regressie tussen $\ln(X)$ en $\ln(c/c_r)$, met behulp van de kleinste-kwadratenmethode.

Voor niet-ionogene bestrijdingsmiddelen die hoofdzakelijk worden geadsorbeerd aan de organische stof in de gronden is het zinvol om de adsorptie uit te drukken op basis van de organische stof:

$$K_{om} = K_F/om \quad (3)$$

met: K_{om} = coëfficiënt voor de adsorptie aan de organische stof (dm³/kg)
 om = organische-stofgehalte van de grond (kg/kg)

In de gevallen waarin de adsorptie op één concentratie-niveau werd gemeten, werd een lineaire adsorptie-isotherm verondersteld:

$$X = K_d c \quad (4)$$

met: K_d = coëfficiënt voor lineaire adsorptie (dm³/kg).

De K_{om} -waarde werd in deze gevallen op dezelfde wijze berekend uit K_d als uit K_F in Vergelijking (3).

4.2 Omzettingskinetiek

De omzetting van een bestrijdingsmiddel in de bodemmateriële wordt zo mogelijk beschreven met de eerste-orde kinetiek:

$$dm_b/dt = - k_b m_b \quad (5)$$

waarin: m_b = hoeveelheid bestrijdingsmiddel (μmol)
 t = tijd (dagen)
 k_b = eerste-orde snelheidscoëfficiënt (dag^{-1})

De relevante oplossing van deze vergelijking is:

$$m_b = m_{b,0} \exp(-k_b t) \quad (6)$$

met: $m_{b,0}$ = begin-hoeveelheid bestrijdingsmiddel (μmol)

Deze oplossing kan worden herschreven als:

$$\ln(m_b) = \ln(m_{b,0}) - k_b t \quad (7)$$

De waarde van k_b wordt verkregen via lineaire regressie van $\ln(m_b)$ tegen tijd t .

Bij chloorthalonil dient ook de reactie-kinetiek van het omzettingsprodukt HTI te worden beschreven. Ook hierbij wordt zo mogelijk uitgegaan van de eerste-orde kinetiek. De vergelijking luidt dan:

$$dm_p/dt = k_v m_b - k_p m_p \quad (8)$$

waarin: m_p = hoeveelheid omzettingsprodukt (μmol)
 k_v = snelheidscoëfficiënt voor de vorming van het produkt (dag^{-1})
 k_p = snelheidscoëfficiënt voor de omzetting van het produkt (dag^{-1})

De oplossing van het stelsel vergelijkingen (5) en (8) wordt beschreven door van der Pas (1995). Het resultaat luidt:

$$m_p = [k_v m_{b,0}/(k_p - k_b)] [\exp(-k_b t) - \exp(-k_p t)] \quad (9)$$

De waarden van de snelheidscoëfficiënten k_b , k_v en k_p worden geschat via niet-lineaire regressie. Daarbij wordt het omzettingsverloop berekend dat het beste aansluit bij het gemeten omzettingsverloop van bestrijdingsmiddel en omzettingsprodukt. Het quotiënt k_v/k_b levert de fractie van het bestrijdingsmiddel die wordt omgezet in het produkt.

5 Resultaten

5.1 Adsorptie-bepalingen

5.1.1 Metamitron aan bouwvoormateriaal

De gemeten punten en de berekende Freundlich-isothermen voor de adsorptie van metamitron aan de bouwvoormaterialen uit Wassenaar (Wa) en St Maartensbrug (Sv) zijn weergegeven in Figuur 1. De Freundlich-isotherm blijkt een goede beschrijving te geven van de adsorptie bij de drie concentratie-niveaus in de oplossing. De adsorptie aan de bovengrond uit St Maartensbrug is duidelijk sterker dan die aan de bovengrond uit Wassenaar. Dit komt overeen met het hogere organische-stofgehalte in de grond uit St Maartensbrug (Tabel 1). De hellingen van de twee isothermen zijn vrijwel gelijk.

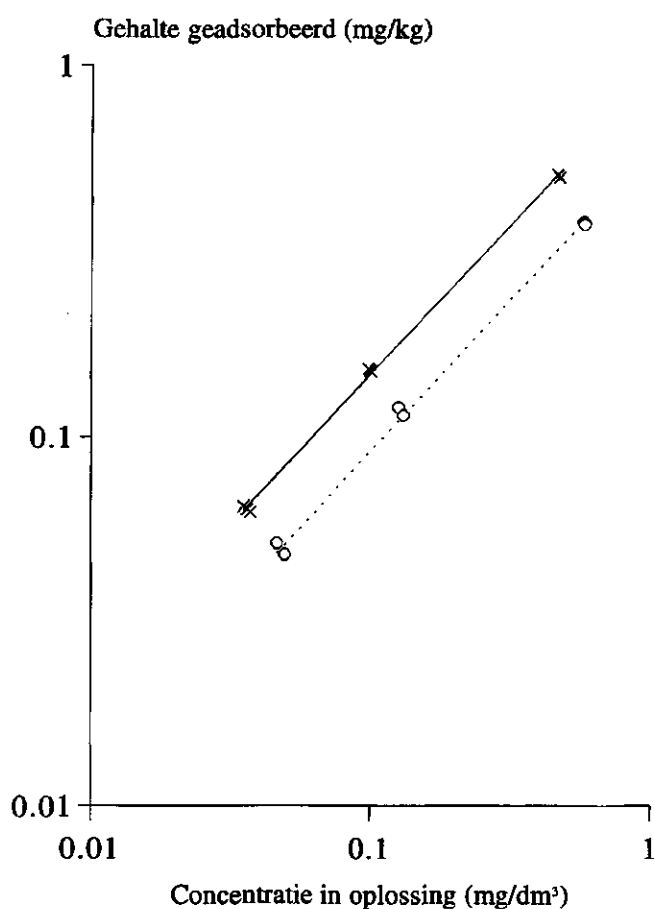


Fig. 1 Adsorptie van metamitron aan bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug, bepaald met de rotatie-methode. o = Wassenaar, x = St Maartensbrug. Lijnen: berekende Freundlich adsorptie-isothermen

Voor de adsorptie van metamitron aan het bouwvoormateriaal uit Wassenaar werd een Freundlich adsorptie-coëfficiënt berekend van $K_F = 0,60 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en een exponent

van $N = 0,82$. Voor de adsorptie aan het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug waren de berekende waarden: $K_F = 0,94 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en $N = 0,81$. Ook uit de hogere waarde van K_F voor de bovengrond uit St Maartensbrug blijkt dat de adsorptie hieraan sterker is dan die aan de grond uit Wassenaar. De Freundlich-exponenten geven aan dat de adsorptie-isothermen (bij lineaire schalen op de assen) duidelijk gekromd zijn. Gezien de lage waarden van de variatie-coëfficiënten (1 tot 3%) is de aansluiting van de meetpunten bij de Freundlich-isotherm goed.

Berekening van de adsorptie-coëfficiënt K_{om} op basis van de organische stof in de gronden levert waarden van $60 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Wassenaar) en $55 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (St Maartensbrug). De adsorptie van metamitron aan deze gronden is dus ruwweg evenredig met hun organische-stofgehalte.

Gezien de relatief snelle omzetting van metamitron in de gronden kan deze een duidelijke rol hebben gespeeld bij de adsorptie-metingen. De resultaten van de omzettingsstudie geven aan dat in 24 uur (rotatie-tijd) ongeveer 6% van metamitron omgezet kan zijn. De adsorptie wordt berekend uit de afname van de concentratie in de oplossing, zodat omzetting leidt tot overschatting van de adsorptie. De aanname van 6% omzetting van metamitron leidt tot gecorrigeerde adsorptie-coëfficiënten K_F van $0,49 \text{ dm}^3/\text{kg}$ voor de Wassenaar grond en van $0,81 \text{ dm}^3/\text{kg}$ voor de St Maartensbrug grond. De bijbehorende waarden van K_{om} zijn $49 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Wassenaar) en $48 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (St Maartensbrug).

Een reeks metingen voor de adsorptie van metamitron aan bovengronden werd uitgevoerd door Allen & Walker (1987). Uit hun metingen kan een gemiddelde waarde van K_{om} worden berekend van $112 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 22$; $s = 54 \text{ dm}^3/\text{kg}$). De gemiddelde K_{om} -waarde is hoger dan die verkregen in de huidige studie en de spreiding in de waarden is zeer groot. Verschillende van de gebruikte Engelse gronden bevatten een aanzienlijk lutum-gehalte, zodat de adsorptie aan kleimineralen een bijdrage kan hebben geleverd. Voor de kleiarne zandgronden in onze studie levert de gemiddelde K_{om} uit de literatuur een te hoge schatting voor de adsorptie.

5.1.2 Metamitron aan ondergrondmateriaal

De coëfficiënt K_d voor de adsorptie van metamitron aan het ondergrondmateriaal uit Wassenaar bedroeg $0,07 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 3$; $s = 0,02 \text{ dm}^3/\text{kg}$). Dit geeft aan dat de adsorptie zeer zwak is. Het organische-stofgehalte van de ondergrond was slechts 0,12%, zoals berekend uit de metingen van C-elementair. De coëfficiënt K_d voor de adsorptie aan het ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug bedroeg $0,22 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 3$; $s = 0,01 \text{ dm}^3/\text{kg}$). Deze wat sterkere adsorptie (t.o.v. Wassenaar) hangt samen met het wat hogere organische-stofgehalte van 0,27% in deze ondergrond.

Vermenigvuldiging van de K_{om} -waarde van $112 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Allen & Walker, 1987) met de lage organische-stofgehalten in de ondergronden geeft adsorptie-coëfficiënten K_d van resp. $0,13 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Wassenaar) en $0,30 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (St Maartensbrug). Deze

schattigen zijn hoger dan de K_d -waarden gemeten in de huidige studie, maar de orde van grootte komt overeen.

5.1.3 HTI aan bouwvoormateriaal

De meetpunten voor de adsorptie van HTI aan de bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug zijn weergegeven in Figuur 2. Op de twee hogere concentratieniveaus is de adsorptie aan de St Maartensbrug grond wat sterker dan die aan de Wassenaar grond. De adsorptie bij de drie concentratieniveaus is goed te beschrijven met de Freundlich adsorptie-isotherm; voor de St Maartensbrug grond is de isotherm wat steiler.

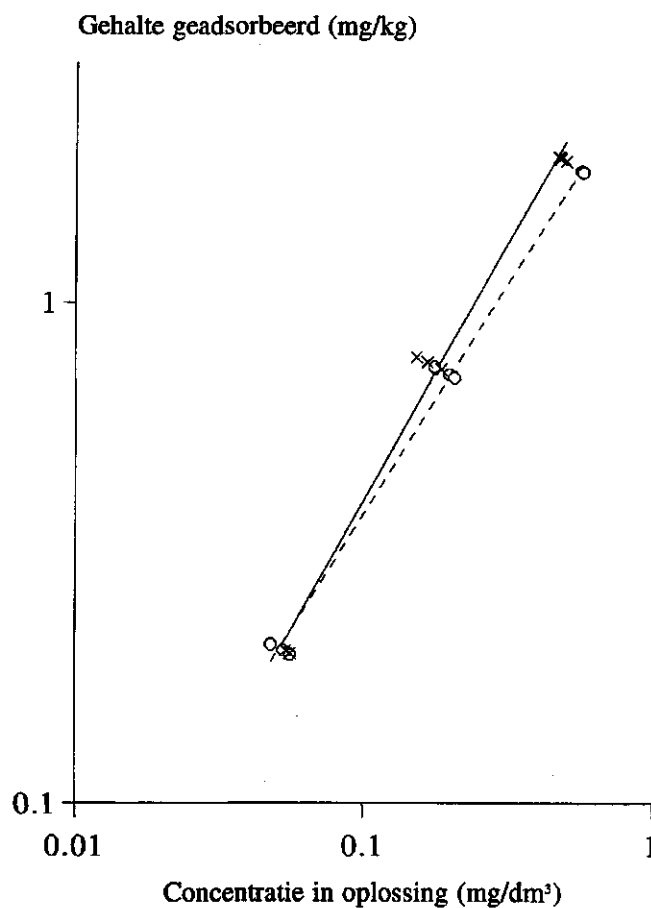


Fig. 2 Adsorptie van HTI aan bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug, bepaald met de rotatie-methode. o = Wassenaar; x = St Maartensbrug. Lijnen: berekende Freundlich-isothermen

Voor de adsorptie van HTI aan het bouwvoormateriaal uit Wassenaar (Wv) werden de volgende waarden van de Freundlich parameters berekend: $K_F = 3,11 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en exponent $N = 0,92$. Voor de adsorptie aan de bovengrond uit St Maartensbrug (Sv) werd berekend: $K_F = 4,25 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en $N = 1,03$. Ook uit de K_F -waarden blijkt de wat sterkere adsorptie aan de grond uit St Maartensbrug bij de hogere concentraties. Uit

de waarden voor de exponent N blijkt dat de isotherm voor de Wassenaar grond licht gekromd is (bij lineaire schalen op de assen), terwijl die voor de St Maartensbrug grond vrijwel lineair is. De variatie-coëfficiënten van 5 en 9% voor K_F en van 3 en 5% voor N geven aan dat de meetpunten redelijk aansluiten bij de Freundlich-isotherm.

De waarden voor de adsorptie-coëfficiënt K_{om} op basis van de organische stof bedragen $259 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (Wassenaar) en $250 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (St Maartensbrug); deze waarden komen goed overeen. Opmerkelijk is dat de in deze studie verkregen waarden voor K_{om} veel hoger zijn dan de waarde genoemd in het overzicht van Sparenburg en Linders (1991). De oorzaken van dit grote verschil dienen nader te worden onderzocht.

5.1.4 Chloorallylalcohol aan ondergrondmateriaal

Uit de meting van de adsorptie van 3-chloorallylalcohol aan het ondergrondmateriaal uit Wassenaar resulteerde een coëfficiënt K_d van $0,05 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 12$; $s = 0,03 \text{ dm}^3/\text{kg}$) voor de (Z)-isomeer en van $0,08 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 12$; $s = 0,03 \text{ dm}^3/\text{kg}$) voor de (E)-isomeer. De rotatie-tijd bij het experiment was 1 etmaal, zodat er invloed was van de vrij snelle omzetting op de 'adsorptie', die werd berekend uit de afname van de concentratie in de oplossing. Bovenstaande waarden van K_d geven daardoor een overschatting van de adsorptie.

De coëfficiënt K_d gemeten voor de adsorptie aan het ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug bedroeg $0,01 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ($n = 2$) voor beide isomeren van 3-chloorallylalcohol. De contacttijd met zo nu en dan schudden was nu slechts 1 uur (i.v.m. de vrij snelle omzetting).

Op grond van deze metingen dient een zeer lage adsorptie-coëfficiënt $K_d = 0,02 \text{ dm}^3/\text{kg}$ te worden ingevoerd in berekeningen voor het transport in de ondergronden. De retardatie-factor voor (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in de ondergronden wordt geschat op $R = 1,06$. Er is nauwelijks vertraging van het transport van deze verbindingen in de ondergronden t.o.v. de stroming van het water.

5.2 Omzetting

5.2.1 Metamitron in bouwvoormaterialen

De massa's metamitron die resteerden op verschillende tijdstippen bij de incubatie in bouwvoormateriaal uit Wassenaar bij 15°C zijn weergegeven in Figuur 3. Na de eerste 3 dagen was nog omstreeks 84% van de dosis over. Daarna verliep de omzetting sneller tot omstreeks 3 % van de dosering resteerde na 14 dagen. Vanaf die tijd verliep de omzetting relatief traag tot het niveau van omstreeks 1% van de

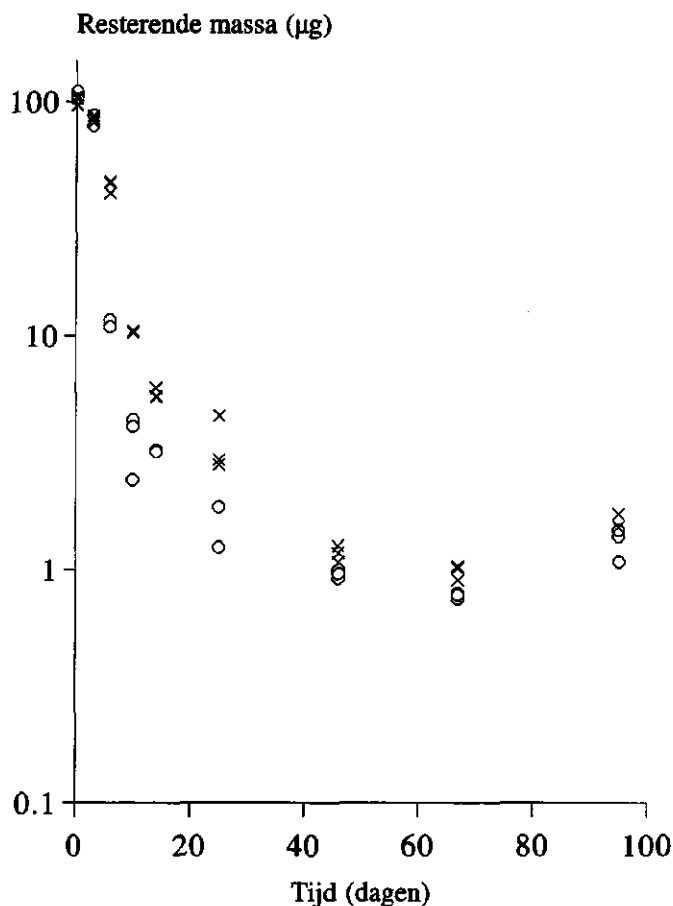


Fig. 3 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (15°C) in de bouwvoor-materialen uit Wassenaar (o) en St Maartensbrug (x)

dosis. De trage omzetting van deze laatste fractie metamitron kan veroorzaakt worden door beperkte beschikbaarheid ervan voor microbiële omzetting.

De omzetting van metamitron in de Wassenaar grond kan in de eerste periode van 14 dagen globaal worden beschreven met de eerste-orde kinetiek. Regressie-berekening levert een eerste-orde snelheidscoëfficiënt van $0,28 \text{ dag}^{-1}$, wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 2,5 dag. In model-berekeningen met de eerste-orde kinetiek kan deze waarde van de snelheidscoëfficiënt worden ingevoerd. Men dient er zich echter van bewust te zijn dat de laatste fractie metamitron in de grond slechts traag wordt omgezet.

De massa's metamitron gemeten op verschillende tijdstippen bij incubatie in het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug zijn eveneens weergegeven in Figuur 3. Na 3 dagen was er in deze grond gemiddeld nog 84% van de dosis aanwezig. Daarna verliep de omzetting relatief snel tot er na 14 dagen nog bijna 6% resteerde. De omzetting van metamitron in deze bovengrond verliep wat minder snel dan in de Wassenaar bovengrond. De omzetting van de laatste fractie verliep ook in de grond uit St Maartensbrug traag; vanaf 46 dagen was het niveau echter lager dan vóór de toediening bij de incubatie.

De omzetting van metamitron in het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug in de eerste periode van 14 dagen werd beschreven met de eerste-orde kinetiek. Regressieberekening leverde een eerste-orde snelheidscoëfficiënt van $0,23 \text{ dag}^{-1}$, wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 3,0 dag. Voor deze grond zijn deze waarden eveneens niet van toepassing op de omzetting van de laatste fractie metamitron.

Van der Pas (1995) voerde berekeningen uit met een model voor de omzettingsskinetiek waarin de begin-massa metamitron in de grond wordt verdeeld in twee fracties. Elke fractie wordt via de eerste-orde kinetiek omgezet. Via regressieberekening werd aan een grote fractie metamitron een relatief hoge snelheidscoëfficiënt toegekend en aan de complementerende kleine fractie een lage snelheidscoëfficiënt. Met dit model kon voor beide gronden het hele omzettingsverloop van metamitron in de tijd redelijk worden beschreven.

De omzettingssnelheid van metamitron in deze bloembollengronden is onverwacht hoog. Uit incubatie-studies met verschillende gronden (Beek et al., 1993) resulteerde een gemiddelde halfwaardetijd bij 20°C van 30 dagen ($n = 22$; $s = 10$ dagen). Vermoedelijk hebben de micro-organismen in de gronden te Wassenaar en St Maartensbrug zich aangepast aan metamitron (adaptatie) door het regelmatige gebruik, waardoor ze het middel versneld kunnen omzetten. Men zou verwachten dat hierdoor de werkzaamheid van het middel op onkruiden, via opname uit de bodem, zou verminderen. De contactwerking via het blad wordt echter niet beïnvloed door zo'n adaptatie.

5.2.2 Metamitron in ondergrondmaterialen

Bij de verzameling van het ondergrondmateriaal in Wassenaar werd een pH van omstreeks 7,1 gemeten. In de eerste maand van de incubatie van metamitron in dit materiaal lagen de pH-waarden veelal rond 8. Na 2 maanden waren ze gedaald naar pH-waarden van omstreeks 7 en daarna bleven ze globaal op dat niveau.

De redox-potentialen gemeten in de boorgaten te Wassenaar lagen in het traject van 210 tot 240 mV. In de eerste maand van de incubatie van metamitron in dit ondergrondmateriaal werd een breed traject van redox-potentialen (veelal tusen 150 en 350 mV) gemeten. Daarna nam de potentiaal toe tot waarden van omstreeks 400 mV, met een aanzienlijke spreiding.

De massa's metamitron die resteerden op verschillende tijdstippen bij de incubatie (10°C) in het waterverzadigde ondergrondmateriaal uit Wassenaar zijn weergegeven in Figuur 4. Kort na de toediening werd gemiddeld 88% van de toegediende massa ($10,7 \mu\text{g}$) teruggevonden. De omzetting van metamitron verliep geleidelijk; na 30 dagen werd gemiddeld nog 64% van de toegediende massa gemeten. In de tweede maand van de incubatie leek de omzetting gering. Na 155 dagen werden sterk verschillende massa's in de vier incubatie-vaten teruggevonden; gemiddeld werd er nog 20% van de dosering gemeten. Op 252 dagen na de start van de incubatie resteerde gemiddeld minder dan 5% van de dosering.

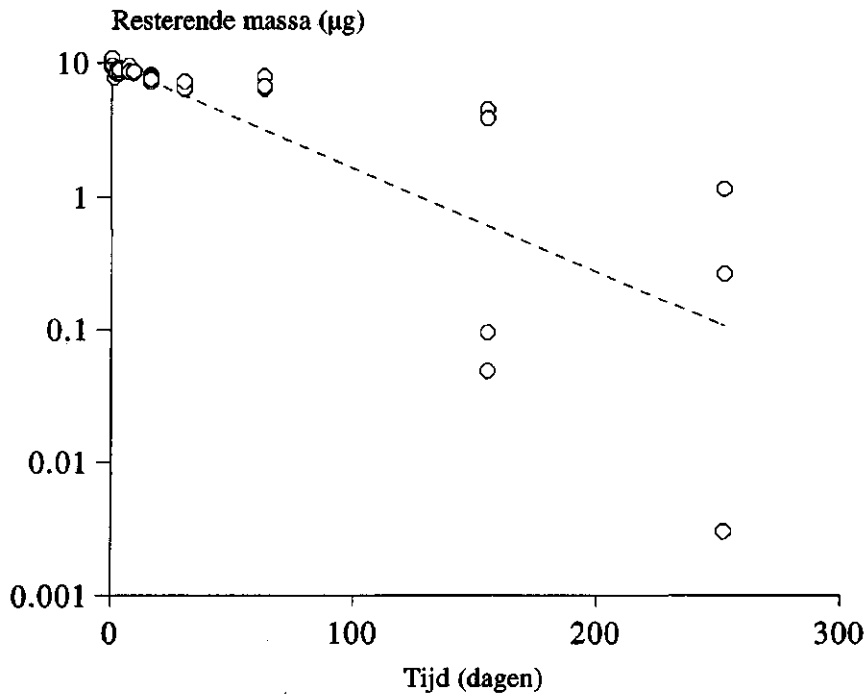


Fig. 4 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (10°C) in waterverzadigd ondergrondmateriaal uit Wassenaar. Lijn: regressie-berekening van het eerste-orde verloop van de omzetting

Door de grote verschillen in omzetting van metamitron per incubatievat is de eerste-orde kinetiek slechts een globale benadering van het omzettingsverloop. Mogelijk was de microbiële dichtheid en/of activiteit per vat verschillend. Verder verliep de omzetting in de beginperiode relatief langzaam. Via regressie werd een eerste-orde snelheidscoëfficiënt voor de omzetting berekend van $0,018 \text{ dag}^{-1}$. Dit komt overeen met een halfwaardetijd van 38 dagen.

Bij het verzamelen te St Maartensbrug werden pH-waarden van omstreeks 6,8 gemeten in het ondergrondmateriaal. In de eerste maand van de incubatie lag de pH in dit materiaal veelal tussen 7 en 8, dus hoger dan die gemeten in het veld. Daarna lagen de pH-waarden (rond 6,5) veelal wat lager dan de meetwaarden in het veld.

In de boorgaten te St Maartensbrug lag de redox-potentiaal in het traject van 230 tot 370 mV. De redox-potentiaal in het materiaal bij de incubaties (veelal tussen 200 en 400 mV) kwamen redelijk overeen met die in de boorgaten. Wel leek er na de eerste 2 maanden een daling van de redox-potentiaal op te treden tot waarden van omstreeks 200 mV.

De massa's metamitron die werden gemeten op de verschillende tijdstippen bij de incubatie in het waterverzadigde ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug zijn weergegeven in Figuur 5. Kort na de toediening werd gemiddeld 98% van de toegediende massa (10,7 µg) teruggevonden. In de eerste 16 dagen van de incubatie trad er geleidelijke omzetting op tot er gemiddeld nog 49% van de toediening resteerde, met weinig verschil tussen de incubatie-vaten. Op dag 30 werd in één van de incubatie-vaten relatief weinig gemeten. Op 44 dagen na de start waren de verschillen tussen de vaten weer kleiner; gemiddeld resteerde 25% van de toegediende massa metamitron. Daarna leek de omzettingssnelheid lager te worden, maar door

het relatief geringe aantal metingen aan het eind is een duidelijke uitspraak hierover niet mogelijk.

De eerste-orde kinetiek geeft slechts een globale benadering van het omzettingsverloop van metamitron in de ondergrond uit St Maartensbrug. In dit materiaal was de omzetting in de beginperiode relatief snel. Via regressie werd de eerste-orde snelheidscoëfficiënt voor de omzetting van metamitron in dit ondergrondmateriaal berekend. Dit leverde een coëfficiënt van $0,015 \text{ dag}^{-1}$, wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 45 dagen.

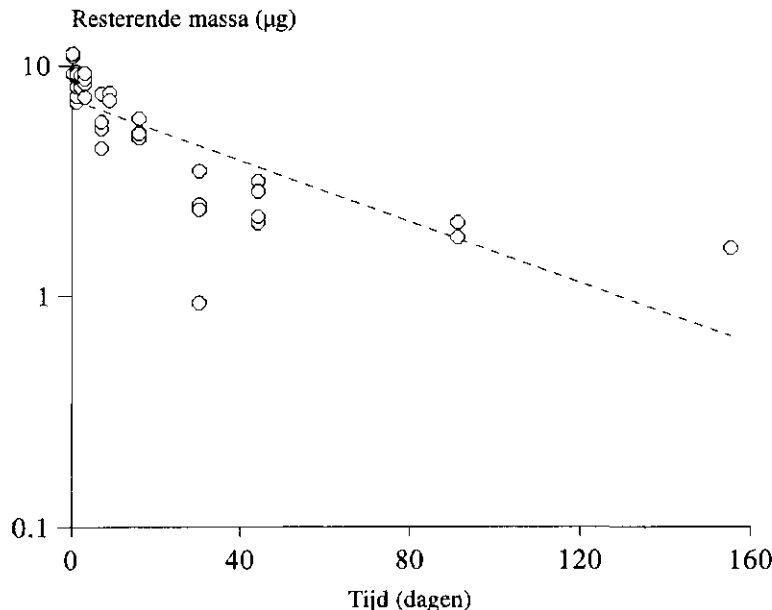


Fig. 5 Massa's metamitron op verschillende tijdstippen bij incubatie (10°C) in waterverzadigd ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug. Lijn: regressie-berekening van het eerste-orde verloop van de omzetting

5.2.3 Chloorthalonil en HTI in bouwvoormaterialen

Het concentratie-verloop van chloorthalonil bij de incubatie (15°C) in de bovengrond uit Wassenaar is weergegeven in Figuur 6. Na 10 dagen was er gemiddeld nog 60% van de begin-hoeveelheid over en na 35 dagen was dat nog 12%. Zeer lage niveaus van chloorthalonil waren nog vrij lang meetbaar: 0,3% van de begin-hoeveelheid na 126 dagen en 0,2% na 258 dagen. Vermoedelijk is een klein percentage van het middel beperkt beschikbaar voor microbiële omzetting.

In de eerste 2 maanden is de omzetting van chloorthalonil in de Wassenaar grond vrij goed te beschrijven met de eerste-orde kinetiek, met een snelheidscoëfficiënt k_b van $0,063 \text{ dag}^{-1}$. Dit komt overeen met een halfwaardetijd van 11 dagen.

De vorming van het omzettingsprodukt HTI bij de incubatie van chloorthalonil in het bouwvoormateriaal uit Wassenaar is eveneens weergegeven in Figuur 6. De hoeveelheid HTI nam geleidelijk toe in de periode tot omstreeks 84 dagen na de start;

de hoeveelheid HTI kwam toen overeen met ongeveer 40% van de begin-hoeveelheid chloorthalonil. Uit het concentratie-verloop van HTI in de daaropvolgende maanden blijkt dat de omzetting van dit produkt slechts langzaam verliep.

Met het model voor de omzettingskinetiek werd berekend dat in de Wassenaar grond 40% van chloorthalonil werd omgezet in HTI. Mede door de spreiding in de meetpunten is de snelheidscoëfficiënt voor de omzetting van HTI niet nauwkeurig te berekenen. De halfwaardetijd van HTI zou enkele jaren kunnen zijn.

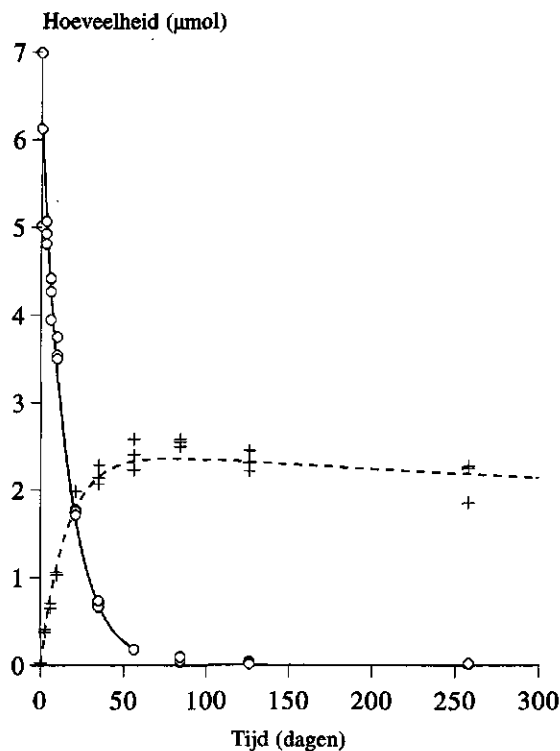


Fig. 6 Verloop van de hoeveelheid chloorthalonil (o) en HTI (+) met de tijd bij incubatie (15°C) van chloorthalonil in het bouwvoormateriaal uit Wassenaar. Lijnen: berekend met het model voor de eerste-orde omzettingskinetiek

Het verloop van de concentratie chloorthalonil bij incubatie (15°C) in het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug is weergegeven in Figuur 7. Op 10 dagen na de start was er gemiddeld nog 53% van de begin-hoeveelheid over; na 35 dagen was dat gemiddeld 14%. Ook in dit bouwvoormateriaal was chloorthalonil nog vrij lang meetbaar op een laag niveau. Na 126 dagen was er nog 0,7% chloorthalonil over en na 258 dagen nog 0,3%.

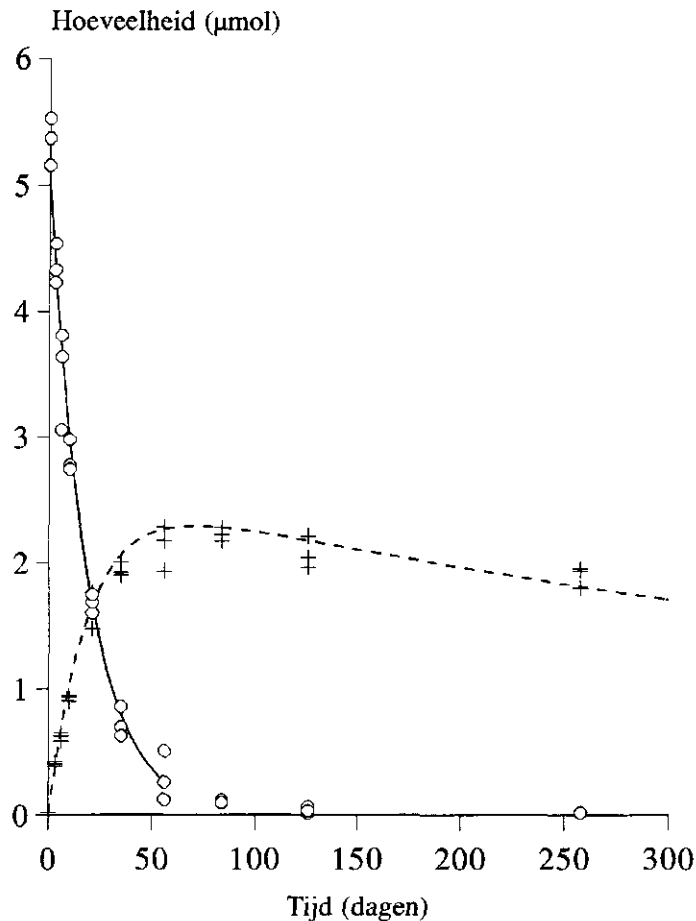


Fig. 7 Verloop van de hoeveelheid chloorthalonil (o) en HTI (+) met de tijd bij incubatie (15°C) van chloorthalonil in het bouwvoormateriaal uit St Maartensbrug. Lijnen: berekend met het model voor de eerste-orde omzettingskinetiek

In de eerste 2 maanden is de omzetting van chloorthalonil in de bovengrond uit St Maartensbrug (bij 15°C) vrij goed te beschrijven met de eerste-orde kinetiek. De snelheidscoëfficiënt $k_b = 0,053 \text{ dag}^{-1}$ komt overeen met een halfwaardetijd van 13 dagen.

De verbinding HTI gevormd bij de omzetting van chloorthalonil in de bovengrond uit St Maartensbrug nam geleidelijk toe tot een maximale hoeveelheid in de periode rond 84 dagen incubatie. Deze maximale hoeveelheid komt overeen met ongeveer 40% van de begin-hoeveelheid chloorthalonil. Uit het verloop in de daaropvolgende periode blijkt dat HTI slechts geleidelijk werd omgezet; na 258 dagen kwam de hoeveelheid nog overeen met 36% van de beginhoeveelheid chloorthalonil.

Het model voor de omzettingskinetiek werd gebruikt om de parameters voor de omzetting van chloorthalonil en HTI in de bovengrond uit St Maartensbrug te berekenen. Het model geeft aan dat 49% van chloorthalonil werd omgezet in HTI. Mede door de spreiding in de meetpunten is de snelheidscoëfficiënt voor de omzetting van HTI niet nauwkeurig te berekenen. De halfwaardetijd van HTI zou meer dan een jaar kunnen bedragen.

Het is bekend dat bij langdurige incubaties in het lab de microbiële activiteit in gronden vermindert en dat daardoor de omzettingssnelheid van een verbinding kan afnemen. Gezien de trage omzetting van HTI bij incubatie is het gewenst dat ook de omzettingssnelheid in de bodem in het veld wordt onderzocht.

5.2.4 Chloorallylalcohol in ondergrondmaterialen

De pH in de boorgaten te Wassenaar, gemeten na het verzamelen, was 7,0 ($n = 3$; $s = 0,1$). Het gemiddelde van de pH's in het ondergrondmateriaal bij de incubatie was 7,9 ($n = 30$; $s = 0,2$). Er was enige toename van de pH met de tijd: op dag 1 was de pH gemiddeld 7,8 en op dag 7 gemiddeld 8,0.

De redoxpotentiaal gemeten in de boorgaten te Wassenaar na het verzamelen lag in het traject van -80 tot +50 mV. Tijdens het incubatie-experiment met het ondergrondmateriaal in het lab lag de redoxpotentiaal in het traject van +10 tot +330 mV. Er was een tendens tot enige toename met de tijd van incuberen: op dag 1 was het traject +10 tot +290 mV en op dag 7 was dit +150 tot +330 mV.

De massa's (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol die werden gemeten op de verschillende tijdstippen van incubatie in het ondergrondmateriaal uit Wassenaar zijn weergegeven in Tabel 3. De intervallen tussen de bemonsteringen moesten kort worden gehouden omdat de omzetting snel verliep. In de meeste gevallen waren de verbindingen in een week tijd volledig omgezet. In het materiaal van monsterplek 1 verliep de omzetting van de (Z)-isomeer relatief snel. Op dag 0 (3 uur na het inzetten) werd slechts 27% van de dosering teruggevonden en ook daarna waren de resterende massa's relatief laag. In het materiaal van de twee andere monsterplekken verliep de omzetting van de (Z)-isomeer wat geleidelijker. De afname van de (E)-isomeer in de materialen van de drie monsterplekken verliep op analoge wijze. De afname van de massa's verliep niet altijd regelmatig in de tijd en de verschillen tussen de duplo's waren zo nu en dan aanzienlijk. Dit betekent dat de omzettingssnelheid per incubatie-kolf in een reeks nogal uiteen liep.

Tabel 3 Resterende massa van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij incubatie in ondergrondmateriaal van drie monsterplekken te Wassenaar. Toegevoegd: 22,0 µg (Z)-isomeer en 27,6 µg (E)-isomeer

Tijd (dagen)	Resterende massa (µg) voor monsterplek No					
	1		2		3	
	(Z)	(E)	(Z)	(E)	(Z)	(E)
0	6,1	23,1	22,8	28,3	20,1	26,8
0	5,8	21,2	17,9	23,1	20,9	25,9
1	4,1	19,8	6,7	13,2	5,6	11,4
1	1,5	10,1	6,3	10,8	13,6	16,3
3	0,5	2,8	1,2	1,3	3,1	4,8
3	<0,5	1,2	<0,5	0,8	2,6	4,0
4	1,8	4,6	0,8	0,7	1,8	3,0
4	<0,5	1,3	0,7	0,8	0,9	0,9
7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
7	<0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Gezien het nogal complexe omzettingsverloop is het niet zinvol de eerste-orde snelheidscoëfficiënten voor de omzetting weer te geven. In plaats daarvan is de tijd die nodig was voor resp. 50% en 90% omzetting van de 3-chloorallylalcoholen geschat uit het verloop van de omzetting. Deze tijden zijn gemiddeld voor de ondergrondmaterialen van de drie monsterplekken en ze zijn weergegeven in Tabel 4. De tijden geven aan dat de omzetting van de (Z)-isomeer in de ondergrondmaterialen uit Wassenaar wat sneller verliep dan die van de (E)-isomeer.

Tabel 4 Tijd voor 50% omzetting (T50) en 90% omzetting (T90) van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in ondergrondmaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug

Herkomst	Isomeer	Tijd voor omzetting (dagen)	
		T50	T90
Wassenaar	(Z)	<1,0	2,5
	(E)	1,0	3,6
St Maartensbrug	(Z)	1,7	3,5
	(E)	1,7	3,2

De pH gemeten in de boorgaten te St Maartensbrug was gemiddeld 6,8 ($n = 4$; $s = 0,2$). De pH van het water-verzadigde ondergrondmateriaal tijdens het omzettingsexperiment met de 3-chloorallylalcoholen bedroeg gemiddeld 7,8 ($n = 14$; $s = 0,4$). Er was een tendens tot enige afname van de pH in de loop van de tijd. Deze pH-waarden waren duidelijk hoger dan die gemeten in het veld.

De redox-potentialen gemeten in de boorgaten te St Maartensbrug lagen in het traject van 230 tot 370 mV ($n = 4$). Dit wijst op matig-gereduceerde omstandigheden. De potentialen tijdens de incubatie van de 3-chloorallylalcoholen in het ondergrondmateriaal lagen in het traject van 130 tot 340 mV ($n = 14$), waarbij er geen duidelijk verloop was met de tijd. De waarden gemeten in het lab kwamen redelijk overeen met de redoxpotentialen gemeten in het veld.

De resterende massa's (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij de incubatie in het ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug bij 10°C zijn weergegeven in Tabel 5. De massa van de (Z)-isomeer nam snel af (volgens een onregelmatig patroon) tot omstreeks 3% van de begin-massa in de periode van 4 tot 8 dagen. Na 10 dagen was de verbinding niet meer aantoonbaar. De omzetting van de (E)-isomeer verliep de eerste dagen meer geleidelijk, maar deze verbinding was reeds na 8 dagen niet meer aantoonbaar (< 1% van de begin-massa).

Gezien het complexe verloop van de omzetting is ook hier afgezien van de presentatie van eerste-orde snelheidscoëfficiënten. De tijden die nodig zijn voor resp. 50% en 90% omzetting van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in het ondergrondmateriaal van St Maartensbrug zijn weergegeven in Tabel 4. Deze tijden geven aan dat het omzettingsverloop van de (Z)- en (E)-isomeren grotendeels overeenkwam. De omzetting in de St Maartensbrug ondergrond was wat langzamer dan die in de Wassenaar ondergrond, met name in de eerste paar dagen.

Tabel 5 Resterende massa van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol bij incubatie in ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug. Toegevoegd: 31,7 µg (Z)-isomeer en 32,1 µg (E)-isomeer. A en B zijn duplo's

Tijd (dagen)	Resterende massa (µg) van			
	(Z)-isomeer		(E)-isomeer	
	A	B	A	B
0	32,4	29,9	32,2	30,2
1	24,3	26,6	24,6	24,4
2	6,3	6,6	7,8	9,8
3	1,6	5,7	3,5	7,2
4	1,3	<0,4	1,1	0,4
8	1,1	1,5	<0,4	<0,4
10	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
11	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4

Het omzettingsverloop van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in de ondergrondmaterialen kan worden vergeleken met dat verkregen in een eerdere studie voor bloembollen-ondergronden (Leistra et al., 1991). In de huidige studie verliep de omzetting van de verbindingen duidelijk sneller dan in de eerdere studie. In geen van de twee studies kon het omzettingsverloop worden beschreven met de eerste-orde kinetiek. Een periode met meer geleidelijke omzetting werd gevolgd door een periode met relatief snelle omzetting tot niet aantoonbaar. In beide studies waren de verschillen per tijdstip voor een isomeer in verschillende incubatie-vaten zo nu en dan groot. Hetzelfde geldt voor het verschil tussen de twee isomeren van 3-chloorallylalcohol in eenzelfde incubatie-vat.

6 Conclusies

De adsorptie bij verschillende concentratie-niveaus kon redelijk tot goed worden beschreven met de Freundlich adsorptie-vergelijking, die rekening houdt met een zekere kromming in de adsorptie-isotherm (bij lineaire schalen op de assen).

De eerste-orde kinetiek kon in een deel van de incubatie-periode een (globale) beschrijving geven van de omzettingssnelheid. Voor de beschrijving van het hele omzettingsverloop blijkt een meer geavanceerd kinetisch model nodig te zijn. Bij de incubaties in de ondergrondmaterialen vormen de zo nu en dan grote verschillen in omzetting per incubatie-vat een obstakel bij de nauwkeurige beschrijving van de omzettingsskinetiek.

De adsorptie van metamitron aan de bouwvoormaterialen uit Wassenaar en St Maartensbrug is matig, met Freundlich adsorptie-coëfficiënten van resp 0,49 en 0,81 dm^3/kg . De adsorptie is ongeveer de helft van wat op basis van literatuurgegevens en de organische-stofgehalten van de gronden werd geschat. Bij de eerdere studies speelde de adsorptie aan de kleimineralen mogelijk een rol.

De adsorptie van metamitron aan de ondergrondmaterialen is zwak, zoals verwacht op basis van hun lage organische-stofgehalten. De lineaire-adsorptie-coëfficiënt bedraagt 0,07 dm^3/kg voor de Wassenaar ondergrond en 0,22 dm^3/kg voor de St Maartensbrug ondergrond.

De omzetting van metamitron in de bouwvoormaterialen (15°C) uit Wassenaar en St Maartensbrug kon in de eerste weken globaal worden beschreven met eerste-orde snelheidscoëfficiënten van resp. 0,28 en 0,23 dag^{-1} . Dit komt overeen met halfwaardetijden van resp. 2,5 en 3,0 dag. De omzetting van de laatste procenten van het middel verliep slechts traag, mogelijk door beperkte beschikbaarheid voor de micro-organismen.

De omzettingssnelheid van metamitron in deze bloembollengronden is veel hoger dan verwacht op basis van literatuurgegevens. Vermoedelijk hebben de micro-organismen zich aangepast, waardoor ze metamitron versneld kunnen omzetten.

De omzetting van metamitron in het ondergrondmateriaal uit Wassenaar verliep in de eerste twee maanden relatief langzaam. Daarna verliep de omzetting wat sneller, met aanzienlijke verschillen tussen de incubatie-vaten. Regressie levert een eerste-orde snelheidscoëfficiënt van 0,018 dag^{-1} , wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 38 dagen.

In het ondergrondmateriaal van St Maartensbrug vond er vanaf het begin duidelijke omzetting van metamitron plaats. Na de eerste 1,5 maand leek de snelheidscoëfficiënt voor de omzetting lager te worden. Regressie levert een eerste-orde snelheidscoëfficiënt van 0,015 dag^{-1} , wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 45 dagen.

De omzetting van chloorthalonil in de Wassenaar en St Maartensbrug bovengronden vond bij benadering plaats met snelheidscoëfficiënten van resp. 0,063 en 0,053 dag⁻¹. Dit komt overeen met halfwaardetijden van resp. 11 en 13 dagen. Berekend werd dat in de gronden resp. 40% en 49% van chloorthalonil werd omgezet in HTI. De halfwaardetijd van dit omzettingsprodukt was mogelijk meer dan een jaar tot enkele jaren.

Bij langdurige incubaties in het lab wordt de microbiële activiteit in de gronden minder, waardoor de omzettingssnelheid van een verbinding kan afnemen. Het is daarom gewenst dat de omzettingssnelheid van HTI in de bodem in het veld wordt onderzocht.

De adsorptie van het omzettingsprodukt HTI van chloorthalonil aan de bouwvoor-materialen bleek vrij sterk te zijn. De Freundlich adsorptie-coëfficiënten waren 3,11 dm³/kg (Wassenaar) en 4,25 dm³/kg (St Maartensbrug). De adsorptie is aanzienlijk sterker dan verwacht op basis van de beoordeling van het uitspoelingsrisico in de toelatingsprocedure; de oorzaken van dit grote verschil dienen nader te worden onderzocht.

De adsorptie van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol aan de ondergrondmaterialen uit Wassenaar en St Maartenbrug is zeer zwak. Voorgesteld wordt een adsorptie-coëfficiënt van 0,02 dm³/kg in te voeren in de berekeningen. Er is weinig vertraging van het transport van deze verbindingen t.o.v. de stroming van het water in de ondergronden.

De omzetting van (Z)- en (E)-3-chloorallylalcohol in de ondergrondmaterialen van Wassenaar en St Maartensbrug verliep snel, met toenemende snelheidscoëfficiënt. De tijd voor 50% omzetting was 1 à 2 dagen en die voor 90% omzetting was 3 à 4 dagen.

Het gebruik van gegevens uit de literatuur en de dossiers over de adsorptie aan gronden van metamitron (te sterk) en HTI (veel te zwak) zou hebben geleid tot zeer onnauwkeurige uitspoelingsberekeningen. Voor nauwkeurige berekeningen voor kritische middelen dient de adsorptie aan enkele representatieve gronden te worden bepaald.

Het gebruik van literatuurgegevens over de omzettingssnelheid van metamitron (bouwvoor) en 3-chloorallylalcohol (ondergrond) in berekeningen zou hebben geleid tot overschatting van de uitspoeling. Indien de omzetting van HTI in de bodem in het veld even traag is als in het lab, dan kan er uitspoelingsrisico zijn. Ook bepaling van de omzettingssnelheid van kritische verbindingen in enkele representatieve gronden is nodig voor nauwkeurige uitspoelingsberekeningen.

Literatuur

Allen, R en A. Walker, 1987. *The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin.* Pestic. Sci. 18, 95-111.

Boesten, J.J.T.I. en A.M.A. van der Linden, 1991. *Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence.* J. Environ. Quality 20, 425-435.

Dijkstra, J.P., P. Groenendijk, J.J.T.I. Boesten en J. Roelsma, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Modelonderzoek naar de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen en nutriënten.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.5.

EG, 1980. *Richtlijn van de Raad van 15 juli 1980 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water (80/778/EEG).* Brussel, Raad van de Europese Gemeenschappen. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen L229, 11-29.

Gerritsen, R., 1995. *Bestrijdingsmiddelen en oppervlaktewaterkwaliteit. Een overzicht van de problemen en de aanpak van de waterverontreiniging door de waterbeheerders.* 's-Gravenhage, Kon. Ned. Chemische Vereniging, KNCV Bureau. KNCV Symposia-reeks Nr 12, 32-43.

Hoogheemraadschap van Rijnland, 1992. *Bronnen van bestrijdingsmiddelen en meststoffen in het oppervlaktewater van Rijnland.* Leiden, Hoogheemraadschap van Rijnland. Rapport dec. 1992.

Kroes, J.G. en J.J.T.I. Boesten, 1993. *Vergelijking van de uitspoeling berekend met de modellen TRANSOL en PESTLA.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 238.

Leistra, M., A.E. Groen, S.J.H. Crum en L.J.T. van der Pas, 1991. *Transformation rate of 1,3-dichloropropene and 3-chloroallyl alcohol in topsoil and subsoil material of flower-bulb fields.* Pestic. Sci. 31, 197-207.

Leistra, M., 1995. *Onderzoek naar emissies van bestrijdingsmiddelen.* 's-Gravenhage, Kon. Ned. Chemische Vereniging, KNCV-Bureau. KNCV Symposia-reeks Nr 12, 22-31.

Mandersloot, H.J. (Red.), 1993. *Gewasbeschermingsgids.* Ede en Wageningen, Informatie- en Kenniscentrum Akker- en Tuinbouw & Plantenziektenkundige Dienst.

McCall, P.J., 1987. *Hydrolysis of 1,3-dichloropropene in dilute aqueous solution.* Pestic. Sci. 19, 235-242.

Ministerie van LNV, 1991. *Meerjarenplan Gewasbescherming, Regeringsbeslissing*. 's-Gravenhage, Sdu Uitgeverij. Tweede Kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21 677, nrs 3-4.

van de Peppel-Groen, A.E., R.A. Smidt en M. Leistra, 1995. *Overwaaien van bestrijdingsmiddelen naar waterlopen bij bespuiting in de bloembollenteelt*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 367.

van der Pas, L.J.T. en M. Leistra, 1987. *Movement and transformation of 1,3-dichloropropene in the soil of flower-bulb fields*. Archives Environ. Contam. Toxicol. 16, 417-422.

van der Pas, L.J.T., J.J.T.I. Boesten, R. Gerritsen en M. Leistra, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Metingen van bestrijdingsmiddelen in regenwater, drainwater en waterlopen*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.3.

Provincie Zuid-Holland, 1994. *Bestrijdingsmiddelen in neerslag in Zuid-Holland*. 's-Gravenhage, Provincie Zuid-Holland. Rapport maart 1994.

Roberts, T.R. en G. Stoydin, 1976. *The degradation of (Z)- and (E)-1,3-dichloropropene and 1,2-dichloropropane in soil*. Pestic. Sci. 7, 325-335.

Tomlin, C. (ed.), 1994. *The pesticide manual. A world compendium. 10th Edition*. Farnham, Surrey and Cambridge, UK, British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry.

Niet-gepubliceerde bronnen

Beek, M.A., J.W. Jansma en J.B.H.J. Linders, 1993. *Milieufiche metamitron*. Bilthoven, RIVM, Adviescentrum Toxicologie.

Matser, A.M., 1994a. *Omzetting van Z- en E-3-chloorallylalcohol in waterverzadigd ondergrondmateriaal en grondwater uit Wassenaar*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 288.

Matser, A.M., 1994b. *Omzetting van Z- en E-3-chloorallylalcohol en metamitron in waterverzadigde ondergrondmaterialen en grondwater uit St Maartensbrug en Wassenaar*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 289.

Matser, A.M., 1994c. *Adsorptie van 3-chloorallylalcohol en metamitron aan waterverzadigd ondergrondmateriaal uit St Maartensbrug en Wassenaar*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 290.

van der Pas, L.J.T., 1995. *Omzettings- en sorptiestudies met metamitron, chloorthalonil en HTI in bouwvoormateriaal uit Wassenaar en St Maartenbrug*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 319.

Sparenburg, P. en J.B.H.J. Linders, 1991. *Milieufiche chloorthalonil*. Bilthoven, RIVM, Adviescentrum Toxicologie. Adviesrapport 88/678801/056.