

32 1446 (1) 2² ex.

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

Rapport 1

**OMZETTINGSSNELHEID VAN METHYLISOTHIOCYANAAT EN
1,3-DICHLORPROPEEN IN WATERVERZADIGDE ONDERGRONDMATERIALEN UIT
DRENTE EN GRONINGEN**

**J.J.T.I. Boesten
L.J.T. van der Pas
J.H. Smelt**

Staring Centrum, Wageningen, 1989

20 OKT. 1989



CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS

0000 0404 2715

MSN 501282 *

REFERAAT

In het laboratorium is bij 10 °C de omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen gemeten in vier ondergrondmaterialen die met water verzadigd waren. De materialen waren verzameld tussen 2 en 3,5 m diepte uit de permanent met water verzadigde laag van bodems uit Borgerswold, Schipborg, Valthermond en Papenvoort. De metingen werden uitgevoerd in systemen die bestonden uit 150-200 g vaste fase en 50-60 g vloeibare fase. Hieraan werd ongeveer 60 ug methylisothiocyanaat toegevoegd of ongeveer 40 ug van een mengsel (1 : 1) van (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen. In drie van de vier ondergrondmaterialen bleek methylisothiocyanaat zeer snel omgezet te worden: na één maand resteerde minder dan 10 % van de dosering. In het ondergrondmateriaal uit Papenvoort verliep de omzetting van methylisothiocyanaat trager. Hierin werd na 70 dagen nog 50-60 % van de dosering teruggevonden en na 147 dagen nog 3 % (meting in enkelvoud). De omzettingssnelheid van 1,3-dichloorpropeen in alle ondergrondmaterialen kon redelijk goed beschreven worden met een kinetiekvergelijking van de eerste orde. In de ondergrondmaterialen uit Borgerswold en Valthermond lag de halfwaardetijd voor de beide isomeren van 1,3-dichloorpropeen tussen 16 en 28 dagen. In de ondergrondmaterialen uit Schipborg en Papenvoort lag de halfwaardetijd tussen 33 en 64 dagen.

Boesten, J.J.T.I., Pas, L.J.T. van der & Smelt, J.H., 1989.
Omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen in waterverzadigde ondergrondmaterialen uit Drenthe en Groningen. Wageningen, Staring Centrum. Rapport nr. 1, 39 blz., 3 afb.

Descriptoren: metam-natrium, methylisothiocyanaat, 1,3-dichloorpropeen, omzettingssnelheid, ondergrond

STARING CENTRUM
Postbus 125
6700 AC Wageningen
Tel. 08370 - 19100/11821

Copyright 1989 STARING CENTRUM

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

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

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

Project nr. 7139

INHOUD	blz.
WOORD VOORAF	7
SAMENVATTING	9
1 INLEIDING	11
2 MATERIAAL EN METHODEN	13
2.1 Verzamelen van de ondergrondmaterialen	13
2.1.1 Herkomst en eigenschappen	13
2.1.2 Wijze van verzamelen	14
2.2 Werkwijze bij de studie naar de omzettingssnelheid	15
2.2.1 Incubatiesystemen	15
2.2.2 Vullen van de incubatiesystemen	16
2.2.3 Toedienen van de grondontsmettingsmiddelen	17
2.2.4 Meting van redoxpotentiaal en pH	18
2.2.5 Extractie van de grondontsmettingsmiddelen	18
2.2.6 Analyse van methylisothiocyanaat	19
2.2.7 Analyse van 1,3-dichloorpropeen	20
3 RESULTATEN	21
3.1 Redoxpotentiaal en pH in de incubatiesystemen	21
3.2 Omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat	21
3.3 Omzettingssnelheid van 1,3-dichloorpropeen	23
4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES	25
LITERATUUR	29
TABELLEN	31
FIGUREN	35

WOORD VOORAF

Met medefinanciering van de Provincie Drenthe heeft het toenmalige Instituut voor Onderzoek naar Bestrijdingsmiddelen (IOB) in de loop van 1988 onderzoek uitgevoerd naar de omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen in ondergrondmaterialen uit het teeltgebied van de fabrieksaardappelen in Noord-Oost Nederland. Eind 1988 is de afdeling Milieu van het IOB opgegaan in het Staring Centrum. Het IOB-onderzoek naar het gedrag van bestrijdingsmiddelen in de bodem wordt thans voortgezet door de afdeling Bestrijdingsmiddelen Bodem (onderdeel van de hoofdafdeling Milieubescherming van het Staring Centrum). Daarom verschijnt dit rapport nu onder verantwoordelijkheid van het Staring Centrum.

L.J.T. van der Pas heeft het onderzoek uitgevoerd en heeft ook het eerste concept van het rapport geschreven; ing. J.H. Smelt was verantwoordelijk voor de technische begeleiding bij de bemonstering van de ondergrondmaterialen in het veld en de werkzaamheden in het laboratorium. Dr.ir. M. Leistra leverde kritisch commentaar op een eerder concept van het rapport. De redactie van het rapport was in handen van I. Jensma.

SAMENVATTING

De grondontsmettingsmiddelen methylisothiocyanaat (het actieve omzettingsproduct van metam-natrium) en 1,3-dichloorpropeen worden zwak geadsorbeerd in de bodem en kunnen daardoor bij een neerslagoverschot in meetbare concentraties uitspoelen naar het bovenste grondwater. Om het risico te kunnen beoordelen op verontreiniging van het diepere grondwater (i.v.m. drinkwaterwinning) zijn gegevens nodig over de omzettingssnelheid van deze grondontsmettingsmiddelen in de waterverzadigde zone. Om deze gegevens te verkrijgen zijn in opdracht van de Provincie Drenthe in het voorjaar van 1988 in het laboratorium incubatie-experimenten gestart met ondergrondmateriaal uit vier bodemprofielen die representatief zijn voor het toepassingsgebied van grondontsmettingsmiddelen in Noord-Oost Nederland.

De ondergrondmaterialen zijn verzameld uit de permanent met water verzadigde lagen (2-3,5 m beneden het maaiveld) van twee zandgrondprofielen in Schipborg en Papenvoort en van twee dalgrondprofielen in Borgerswold en Valthermond (alle gelegen in het teeltgebied van de fabrieksaardappelen).

In het laboratorium zijn kolven gedeeltelijk gevuld met 210-250 g natte grondmassa (bestaand uit 150-200 g vaste fase en 50-60 g vloeibare fase). Hieraan is ongeveer 60 µg methylisothiocyanaat toegediend of ongeveer 40 µg van een mengsel (1 : 1) van (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen. Hierna zijn de kolven gesloten en in een donkere ruimte geplaatst bij 10°C (de gemiddelde temperatuur in de bodem op een diepte van enkele meters). Periodiek is in 2 of 3 kolven de resterende massa grondontsmettingsmiddel bepaald via een extractiemethode volgens Dean en Stark gevolgd door gaschromatografische analyse van het extract.

In drie van de vier ondergrondmaterialen bleek methylisothiocyanaat zeer snel omgezet te worden: na één maand resteerde minder dan 10 % van de dosering. In het ondergrondmateriaal uit Papenvoort verliep de omzetting trager. Hierin werd na 70 dagen nog 50-60 % van de dosering teruggevonden en na 147 dagen nog 3 % (meting in enkelvoud).

De omzettingssnelheid van 1,3-dichloorpropeen in alle ondergrondmaterialen kon redelijk goed beschreven worden met een kinetiekvergelijking van de eerste orde, zodat de omzettingssnelheid met een halfwaarde-

tijd kan worden gekarakteriseerd. In de ondergrondmaterialen uit Borgerswold en Valthermond lag de halfwaardetijd voor beide isomeren tussen 16 en 28 dagen. In de ondergrondmaterialen uit Schipborg en Papenvoort lag de halfwaardetijd tussen 33 en 64 dagen.

Transporttijden van water naar drinkwaterwinputten op tientallen meters diepte zijn van de orde van grootte van enkele tientallen jaren. Gezien de gemeten relatief snelle omzetting van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen zullen deze stoffen dergelijke winputten waarschijnlijk niet in meetbare concentraties bereiken.

1 INLEIDING

De grondontsmettingsmiddelen metam-natrium en 1,3-dichloorpropeen worden toegepast op een groot areaal landbouwgrond en bovendien in relatief hoge doseringen (respectievelijk 300 en 150 liter per hectare). Metam-natrium wordt in de bodem, veelal binnen enkele uren tot een dag, voor meer dan 90 % omgezet in methylisothiocyanaat (Smelt & Leistra, 1974; Gerstl e.a., 1977; Smelt e.a., 1989a). Zowel methylisothiocyanaat als 1,3-dichloorpropeen zijn vluchtige stoffen. Hun adsorptie aan vaste bodembestanddelen is zwak (Leistra, 1972; Smelt & Leistra, 1974). Daardoor kunnen deze stoffen zich in principe zowel via de gasfase als de vloeibare fase snel verplaatsen. Daar staat tegenover dat beide stoffen in de bouwvoor bij 15-20 °C met redelijke snelheid worden omgezet (Van Dijk, 1974, 1980; Smelt & Leistra, 1974; Van der Pas & Leistra, 1987; Smelt e.a., 1989a, 1989b). Door deze combinatie van eigenschappen kan de uitspoeling van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen in belangrijke mate afhangen van de weerscondities. Zo is naar verwachting uitspoeling van beide stoffen na toepassing in de zomer vrij laag, omdat er dan in het algemeen geen neerslagoverschot is en de temperaturen in de bouwvoor relatief hoog zijn, wat resulteert in een relatief hoge omzettingssnelheid en in relatief veel vervluchtiging naar de atmosfeer. In de akkerbouw, vooral in de fabrieksaardappelteelt, wordt echter veelvuldig in de late herfst (tot 15 november) ontsmet. Dan is de omzettingssnelheid in de wortelzone lager door de lagere bodemtemperatuur. Ook is er in deze periode een neerslagoverschot. Onder deze ongunstige omstandigheden kunnen zowel methylisothiocyanaat als 1,3-dichloorpropeen het ondiepe grondwater in meetbare concentraties bereiken. Dit is voor 1,3-dichloorpropeen ook aangetoond: uit verschillende studies blijkt dat deze stof is aangetroffen in het bovenste grondwater of in het drainwater van behandelde percelen (Leistra, 1972; Loch e.a., 1986; Janssen & Puijker, 1987; Van der Pas & Leistra, 1987; Verdam e.a., 1988). De gemeten concentraties lagen veelal hoger dan de EG-norm voor drinkwater van 0,1 µg/L en soms waren ze aanzienlijk hoger.

Gezien het voorgaande zijn er gegevens nodig over de omzettingssnelheden van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen in de waterverzadigde zone om te kunnen beoordelen of deze stoffen in meetbare

concentraties het diepe grondwater kunnen bereiken. Deze gegevens waren niet beschikbaar. Daarom zijn er in dit onderzoeksproject (medegefinancierd door de Provincie Drenthe) metingen uitgevoerd naar deze omzettingssnelheden. Hiertoe zijn er waterverzadigde ondergrondmaterialen verzameld uit vier representatieve bodemprofielen in het teeltgebied van de fabrieksaardappelen en zijn er in het laboratorium incubatiestudies uitgevoerd met methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Verzamelen van de ondergrondmaterialen

2.1.1 Herkomst en eigenschappen

In het voorjaar van 1988 werd van drie percelen in de provincie Drenthe (in Schipborg, Valthermond en Papenvoort) en één perceel in de provincie Groningen (in Borgerswold) ondergrondmateriaal verzameld. De percelen in Valthermond en Borgerswold liggen in een ontginningsgebied van hoogveen en hebben respectievelijk een profiel van een oude en een jonge dalgrond. De andere twee percelen liggen op de Hondsrug en hebben een profiel van humeuze zandgrond. De percelen in Borgerswold, Schipborg en Valthermond waren in gebruik als bouwland (onbegroeid) en dat in Papenvoort als weiland.

De grondwaterstand op het perceel in Borgerswold lag tijdens het verzamelen 1,1 m beneden het maaiveld. Het ondergrondmateriaal werd verzameld uit de laag tussen 2 en 3 m diepte uit drie boorgaten en bestond uit vrij grof, grijs gekleurd zand.

De grondwaterstand op het perceel in Schipborg lag 1,2 m beneden het maaiveld; mogelijk was dit een schijnwaterspiegel vanwege het leemhoudend karakter van deze ondergrond. Het ondergrondmateriaal werd tussen 2,5 en 3,5 m diepte verzameld uit drie boorgaten en bestond uit fijn leemhoudend zand met een bruine kleur.

De grondwaterstand op het perceel in Valthermond lag ongeveer 1,2 m beneden het maaiveld. Het ondergrondmateriaal werd tussen 2,5 en 3 m diepte verzameld uit drie boorgaten.

De grondwaterstand op het perceel in Papenvoort lag 0,7 m beneden het maaiveld. Het ondergrondmateriaal werd tussen 2,5 en 3,5 m diepte verzameld uit zes boorgaten en bestond uit fijn zand met soms een laagje kiezelstenen.

De redoxpotential in de ondergronden werd in het veld gemeten met een VarilapH pH/mV-meter. Als referentie-electrode werd een Ag/AgCl-electrode gebruikt. De meet-electrode bestond uit een 2 meter lange perspex-buis met aan de onderkant een platina-electrode. De redoxpotential werd gemeten in twee boorgaten in Borgerswold en Schipborg; in

Valthermond werd gemeten in drie boorgaten en in Papenvoort in vier. De resultaten van de metingen zijn vermeld in Tabel 1.

Mengmonsters van de ondergrondmaterialen werden door het Bedrijfs-laboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek onderzocht op hun samenstelling. De resultaten zijn in Tabel 2 weergegeven. De pH van de ondergrondmaterialen is gemeten in het laboratorium in de vaten waarin de gronden zijn verzameld. De pH-waarden waren 5,7 voor de gronden uit Borgerswold en Valthermond, 3,8 voor de grond uit Schipborg en 4,5 voor de grond uit Papenvoort.

2.1.2 Wijze van verzamelen

Om materiaal uit de ondergrond te verzamelen werd met een vleugelboor (uitwendige diameter 10 cm) een gat geboord tot aan de grondwaterspiegel. In het boorgat werd een PVC-buis (inwendige diameter 7,6 cm) gezet. De onderkant van de buis had een stalen snijrand met een diameter van 10 cm. Daarna werd met een cilindrische steekboor (inwendige diameter 5,0 cm, lengte 50 cm) de grond verwijderd tot aan de bemonsteringsdiepte. Het gasdichte bovenende van deze boor was door een slang verbonden met een schakelsysteem waarmee zowel vacuüm als druk (met stikstof) kon worden aangebracht. Om te voorkomen dat zand de slang verstopte, was een glasfilter boven in de boor aangebracht. De stikstofcilinder was ook met een slang verbonden aan een dunne stalen buis (inwendige diameter 2,5 mm) binnen in de steekboor. Deze buis liep door tot de onderkant van de boor. Bij het insteken van de boor in de waterverzadigde laag werd stikstof door de dunne stalen buis geblazen om verstopping ervan te voorkomen. Doorblazen van de boor met stikstof voorkwam, dat deze zich vulde met grondwater bij het neerlaten in het boorgat. Wanneer de steekboor de ondergrond raakte, werd de stikstofstroom gestopt en werd boven in de boor een onderdruk van ongeveer 70 kPa aangebracht met een vacuümpomp. Bij het ophalen van de boor werd druk gezet (stikstofgas) op de dunne stalen buis. Deze werkwijze voorkwam dat de grond uit de boor viel bij het ophalen. De grond werd uit de boor verwijderd door het vacuüm op te heffen en stikstofdruk aan te brengen. Tegelijk met het optrekken van de boor werd de PVC-buis wat verder in de grond gedrukt. De buis werd enkele malen

verlengd door het opschroeven van verlengstukken van 1 m.

Het ondergrondmateriaal werd verzameld in polyetheen vaten met een volume van ongeveer 30 dm^3 en deze vaten werden aangevuld met grondwater tot aan de rand. Hierna werden ze luchtdicht afgesloten. Na het verzamelen van de grond werd extra grondwater verzameld door een fles met een volume van 250 cm^3 in de buis te laten zakken. Dit grondwater werd overgegoten in flessen met een volume van 2 dm^3 . Deze werden volledig gevuld en met een stop luchtdicht afgesloten.

Het ondergrondmateriaal uit Papenvoort werd verzameld op 28 maart 1988 en is tussen de bemonstering en aankomst in het laboratorium gedurende een nacht opgeslagen bij een temperatuur tussen 10 en $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Het ondergrondmateriaal uit Valthermond is bemonsterd op 5 april 1988 en is tussen bemonstering en aankomst in het laboratorium gedurende een nacht opgeslagen bij een temperatuur van ongeveer 5 tot $10 \text{ }^\circ\text{C}$. De ondergrondmaterialen uit Schipborg en Borgerswold zijn verzameld op 6 april 1988 en zijn ook op die dag naar het laboratorium gebracht. In het laboratorium werden de vaten en flessen in een donkere ruimte bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$ opgeslagen tot het vullen van de incubatiesystemen op 26 april 1988 (zie paragraaf 2.2.2).

2.2 Werkwijze bij de studie naar de omzettingssnelheid

2.2.1 Incubatiesystemen

Er zijn twee incubatiesystemen gebruikt. Het eerste bestond uit een kolf met een volume van 500 cm^3 die afgesloten werd met een geslepen glazen stop (NS 45). De ruimte tussen de slijpvlakken van de stop en van de hals van de kolf werd steeds vochtig gehouden tijdens de incubatie. Uit eerdere proeven met 1,3-dichloorpropeen (Smelt e.a., 1989b) was gebleken dat in dit systeem slechts een gering verlies (minder dan 7 % in 115 dagen) optreedt ten gevolge van lekkage via de gasfase. Daar bij de opzet van deze studie rekening gehouden werd met lage omzettingssnelheden werd naast dit eerste systeem (bedoeld voor de kortere incubatietijden) ook een tweede systeem gebruikt dat via dichtsmelten gasdicht gemaakt was.

Het tweede incubatiesysteem was bedoeld voor de langere incubatie-

tijden en bestond uit een kolf met een volume van 500 cm^3 . Op de kolf was een NS-29 slijpstuk aangebracht met daarbovenop een glazen opzet van 3 cm hoog en met een diameter van 4,5 cm. Nadat de kolf met ondergrondmateriaal gevuld was, werd een verloopstuk met een lengte van 7 cm opgesmolten. De diameter van het verloopstuk vernauwde van 4,5 cm aan de onderzijde tot 2 mm aan de bovenzijde. Na het doseren van de grondontsmettingsmiddelen werd de nauwe opening aan de bovenzijde dichtgesmolten.

2.2.2 Vullen van de incubatiesystemen

Tijdens het vullen van de kolven met ondergrondmateriaal werd stikstof over de grond in het verzamelvat geleid. Het ondergrondmateriaal werd met een cylinder (inwendige diameter 1,6 cm, lengte 29,5 cm) uit het verzamelvat gehaald. Deze cylinder was een verkleinde versie van de boor die in het veld gebruikt werd (doch zonder de dunne stalen buis). Stikstof werd door de cylinder geleid bij het inbrengen van de cylinder in de grond in het verzamelvat. Daarna werd vacuüm aangebracht via een waterstraal-pomp, terwijl de cylinder tegelijkertijd in de grond gedrukt werd. De grond werd uit de cylinder in de kolf geperst door stikstofdruk. Na het uitpersen werd de cylinder nog 5 seconden in de kolf gehouden, terwijl stikstof doorgeblazen werd. Twee cylinderinhouden werden toegevoegd aan één kolf, evenals 10 cm^3 grondwater (dit resulteerde in een waterverzadigde laag grond met een waterlaag van ongeveer 5 mm erboven). Hierna werd de kolf bij het eerste incubatiesysteem gesloten met de geslepen glazen stop en bij het tweede systeem met parafilm.

De som van de toegevoegde massa's ondergrondmateriaal en grondwater werd voor elke kolf via weging gemeten. Tijdens het vullen werd af en toe (6 tot 9 maal per ondergrond) een cylinderinhoud in een aluminium bakje ingewogen waarna de grond een nacht gedroogd werd bij 105°C . Uit het massaverschil werd de massa water per cylinderinhoud bepaald. Hieruit zijn de massa's van de vloeibare en vaste fasen in de incubatiesystemen berekend (zie Tabel 3; er is rekening gehouden met de 10 cm^3 grondwater die is toegevoegd).

De kolven hebben ongeveer 1,5 uur bij 25°C gestaan tijdens het vullen. De kolven van het eerste incubatiesysteem (met glazen stop) zijn

daarna doorgeblazen met ongeveer 1 dm^3 stikstof en meteen weggezet in het donker bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$. De kolven van het tweede systeem zijn een dag weggeweest naar de glasblazer (om het verloopstuk te laten plaatsen), waar ze bij kamertemperatuur hebben gestaan. Tijdens het autovervoer hebben ze ongeveer tweemaal een uur blootgestaan aan hoge temperaturen (ongeveer $30 \text{ }^\circ\text{C}$, zomerse dag). [Via meting is achteraf vastgesteld dat het plaatsen van het verloopstuk slechts een temperatuurstijging van $2 \text{ }^\circ\text{C}$ in de grond veroorzaakte.] Bij terugkomst in het laboratorium zijn de kolven doorgeblazen met ongeveer 1 dm^3 stikstof en weggezet bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$ in het donker.

De periode tussen het vullen van de kolven en het toedienen van de grondontsmettingsmiddelen bedroeg voor beide incubatiesystemen 12 dagen.

2.2.3 Toedienen van de grondontsmettingsmiddelen

Ongeveer 25 mg zuiver methylisothiocyanaat werd opgelost in 500 cm^3 gedestilleerd water in een gesloten fles met een volume van 600 cm^3 . Dit resulteerde in een concentratie van ongeveer 50 g/m^3 .

Ongeveer 20 mm^3 zuiver 1,3-dichloorpropeen (bestaand voor 49,8 % uit de (Z)-isomeer en voor 50,2 % uit de (E)-isomeer) werd opgelost in 500 cm^3 gedestilleerd water in een gesloten fles met een volume van 600 cm^3 . Dit resulteerde in een concentratie van ongeveer 24 g/m^3 voor elk van de beide isomeren.

Alvorens de oplossingen van de grondontsmettingsmiddelen toe te voegen werden de kolven met 1 dm^3 stikstof doorgeblazen. Van de oplossingen werd 1 cm^3 in de grond geïnjecteerd met een gasdichte Hamilton injectiespuit (volume 1 cm^3) waarvan de naald verlengd was met een roestvrij stalen capillaire buis met een lengte van 20 cm. Bij de injectie in de ondergrondmaterialen uit Valthermond en Papenvoort werd de methylisothiocyanaat-oplossing in het bovenstaande grondwater geïnjecteerd vanwege kans op verstopping van de capillaire buis bij injectie in de grond. Tijdens het toedienen van de grondontsmettingsmiddelen werd regelmatig (in totaal 24 maal per middel) 1 cm^3 van de oplossing in 10 cm^3 ethylacetaat (bij methylisothiocyanaat) of in 10 cm^3 hexaan (bij 1,3-dichloorpropeen) gespoten om de toegediende massa's van de grondont-

smettingsmiddelen te bepalen (via gaschromatografie). Die massa's bedroegen 58,2 μg (standaardafwijking: 1,7 μg) voor methylisothiocyanaat en 21,7 μg (standaardafwijking: 0,7 μg) voor (Z)- en 22,4 μg (standaardafwijking: 0,6 μg) voor (E)-1,3-dichloorpropeen.

Na het toevoegen werden de kolven meteen gesloten: het eerste incubatiesysteem met de glazen stop, het tweede door het dichtsmelten van het verloopstuk (binnen 10 seconden). Hierna werden de kolven zacht gezwenkt om menging in de kolf te bevorderen.

Voor elke grondsoort werden 15 incubatiesystemen met glazen stop ingezet en 15 dichtgesmolten incubatiesystemen. Voor elke grondsoort werden voorts 7 of 8 incubatiesystemen met glazen stop ingezet om de pH en de redoxpotentiaal te volgen. Aan 3 of 4 kolven werd de methylisothiocyanaat-oplossing toegevoegd, aan de andere 3 of 4 kolven werd de 1,3-dichloorpropeen-oplossing toegevoegd.

Na toediening van de grondontsmettingsmiddelen werden alle systemen geïncubeerd bij 10 °C in een donkere ruimte.

2.2.4 Meting van redoxpotentiaal en pH

Op een aantal bemonsteringstijdstippen werd één van de extra ingezette incubatiesystemen geopend en werden daarin de redoxpotentiaal en pH gemeten. De redoxpotentiaal werd gemeten met een VarilapH pH/mV-meter met een Ag/AgCl referentie-electrode. De pH werd gemeten met een digitale Philips PW9408 pH-meter. De redoxpotentiaal werd afgelezen ongeveer 30 minuten na het plaatsen van de electrode in de ondergrondmaterialen en de pH ongeveer 1 minuut erna.

2.2.5 Extractie van de grondontsmettingsmiddelen

Op verschillende tijdstippen werden de grondontsmettingsmiddelen geëxtraheerd. Voor elke ondergrond werden dan 2 of 3 kolven met glazen stop geëxtraheerd en 1 of 2 dichtgesmolten kolven. Eerst werd 10 cm³ extractiemiddel in de kolf gespoten, waarvoor de stop op een kier werd geopend. Na ongeveer 10 minuten werd 200 cm³ gedestilleerd water

toegevoegd. Een Dean-en-Stark destillatie-apparaat plus koeler werd op de kolven geplaatst en de grond werd losgeschud. Hierna werd de kolf in 15 minuten verwarmd tot koken op een Kjeldahl destructie-apparaat (Gallenkamp). Het koken werd 15 minuten voortgezet. Daarna werd het volume van de organische laag gemeten. De laag werd afgetapt en bij -18°C opgeslagen.

Als extractiemiddelen werden ethylacetaat (voor methylisothiocyanaat) en hexaan (voor 1,3-dichloorpropeen) gebruikt. De ethylacetaat-extracten werden gedroogd met watervrij Na_2SO_4 voordat zij werden opgeslagen.

De resterende massa grondontsmettingsmiddel werd als volgt berekend: de concentratie in de organische laag (gemeten met de gaschromatograaf) werd vermenigvuldigd met het volume van die laag. In het geval van ethylacetaat werd een correctiefactor (0,967) ingevoerd om de volumevermindering van de ethylacetaatlaag door het drogen met Na_2SO_4 te corrigeren.

De recovery van methylisothiocyanaat (gemeten door de extractieprocedure uit te voeren op dezelfde dag als de toediening) bleek gemiddeld 97 % te zijn (gebaseerd op een aantal extracties, n , van 12, en met een standaardafwijking, s , van 2 %). De recovery van 1,3-dichloorpropeen bleek gemiddeld 64 % te zijn voor de (Z)-isomeer ($n = 12$, $s = 7$ %) en gemiddeld 59 % ($n = 12$, $s = 6$ %) voor de (E)-isomeer. Van der Pas & Leistra (1987) vonden voor 1,3-dichloorpropeen met dezelfde methode een recovery van gemiddeld 93 % ($n = 4$, $s = 3$ %). De oorzaak van de lage recovery-waarden gevonden voor 1,3-dichloorpropeen is niet bekend.

Voordat de incubatie gestart werd, werd voor elk ondergrondmateriaal een extractie uitgevoerd met 250 g onbehandelde grond. Zo werd vastgesteld of er al grondontsmettingsmiddelen (of storende verbindingen) in aanwezig waren. In geen van de vier ondergrondmaterialen kon methylisothiocyanaat (detectiegrens $0,1 \mu\text{g}$) of 1,3-dichloorpropeen (detectie-grens $0,05 \mu\text{g}$) aangetoond worden.

2.2.6 Analyse van methylisothiocyanaat

Methylisothiocyanaat werd bepaald met een Pye-Unicam gaschromatograaf,

uitgerust met een vlamfotometer-detector met een 394 nm filter voor zwaveldetectie. De scheiding vond plaats in een glaskolom van 1 m lengte met een inwendige diameter van 4 mm. De kolom was gepakt met 3 % Carbowax 20 M op Chromosorb W (0,15-0,18 mm). De gaschromatografische omstandigheden waren: injectortemperatuur 240 °C, kolomtemperatuur 100 °C en detectortemperatuur 260 °C. Stikstof met een stroomsnelheid van 0,5 cm³/s werd als dragergas gebruikt. Waterstof en medicinale lucht met een stroomsnelheid van 0,5 cm³/s waren nodig voor de vlam in de detector. De retentietijd bedroeg 1,2 minuut. 1 of 3 mm³ van de monsteroplossingen werd handmatig geïnjecteerd. Het detectorsignaal werd met een HP-3392 integrator verwerkt. Aan de hand van de piekhoogten van standaardconcentraties werd de concentratie van methylisothiocyanaat in de extracten berekend. De detectiegrens van de methode was 0,1 µg; dit komt overeen met 0,2 % van de dosis.

2.2.7 Analyse van 1,3-dichloorpropeen

De isomeren van 1,3-dichloorpropeen werden bepaald op een HRGC-5300-MEGA-series gaschromatograaf van Carlo Erba Instruments, uitgerust met een ⁶³Ni electron-capture detector. De scheiding vond plaats in een widebore fused silica kolom (lengte 25 m, inwendige diameter 0,5 mm) van Chrompack gecoat met CP Carbowax 52 CB (filmdikte 2,58 µm). De gaschromatografische omstandigheden waren: injectortemperatuur 150 °C, kolomtemperatuur gedurende 300 s op 100 °C daarna met 0,67 °C/s naar 150 °C, uitlaattemperatuur 260 °C en detectortemperatuur 270 °C. Als dragergas werd helium gebruikt met een stroomsnelheid van 0,17 cm³/s. Er werd gewerkt in de splitmode (splitverhouding 4:1). Als make-up gas voor de detector werd stikstof met een stroomsnelheid van 0,17 cm³/s gebruikt. De retentietijd bedroeg 3,0 min voor de (Z)-isomeer en 4,2 min voor de (E)-isomeer. Het signaal van de detector werd verwerkt door een HP-3388 integrator. Aan de hand van piekhoogten van standaardconcentraties werden de concentraties van de (Z)- en (E)-isomeren in de extracten berekend. De detectiegrens van de methode was 0,05 µg voor elk van de beide isomeren; dit komt overeen met 0,2 % van de dosis.

3 RESULTATEN

3.1 Redoxpotentiaal en pH in de incubatiesystemen

Figuur 1a geeft aan dat de redoxpotentiaal in alle materialen na 21 dagen incubatie lager was dan bij het begin. Daarna steeg de potentiaal weer. Over het algemeen zijn de potentialen gemeten in het veld na 30-60 minuten (zie Tabel 1) redelijk in overeenstemming met die gemeten in de incubatiesystemen. Figuur 1b geeft aan dat de pH in alle materialen vrijwel constant bleef. De gevonden pH-waarden komen goed overeen met die gemeten in de verzamelvaten (vermeld in paragraaf 2.1.1).

3.2 Omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat

De resultaten van de metingen voor methylisothiocyanaat in het incubatiesysteem met glazen stop zijn weergegeven in Figuur 2 en in Tabel 4. In ondergrondmateriaal uit Borgerswold verliep de omzetting van methylisothiocyanaat zeer snel: op het eerste extractie-tijdstip na 14 dagen resteerde minder dan 1 % (Figuur 2a). Na 14 dagen verliep de omzetting van het zeer kleine restant veel trager. In ondergrondmateriaal uit Schipborg trad vrij snelle omzetting op (Figuur 2a). Na enkele tientallen dagen was er minder dan 10 % over. Op enkele tijdstippen waren de verschillen in de resterende fractie per kolf aanzienlijk (bijv. na 21 dagen).

Figuur 2b geeft aan dat de omzetting van methylisothiocyanaat in het ondergrondmateriaal uit Valthermond in twee fasen verliep. Aanvankelijk was de omzettingssnelheid vrij hoog, zodat na 30 dagen nog maar 7 % van de toegediende massa methylisothiocyanaat resteerde. Daarna verliep de omzetting aanzienlijk trager. De verschillen in de resterende fractie per kolf waren soms nogal groot (zoals bijv. na 21 dagen). De omzetting in ondergrondmateriaal uit Papenvoort verliep aanvankelijk relatief traag: na 70 dagen was nog ongeveer 50 tot 60 % van de toegediende massa over (zie Figuur 2b). Daarna verliep de omzetting vermoedelijk veel sneller: na 147 dagen werd 3 % teruggevonden in het enige, resterende incubatiesysteem. Dit zou er op kunnen wijzen dat na langere incubatietijd een snellere

omzetting op gang kwam. De ene meting is echter te beperkt om een duidelijk beeld te leveren, omdat de resterende massa methylisothiocyanaat in de duplo- of triplo-kolven zo nu en dan sterk uiteenliep (zie Figuur 2b).

In de dichtgesmolten incubatiesystemen bleek de omzetting van methylisothiocyanaat veel trager te verlopen dan in de incubatiesystemen met glazen stop. Ter illustratie: in de dichtgesmolten systemen was na 147 dagen in het ondergrondmateriaal uit Borgerswold 60-62 % over, in dat uit Schipborg 76-84 %, in dat uit Valthermond 8-47 % en in dat uit Papenvoort 82-83 % (voor elk materiaal duplo-metingen), terwijl in de systemen met glazen stop altijd minder dan 10 % over was (zie Figuur 2). Dit grote verschil is vermoedelijk te wijten aan een verschil in voorbehandeling van de ondergrondmaterialen: de materialen in de dichtgesmolten systemen hebben tijdens het transport van en naar de glasblazer en het verblijf daar (zie paragraaf 2.2.2) gedurende één dag blootgestaan aan temperaturen die hoger zijn dan ooit op enkele meters diepte voorkomen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat een bepaalde groep micro-organismen verantwoordelijk is voor de relatief snelle omzetting van methylisothiocyanaat (zoals gemeten in de systemen met glazen stop) en dat de hogere temperatuur deze groep grotendeels gedood heeft.

Naar aanleiding van het voorgaande is een aanvullend experiment uitgevoerd met het ondergrondmateriaal uit Schipborg. Ongeveer drie maanden na het verzamelen van het materiaal in het veld is een portie ervan uit het polyethen verzamelvat gehaald en verdeeld over een reeks incubatiesystemen met glazen stop (ongeveer 200 g natte grondmassa per systeem). De ene helft van de systemen is gedurende één dag bij 25 °C bewaard en de andere helft bij 10 °C. Vervolgens is aan elk systeem 55 µg methylisothiocyanaat toegevoegd en zijn alle systemen geïncubeerd bij 10 °C. Na 14 en 28 dagen is de resterende fractie bepaald volgens de eerder beschreven procedure (voor elk tijdstip en elke behandeling in drievoud). In de helft die steeds bij 10 °C bewaard was, was na 14 dagen gemiddeld 28 % over (met een standaardafwijking, s , van 18 %) en na 28 dagen gemiddeld 22 % ($s = 9$ %). In de helft die één dag bij 25 °C bewaard was, was na 14 dagen gemiddeld 97 % over ($s = 3$ %) en na 28 dagen gemiddeld 86 % ($s = 31$ %). Deze resultaten geven aan dat de temperatuurbehandeling bij 25 °C de omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat significant verlaagde. Daarom

moet er vanuit worden gegaan dat de ondergrondmaterialen in de dicht-gesmolten systemen (vanwege de te hoge temperatuur waaraan ze zijn blootgesteld) niet representatief zijn voor de materialen in situ.

3.3 Omzettingssnelheid van 1,3-dichloorpropeen

De resultaten van de metingen voor (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen in de incubatiesystemen met glazen stop geven aan dat de variatie in de resultaten per ondergrond en per tijdstip meestal klein is (zie Figuur 3 en de Tabellen 5 en 6). Er is getracht de resultaten te beschrijven met eerste-orde kinetiek. Dit houdt in dat de afname van de massa grondontsmettingsmiddel in het systeem beschreven wordt met de vergelijking:

$$\frac{dm}{dt} = -k m \quad (1)$$

Hierin is m de massa grondontsmettingsmiddel (kg), t is de tijd (d) en k is de omzettingssnelheidscoëfficiënt (d^{-1}). De oplossing van deze vergelijking luidt:

$$m = m_0 \exp(-k t) \quad (2)$$

Hierin is m_0 gelijk aan m op $t = 0$. Vergelijking 2 kan lineair gemaakt worden door van beide zijden de natuurlijke logaritme te nemen:

$$\ln(m) = \ln(m_0) - k t \quad (3)$$

De waarden van de k zijn geschat uit de resultaten van de metingen voor 1,3-dichloorpropeen via lineaire regressie. Figuur 3 geeft aan dat de metingen voor 1,3-dichloorpropeen redelijk goed beschreven kunnen worden met Vergelijking 3. Voor het materiaal uit Schipborg zijn de metingen na 147 dagen niet meegenomen in de regressieberekening, omdat deze punten te ver afwaken: klaarblijkelijk treedt er tussen 77 en 147 dagen een versnelling van de omzetting op.

Uit k kan de halfwaardetijd, $t_{1/2}$ (d), worden berekend via de vergelijking:

$$t_{1/2} = \ln(2) / k \quad (4)$$

De berekende halfwaardetijden in Tabel 7 geven aan dat de omzettingssnelheden van de beide isomeren in eenzelfde ondergrondmateriaal vrijwel steeds ongeveer gelijk zijn aan elkaar. Alleen in het materiaal uit Schipborg is er een duidelijk verschil. Tabel 7 geeft verder aan dat de halfwaardetijden in de verschillende ondergrondmaterialen maximaal een factor vier van elkaar verschillen.

In de dichtgesmolten incubatiesystemen verliep de omzetting van 1,3-dichloorpropeen vrijwel steeds langzamer dan in de incubatiesystemen met glazen stop. De verschillen tussen de beide systemen waren echter veel kleiner dan bij methylisothiocyanaat. In de dichtgesmolten incubatiesystemen varieerden de halfwaardetijden van beide isomeren in de vier ondergrondmaterialen ongeveer van 30 tot 80 dagen en het verschil tussen halfwaardetijden gemeten in hetzelfde materiaal en voor dezelfde isomeer, maar in de twee verschillende systemen, was maximaal een factor vier.

4. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

De grote verschillen in omzettingssnelheid van methylisothiocyanaat gemeten in de twee verschillende incubatiesystemen (waarbij de dichtgesmolten systemen vóór toediening van de stof tijdelijk aan hogere temperaturen dan normaal in de ondergrond, waren blootgesteld) zijn zeer opmerkelijk. Deze resultaten geven aan dat temperatuurfluctuaties in ondergrondmaterialen na bemonstering in het veld tot een minimum beperkt dienen te blijven. De omzettingssnelheden van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen gevonden in de dichtgesmolten incubatiesystemen zullen verder buiten beschouwing gelaten worden, omdat ze minder representatief zijn voor de veldsituatie.

Zoals vermeld in paragraaf 2.2.3 zijn de omzettingsstudies uitgevoerd in systemen met 50-60 cm³ vloeibare fase en 40-60 µg methylisothiocyanaat of 1,3-dichloorpropeen. Uit metingen van Leistra (1972) en Smelt & Leistra (1974) blijkt dat methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen zwak worden gesorbeerd en dat in water/lucht systemen hun concentratie in de lucht minstens 20 maal zo laag is als die in het water. Naar verwachting bevond daarom het overgrote deel van de methylisothiocyanaat- en 1,3-dichloorpropeen-moleculen zich in de vloeibare fase van het systeem. De concentratie van zowel methylisothiocyanaat als 1,3-dichloorpropeen hierin bedroeg dus ongeveer 1 g/m³. Dit is vrij hoog vergeleken met de EG-richtlijn voor drinkwater (0,1 µg/L dus 0,1 mg/m³) en ook vergeleken met de 1,3-dichloorpropeen-concentraties die in het veld zijn aangetroffen (zie bijv. Verdam e.a., 1988). De toegediende massa's methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen zijn zo hoog gekozen in verband met de detectiegrenzen van de analysemethoden (in dit systeem ongeveer 0,1 µg voor zowel methylisothiocyanaat als voor 1,3-dichloorpropeen). Om omzetting te kunnen meten bij concentraties van 0,1 mg/m³ zouden de detectiegrenzen 100 tot 1000 maal lager moeten worden. Dit is experimenteel moeilijk te realiseren. De resultaten in de Figuren 2 en 3 geven geen aanwijzing dat in het algemeen de omzetting trager gaat verlopen naarmate de concentratie daalt; alleen bij methylisothiocyanaat in ondergrondmateriaal uit Valthermond lijkt de omzetting van de laatste 10 % trager te verlopen dan die van de eerste 90 %. Er zijn geen literatuurgegevens over de invloed van de beginconcentratie op de omzettingssnelheid van bestrijdingsmiddelen

in ondergrondmaterialen.

In materialen afkomstig uit de bouwvoor van Nederlandse bodems zijn voor methylisothiocyanaat DT_{50} -waarden (de tijdsduur nodig voor 50 % omzetting van de stof) gemeten variërend van 0,5 tot 50 d (Smelt & Leistra, 1974; Smelt e.a., 1989a). Uit Figuur 2 en Tabel 4 valt af te leiden dat de DT_{50} -waarden in de ondergrondmaterialen uit Borgerswold, Schipborg en Valthermond variëren van korter dan 14 dagen tot korter dan 21 dagen; voor het materiaal uit Papenvoort valt een DT_{50} -waarde tussen 70 en 147 dagen af te leiden. Onze omzettingssnelheden liggen dus voor drie van de vier ondergrondmaterialen in het traject van de waarden gevonden voor bouwvoormaterialen. Dit is opmerkelijk gezien de verschillen in eigenschappen tussen bouwvoor- en ondergrondmaterialen.

In bouwvoormaterialen van zandgronden zijn voor 1,3-dichloorpropeen bij 15 °C halfwaardetijden gemeten variërend van 10 tot 30 dagen (Van Dijk, 1980; Roberts & Stoydin, 1976). De halfwaardetijden in de ondergrondmaterialen uit Borgerswold en Valthermond liggen geheel in dit traject (zie Tabel 7) en die in de materialen uit Schipborg en Papenvoort zijn maximaal twee maal zo hoog. Het verschil (bij de laatstgenoemde materialen) is ten dele te verklaren uit het verschil in temperatuur tijdens de incubatie. Dus ook voor 1,3-dichloorpropeen verschillen de omzettingssnelheden gevonden in bouwvoor- en in ondergrondmaterialen niet of in beperkte mate van elkaar.

In studies naar de hydrolysesnelheid van 1,3-dichloorpropeen in waterige systemen zijn halfwaardetijden gevonden die ongeveer even groot zijn als de waarden in Tabel 7. Zo vond McCall (1987) in een fosfaatbuffer bij 10 °C een halfwaardetijd van 51 dagen. Smelt e.a. (1989b) vonden in gedestilleerd water bij 10 °C een halfwaardetijd van 53 dagen. Van Dijk (1974) vond halfwaardetijden variërend van 1 tot 100 dagen in een citraat-fosfaat buffer bij 2 tot 29 °C. Uit zijn gegevens is globaal een halfwaardetijd van 20 tot 30 dagen bij 10 °C te schatten. De verschillen in de hydrolyse-snelheden kunnen veroorzaakt zijn door de verschillen in samenstelling van de oplossingen. Deze overeenkomst tussen de omzettingssnelheid in ondergrondmaterialen en de hydrolysesnelheid in waterige systemen hoeft niet te betekenen dat de omzetting in de ondergrondmaterialen alleen een gevolg is van chemische hydrolyse. Omzetting door microbiële activiteit is goed mogelijk. Studies met gesteriliseerde ondergrondmate-

rialen zouden meer inzicht in het omzettingsmechanisme kunnen verschaffen.

Gezien de omzettingssnelheden die in deze studie gemeten zijn, is het niet waarschijnlijk dat methylisothiocyanaat of 1,3-dichloorpropeen drinkwaterwinputten op tientallen meters diepte in meetbare concentraties zullen bereiken. De DT_{50} -waarden van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen in onze vier ondergrondmaterialen lagen ruwweg in het traject van 1 tot 100 dagen en deze tijden zijn zeer kort vergeleken met de transporttijden van water naar dergelijke putten (enkele tientallen jaren).

Ons onderzoek levert geen informatie op over de omzettingsprodukten van methylisothiocyanaat en 1,3-dichloorpropeen die in de ondergrondmaterialen gevormd worden. In de openbare literatuur is er vrijwel geen concrete informatie beschikbaar over de omzettingsprodukten van methylisothiocyanaat. Roberts & Stoydin (1976) vonden dat 1,3-dichloorpropeen in bouwvoormaterialen wordt omgezet in chloorallylalcohol en dat chloorallylalcohol vervolgens wordt omgezet in chlooracrylzuur. Van Dijk (1974) vond dat chloorallylalcohol in bouwvoormaterialen snel wordt omgezet (met halfwaardetijden van enkele dagen). Vermoedelijk is in ondergrondmateriaal chloorallylalcohol het eerste omzettingsprodukt maar hierover zijn geen metingen beschikbaar. Leistra (persoonlijke mededeling, 1989) vond in ondergrondmaterialen afkomstig uit bloembollenpercelen voor chloorallylalcohol DT_{50} -waarden variërend van enkele weken tot enkele maanden.

LITERATUUR

- Dijk, H. van, 1974. Degradation of 1,3-dichloropropene in the soil. *Agro-Ecosystems*, 1: 193-204.
- Dijk, H. van, 1980. Dissipation rates in soil of 1,2-dichloropropene and 1,3- and 2,3-dichloropropene. *Pesticide Science*, 11: 625-632.
- Gerstl, Z., Mingelgrin, U. & Yaron, B., 1977. Behavior of Vapam and methylisothiocyanate in soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 41: 545-548.
- Janssen, H.M.J. & Puijker, L.M., 1987. Bestrijdingsmiddelen in grondwater. In: C.G.E.M. van Beek (Redacteur), *Landbouw en Drinkwatervoorziening. Mededeling No. 99, Hoofdstuk 9, 19 p.*, KIWA, Nieuwegein.
- Leistra, M., 1972. Diffusion and adsorption of the nematicide 1,3-dichloropropene in soil. Proefschrift, Verslagen Landbouwkundig Onderzoek 769, PUDOC, Wageningen.
- Loch, J.P.G., Gast, L.F.L. & Maaren H.L.J. van, 1986. Residuen van geselecteerde bestrijdingsmiddelen in het ondiepe grondwater van enige kwetsbare Nederlandse grondsoorten. Resultaten van de eerste onderzoeksfase. RIVM-rapportnr. 84025001, RIVM, Bilthoven.
- McCall, P.J., 1987. Hydrolysis of 1,3-dichloropropene in diluted aqueous solution. *Pesticide Science*, 19: 235-242.
- Pas, L.J.T. van der & Leistra, M., 1987. Movement and transformation of 1,3-dichloropropene in the soil of flower-bulb fields. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 16: 417-422.
- Roberts, T.R. & Stoydin, G., 1976. The degradation of Z- and E-1,3-dichloropropene and 1,2-dichloropropene in soil. *Pesticide Science*, 7: 325-335.
- Smelt, J.H. & Leistra, M., 1974. Conversion of metham-sodium to methylisothiocyanate and basic data on the behaviour of methylisothiocyanate in soil. *Pesticide Science*, 5: 401-407.
- Smelt, J.H., Crum, S.J.H. & Teunissen, W., 1989a. Accelerated transformation of the fumigant methyl isothiocyanate in soil after repeated application of metham-sodium. *J. Environ. Sci. Health B24* (in press).
- Smelt, J.H., Teunissen, W., Crum, S.J.H. & Leistra, M., 1989b. Accelerated transformation of 1,3-dichloropropene in loamy soils. *Neth. J. Agric. Sci.* (in press).
- Verdam, B., Loch, J.P.G. en Maaren, H.L.J. van, 1988. Bestrijdingsmiddelen in grondwater onder kwetsbare bodemtypen. RIVM rapportnr. 728473001, RIVM, Bilthoven.

TABELLEN

Tabel 1 De redoxpotentiaal gemeten in de boorgaten meteen na het plaatsen van de electrode en na 30-60 minuten.

Ondergrond	Redoxpotentiaal (mV)	
	meteen	na 30-60 min
Borgerswold	120-220	480-500
Schipborg	300 ¹⁾	390-530
Valthermond	230-320	220-420
Papenvoort	250-410	360-500

1) In slechts één boorgat gemeten.

Tabel 2 Samenstelling van de ondergrondmaterialen (fractie organische stof is bepaald via de gloeiverlies-methode).

Ondergrond- materiaal	Massafractie (%)				
	org. stof	CaCO ₃	lutum (0-2 µm)	silt (2-50 µm)	zand (50-2000 µm)
Borgerswold	0,0	0,0	3	7	90
Schipborg	0,0	0,0	8	14	78
Valthermond	0,0	0,0	4	9	87
Papenvoort	0,1	0,0	2	5	92

Tabel 3 Massa's van de vaste en vloeibare fase in de incubatiesystemen met de vier ondergrondmaterialen. De vermelde getallen zijn gemiddelde waarden met tussen haakjes de standaardafwijking.

Ondergrond- materiaal	Massa vaste fase (g)	Massa vloeibare fase (g)
Borgerswold	198 (6)	54 (2)
Schipborg	153 (10)	55 (3)
Valthermond	199 (4)	54 (2)
Papenvoort	193 (5)	55 (3)

Tabel 4 De resterende fractie methylisothiocyanaat als functie van de tijd in de vier ondergrondmaterialen in de incubatiesystemen met glazen stop (n.a. = niet aantoonbaar).

Incubatie- duur (dagen)	Fractie (%) in materiaal uit			
	Borgerswold	Schipborg	Valthermond	Papenvoort
0	100,0	96,9	98,0	99,2
0	97,6	97,8	98,3	95,1
0	97,0	94,2	94,9	99,2
14	0,6	16,8	64,6	16,3
14	0,4	19,2	45,9	78,4
21	0,7	38,5	49,4	94,4
21	0,9	5,7	18,7	93,7
21	0,6	4,4	7,6	79,4
28	1,0	2,9	6,9	60,1
28	0,7	9,2	8,4	83,7
35	0,2	1,4	5,6	43,8
35	0,3	1,6	8,0	80,1
70	n.a.	n.a.	5,6	52,1
70	n.a.	n.a.	8,6	62,5
147	n.a.	n.a.	2,9	2,8

Tabel 5 De resterende fractie (Z)-1,3-dichloorpropeen als functie van de tijd in de vier ondergrondmaterialen in de incubatiesystemen met glazen stop.

Incubatie- duur (dagen)	Fractie (%) in materiaal uit			
	Borgerswold	Schipborg	Valthermond	Papenvoort
0	60,3	55,3	71,4	69,2
0	65,7	52,3	65,4	76,2
0	63,0	54,7	71,2	66,4
7	60,7	64,0	63,0	69,6
7	62,4	62,8	59,8	71,4
7	62,4	64,0	60,6	75,2
14	61,6	58,5	52,5	64,6
14	61,2	53,6	51,6	62,9
28	32,5	43,4	57,8	56,0
28	33,6	43,2	42,0	54,3
56	2,9	35,3	18,6	40,3
56	4,9	36,0	19,6	38,0
77	8,7	25,6	12,8	27,4
77	2,7	25,2	12,2	25,9
147	1,4	0,6	1,6	10,3

Tabel 6 De resterende fractie (E)-1,3-dichloorpropeen als functie van de tijd in de vier ondergrondmaterialen in de incubatiesystemen met glazen stop.

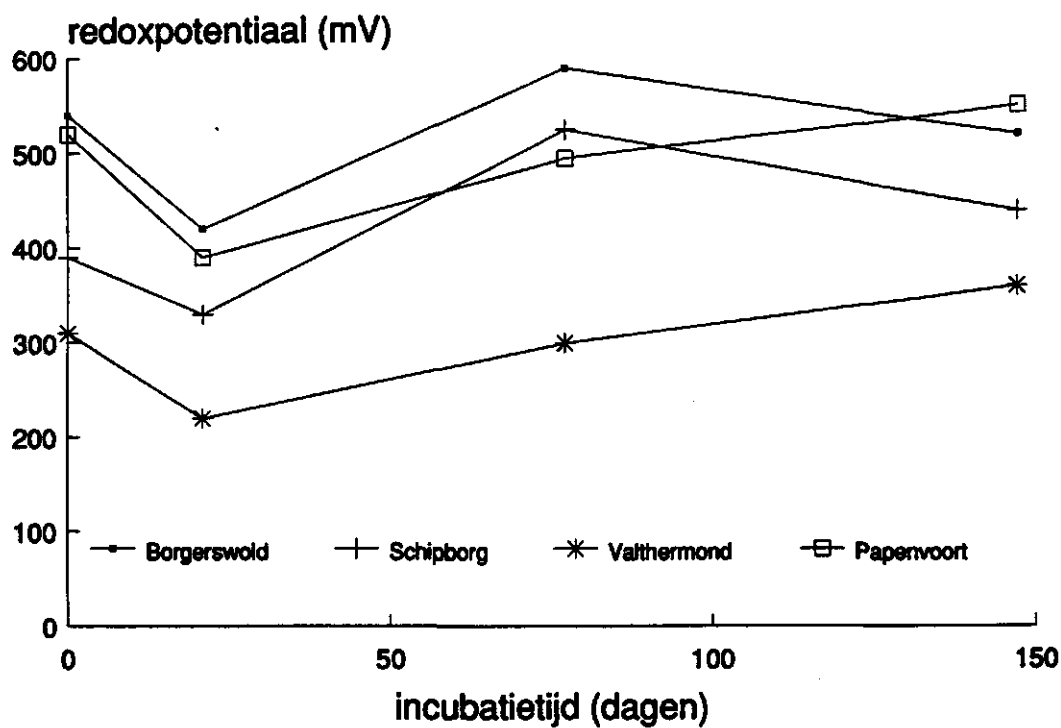
Incubatie- duur (dagen)	Fractie (%) in materiaal uit			
	Borgerswold	Schipborg	Valthermond	Papenvoort
0	60,9	53,5	65,1	58,9
0	64,2	49,6	55,8	67,5
0	59,7	51,3	64,1	57,0
7	60,3	61,7	50,1	58,8
7	61,8	57,8	48,6	64,2
7	60,5	54,5	49,6	72,1
14	58,2	39,6	39,5	58,3
14	58,8	37,8	40,1	57,1
28	29,4	32,3	50,5	54,6
28	32,2	37,8	32,8	52,4
56	2,6	15,3	13,1	37,7
56	3,6	25,2	14,0	36,5
77	6,2	11,6	8,8	23,8
77	4,6	9,6	8,1	23,4
147	0,1	0,2	1,1	9,4

Tabel 7 Halfwaardetijden van het omzettingproces van (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen in de ondergrondmaterialen in de incubatiesystemen met glazen stop.

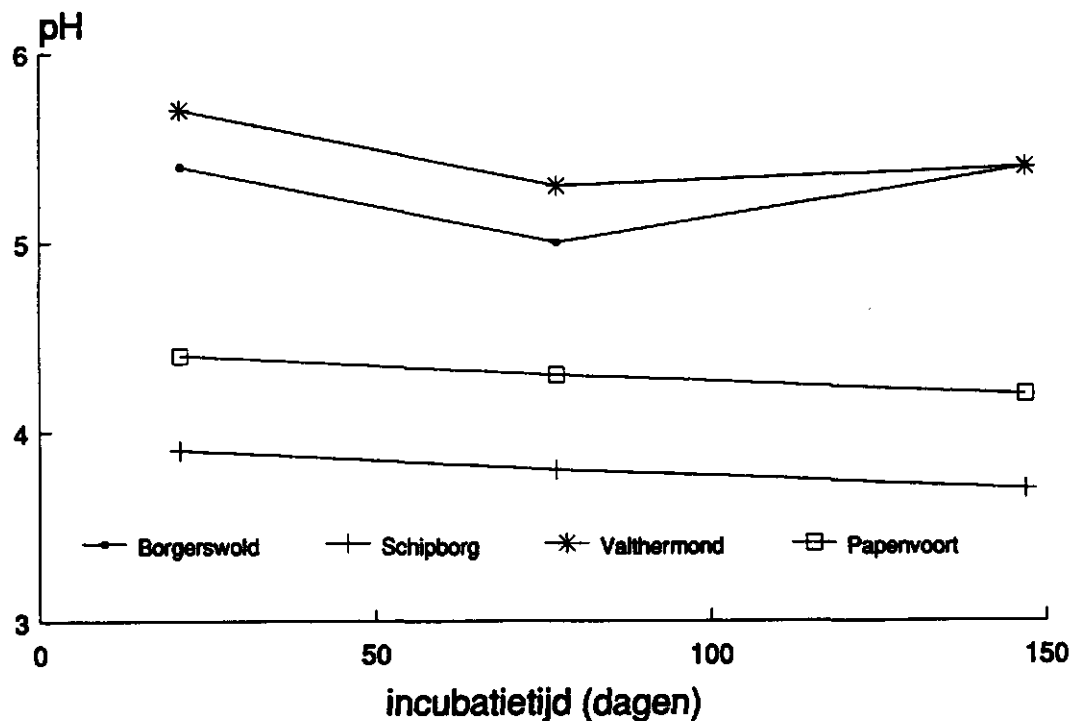
Ondergrond- materiaal	Halfwaardetijd (dagen) van	
	(Z)-isomeer	(E)-isomeer
Borgerswold	22	16
Schipborg	64 ¹⁾	33 ¹⁾
Valthermond	28	26
Papenvoort	52	53

1) Getallen hebben betrekking op de periode 0-77 dagen.

FIGUREN

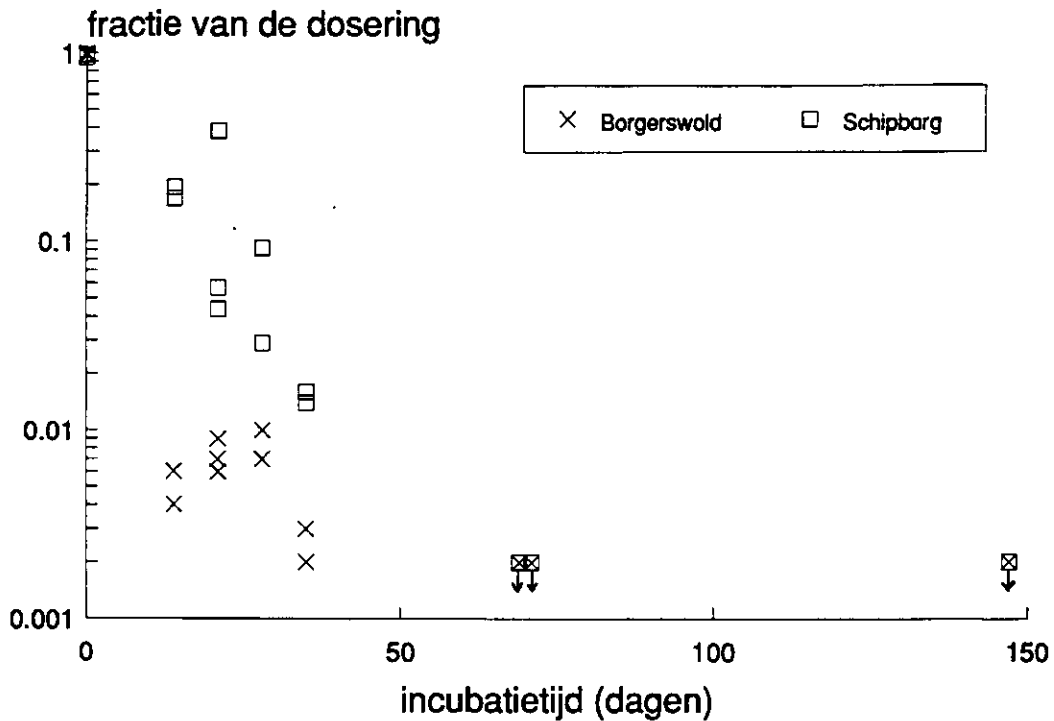


1a

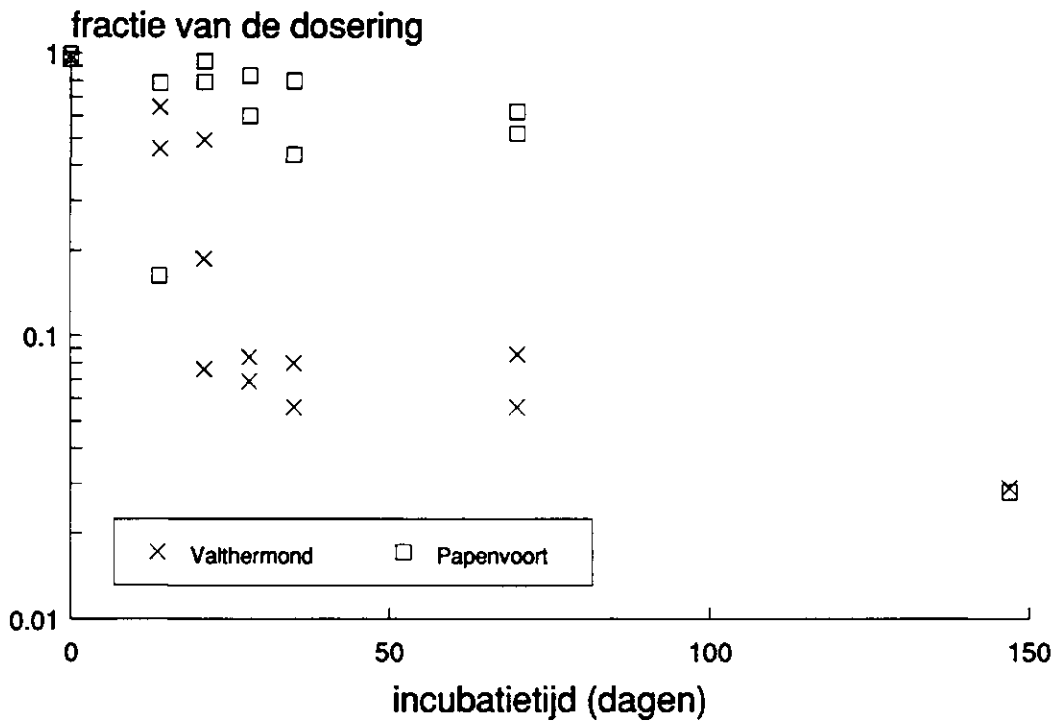


1b

Figuur 1. Het verloop van de redoxpotentiaal (deel a) en de pH (deel b) in de ondergrondmaterialen in de incubatiesystemen met glazen stop gedurende het experiment.

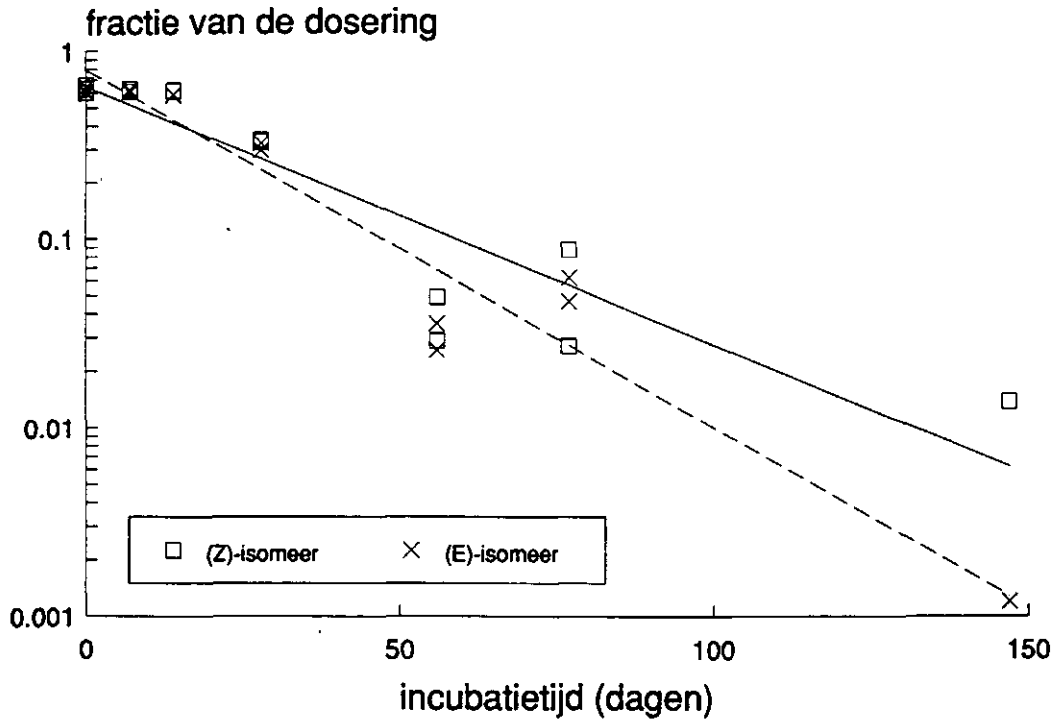


2a

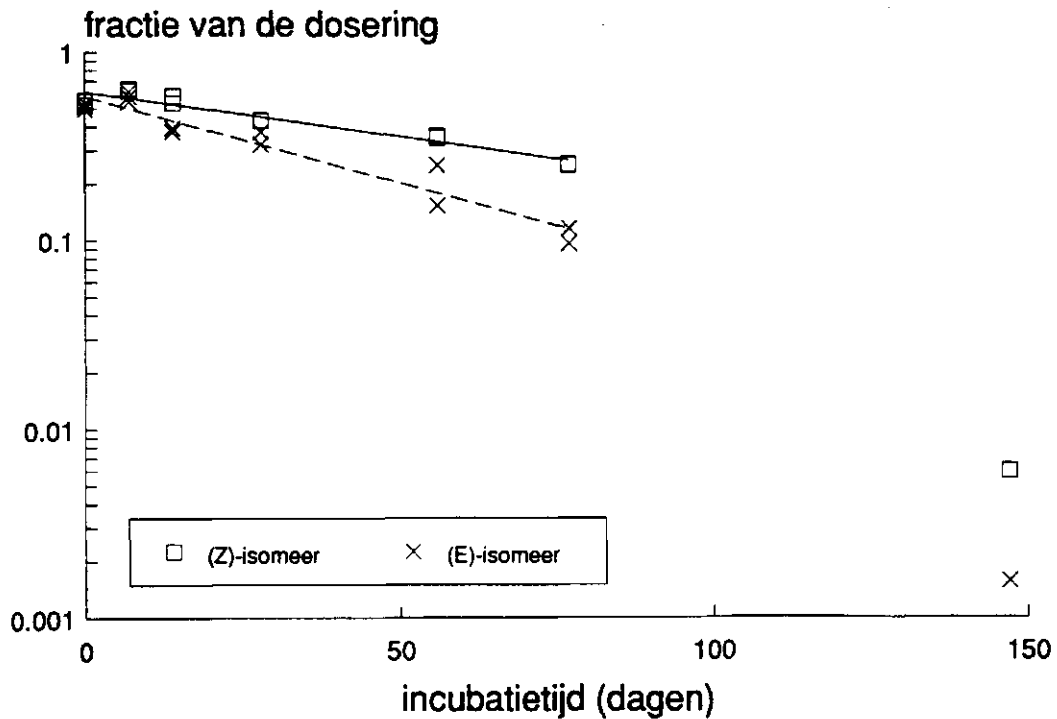


2b

Figuur 2. De resterende fractie methylisothiocyanaat als functie van de tijd in de ondergrondmaterialen uit Borgerswold en Schipborg (deel a) en Valthermond en Papenvoort (deel b) in de incubatiesystemen met glazen stop. De pijlen geven aan dat de bijbehorende punten beneden de detectiegrens (0,2 %) lagen.

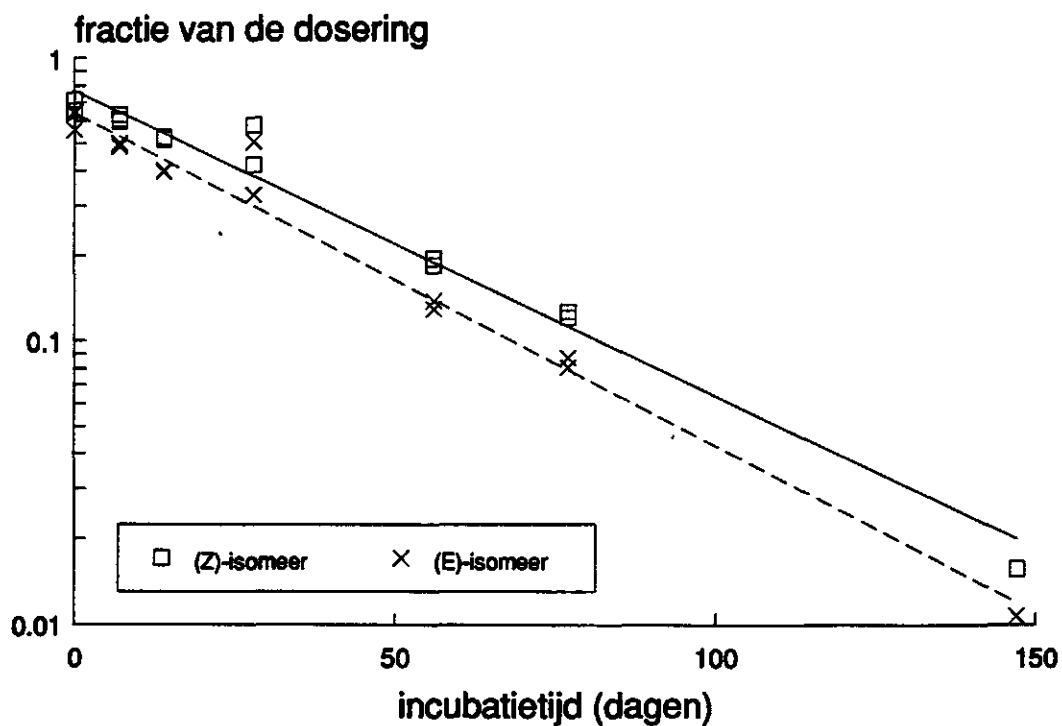


3a

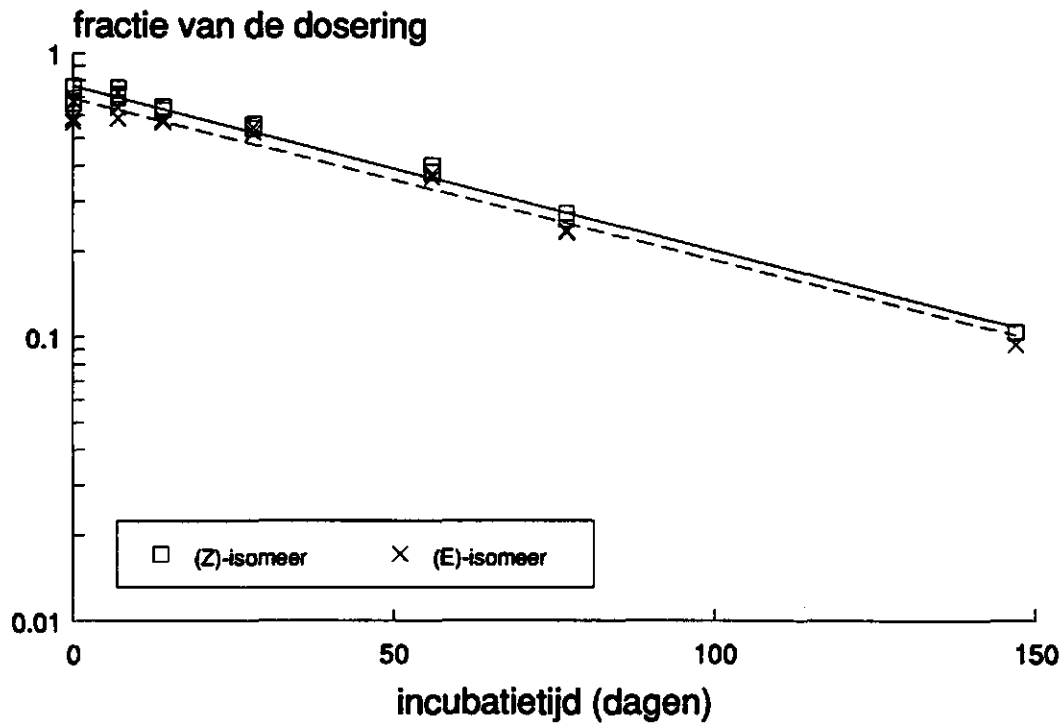


3b

Figuur 3. De resterende fracties (Z)- en (E)-1,3-dichloorpropeen als functie van de tijd in de ondergrondmaterialen uit Borgerswold (deel a), Schipborg (deel b), Valthermond (deel c) en Papenvoort (deel d) in de incubatiesystemen met glazen stop. De lijnen zijn beschrijvingen volgens eerste-orde kinetiek berekend met Vergelijking 3; de getrokken lijn geldt voor de (Z)-isomeer en de gestreepte voor de (E)-isomeer.



3c



3d

Vervolg Figuur 3