

PESTICIDEN EN DRINKWATERVOORZIENING

door dr. ir. A.P. Meijers, KIWA

Mededeling nr. 1 van de Commissie Organische Stoffen

Rijswijk (Z.H.), januari 1972

Dit literatuuroverzicht is tot stand gekomen onder auspiciën van de Commissie Organische Stoffen van het KIWA.

Dank is verschuldigd aan de leden van deze Commissie en aan dr. Loosjes (Hoofdinspectie voor de Hygiëne van het Milieu) voor de discussies van het ontwerp van dit stuk.

| <u>Inhoud</u> | Pag. |
|--|------|
| INLEIDING | 4 |
| 1. EIGENSCHAPPEN EN VOORKOMEN VAN DE PESTICIDEN | 6 |
| 1.1 Gegevens van veel voorkomende pesticiden | 6 |
| 1.2 Synergisme | 11 |
| 1.3 Het voorkomen van pesticiden in het milieu | 14 |
| 1.3.1 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem | 14 |
| 1.3.2 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen op voedingsmiddelen | 14 |
| 1.3.3 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen bij zoogdieren, vogels en de mens | 15 |
| 1.3.4 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen in water en waterorganismen | 20 |
| 2. DE NATUURLIJKE VERWIJDERING EN AFBRAAK VAN DE PESTICIDEN | 23 |
| 2.1 De afbraak van pesticiden door bodemorganismen en plantenzymen | 23 |
| 2.2 Fysische verschijnselen in bodem en water | 32 |
| 2.2.1 Transport naar de lucht | 32 |
| 2.2.2 Transport naar het grondwater | 33 |
| 2.2.3 Adsorptie versus biodegradatie | 37 |
| 2.2.4 Het gedrag in oppervlaktewater | 38 |
| 2.2.5 Samenvatting | 39 |
| 3. DE VERWIJDERING VAN PESTICIDEN IN DE WATERZUIVERING | 40 |
| SAMENVATTING | 43 |
| LITERATUUR | 45 |

INLEIDING

Op verschillende wijzen vormen de bestrijdingsmiddelen c.q. pesticiden een probleem bij de openbare watervoorziening.

Enerzijds worden bestrijdingsmiddelen in de land-, tuin- en bosbouw in ruime mate toegepast en ontstaat de vraag in hoeverre het gebruik van deze middelen toelaatbaar is in en bij waterwingebieden.

Anderzijds is bekend dat de pesticiden in geringe concentraties in oppervlakte- en grondwater terecht komen, waardoor er problemen bij de inname van op deze wijze verontreinigd water kunnen ontstaan.

Vooraf de vraag naar de toelaatbaarheid van het gebruik van bestrijdingsmiddelen door de waterleidingbedrijven zelf is herhaaldelijk aan de orde gekomen o.a. bij de Raad van Bijstand en de Commissie Organische Stoffen van het KIWA.

Bekend is dat in waterwingebieden, welke vaak niet in eigendom van de waterleidingbedrijven zijn, verschillende bestrijdingsmiddelen gebruikt worden.

Genoemd kunnen worden: Natrium- en kaliumchloraat, ijzersulfaat, 2, 4, 5T, dalapon, gramoxone, simazin, atrazin, amitrol, dicamba, MCPA en diuron.

Bij de behandeling van deze problematiek bleek er een duidelijk tekort aan informatie te bestaan.

Dit rapport beoogt een inventarisatie te geven van de voor de openbare watervoorziening interessante aspecten van de bestrijdingsmiddelen.

Allereerst zullen een aantal fysische en toxicologische gegevens van een aantal pesticiden worden besproken. Vervolgens zal aandacht besteed worden aan het voorkomen en de verwijdering in de natuur. Tenslotte zal de verwijdering in de waterzuivering, voor zover bekend, belicht worden.

1. EIGENSCHAPPEN EN VOORKOMEN VAN DE PESTICIDEN

1.1 Gegevens van veel voorkomende pesticiden

Er zijn een aantal gegevens van veel voorkomende pesticiden verzameld.

Hiertoe behoren achtereenvolgens:

- de oplosbaarheid in water (mg/l);
- de TL_m , 48 uur, zijnde de median tolerance limit, de concentratie in water, welke in 48 uur 50% sterfte van een bepaald waterorganisme veroorzaakt (mg/l);
- de LD_{50} , zijnde de orale dosis, welke onder ratten 50% sterfte veroorzaakt (mg/kg rat.). Voor deze maat worden ook andere dieren gebruikt, terwijl de stoffen ook dermaal of op andere wijze toegediend kunnen worden (lit 1);
- de laagste Nederlandse tolerantie op groente en fruit (mg/kg) en
- de tolerantie in water (mg/l).

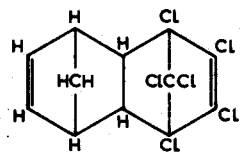
De tolerantie op groente en fruit wordt vastgelegd door het nagaan van de "no effect level" op gevoelige proefdieren (mg pesticide per kg proefdier per dag).

Daar weinig bekend is over de giftigheid bij de mens en er grote verschillen in individuele gevoeligheid kunnen bestaan, wordt slechts 1/100 van deze dosis voor de mens toelaatbaar geacht.

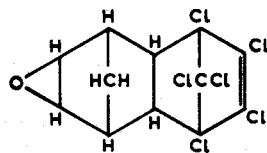
Deze dosis wordt vervolgens omgerekend tot een concentratie tolerantie op groente en fruit (lit 2 en 3).

In sommige gevallen is deze grens verlaagd tot de concentratie, welke voldoende is om het gewenste effect te verkrijgen.

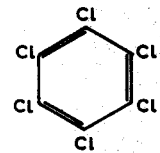
Zie voor enkele chemische formules fig. 1.1 en voor de verzamelde gegevens tabel 1.1a.



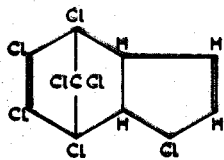
ALDRIN



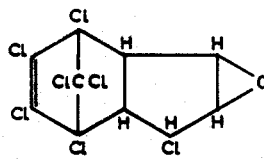
DIELDRIN



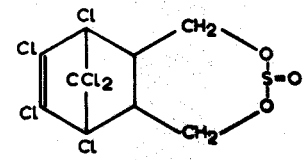
HEXACHLOORBENZEEEN



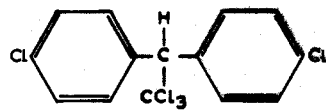
HEPTACHLOOR



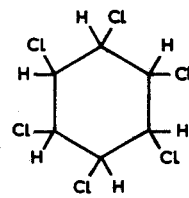
HEPTACHLOOREPOXYDE



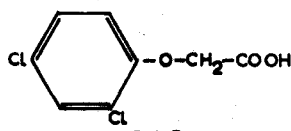
ENDOSULFAN



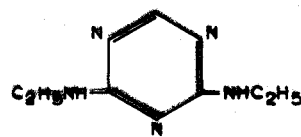
DDT



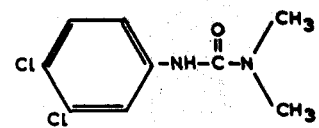
LINDAAN



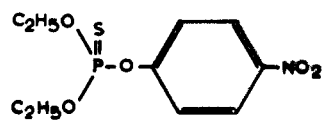
2,4-DICHOORPHENOXYAZIJNZUUR



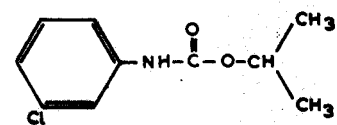
SIMAZIN



DIURON



PARATHION



ISOPROPYL N-(3-CHLOORPHENYL) CARBAMA

fig. 1.1 CHEMISCHE FORMULES VAN ENKELE PESTICIDEN

Tabel 1. 1a Gegevens van een aantal pesticiden (ppm)

| Naam | Formule | Oplosbaar- heid | TL _m | LD ₅₀ | Tolerantie groente etc. water |
|--|--|--------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| 1. Insecticiden | | | | | |
| 1a. gechloreerde koolwaterstoffen | | | | | |
| aldrin | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ | 0,027 | P cal 0,008 forel 0,003(0,15) | 67 | 0,1 0,017 (A) 0,002 (R) |
| γ BHC = lindaan | C ₆ H ₆ Cl ₆ | 10 | P cal 0,008 forel 0,018(0,1) | 88 | 2,0 0,056 (A) |
| chloordaan | C ₁₀ H ₆ Cl ₆ | onopl. | S.serr. 0,020 forel 0,010 | 460 | 0,05 0,003 (A) - |
| DDD = TDE = rothaan | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄ | onopl. | gamm 0,0018 forel 0,009 | 3400 | - |
| DDT | C ₁₄ H ₉ Cl ₅ | 0,1 | D.pulex 0,00036 forel 0,009 | 113 | 1,0 0,042 (A) 0,200 (R) |
| dieldrin | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O | 0,186 | P cal 0,0013 | 46 | 0,1 0,017 (A) |
| dichloorbenzeen | C ₆ H ₄ Cl ₂ | 80 | - forel 0,880 | 500 | - 0,030 (R) |
| endosulfan | C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S | onopl. | P.cal 0,0056 forel 0,0012 | 110 | 0,5 - |
| endrin | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O | onopl. | P cal 0,0008 bluegill 0,0002 | 17,5 | - 0,001 (A) |
| heptachloor | C ₁₀ H ₅ Cl ₇ | 0,056 | P badia 0,004 forel 0,009 | 100 | 0,05 0,018 (A) 0,050 (R) |
| Kelthaan = dicofol | C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O | onopl. | D magna 0,390 forel 0,100 | 809 | - - |
| methoxychloor | C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂ | onopl. | D.pulex 0,0008 forel 0,0072 | 6000 | 10 0,035 (A) |
| toxapheen | C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈ | 0,003 | P cal 0,007 forel 0,0028 | 90 | 0,4 0,005 (A) |
| 1b. organische fosfaten en carbamaten | | | | | |
| demeton | C ₈ H ₁₉ O ₃ PS ₂ | 2000 | - | 1,5 | 0,3 - |
| diazinon | C ₁₂ H ₂₀ O ₃ N ₂ PS | 40 | D.pulex 0,0009 | 100 | 0,5 - |
| dichloorvos = DDVP | C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P | 10000 | D.pulex 0,00007 bluegill 0,7 | 80 | - - |
| fenthion = mercaptosfos | C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ | 54 | D.pulex 0,004 | 215 | 0,3 - |

| Naam | Formule | Oplosbaar- heid | TL _m | LD ₅₀ | Tolerantie groente etc. water |
|---|--|--------------------|---------------------------------|------------------|----------------------------------|
| malathion = carbofos | C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂ | 145 | gamm 0,0018 forel 0,019 | 2800 | 0,5 - 0,050 (R) |
| Methylparathion | C ₈ H ₁₀ NO ₂ PS | 55 | D magna 0,0048 bluegill 8 | 14 | 0,5 - - |
| parathion | C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS | 24 | D.pulex 0,004 bluegill 0,047 | 13 | 0,5 - - |
| phosdrin = mevinfos | C ₈ H ₁₃ O ₆ P | opl. | D.pulex 0,00016 forel 0,016 | 3 | 0,1 - - |
| trichloorfon = chlorofos = dipterex | C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P | 154.000 | D magna 0,008 forel 0,160 | 630 | 0,5 - 0,050 (R) |
| org. carbamaten | | | | | 0,1 (A) |
| org. fosfaten | | | | | 0,05-0,1 (R) |

1c. Enkele andere insecticiden

| | | | | | |
|-------------|--|----|---------------------------------|-----|------------|
| pyrethrinen | RC ₆ H ₇ O ₂ | - | gamm 0,018 forel 0,054 | 200 | 3 - - |
| rotenon | C ₂₃ H ₂₂ O ₆ | 15 | D.pulex 0,010 bluegill 0,022 | 132 | 0,1 - - |

2. Herbiciden

| | | | | | |
|--|---|---------|----------------------------|------|----------------------------|
| aminotriazol | C ₂ H ₄ N ₄ | 280.000 | | 1100 | - - |
| atrazin | C ₈ H ₁₄ Cl N ₅ | 70 | D magna 3,6(100) | 3080 | 1,0 - |
| 2,4 D | C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ | 620 | D.pulex 3,2 forel 0,960 | 375 | 0,05 0,1 (A) 1,0(Na)(R) |
| 2, 4, 5T | C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃ | 278 | bluegill 0,560 | 500 | 0,1 0,1 (A) - |
| dalapon = nadichloorpro- pionaat | C ₃ N ₃ Cl ₂ O ₂ Na | 502.000 | D magna 6 (900) | 7570 | - - |
| dicamba= organix | C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ | 7.900 | gamm 5,8 | 2900 | - - - |
| dichlobenil | C ₇ H ₃ Cl ₂ N | 25 | | | 0,1 - |
| diuron = karmex (lit.4) | C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O | 42 | gamm 0,38 vis 3-20 | 3400 | 0,050 - 1,0 (R) |

| Naam | Formule | Oplosbaar- heid | TL _m | LD ₅₀ | Tolerantie groente etc. water | |
|--------------|------------------------|--------------------|--------------------------|------------------|----------------------------------|----------|
| monuron | $C_9 H_{11} Cl N_2 O$ | 230 | - | 3600 | 0,050 | - |
| | | | - | | | 5,0 (R) |
| MCPA | $C_9 H_9 Cl O_3$ | 825 | - | 700 | 0,050 | - |
| | | | - | | | - |
| MCPB | $C_{11} H_{13} Cl O_3$ | 44 | - | 680 | 0,1 | - |
| paraquat = | $C_{12} H_{14} N_2$ | opl. | D.pulex 3,7 | 155 | - | - |
| gramoxone | $(CH_3 SO_4)_2$ | | harlequin 1,4 | | | - |
| simazin | $C_7 H_{12} Cl N_5$ | 5 | | 5000 | 1,0 | - |
| | | | forel 5 (40) | | | afw. (R) |
| arseenoxide | $As_2 O_3$ | 7.000 | S. serr 1,4 | 180 | 0,1 | 0,05 (A) |
| | | | forel 36,5 (Na-arseniet) | | | 0,05 (R) |
| kopersulfaat | $Cu SO_4$ | 316.000 | - | 300 | 20 | - |
| | | | bluegill 0,150 | | | - |
| kwikchloride | $Hg Cl_2$ | 69.000 | phytoplankton 0,9 | 1 | 0,03 | 0,005(R) |
| nachloraat | $Na Cl O_3$ | 790.000 | | 1200 | | - |

Ter verklaring van de tabel zij het volgende opgemerkt:

- (1) onopl. = minder dan 1 ppm oplosbaar,
(A) = Amerikaanse norm,
(R) = Russische norm.
- (2) P cal = Pteronarcys californica, forel = meestal regenboog forel, S serr = Simocephalus serrulatus, gamm = Gammarus lacustris of carino gammarus, D.pulex = Daphnia pulex, P badia = Pteronarcys badia, D magna = Daphnia magna, as = Asellus. In de tabel zijn de TLM waarden opgegeven van het gevoeligste visvoedingsorganisme.
- (3) Voor groente etc. zijn in West Duitsland verboden: aldrin, amitrol, aramite, arseenverbindingen, chloordaan, dieldrin, endrin, fluorazijnzuur, heptachloor, isobenzan, isodrin en kwik- en seleenverbindingen;
Voor Nederland zijn de seleen verbindingen verboden, terwijl er zeer zware beperkingen gelden voor aldrin, dieldrin en DDT.

Discussie.

De Amerikaanse criteria (lit 5) voor oppervlaktewater bestemd voor drinkwaterbereiding worden weergegeven in een lijst waarop de gebruikelijke anorganische verbindingen voorkomen. Deze lijst is uitgebreid met een aantal zware metalen, gechloreerde koolwaterstoffen en enkele algemene criteria zoals de CCE (carbon chloroform extract).

Bij de bepaling van de Russische criteria (lit 6) was men kennelijk beter op de hoogte van hetgeen de industrieën lozen. Er worden een groot aantal verbindingen vermeld, waarvan er enkele ook in de Rijn zijn aangetoond (Dissertatie Meyers, 1970): enkele alkylbenzenen, hexachloorbutadieen, tetrachlooralifaten, dichloorbenzeen en nitrochlorbenzeen. Tevens wordt een criterium opgegeven, hetgeen mogelijk gebruikt kan worden wanneer verschillende stoffen in water voorkomen:

$$\frac{A}{M_1} + \frac{B}{M_2} + \frac{C}{M_3} + \dots < 1$$

waarbij A, B, C, de concentraties van de stoffen zijn en M_1 , M_2 , M_3 , de toegestane concentraties.

Het bezwaar van een dergelijke additieve formule is, dat niet alle criteria en eigenschappen van water bekend zijn, terwijl er bovendien synergisme kan optreden (zie deel 1.2).

De Russische lijst bevat criteria voor enkele alifatische en aromatische alcoholen, een aantal alkybenzenen, chloor- en nitrobenzenen, verzadigde alifaten, mono-, di-, tri-, tetra-, penta- en hexachlooralifaten, een aantal insecticiden en herbiciden, organische fosfaten en carbamaten, fenolen en chloorfenolen, enkele veel voorkomende oxyverbindingen, zuren en zouten en ten slotte een aantal aminen en amiden. De strengste eisen worden aan de verbindingen in onderstaande tabel gesteld.

Tabel 1. 1b Russische criteria voor de tolerantie in water

| | $\mu\text{g/l}$ |
|---|-----------------|
| aldrin | 2 |
| tetrachloorheptaan | 2,5 |
| tetrachloornonaan | 3 |
| hexachloorcyclopentadien | 1 |
| diëthylkwik | 0,1 |
| simazin | afw. |
| butylxanthaat | 1 |
| cresyldithiofosfaat | 1 |
| thiofos | 3 |
| O-dimethylethylmercaptodithiofosfaat (M 81) | 1 |
| fenol | 1 |
| dichloorfenol | 2 |
| trichloorfenol | 0,4 |

Opgemerkt dient voorts te worden dat de toleranties voor voedingsstoffen voor Nederland (lit 2) en West Duitsland vrijwel gelijk zijn, terwijl de Amerikaanse toleranties gewoonlijk hoger liggen (ongeveer een factor 2).

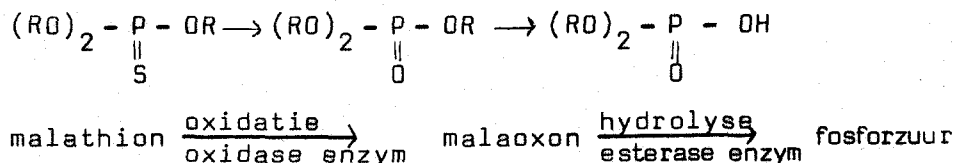
1.2 Synergisme

Synergisme is het effect waarbij de toxiciteit van een tweetal verbindingen groter is dan de som van de toxiciteit van de afzonderlijke verbindingen.

Synergisme is een bekend verschijnsel. In feite bezitten alle enzymen in levende organismen, welke de afbraak van de organische stoffen regelen, een synergistische of antagonistische werking. Ook factoren als temperatuur, voedingstoestand, ziekte, leeftijd, emotie, sexe e.a. hebben invloed op de omzetting van stoffen in levende organismen.

Synergisme kan optreden tussen twee organische fosfaten en tussen twee gechloreerde koolwaterstoffen, doch ook tussen een gechloreerde koolwaterstof en een organische fosfaat (lit 1 en 2).

Bekend is bijvoorbeeld de synergistische werking van het systeem malathion en EPN, twee organische fosfaten. Onderstaand schema geeft de enzymatische omzetting van malathion weer.



De relatief mindere giftigheid van malathion is te danken aan het snel werkende esterase enzym, EPN houdt de ontgiftende hydrolyse echter tegen zodat het zeer giftige malaaxon zich kan ophopen.

Tabel 1.2 a geeft de daling van de LD 50 weer wanneer kleine hoeveelheden EPN aan malathion worden toegevoegd.

Tabel 1.2 a Synergisme van malathion en EPN

| stof | LD 50 (mg/l) |
|--------------------|--------------|
| malathion | 1400 |
| EPN | 60 |
| malathion + 4% EPN | 125 |

Het tegengaan van de hydrolyse wordt ook veroorzaakt door andere fosfaatesters TOCP, delnav, dipterex, en de meeste triarylfosfaten en fosfieten, terwijl ook synergisme is geconstateerd bij gusathion en dipterex en bij EPN en dimethoaat.

Naast synergisme treedt ook antagonisme op (een verzwakkende werking), terwijl er normaliter sprake is van additie d.w.z. dat de giftigheid van de ene stof niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van de andere stof.

Antagonisme is geconstateerd bij parathion en malathion, parathion en gusathion, dipterex en diazinon, dipterex en systox en gusathion en systox.

Additie van de pesticidewerking is geconstateerd voor de volgende mengsels: parathion en EPN, parathion en dipterex, parathion en systox, systox en EPN, systox en malathion, sisystox en parathion en sisystox en diazinon.

De volgende tabel geeft aan voor welke gechloreerde koolwaterstoffen synergisme is waargenomen.

*) o-ethyl-o-p-nitrofenyl-fenyl-thionofosfaat

Tabel 1.2 b Synergisme van gechloreerde koolwaterstoffen

| | <u>DDT</u> | <u>heptachloor</u> | <u>toxapheen</u> |
|-------------|------------|--------------------|------------------|
| aldrin | + | + | + |
| chloordaan | + | - | - |
| dieldrin | + | - | - |
| endrin | + | + | + |
| heptachloor | + | - | - |
| toxapheen | + | + | - |

+ = synergisme
- = additie

Gechloreerde koolwaterstoffen kunnen een versnelde werking veroorzaken van leverenzymen, waardoor de oxidatie van de organische fosfaten en ook drugs versneld wordt. Bij fosfaten resulteert dit in een grotere giftigheid, bij drugs in een kortere werkingsduur.

Zo veroorzaken DDT, chloordaan en endrin een versnelde oxidatie van barbituraten (slaapmiddelen) en veroorzaakt de drug methylcholanthreen een versnelde oxidatie van gusathion, waardoor de letale dosis (LD 50) van gusathion van 5,7 tot 2,8 ppm terugloopt.

Een dergelijke versnelde werking van leverenzymen is o.a. geconstateerd voor 3,4 benzpyreen, barbitol, chloordaan, DDT, aldrin en endrin, waardoor een versnelde oxidatie optrad van o.a. 3,4 benzpyreen, gusathion en EPN.

Vermeld zij ook de antagonistische werking, mogelijk door esterasestimulering van aldrin, chloordaan en lindaan, op parathion.

Duidelijk is dat de "no effect level" van de organische fosfaten op de werking van het esterase enzym (hydrolyse) en van de gechloreerde koolwaterstoffen in de eerste plaats op de leverenzymen (oxidatie) gericht moeten worden.

Enkele bijzondere gevallen kunnen nog vermeld worden: Pyrethrinen en carbamaten worden sterk geactiveerd door vele op zich zelf onwerkzame verbindingen, z.g. synergisten, zoals piperonylbutoxide, octachloordipropylether en sesamolie.

De verhoogde toxische werking wordt wederom gezocht in de remming van de ontgiftiging door de toegevoegde stoffen.

Insecticiden van het DDT-type ondervinden tenslotte een synergistische werking van de op zich zelf onwerkzame stoffen:

di (p-chloorfenyl) chloormethaan en di (p-chloorfenyl) ethylcarbinol.

1.3 Het voorkomen van pesticiden in het milieu

Vele onderzoeken zijn uitgevoerd naar het vóórkomen van pesticiden in het milieu. Verreweg het meest is dit onderzoek daarbij gericht geweest op de meest persistente groep, de gechloreerde koolwaterstoffen (lit 1). Deze insecticiden blijken halveringstijden te hebben van enkele jaren, waardoor zij zich bij veelvuldig gebruik in het milieu kunnen ophopen (accumuleren). De meeste andere pesticiden blijken halveringstijden van enkele dagen tot enkele maanden te bezitten en zullen doorgaans snel uit het milieu verdwijnen.

1.3.1 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem

De persistentie van de pesticiden is sterk afhankelijk van de omstandigheden en de manier van toepassing (zie deel 2).

Van belang zijn daarbij de bodemsoort en de conditie van de bodem alsook het klimaat: Zonlicht blijkt de afbraak te stimuleren. Niettemin is het moeilijk de afbraak van de pesticiden te correleren met de fysische, chemische en biologische eigenschappen van de bodem. De grootste persistentie blijkt op droge zandgronden op te treden: lindaan blijkt pas 3 jaar na de toepassing bijna verdwenen te zijn; aldrin, dieldrin en heptachloor zijn na 3 tot 7 jaar nog aantoonbaar, terwijl chloordaan, TDE, methoxychloor en toxapheen op droge zandgronden zelfs na 3 tot 10 jaar nog gemeten kunnen worden.

Op turf- en veengronden zijn de gechloreerde koolwaterstoffen na lange tijd nog aantoonbaar. Tien jaar na toepassing werden nog residu's gevonden van DDT, lindaan en heptachloor.

Op leemgronden echter vond de afbraak veel sneller plaats. Reeds na 3 jaar was 70 tot 90% van de genoemde stoffen omgezet.

1.3.2 Het vóórkomen van gechloreerde koolwaterstoffen op voedingsmiddelen

Vele groente- en fruitsoorten en daarvan afgeleide producten vertonen residu's van gechloreerde koolwaterstoffen.

Deze kunnen afkomstig zijn van directe bespuiting van de planten alswel van opname vanuit de behandelde bodem. De halveringstijden van de gechloreerde koolwaterstoffen alsmede van de andere groepen van insecticiden en herbiciden ligt in plantendelen in de orde van enkele weken tot enkele maanden.

Bij verwerking van groente en fruit in de voedingsmiddelenindustrie neemt de concentratie meestal af. Dit is gebleken bij het bespuiten van sinaasappels met een

dosis van 1-10 ppm van verschillende gechloreerde koolwaterstoffen en organische fosfaten. De uit deze sinaasappels bereide limonade vertoonde na 30 dagen een pesticideconcentratie van veelal minder dan 0,1 ppm (lit 2).

Bij de fermentatie van druiven, welke een gehalte vertoonden van 0,6 - 10 ppm DDT, liep de concentratie terug tot 0-1,4 ppm. Wassen, bleken en steriliseren doet de concentratie aan pesticiden eveneens afnemen (lit 5). Ook vanuit de bodem kunnen pesticiden naar plantendelen getransporteerd worden.

Na behandeling van de bodem met normale doses van gechloreerde koolwaterstoffen blijken erwten en bonen evenwel geen aantoonbare hoeveelheden op te nemen. De concentraties in bladgroenten en fruit zijn eveneens gering (< 0,1 ppm), terwijl de concentraties in knolgewassen (bietten, uien, aardappelen) wat groter zijn. In wortelen kan de concentratie tot ver boven 1 ppm oplopen.

Bij directe bespuiting van groente en fruit met normale doses aan gechloreerde koolwaterstoffen zijn de aanvangconcentraties veel groter:

1 tot 50 ppm pesticide.

Na 2 à 3 weken zijn bij normaal gebruik de concentraties van de pesticiden evenwel tot minder dan 1 ppm teruggelopen.

Bij DDT duurt dit wat langer, bij endrin korter.

Soms blijken er hogere concentraties in bepaalde plantendelen op te treden, zoals in de topjes van uien en in het kaf van graan.

1.3.3 Het voorkomen van gechloreerde koolwaterstoffen bij zoogdieren, vogels en de mens

Indien er kleine concentraties van gechloreerde koolwaterstoffen aan het dieet van vee worden toegevoegd, treedt een soms aanzienlijke accumulatie op in het vet, zie fig. 1.3.3 a en b.

Dit is geconstateerd bij aldrin, dieldrin en DDT.

Lindaan, heptachloor, chloordaan, methoxychloor, toxaphen en endrin blijken echter zo snel verbruikt of uitgescheiden te worden bij deze diersoorten, dat ten hoogste de laatst geconsumeerde concentratie in het vetweefsel voorkomt. In alle gevallen vindt na beëindiging van het dieet aanvankelijk een snelle daling van de concentratie plaats. Residu's kunnen evenwel nog lange tijd aangetoond worden. Zo werden bij stieren, welke gedurende 11 weken gevoed waren met 103 ppm DDT en bij welke na die tijd 76 ppm in het vet aangetroffen werd, na 1½ jaar noq concentraties van 8,6 ppm gevonden. Chloordaan,

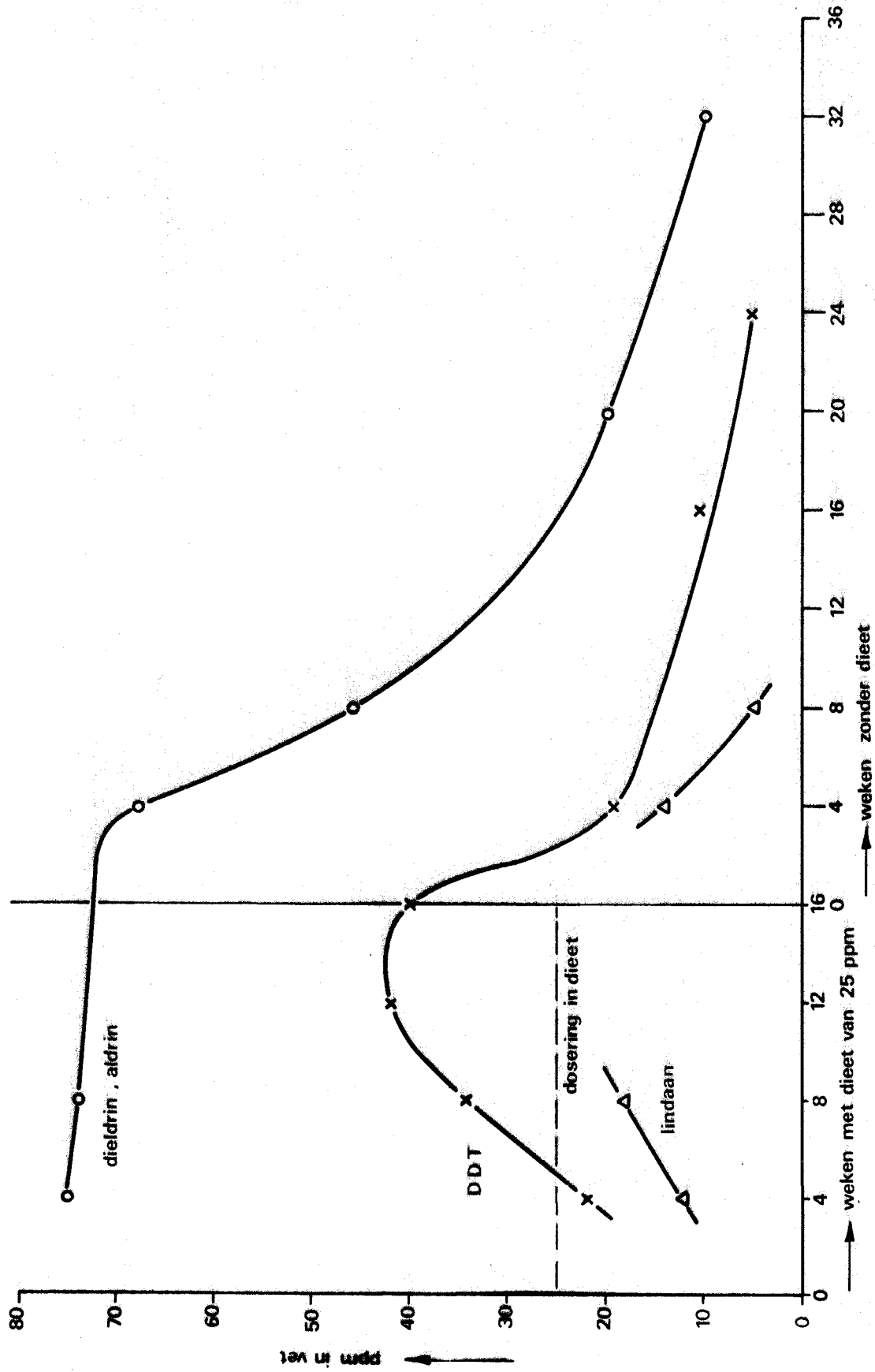


fig 1.3.3.a ACCUMULATIE VAN ENKELE GECHLOREERDE KOOLWATERSTOFFEN IN HET VET VAN OSSEN

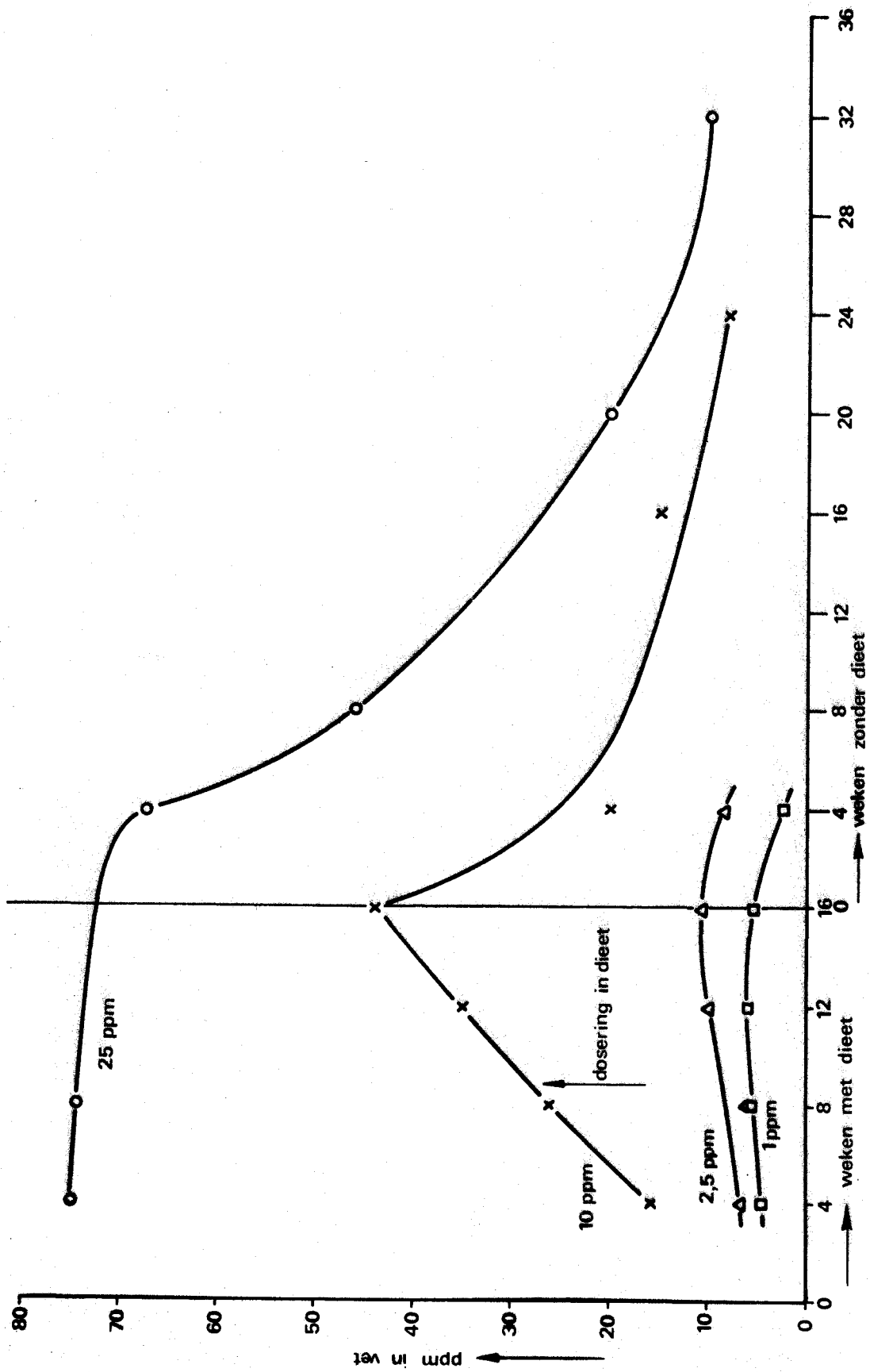


fig. 1.3.3.b ACCUMULATIE VAN DIELDRIN IN HET VET VAN OSSEN

methoxychlor, endrin en toxaphen zijn echter na enkele maanden praktisch verdwenen, terwijl van lindaan slechts kleine concentraties worden teruggevonden.

Analoge experimenten bij pluimvee (kippen en fazanten) lieten veelal een aanzienlijk grotere accumulatie in het vet zien, terwijl ook in de eieren residu's werden aangetroffen.

De volgende tabel geeft enkele gegevens..

Tabel 1.3.3 - Accumulatie van gechloreerde koolwaterstoffen bij pluimvee

| stof | concentratie in dieet (ppm) | tijdsduur van dieet (maanden) | concentratie in vet (ppm) | concentratie in eieren (ppm) |
|--------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| endrin | 0,1-2,25 | - | 18 | 0,36-0,75 |
| dieldrin | 0,75 | 3 | 35,7 | 1,2 |
| dieldrin | 22-42 | 2,5 | 490-1800 | - |
| DDT | 6,3 | 12 | 44,1 | 1,0 |
| DDT | 50 | 27 | 340 | 18 |
| DDT | 100 | 27 | 456 | 34 |
| DDT | 200 | 27 | 2148 | 46 |
| toxaphen | 89-243 | 2,5 | 292-752 | - |
| methoxychlor | 2-10 | - | 0,05 | 0 |
| methoxychlor | 100 | - | 0,6-54,1 | 0,1-0,25 |
| methoxychlor | 1000 | - | 0,6-54,1 | 1,4-4,4 |

Bij jonge dieren leiden reeds geringe concentraties in het dieet soms tot een hoog sterftegetal: 1 ppm aldrin, dieldrin en endrin bij jonge kwartels en 5 ppm bij jonge fazanten. Bij een winterdieet trad zelfs met 0,5 ppm van bovengenoemde pesticiden sterfte op. DDT is veel minder gevaarlijk: jonge fazanten en kwartels ondervinden van 50 resp. 100 ppm DDT in het dieet geen schadelijke gevolgen. Volwassen dieren zijn zelfs bestand tegen 300 ppm DDT terwijl ook de eierproductie niet stagneert. Dit was wel het geval bij een dieet met 30 ppm toxaphen.

Ook na het bespuiten van dieren en dierenverblijven kunnen er residu's in het vetweefsel aangetroffen worden. Wanneer normale doses werden gebruikt konden na de behandeling (b.v. zesmaal om de drie weken) 10 tot 30 ppm van DDT, heptachloor, chloordaan en TDE in het vetweefsel worden aangetoond.

Wanneer de dieren niet meer blootgesteld werden aan pesticiden, werden na 2 tot 9 maanden nog concentraties tot enkele ppm's aangetroffen in het vet.

Lindaan, methoxychlor en toxaphen vertonen slechts geringe, snel verdwijnende residu's.

Na behandeling van landerijen met pesticiden vindt veelvuldig vogelsterfte plaats. In met aldrin behandelde gebieden kwamen minder eenden voor, terwijl dood aangetroffen exemplaren 30 tot 64 ppm in het vet bevatten. Bij land, bespoten met 3 kg aldrin per hectare traden na een week grote verliezen op bij vele vogelsoorten. Maandenlang waren er veel minder vogels aanwezig, waarschijnlijk ook door voedseltekort ten gevolge van het verminderde insectenaantal. In dood aangetroffen exemplaren van verschillende vogelsoorten werden 4 tot 39 ppm dieldrin gevonden.

Bij behandeling van een gebied met heptachloor werden na 3 weken bij doodaangetroffen vogels 2,7 tot 38 ppm epoxide aangetoond, na 12 maanden 1 tot 30,2 ppm. Bij afgeschoten vogels in dezelfde periode werd 0 tot 22 ppm heptachloorepoxide aangetroffen, zodat er een groot verschil bestaat wat betreft de gevoeligheid voor deze pesticiden. Dode visetende vogels bleken in een ander geval 4-17 ppm toxaphen te bevatten.

Ook in het menselijk lichaam komen residu's van gechlloreerde koolwaterstoffen voor. Het betreft hier voornamelijk DDT (lit 3).

Er is berekend dat in 1967 een Amerikaan in zijn voedsel gemiddeld consumeerde: 20 ppb gechlloreerde koolwaterstoffen, 3 ppb organische fosfaten, 50 ppb organische carbamaten en 3 ppb chloorfenoxyzuren (lit 5). DDT komt in de USA in alle mogelijke voedingsmiddelen voor, doch vooral in vlees en dierlijke vetten en kan bij de mens in het vetweefsel accumuleren.

In de USA werd bij de bevolking in 1963 gemiddeld 12 ppm aangetroffen. In Engeland en West Duitsland was de gemiddelde concentratie 2 ppm DDT terwijl de gemiddelde concentratie van dieldrin in Engeland 0,2 ppm bedroeg. Het bleek dat 3,5 tot 35 mg DDT toegevoegd aan het dieet van proefpersonen gedurende 18 maanden in het vet accumuleerden tot 340 ppm.

Er ontstonden daarbij geen ziekteverschijnselen.

Na 12 maanden trad de maximale concentratie van DDT op; het afbraakproduct DDE ging echter nog verder omhoog in concentratie.

Bij 19 personen, overleden ten gevolge van ongelukken, werd het DDT + DDE-gehalte bepaald (lit 4); Bij 5 personen werden in het vet 2,2-4,7 ppm en in het bloed minder dan 5 ppb aangetroffen bij 9 personen waren deze concentraties respectievelijk 3,3-13,8 ppm en 5-20 ppb, bij 4 personen 9,4-31,0 ppm en 28-58 ppb en bij 1 persoon 5,4 ppm en 94 ppb.

Tevens werden bij 45 levende mensen bloedmonsters genomen. Tezamen met de 19 overleden personen was de verdeling van DDT concentratie in het bloed als volgt: 18 personen minder dan 10 ppb, 28 personen van 11 tot 20 ppb, 10 personen van 21 tot 30 ppb en 8 personen met meer dan 30 ppb.

Chronische vergiftiging door DDT lijkt niettemin vooralsnog niet waarschijnlijk, hetgeen gebleken is bij de proefpersonen, die in hun dieet gedurende 6½ jaar 200 maal de gemiddeld aangetroffen concentratie zonder openschijnlijke nadelige werking konden weerstaan.

1.3.4 Het vóórkomen van gechlloreerde koolwaterstoffen in water en waterorganismen

Het blijkt dat in de USA in vele rivieren, meren en kleinere waterstromen sinds 1945 regelmatig geringe concentraties van pesticiden voorkomen. Parathion wordt in watergebieden geconcentreerd op slib (2x) en in algen (10x) (lit 7).

Ten gevolge van de snelle afbraak (max. 14 dagen) veroorzaakt parathion geen blijvende residu's. DDE, DDD en DDT blijken op bodemslib een factor 40, in de flora een factor 150 en in de fauna een factor 300 geconcentreerd te worden, hetgeen in een aantal watergebieden in Salt Lake County in Utah, is gemeten (lit. 11). Gemiddeld werd er in dit water in 1965 5,8 ppb DDE, 2,4 ppb DDD en 1,5 ppb DDT aangetroffen. Het betrof hier geen waterwingebieden.

Door het "Water Quality Network" worden sinds 1959 10 rivieren in de USA onderzocht. In 14 van de 101 stations werden in 1962 concentraties van DDT en dieldrin gevonden van 1 tot 2 ppb;

In de overige stations van 0 tot 0,09 ppb. Endrin werd gevonden in concentraties van 0 tot 0,09 ppb. Bij tijdelijke hogere concentraties van endrin vond in de Mississippi in 1963 een grote vissterfte plaats. In de periode 1964 tot 1967 werden 500 rivierwater- en drinkwatermonsters onderzocht, afkomstig van de Mississippi en de Missouri (lit 8).

Het bleek dat 40% van de drinkwatermonsters meetbare hoeveelheden (vanaf 0,002 ppb) dieldrin en 30% meetbare hoeveelheden DDT, DDE en endrin bevatten.

In 20% werd chloordaan aangetroffen. Van de 63 onderzochte monsters werden in 5 meer dan 0,25 ppb chloordaan gevonden.

Aldrin en heptachloor werden slechts zelden aangetroffen en toxapheen en methoxychlor in het geheel niet.

In Engeland werden een groot aantal oppervlakte- en grondwatersoorten onderzocht (lit 6). Er konden geen gechloreerde koolwaterstoffen worden aangetoond in grondwater in Kent, waar het pesticideverbruik het grootst is. In oppervlaktewater werd in vele gevallen lindaan gevonden. In 50% van de monsters werd dieldrin gevonden. Aldrin werd slechts in 1 monster aangetroffen en DDT alleen in perioden van intensieve besproeiing. De concentraties lagen doorgaans beneden 0,05 ppb. In industrieel afvalwater werd 0,5-2,5 ppb dieldrin gevonden.

Herhaaldelijk reeds is schade aan waterorganismen toegebracht door verontreiniging met pesticiden. Gebruik van aldrin, DDT, lindaan en toxapheen in de katoenvelden in Alabama leidden in 1950 tot grote vissterfte.

Na besproeiing vanuit de lucht werden in 1957 in de Yellowstonerivier concentraties van 0,03 ppm DDT aangetroffen, waarbij evenwel geen vissterfte optrad ondanks de in het vet van de vissen tot 14 ppm oplopende concentraties. De vegetatie vertoonde concentraties tot 2,3 ppm.

Vissen blijken DDT bijzonder sterk te concentreren. In een meer werd in 10 uur tijds door waterorganismen en slib 80 tot 90% van 0,1 tot 0,5 ppm DDT geabsorbeerd. De dood aangetroffen vissen vertoonden concentraties van 0,1 tot 24,2 ppm.

In Clayton Lake in New Mexico werd in 1962 0,05 ppm toxapheen aan het water toegevoegd. Na 2 dagen kon 100 kg/ha aan dode vis geborgen worden; na 5 dagen bevatte de vis 15,2 ppm; na 9 dagen bevond zich 11-18,3 ppm in de vegetatie en 0,13 ppm in bodemslib. Na 8 maanden bleken algen, welke groeiden in water met 0,002 ppm toxapheen, nog 0,08 ppm te bevatten.

Bij een besproeiing vanuit de lucht kwam endrin terecht in een vijver, hetwelk na 4 dagen een concentratie veroorzaakte van 0,04 ppm, waarbij veel vissterfte optrad. De concentratie was na 7 dagen nog slechts 0,01 ppm en na 33 dagen werd niets meer gemeten. In het slib bleef evenwel gedurende meer dan 60 dagen 80 ppm en in de vegetatie gedurende meer dan 44 dagen 0,55 ppm persistent.

De groei van jonge oesters bleek geremd te worden door 1,0 ppm TDE, door 0,1 ppm aldrin, DDT, toxapheen en endrin en door 0,01 ppm heptachloor en chloordaan. Er trad evenwel geen accumulatie op, terwijl later herstel volgde. Larven van oesters gaven echter bij 0,05 ppm DDT voor 90% de geest.

In juni 1969 werd de Rijn via de zijrivier de Main verontreinigd door endosulfan, hetgeen waarschijnlijk te zamen met een zeer laag zuurstofgehalte massale vissterfte veroorzaakte.

Er konden concentraties van 0,1 tot 4,3 ppb worden aangetoond.

Al deze gevallen van verontreiniging van pesticiden in water lijken vrij alarmerend vanwege het gevaar van drinkwatercontaminatie.

Evenwel dient overdacht te worden, dat ondanks het algemeen voorkomen van de pesticiden in water, de via het drinkwater geconsumeerde hoeveelheden (orde 10^{-6} à 10^{-3} ppm) vooralsnog (!) ver beneden die liggen welke via het overige voedsel worden opgenomen (orde 10^{-2} à 10^{-1} ppm).

2. DE NATUURLIJKE VERWIJDERING EN AFBRAAK VAN DE PESTICIDEN

2.1 De afbraak van pesticiden door bodemorganismen en plantenzymen

Er kunnen zich met behulp van bodemorganismen en plantenzymen een groot aantal biotransformaties van pesticiden voordoen (lit. 1).

De belangrijkste hiervan zijn wel oxidatie en hydrolyse, doch ook reductie, conjugatie en isomerisatie komen voor. De afname van de concentratie vindt dan meestal logaritmisch met de tijd plaats: $\log c = -at$.

In warme, natte grond met een hoog gehalte aan organische stoffen kan een snelle afbraak plaatsvinden, terwijl ook een neutrale tot basische zuurgraad en een goede beluchting de afbraak stimuleren.

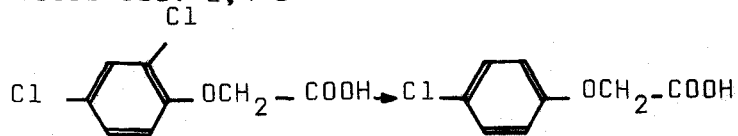
Moeilijker afbreekbaar zijn verbindingen met chloor in de meta-positie en met aromatische ringen.

In onderstaand overzicht zijn de diverse reactietypen met voorbeelden weergegeven:

1. Oxidatie

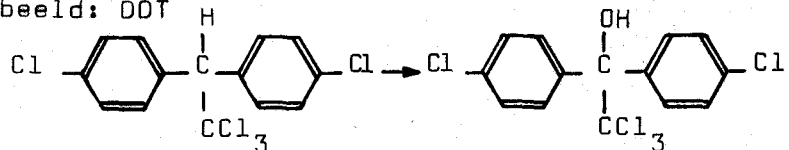
1.a hydroxylering van aromatische ringen;

voorbeeld: 2,4 D



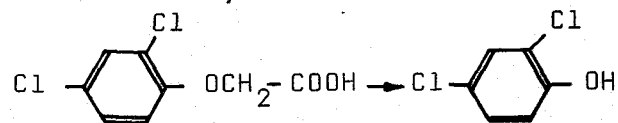
1.b oxidatie van zijketens, omzetting in alcoholen, ketonen en carboxylgroepen;

voorbeeld: DDT

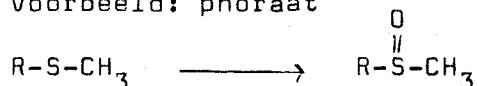


1.c dealkylatie bij een O of S binding;

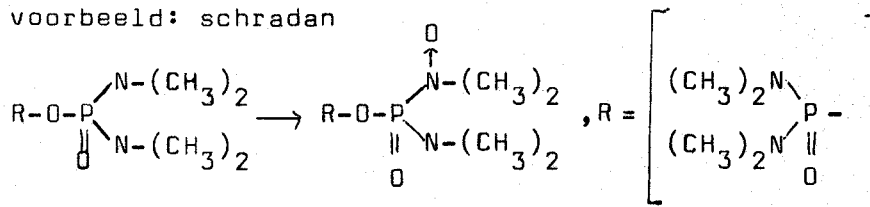
voorbeeld: 2,4 D



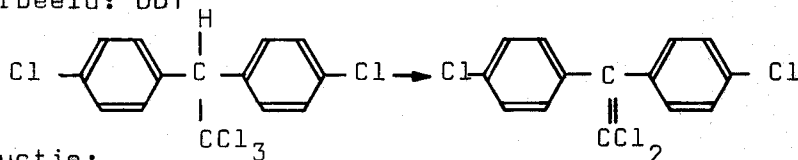
- 1.d sulfoxide vorming;
voorbeeld: phoraat



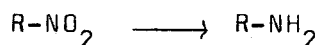
- 1.e N-oxide vorming;
voorbeeld: schradan



2. dehydrogenering en dehydrohalogenering;
voorbeeld: DDT

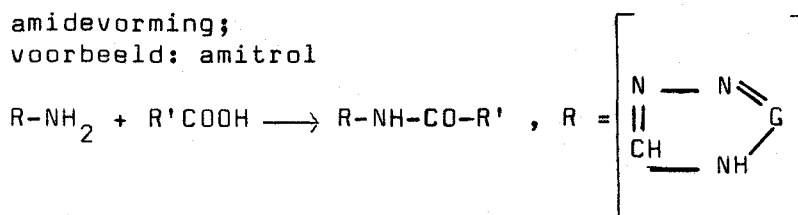


3. reductie;
voorbeeld: DNOC, dinitro-o-cresol

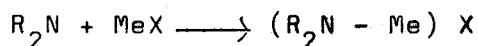


4. conjugatie

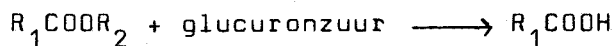
- 4.a amidevorming;
voorbeeld: amitrol



- 4.b metaalcomplexen;
voorbeeld: amitrol

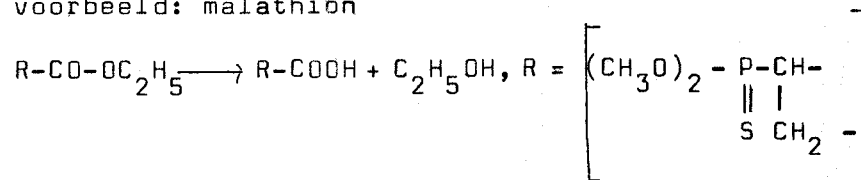


- 4.c glucosiden, glucuronzuur;
voorbeeld: barthrin (6 chloropiperonylchrysanthemumaat)

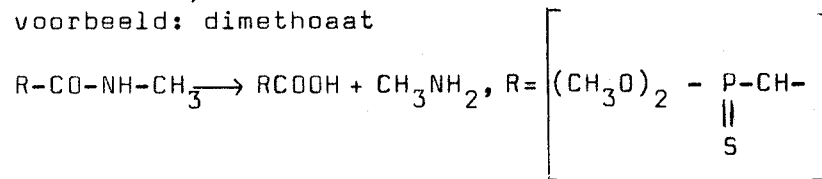


5. hydrolyse

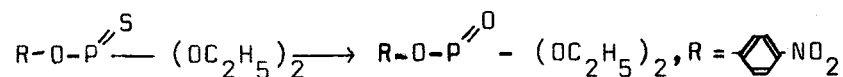
- 5.a van esters;
voorbeeld: malathion



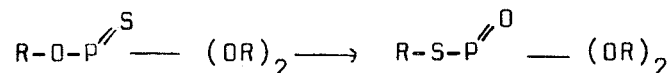
- 5.b van amiden;
voorbeeld: dimethoaat



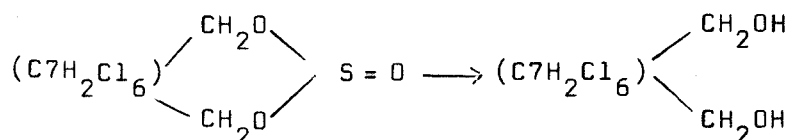
6. Uitwisselingsreacties;
voorbeeld: parathion



7. isomerisatie;
voorbeeld: organische fosfaten

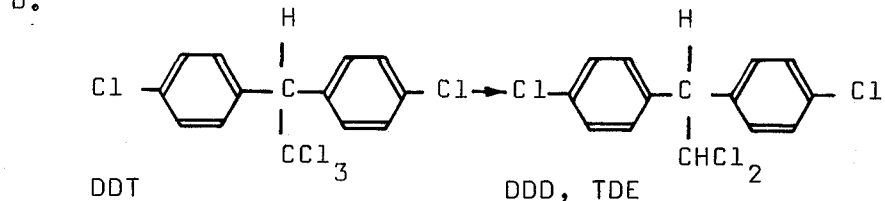
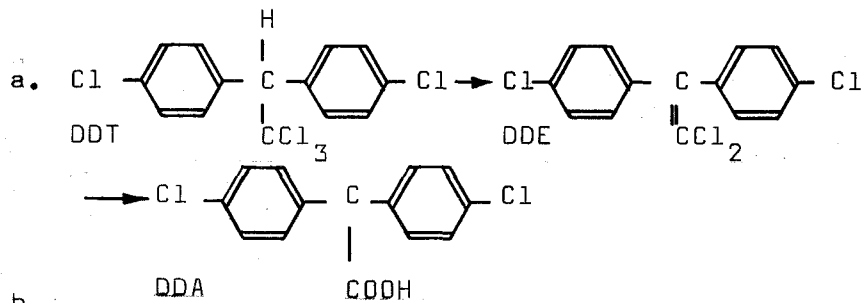


Van de afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen is met uitzondering van DDT niet veel bekend. Van aldrin is echter waar genomen dat het snel wordt omgezet in het epoxide dieldrin. Zo wordt isodrin in endrin omgezet en heptachloor in heptachloorepoxide. Deze omzettingen bezitten evenwel een gelijke giftigheid. Lindaan kan via een S-binding HCl afsplitsing geven, waarbij uiteindelijk pentachloorhexaan, tetra-, tri-, di- en monochloorbenzenen en trichloorfenol gevormd worden. Volgens Leigh (lit. 3.4) echter, is lindaan langs aërobe biologische weg niet afbreekbaar. Het weinig persistente endosulfan wordt geoxideerd tot het even giftige sulfaat en kan door hydrolyse in het niet meer giftige diol omgezet worden.

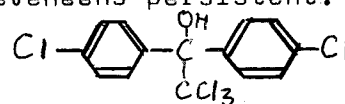


Telodrin kan eveneens een diol vormen en vervolgens zuren en anhydriden.
Van DDT zijn vele afbraakprodukten bekend.

De ontgifting vindt plaats door HCl afsplitsing.
 Verschillende afbraakwegen zijn bekend:



DDE en TDE zijn eveneens persistent. Tevens kankelthaan gevormd worden:

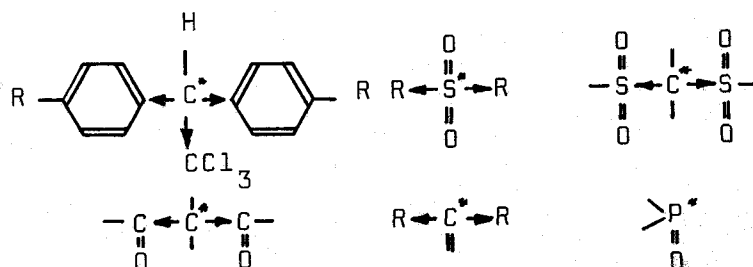


en dichloorbenzofenon.

DDD en DDT hopen zich in het vetweefsel van dier en mens op door het lipofiele karakter van de -CCl₃ en de -CHCl₂ groepen.

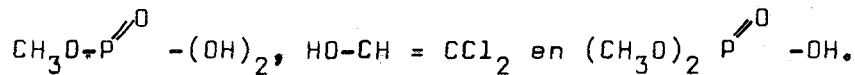
Ook bij lindaan, chloordaan en toxapheen ontstaan door HCl afsplitsing (katalytisch of in alkalisch milieu) toxisch onwerkzame produkten.

Bij heptachloor en dieldrin vindt de ontgifting plaats door diolvorming. Dat door bepaalde omzettingen lang niet altijd de giftigheid verloren gaat, houdt verband met de plaats van de biologische activiteit in het molecuul. Deze actieve plaatsen worden in verband gebracht met bepaalde ruimtelijke configuraties. Op de plaats van een verminderde ladingsdichtheid in het molecuul wordt het biologisch actieve centrum gezien (lit. 4). De grondelementen van de biologisch actieve stoffen zouden zijn:

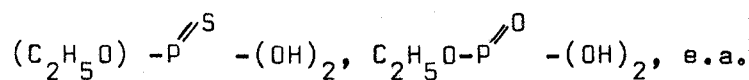
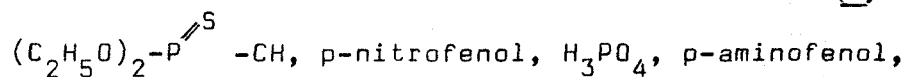


Bij de organische fosfaten vindt enerzijds hydrolyse (ontgiftend) plaats, anderzijds oxidatie van de P = S groep tot de P = O groep. Juist deze laatste groep veroorzaakt door de grotere oplosbaarheid de insecticidewerking, zoals bij paraoxon en malaaxon.

Dichloorvos $(\text{CH}_3\text{O})_2 - \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \end{array} - \text{O} - \text{CH} = \text{CCl}_2$, geeft de volgende omzettingsprodukten:

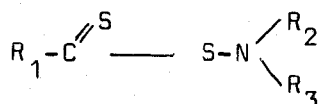
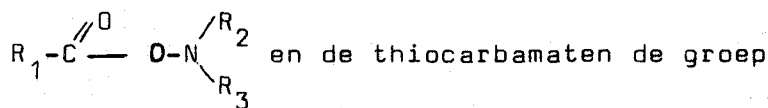


Parathion geeft analoge reacties: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 - \text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ // \\ \end{array} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2$

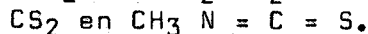
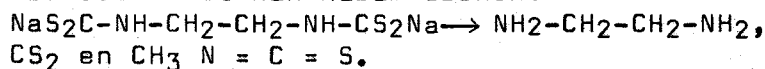


Alle organische fosfaten vertonen dergelijke reacties, bijvoorbeeld acethion, bidrin, dipterex, delnav, diazinon, dimethoat, malathion, phosdrin en fosphamidon. Enkele thioethers, zoals systox en fenthion vormen als tussenprodukten de eveneens giftige sulfoxiden en sulfonen.

De organische carbamaten kunnen eveneens gehydrolyseerd worden. De carbamaten bezitten de snel hydrolyserende groep

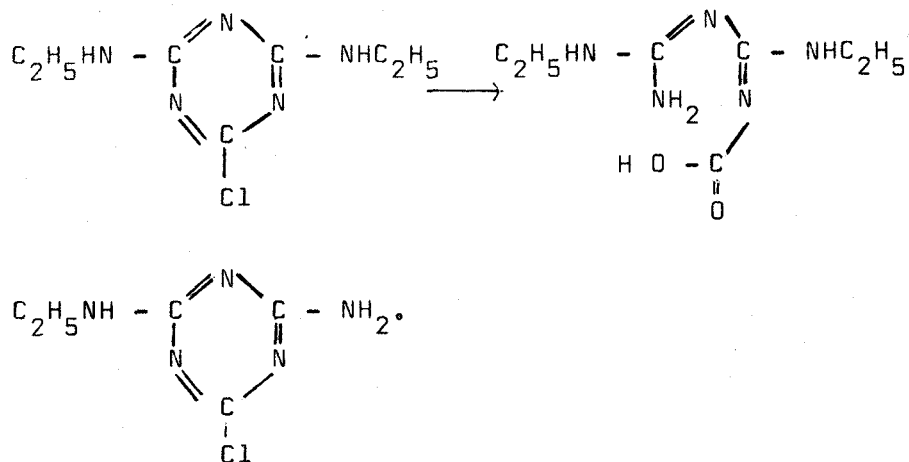


Als voorbeeld kan nabam dienen:



De zelfde reacties vinden plaats met maneb, zineb en vapam en de carbamaten CDEC en EPTC.

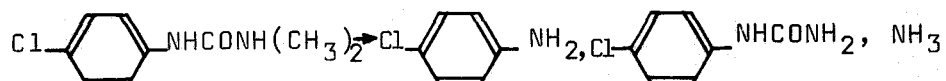
Bij de triazinen kan hydroxylering optreden, zoals bij simazin:



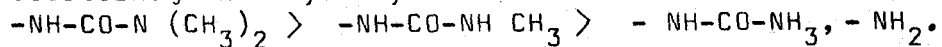
Atrazin, propazin en prometrin laten analoge reacties zien.

De degradatieproducten hebben geen herbicide-eigenschappen, met uitzondering van de monoalkylaminotriazinen, welke sterker fytotoxisch zijn.

De ureumderivaten zijn eveneens onderhevig aan hydrolyse, zoals bij monuron:

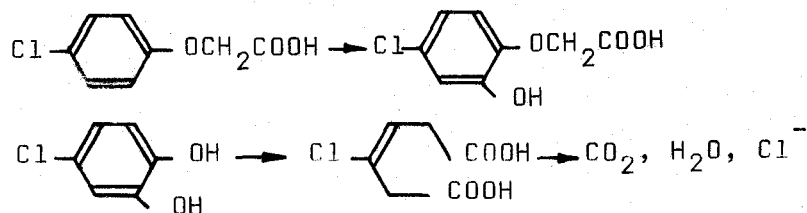


Ook fenuron en diuron reageren aldus met behulp van bacteriën en fungi. De herbicide-activiteit neemt bij voortschrijdende hydrolyse af:



De laatste groepen zijn niet actief. De biologische afbraak verloopt langzamer in de volgorde: fenuron > monuron > diuron en monolinuron > linuron. In de bodem vindt een aërobe afbraak plaats van diuron, terwijl in bodemslib een anaërobe afbraak wordt bewerkstelligd, welke waarschijnlijk veel langzamer loopt.

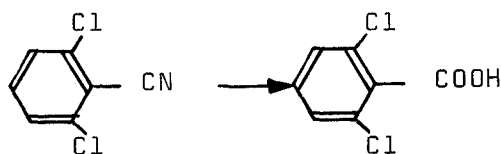
Bij de chloorfenoxyzuren vindt hydroxylering en breuk van de aromatische ring plaats met behulp van bacteriën en actinomyceten:



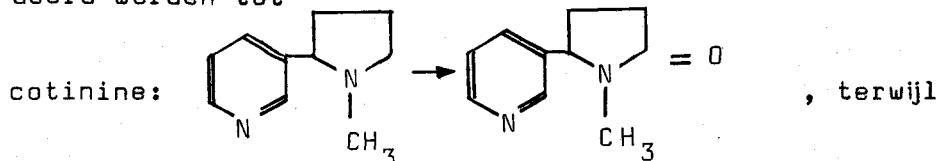
Aldus reageren MCPA, 2, 4D, 2,4,5 T, respectievelijk mono-, di- en trichloorazijnzuur.

De aromatische en alifatische zuren gaan soms koppelingsreacties aan, zoals amiben met glucosiden. Soms vindt oxidatie plaats van de zijketen, zoals bij dalapon, waarbij $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ en $\text{CH}_3\text{-CHCl-COOH}$ ontstaan.

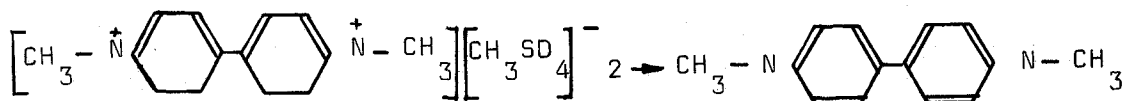
Na behandeling van de genoemde groepen resteert er nog een gemengde groep van pesticiden. Pyrethrinen kunnen door hydrolyse, ketoalcoholen en chrysanthemum zuren vormen. Dichlobenil kan tot het zuur geoxideerd worden.



Aromatische nitroverbindingen kunnen gereduceerd worden tot de aminoverbindingen. Nicotine kan snel geoxideerd worden tot



paraquat (evenals diquat) snel gereduceerd kan worden:



De gemiddelde snelheid waarmee de pesticiden in de bodem na normaal gebruik door bodemorganismen en plantengroei worden afgebroken wordt in de volgende tabel weergegeven (lit. 2). De persistentie is hier gedefinieerd als de tijd, nodig om ten minste 75% van de gedoseerde hoeveelheid te doen verdwijnen.

Tabel 2.1 De persistentie van pesticiden in de bodem

| groep | pesticiden | persistentie (maanden) | accumulatie |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------|---|
| gechloreerde | chloordaan | 60 | matig in vet |
| koolwaterstoffen | DDT, DDD | 48 | sterk in vet |
| | dieldrin | 36 | sterk in vet |
| | lindaan | 36 | geen |
| | aldrin | 24 - 36 | sterk in vet |
| | heptachloor (epoxide) | 24 - 36 | sterk in vet |
| | methoxychloor, toxapheen | | geen |
| | endrin | | matig in vet |
| | endosulfan | $\frac{1}{2}$ | geen |
| | organische fosfaten | diazinon | 3 |
| disystox | | 1 | |
| phoraat | | $\frac{1}{2}$ | |
| malathion, parathion | | $\frac{1}{4}$ - 3 | |
| herbiciden | propazin, picloram | 18 | |
| | simazin, 2,3,6 TBA | 12 | |
| | atrazin, bensulide | 10 | |
| | diphenamide | 8 | |
| | diuron | 8 | matig in visweefsel niet bij honden en ratten |
| | trifluralin | 6 | |
| | 2,4,5 T, monuron | 5 | |
| | linuron, fenuron, dichlobenil | 2 - 4 | acc. bij DNOC |
| | prometrin, amiben, MCPA, TCA | 3 | |
| | CD AA, dicamba, dalapon, CIPC | 2 | |
| | CDEC | $1\frac{1}{2}$ | |
| | 2,4 D, IPC, EPTC | $\frac{1}{2}$ - 1 | |
| | barban, carbaryl | $\frac{1}{2}$ | |
| | paraquat, diquat | $< \frac{1}{4}$ | |

Duidelijk blijkt de persistentie van de gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem, welke in jaren gemeten wordt, doch ook van de triazines- en ureumverbindingen, waarvan de exponenten simazin en diuron een tamelijke persistentie vertonen, 8 tot 18 maanden.

Een grote variatie in de persistentie is evenwel mogelijk. Het blijkt namelijk dat 2,4 D in warm aëroob water slechts 6 dagen persistent is, echter in koud anaëroob

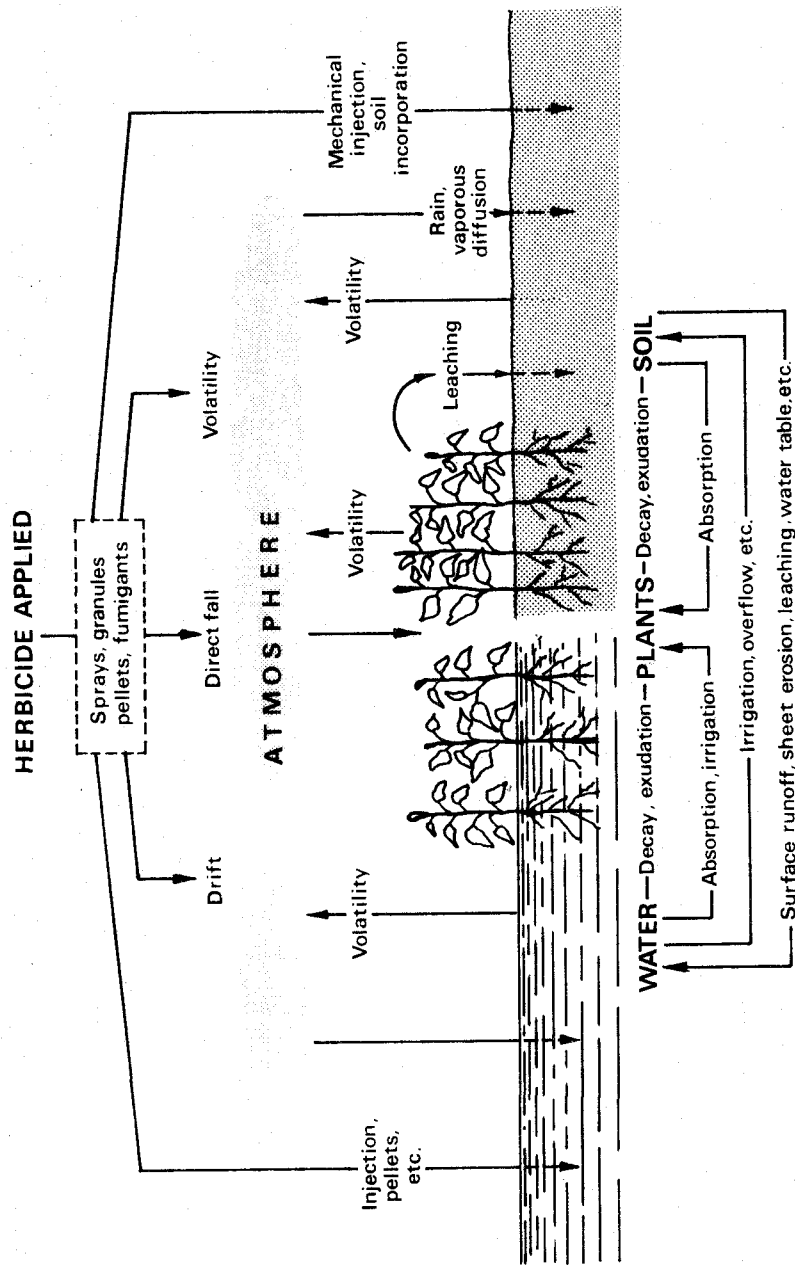


fig. 2.2 FYSISCHE PROCESSEN IN BODEM EN WATER

water gedurende 80 dagen.

In modder van meren, welke reeds eerder behandeld zijn met 2,4 D, is dit herbicide gedurende 1 maand persistent; bij een eerste behandeling evenwel 2 maanden.

Tamelijk persistent zijn ook picloram (4 amino - 3,5,6 trichloorpicolinezuur) en 2,3,6 TBA (2,3,6 trichloorbenzoezuur).

Andere aromatische en alifatische zuren, zoals amiben (3 amino - 2,5-dichloorbenzoezuur), dalapon (2,2 dichloorpropionzuur) en dicamba (3,6 dichloor - 8 - anijszuur) zijn slechts enkele maanden stabiel.

2.2 Fysische verschijnselen in bodem en water

Tot nu toe is gesproken over de biochemische afbraak door micro-organismen en plantenenzymen. Tegelijkertijd met deze biologische en chemische processen treden er een aantal fysische processen in werking, welke het mogelijk maken, dat pesticiden waterverontreinigingen veroorzaken (fig. 2.2), (lit 1).

De mogelijkheid van grondwaterverontreiniging is afhankelijk van de oplosbaarheid van de pesticiden in water, het adsorberend vermogen van de grondsoort en de mate van beregening of bevoeiing (infiltratie).

Oppervlaktewater kan indirect door uitwassing van beledende landerijen of direct door de algen- en waterplantenbestrijding met pesticiden verontreinigd worden. In het oppervlaktewater treedt vervolgens veelal een grote mate van adsorptie op het slib en absorptie in plantaardige en dierlijke organismen op.

2.2.1 Transport naar de lucht

De verdamping kan afhankelijk van het type pesticide zeer intensief zijn, zoals blijkt uit proeven, waarbij de verdampingssnelheid van dalapon op glas gemeten werd.

Tabel 2.2.1 De verdampingssnelheid van dalapon op glas bij 20 °C (lit.1)

| <u>Dalaponderivaten</u> | <u>Verdamping (mg/cm², uur)</u> |
|-------------------------|--|
| ethylester | 15 |
| n-butylester | 1,6 |
| zuur | 0,27 |
| diethyleenglycolester | 0,01 |

Bij de carbamaat EPTC en bij vele andere pesticiden is gemeten, dat het verdampingsverlies in natte grond aanzienlijk groter is dan het dampverlies in droge grond.

De verdampingssnelheid neemt toe bij een geringer adsorptievermogen van de grondsoort. Er heerst een vloeistof-damp evenwicht tussen de lucht en het in de bodemcapillairen vastgehouden pesticide bevattende water en een vloeistof-vast evenwicht tussen het grondwater en de bodemdeeltjes.

Een hogere temperatuur, veel zon, meer wind en een hogere aanvangsconcentratie verhogen het dampverlies. De nematociden: methylbromide, ethyleendibromide, dibroomchloorpropan, dichloorpropeen en dibroombuteen verdampen in enkele dagen uit de bodem en geven dus weinig kans op verontreinigingen.

Van vele pesticiden is bekend, dat er een langzame fotochemische ontleding kan plaatsvinden. Deze ontleding blijkt het snelst met ver ultraviolet licht op te treden, zonlicht is evenwel ook werkzaam. Bekend is de fotochemische ontleding van ureumverbindingen, triazines, uracillen, amiben, CDEC, diquat en paraquat, doch ook de gechloreerde koolwaterstoffen als aldrin, dieldrin en DDT worden onder invloed van licht langzaam ontleed.

2.2.2 Transport naar het grondwater

De adsorptie aan de bodemdeeltjes, de oplosbaarheid en het transport in de bodem blijken zeer nauw samen te hangen.

Transport in een bodemlaag kan in dit opzicht vergeleken worden met kolomchromatografie (lit. 3). Het adsorbens bestaat uit de bodemdeeltjes met een laagje geadsorbeerd water, het uitwasmiddel is water. De pesticiden zullen zich over het adsorbens en het water verdelen en bij een verticaal watertransport in zekere mate meegevoerd worden. De penetratie in de bodem is dan evenredig met de oplosbaarheid van de pesticiden in water en omgekeerd evenredig met het adsorptievermogen van de grondsoort.

Over het algemeen worden de pesticiden sterk geadsorbeerd, de omzettingsprodukten zijn door een grotere polariteit evenwel meestal beter wateroplosbaar en zullen dus meer meegevoerd worden.

Er zijn echter grote verschillen in de oplosbaarheid van de pesticiden (zie tabel 1.1a) en het adsorptievermogen van de verschillende grondsoorten. De eigenschappen van de grond zijn van groot belang: de soort grond, het zand-, silt- en kleigehalte (zie fig. 2.2.2), het humusgehalte, de pH, de temperatuur en de vochtigheid.

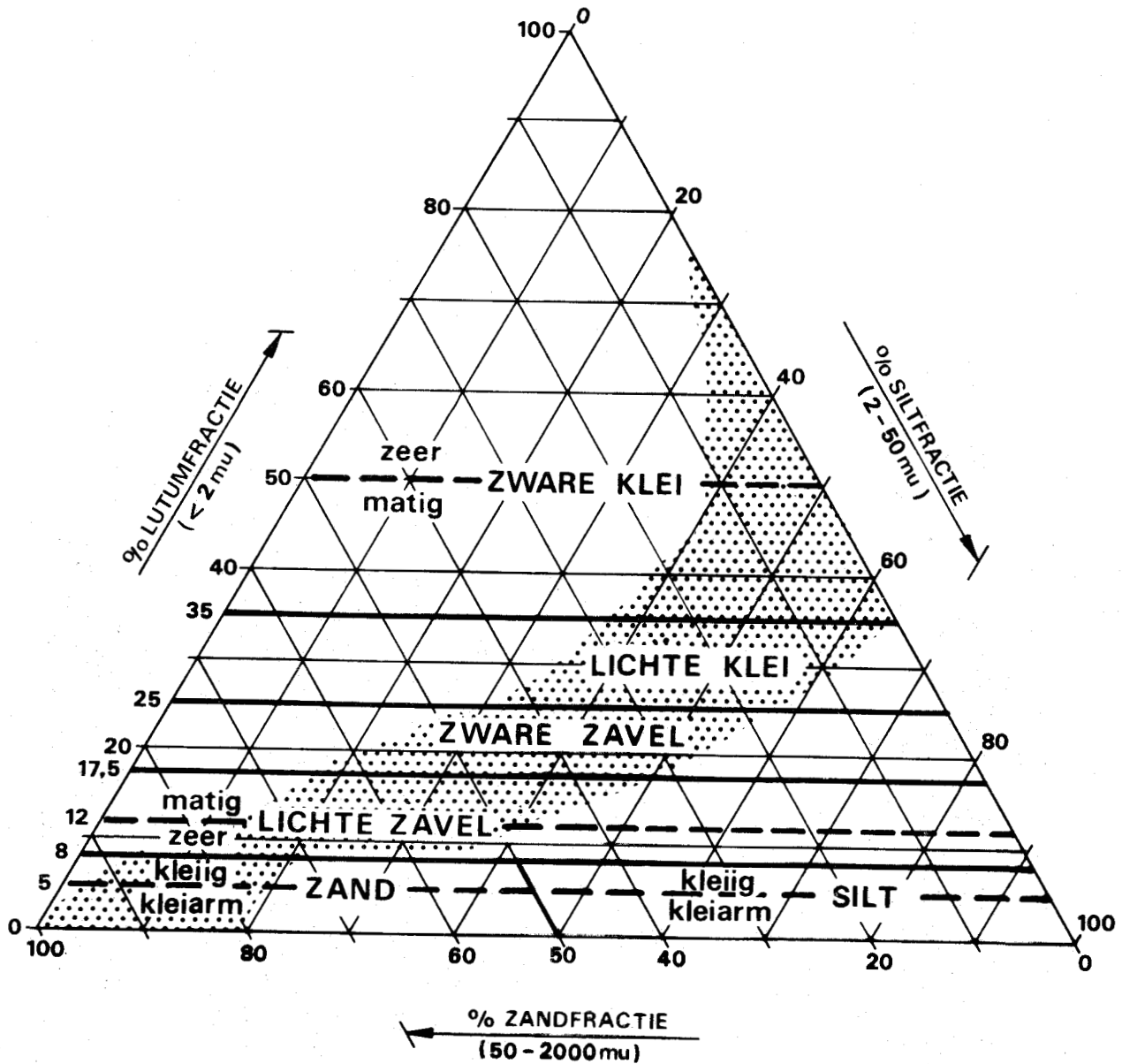


fig. 2.22a

Indeling en benaming van niet-eolische afzettingen, zowel zand als zwaarder materiaal (z.g. klei-driehoek). Het merendeel van de monsters uit rivier- en zeeleigebieden ligt in de grijze zone

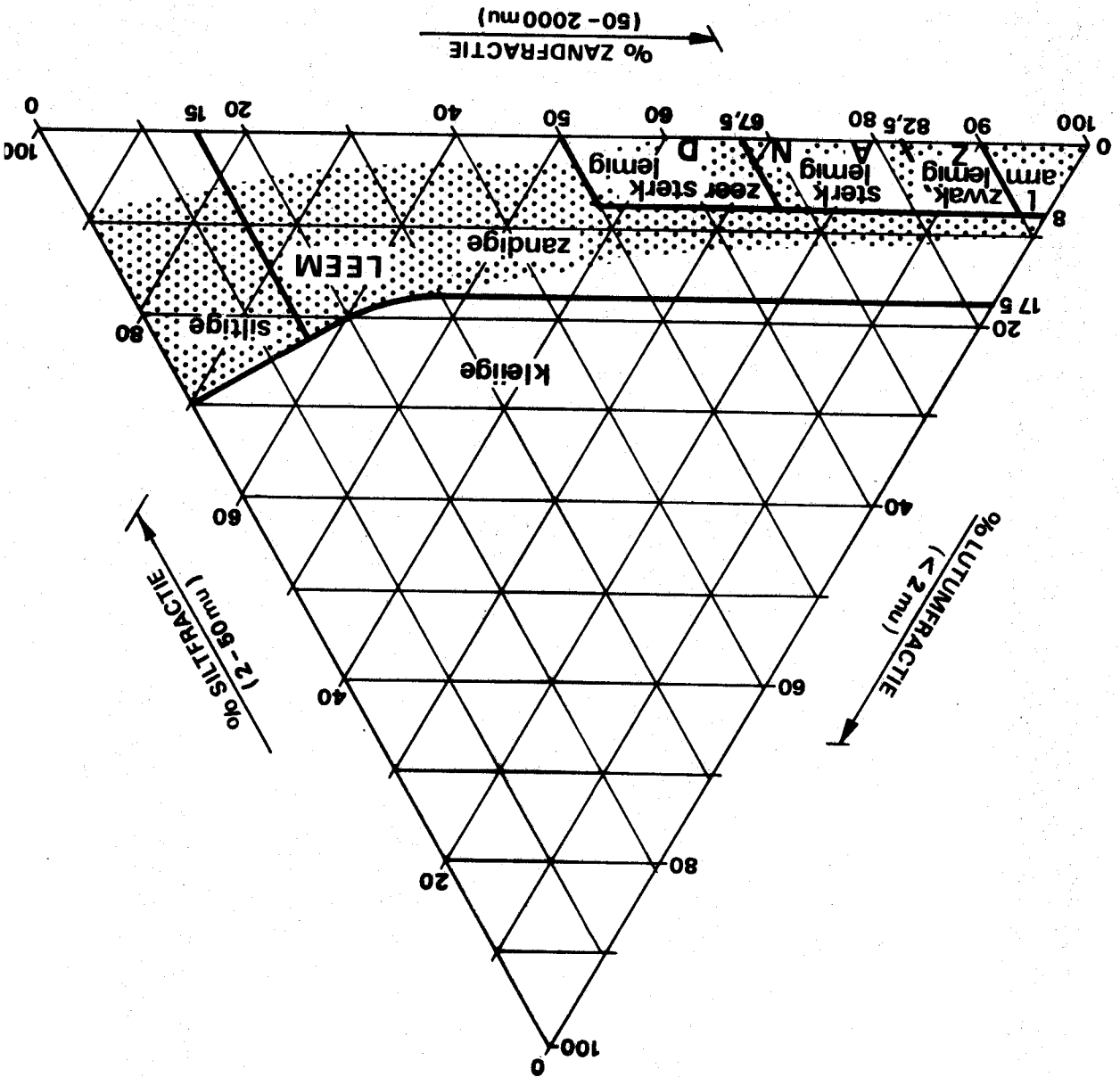


fig. 2.2.2b

Indeling en benaming van eolische afzet-
tingen, zowel zand als zwaarder materiaal
(z.g. leem-driehoek). Het merendeel van de
monsters uit dekzand- en lössgebieden ligt
in de grijze zone

Droge grond zal de pesticiden zeer langdurig kunnen adsorberen. Op vochtige grond vindt naast het zeer trage transport door het regenwater een intensieve biologische afbraak plaats.

Beran (lit. 3) onderzocht verschillende leem- en zandgronden, waarvan het klei- en leemgehalte ($< 20 \mu$) varieerde van 3 tot 45%. De watercapaciteit varieerde van 27 tot 37%, de pH van 6,3 tot 8,3, het kalkgehalte van 0 tot 37% en het humusgehalte van 0 tot 3,3%. De pH kan van grote invloed zijn op het transport in de bodem.

In het basische gebied kunnen enkele groepen van pesticiden, zoals de aromatische zuren (b.v. 2,4 Den 2,4,5 T) en de gesubstitueerde fenolen zouten vormen, waardoor ze goed wateroplosbaar en dus transportabel worden.

Goed oplosbaar in water zijn ook een aantal organische carbamaten en fosfaten, uitermate slecht oplosbaar zijn de gechlloreerde koolwaterstoffen. Beran beregende kolommen van 50 cm lengte van de diverse grondsoorten met 1000 mm per 7 maanden en kwam tot de volgende conclusies: De retentie is sterk afhankelijk van het adsorptievermogen van de bodem; Aanvankelijk neemt de retentie in de volgorde lindaan, DDT, aldrin en parathion af; In de loop der tijd echter kan verandering in deze volgorde optreden naar gelang de grondsoort. Parathion blijkt op zandgronden, speciaal bij een hoge pH, beter vastgehouden te worden dan op andere grondsoorten. Als algemene verschijnselen komen naar voren, dat bij een grondsoort met een hoog humus- en kleigehalte de adsorptie van de pesticiden het grootst is, en dat een intensievere berekening en een grotere wateroplosbaarheid het transport naar diepere bodemlagen bevordert (aldrin $<$ dieldrin $<$ lindaan). Verontreiniging van diep grondwater zou volgens Beran niet te duchten zijn bij gebruik van aldrin, dieldrin, DDT en parathion op alle onderzochte grondsoorten. Alleen lindaan kan op zandgronden gevaar opleveren.

Zeer groot blijkt het adsorberend vermogen van veengronden te zijn.

Zo is gevonden dat vanuit veen met 40% organische stof na $3\frac{1}{2}$ jaar 1,4 x zoveel DDT, 3,5 x zoveel aldrin en 8,5 x meer lindaan geëxtraheerd kon worden dan uit leem met 3,8% organische stof (lit. 7).

Onderstaande tabel geeft nog een beeld van de retentie van aldrin en dieldrin in verschillende grondsoorten.

Tabel 2.2.2a De retentie van 10 ppm aldrin en dieldrin als functie van de vochtigheid en de grondsoort

| grondsoort | % teruggevonden na 112 dagen | grondsoort | % organische stof | % teruggevonden na 56 dagen |
|-----------------------------|------------------------------|------------|-------------------|-----------------------------|
| natte leem | 45,7 | kwartszand | 0 | 1,2 |
| natte leem in een autoclaaf | 61,5 | zand | 0,8 | 61,4 |
| droge leem | 87,9 | leem | 4,1 | 70,2 |
| | | veen | 40 | 75,6 |

De mobiliteit blijkt toe te nemen in de volgorde veen < leem < zand < kwartszand.

Leh (lit. 4) onderzocht eveneens het transport van een aantal herbiciden op een humusarme grond (0,6%), op zand met een laag leem- en humusgehalte (1,5%) en op zand met een hoog humusgehalte (7%). Hiervoor beregende hij kolommen van 20 cm lengte en 12,5 cm diameter met 40 tot 240 mm water. De hierna volgende tabel geeft de resultaten weer.

Tabel 2.2.2b De neerslaghoogte (mm) voor een doorslag van 10% van een aantal herbiciden (10 - 100 mg) op een kolom van 20 cm zand

| herbicide | zand met humuszuur oplosbaarheid | | | (mg/l) |
|-------------------------|----------------------------------|-------|-------|-----------|
| | 0,6% | 1,5% | 7,0% | |
| | mm neerslag | | | |
| Natriumtrichlooraacetat | 56 | 40 | 40 | 1.200.000 |
| dalapon | - | 64 | 80 | 570.000 |
| amitrol | 56 | 240 | 240 | 280.000 |
| monolinuron | 56 | 104 | >240 | 580 |
| pyrazon | 56 | 120 | >240 | 300 |
| linuron | 72 | >>240 | >>240 | 75 |
| prometryn | 64 | >240 | >240 | 48 |
| simazin | 96 | 280 | >360 | 5 |

Duidelijk blijkt dat het transport toeneemt met de oplosbaarheid en afneemt met het humusgehalte. De berekening mag bij deze proeven als exceptioneel gezien worden, zodat onder normale omstandigheden veel minder gevaar te duchten is voor grondwaterverontreiniging met de genoemde herbiciden. Niettemin zal het transport naar diepere bodemlagen, waar nauwelijks nog microben werkzaam zijn, gevaar voor ophoping (accumulatie) op te kunnen leveren.

Volgens Burnside (lit. 5) blijkt monuron in drie verschillende grondsoorten in 4 maanden tot 45 cm in de grond te zijn gezakt en in 2 à 3 jaar tot 80 cm. Simazin en atrazin blijken in 16 maanden tot 60 cm in de bodem voor te komen.

Ook bij een aantal ureumderivaten blijkt het adsorptievermogen toe te nemen in dezelfde volgorde: zand < kleileem < aarde met een hoog humusgehalte (lit.6). De adsorptie van de ureumverbindingen zelf neemt toe in de volgorde fenuron < monuron < diuron < neburon chloroxuron.

De alkylalkoxyderivaten (monolinuron < linuron) adsorberen wat beter dan de dialkylderivaten.

Een grotere adsorptie treedt ook op bij broomsubstitutie.

De methyl- en phenylcarbamaten (b.v. CIPC) worden nauwelijks uit de grond uitgewassen, hetgeen ook geldt voor dichlobenil.

Amiben en dicamba daarentegen worden alleen op humusrijke grond tegengehouden (lit. 6).

Edward (lit. 8) liet zien dat de gechlloreerde koolwaterstoffen helemaal niet, dimethoaat evenmin en phoraat zeer weinig in de grond doordrong.

2.2.3 Adsorptie versus biodegradatie

Verwacht kan worden dat de sterker geadsorbeerde pesticiden minder snel afgebroken worden door de micro-organismen, welke in de waterfase werkzaam zijn. Bij de sterk adsorberende humusrijke gronden heerst echter soms een dermate gunstig afbraakmilieu, dat hier de afbraak toch sneller plaatsvindt.

Ebeling (lit 7) laat zien dat TCA veel sneller wordt afgebroken in zand en leem dan in veengrond met een hoog gehalte van colloïdale klei en organische stof. Door de sterke adsorptie in veen treedt een verkapte vorm van persistentie op. Een grote mate van adsorptie heeft anderzijds tot gevolg dat een veel grotere dosis van de pesticiden nodig is om het beoogde bestrijdingseffect te bereiken.

Zo bleek bijvoorbeeld dat in bentonietearde 150 x meer monuron nodig was dan in kaolinetearde om een ppm oplossing in de waterfase te verkrijgen. Vocht concurreert met de insecticiden om de adsorptieplaatsen op de aardedeeltjes, waardoor bijvoorbeeld de activiteit van heptachloor, aldrin, diazinon, malathion en parathion in vochtige grond toeneemt.

Persistentie kan dan gedefinieerd worden als de tijd waarin een stof zijn werking uitoefent en waarin de concentratie terugloopt tot een residu van 0 - 25%. De persistentie neemt af bij een rijk biologisch leven in een vochtige, warme en humus bevattende grondsoort.

Op droge zandgronden en op veengronden kunnen de pesticiden langdurig geadsorbeerd blijven, zonder dat zij veel effect sorteren. De retentie is dan groot, de biodegradatie vrijwel nihil en ook is er geen sprake van transport in de bodem.

De stof behoudt in principe evenwel de mogelijkheid onder andere omstandigheden zijn werking weer uit te oefenen.

2.2.4 Het gedrag in oppervlaktewater

Ook in oppervlaktewater vindt een sterke concentrering plaats op het slib en in levende organismen. Dit is reeds gebleken in deel 1.3.4.

De hierna volgende tabel illustreert deze verschijnselen nogmaals, nu voor dichlobenil (lit 9).

Tabel 2.2.4 De persistentie van dichlobenil in oppervlaktewater

| Toegevoegde dichlobenil → ppm teruggevonden na | 0,6 ppm in granules | | | | 20 ppm in poeder | |
|---|---------------------|-----|------|-----|------------------|-----|
| | water | vis | slib | alg | water | vis |
| 3 dagen | 0,1 | 3 | 13 | 560 | 50 ^{*)} | 100 |
| 14 dagen | 0,4 | 6 | 4 | 10 | 0,6 | 4 |
| 30 dagen | 0,2 | 6 | 3 | 5 | 0,1 | 0,7 |
| 80 dagen | 0,1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0,1 |

De geringe concentraties, welke in gefiltreerd rivierwater gevonden worden zijn dus in het geheel niet representatief voor het totale gehalte van deze stoffen. Op het slib en in levende organisme bevindt zich een veelvoud van de hoeveelheid in het water. Dit houdt evenwel in dat ook na het wegvallen van de bron van de verontreiniging nog langdurig geringe concentraties in het water zullen voorkomen: Er is sprake van adsorptie aan slib tijdens de lozing en desorptie

^{*)} Te hoog, mogelijk door flotatie op het oppervlak.

naderhand. Dezelfde processen treden op ten aanzien van kwik- en olieverontreiniging. Belangrijk hierbij is is dat in stromend water (Maas, Rijn) het slib zich langzamer verplaatst dan het water.

2.2.5 Samenvatting

Indien bepaalde gebieden met pesticiden zijn behandeld, treden naast een aantal biochemische processen enkele fysische processen in werking. Bij een vochtige grondsoort kan door verdamping (codestillatie) transport naar de lucht plaatsvinden.

Doorgaans zal er evenwel door de regenval een transport in de richting van het grondwater plaatsvinden. Dit transport is sterk afhankelijk van het adsorptievermogen van de grondsoort en van de wateroplosbaarheid van het betreffende pesticide.

Gebleken is dat grondsoorten met een hoog humus- en kleigehalte de meeste pesticiden in de bovenste bodemlagen zullen vasthouden. In sterke mate geldt dit voor de zeer weinig wateroplosbare (persistente) gechlorideerde koolwaterstoffen. Bij zandgronden met een laag humusgehalte kan er bij forse beregening evenwel aanzienlijke penetratie in de bodem optreden, zoals voor lindaan is geconstateerd. Het goed wateroplosbare dicamba zal alleen op humusrijke grondsoorten voldoende teruggehouden worden.

De wateroplosbaarheid van diverse groepen van weinig persistente pesticiden, zoals de organische fosfaten en vele herbiciden is veel groter, zodat er een groter gevaar van transport naar lagere bodemlagen aanwezig is. De snelheid van de biochemische degradatie van deze verbindingen is echter van dien aard, dat normaliter weinig gevaar bestaat, dat deze stoffen in het grondwater zullen doordringen.

Het blijkt, dat een aantal pesticiden zeer resistent is tegen het biologische afbraakproces, dat zich in natuurlijk water en in de bodem voltrekt. Dit geldt vooral voor de gechloreerde koolwaterstoffen. Deze kunnen jarenlang in het grond- en oppervlaktewater verblijven, zonder dat ze worden afgebroken (lit 1).

Het is daarom van belang na te gaan in hoeverre de pesticiden tijdens de waterzuivering worden verwijderd. Bij de zuivering van grondwater, bestaande uit beluchting, ijzer-, mangaan- en ammoniakverwijdering, snelfiltratie en langzame zandfiltratie mag nauwelijks een goede verwijdering van deze stoffen verwacht worden. Ten aanzien van de zuivering van oppervlaktewater is belangrijk werk verricht door Robeck (lit 2), die het lot van de volgende pesticiden onderzocht heeft: DDT, lindaan, dieldrin, endrin, parathion en 2, 4, 5T-ester. In tabel 3.1 is een samenvatting van zijn en ander werk weergegeven.

Tabel 3.1 De verwijdering van pesticiden door enkele waterzuiveringstechnieken

| stof | coagulatie filtratie | chloor | permanganaat | ozon | kool |
|-------------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| aldrin | | + (4,8) | + (4,8) | dieldrin? | + (2,9) |
| endrin | + (2) | - (4) | - (4) | | + (2,9) |
| dieldrin | + (2) | - (2) | - (2) | | + (2) |
| lindaan | - (2) | - (2,4,8) | - (2,4,8) | | + (2,9) |
| DDT | + (2,5) | - (2,4,8) | - (2,4,8) | | + (5,10,11) |
| endosulfan | + | | | sulfaat?(9) | |
| rotenon | | + (5,11,12) | | | + |
| toxapheen | | + (5,11,12,) | | | + |
| heptachloor | | - (4,8) | + (4,8) | | |
| parathion | + (2) | + (2) | - (2) | para-oxon? | + (2) |
| CIPC | | | | | + (13) |
| 2,4 dichloorfenol | | | + (5) | | + (14,15) |
| 2,4D | | | | | + (14,15) |
| 2, 4, 5T-ester | + (2) | - (2) | | | + (14,15) |
| dicamba | | | | | + (15) |
| amiben | | | | | + (15) |
| diquat | + (3) | | | | + (3,11) |
| paraquat | + (3) | | | | + (3,11) |

(2) oplossing van 10 ppb, + goede verwijdering, - geen of slechte verwijdering

() literatuurverwijzingen.

Het blijkt dat door coagulatie, gevolgd door snel-filtratie slechts enkele stoffen goed verwijderd worden, namelijk DDT, endosulfan, paraquat en diquat (lit 3), terwijl dieldrin, endrin en 2,4, 5T-ester gedeeltelijk verwijderd worden. Dit zuiverend effect moet vooral op rekening geschoven worden van de slibverwijdering, waaraan het grootste deel van het in het water aanwezige pesticide is geadsorbeerd.

Chloring heeft behalve ten aanzien van aldrin op de gechloreerde koolwaterstoffen geen vat. Parathion evenwel blijkt er goed door verwijderd te worden.

Oxydatie met permanganaat leverde voor vrijwel geen der onderzochte stoffen positieve resultaten op. Wel werd een gunstig resultaat verkregen voor heptachloor (lit 4) en 2, 4 dichloorfenol (lit 5).

Door ozon werden alle onderzochte stoffen slechts gedeeltelijk afgebroken: 10 ppb parathion werd bijvoorbeeld voor 76% verwijderd.

Men dient bij de oxydatie van deze stof echter rekening te houden met de mogelijke vorming van het eveneens zeer giftige para-oxon. Dit geldt in het algemeen voor de organische fosfaten.

Verreweg de beste resultaten werden verkregen met actieve kool.

Alle onderzochte stoffen, zowel de gechloreerde koolwaterstoffen, als de organische fosfaten en herbiciden blijken met actieve kool verwijderd te kunnen worden. Korrelkoolfilters leveren daarbij veruit de beste resultaten op.

Toediening van poederkool voldoet echter reeds in de meeste gevallen (lit 6, 2, 7, 1), zoals uit tabel 3.2 blijkt.

Tabel 3.2 Verwijdering (%) van 10 ppb van verschillende pesticiden met actieve kool (lit 2), (verblijftijd koolfilter 15 minuten)

| stof | dosis actieve kool (ppm) | | | koolfilter |
|---------------|--------------------------|-----|-----|------------|
| | 5 | 10 | 20 | |
| DDT | - | - | - | >99 |
| lindaan | 30 | 55 | 80 | >99 |
| dielddrin | 75 | 85 | 92 | >99 |
| endrin | 80 | 90 | 94 | >99 |
| parathion | >99 | >99 | >99 | >99 |
| 2,4, 5T-ester | 80 | 90 | 95 | >99 |

Samenvattend blijkt dat de pesticiden door bijna alle chemische en fysische waterzuiveringsprocessen onvoldoende worden verwijderd.

Ozonisering vormt hierop geen uitzondering. Alleen met behulp van actieve kool treedt er een adequate zuivering op. Adsorptie op actieve kool lijkt daarom de beste oplossing voor het verwijderen van het huidige pakket van de pesticiden.

SAMENVATTING

Naar aanleiding van een aantal vragen, welke zich voordeden als gevolg van een steeds toenemend gebruik van pesticiden ook bij of in waterwingebieden, is een inventarisering gemaakt van gegevens over de eigenschappen van deze stoffen, hun voorkomen in het milieu, de natuurlijke verwijdering en afbraak en de verwijdering bij de waterzuivering.

Het blijkt dat vooral de persistente gechloreerde koolwaterstoffen reeds ver zijn doorgedrongen in ons milieu, getuige de accumulatie bij vogels en vissen. Door het oppervlaktewater kunnen deze stoffen over grote afstanden worden getransporteerd. Door het vele gebruik komen van tijd tot tijd ook transportongevallen voor. Ook door veel minder persistente pesticiden zijn, zij het slechts plaatselijk en tijdelijk, verontreinigingen opgetreden. Van ophoping in het milieu is echter nog geen sprake, vanwege de relatief snelle afbraak van deze stoffen. Van het gedrag van omzettingsprodukten van pesticiden in het milieu is weinig bekend.

De persistentie van de gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem bedraagt gemiddeld 2 tot 5 jaar, van herbiciden zoals simazin en diuron 8 tot 18 maanden en van de organische fosfaten en carbamaten 1 tot 13 weken. Geheel blijvend zijn uitsluitend de anorganische bestanddelen van de arseen-, kwik- en loodhoudende organische pesticiden.

Indien de bodem verontreinigd is met pesticiden zal een mogelijk transport naar het grondwater sterk afhangen van de lokale condities. Het adsorptievermogen van de bodem, vooral van die met een hoog humus- en kleigehalte, is aanzienlijk. Niettemin dreigt er gevaar van doordringing in het grondwater in humusarme zandgronden, speciaal door de beter in water oplosbare pesticiden. Dit gevaar bestaat vooral indien er infiltratie in zandgronden plaatsvindt. De geforceerde waterstroming in de zanderige bodem kan doorslag van pesticiden veroorzaken.

Het valt niet te verwachten, dat gepercoleerde pesticiden door de gebruikelijke grondwaterzuivering zullen worden verwijderd.

In oppervlaktewater zijn reeds veelvuldig residu's van pesticiden waargenomen, ook in de Nederlandse oppervlaktewateren.

De verwijdering van pesticiden is bij een conventionele oppervlaktewaterzuivering soms goed, vooral omdat ze veelal voor een groot deel geadsorbeerd zijn aan het slib.

Bij alle onderzochte pesticiden is evenwel gevonden dat alleen korrelkoolfiltratie deze stoffen volledig kan verwijderen.

Aangezien een aantal van de pesticiden zich ook in het menselijk lichaam blijken op te hopen, lijkt het noodzakelijk bij het gebruik van oppervlaktewater te beschikken over actieve koolinstallaties.

Enkele begrippen

- | | |
|------------------------|---|
| pesticiden | - verzamelnaam voor de bestrijdingsmiddelen zoals insecticiden en herbiciden. |
| persistente pesticiden | - pesticiden, welke zeer traag in de natuur worden afgebroken. De persistentie wordt meestal uitgedrukt als de tijd waarin een pesticide zijn werking uitoefent en waarin de concentratie terugloopt tot een residu van minder dan 25%. |
| retentie | - vasthouden door adsorptie aan bepaalde grondsoorten. |
| accumulatie | - het ophopen van stoffen, doordat de toevoer de afvoer en/of afbraak overtreft. |

LITERATUUR

Deel 1.1

1. H. Martin
Pesticide Manual, Ed. 1968, Brit. Crop. Prot. Council.
2. Wijziging Residu Beschikking Ned. Staatscourant,
10 maart 1969.
3. Vergaderstuk 2c-1970, Werkgroep Organische Stoffen,
KIWA.
4. J. Ringelberg, J. Willemsen, J.H. Koeman,
H.L. van der Maas
De giftigheid van diuron voor Daphnia Magna en voor
vis, accumulatie van diuron in vis.
Mededelingen van de hydrobiologische vereniging 4
(1) maart 1970.
5. Report of the committee on Water Quality Criteria,
Washington 1968.
6. R. Courtris, C. Gomella
Micropollution. IWSA
General Report nr. 2, Vienna, 1969.

Deel 1.2

1. J.P. Frawley
"Research in Pesticides" ed. C.O. Chichester, Acad.
Press, New York 1965, p.69.
2. W. Perkow
Die Insektizide, Hüttig Verlag, Heidelberg 1968,
p. 198, 287, 512.

Deel 1.3

1. E.H. Marth
Residues and some effect of chlorinated hydrocarbon
insecticides in biological material.
Residus Reviews 9 (1965) 1.
2. F.A. Gunther
Insecticide Residues in citrus fruits, Residue
Reviews 28 (1969), 44.
3. W.F. Durham
Effects of pesticides on man, uit: "Research in
Pesticides" ed. C.O. Chichester, New York, 1965, p.93.

4. M.L. Schafer, J.E. Campell
"Distribution of Pesticide residues in Human Body-tissues".
Uit: "Organic pesticides in the environment", 1965, p. 89.
5. B.J. Liska, W.J. Stadelman
Effect of processing on pesticides foods.
Residue Reviews 29 (1969), 62.
6. B.T. Croll
Organo-chlorine insecticides in water, part I, Water Treatment and Examination 18 (1969) 255.
7. P.H. King c.s.
Distribution of pesticides in surface waters.
JAWWA 61 (1969) 483.
8. M.L. Schafer c.s.
Pesticides in drinking water, Waters from the Mississippi and Missouri Rivers, Environm. Sc. Techn. 3 (1969) 1261.
9. H.P. Nicholson, J.R. Thoman
Pesticide persistence in public water, their detection and removal.
Uit: "Research Pesticides" ed. c.o. Chichester New York, 1965, p. 81.
10. W.E. Westlake, F.A. Gunther
"Occurrence and mode of introduction of pesticides in the environment".
Uit: "Organic pesticides in the environment" 1965, p.110.
11. S.C. Marnick, R.F. Gaufin, A.R. Gaufin
Concentrations of pesticides in aquatic environments.
JAWWA 58 (1966) 601.

Deel 2.1

1. E.H. Marth
Residues and some effects of chlorinated hydrocarbon insecticides in biological material, Residue Reviews 9 (1965) 1.
2. C.A. Edwards, E.B. Dennis
Some effects of aldrin and DDT on the soil fauna of arable land.
Nature 188 767 (1960).
3. J.P. Martin
Influence of pesticide residues on soil microbiological and chemical properties. Residue Reviews 4 96 (1963).

Deel 2.2

1. C.M. Menzie
Metabolism of pesticides, U.S. Dep. of the Interior,
Fisch and Wildlife Service, Rep. nr. 96,
Washington 1966.
2. P.C. Kearney, c.s.
Decontamination of pesticides in soils, Residue
Reviews 29 (1969) 137.
3. P.C. Kearney, D.D. Kaufman
Degradation of herbicides, 1969.
4. W. Perkow
Die Insektizide, Hüttig Verlag, Heidelberg 1968,
p. 189 e.v.

Deel 2.3

1. Foy, C.L., S.W. Bingham
Residue Reviews 29 (1969) 105.
2. Bowman M.C. c.s.
Science 146 (1964) 1480.
3. Beran F., J.A. Guth
Das Verhalten organischer insektizider Stoffe in
verschiedenen Böden. Pflanzenschutzberichte XXIII
(1965) 65.
4. Leh, H.O.
Untersuchungen über die vertikale Wanderung von
Herbiziden im Boden. Nachr. bl. Deutsch Pflanzen-
schutz (Braunschweig) 20 (1968) 99.
5. Burnside, O.C., C.R. Fenster, G.A. Wicks
Dissipation and leaching of monuron, simazine and
atrazine in Nebraska soils. Weeds 11 (1963) 209.
6. Degradation of Herbicides.
P.C. Kearny, D.D. Kaufman 1969, New York.
7. Ebeling, W.
Analysis of the basic processes involved in the
deposition, degradation, persistence and effective-
ness of pesticides.
Residue Reviews 3 (1963) 35.
8. Edwards, C.A.
Insecticide Residues in soils. Residue Reviews 13
(1966) 83.
9. C.C. van Valin
Uit: Organic pesticides in the environment, p. 271.
1965

Deel 3

1. Weber, W.J., Gould, J.P.
Sorption of organic pesticides from aqueous solution.
Uit: Organic pesticides in the environment,
p. 280-304.
Advances in chemistry series, ed. R.F. Gould,
Washington, 1966.
2. Robeck, G.G., a.o.
Effectiveness of water treatment processes in pes-
ticide removal.
JAWWA 57 (1965) 2, p. 181-199.
3. Faust, S.D., Zarins, A.
Interaction of diquat and paraquat with clay
minerals and carbon in aqueous solutions.
Residue Reviews 29 (1969) p. 151-170.
4. Leigh, G.M.
Degradation of selected chlorinated hydrocarbon
Insecticides
JWPCF 41 R 450 (1969).
5. Faust, S.D., Aly, O.M.
Water pollution by organic pesticides.
JAWWA 56 (1964) 3, p. 267-279.
6. Sigworth, E.A.
Identification and removal of herbicides and
pesticides.
JAWWA 57 (1965) 8, p. 1016-1022.
7. Buescher, C.A., Dougherty, J.H., Skrinde, R.T.
Chemical oxidation of selected organic pesticides
JWPCF 36 1005 (1964).
8. Haaren, F.W.J. van
Pesticiden als milieu-verontreiniging met betrekking
tot waterverontreiniging.
Heemstede, 1969, 7 blz.
(KIWA-dossier, "Werkgroep Organische Stoffen, ver-
gaderstuk nr. 7_1969).
9. Carolle, J.A.
The removal of DDT from water supplies.
JAWWA 37 (1945) 2, p. 1310-1317.
10. Nicholson, H.P., Thoman, J.R.
Pesticide persistence in public water, their
detection and removal.
Uit: "Research in pesticides ", p. 181-190.
e.d. C.O. Chichester, New York, 1965.
11. Cohen, J.M., a.o.
Effect of fish poisons on water supplies.
part 1: JAWWA 52 (1960) 12, p. 1551-1566
part 2: JAWWA 53 (1961) 1, p. 49- 62
part 3: JAWWA 53 (1961) 2, p. 233- 246.

12. Schwartz, H.G.
Adsorption of selected pesticides on activated carbon and mineral surfaces.
Env. Science and Techn. 1 (1967) 4, p. 332-337.
13. Aly, O.M., Faust, S.D.
Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid derivatives from natural waters.
JAWWA 57 (1965) 2, p. 221-230.
14. Ward, T.M., Getzen, F.W.
Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon.
Env. Science and Techn. 4 (1970) 1, p. 64-67.