

**Commissie  
Integraal  
Waterbeheer**

# **Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999**

**Het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het  
Nederlandse oppervlaktewater in de periode  
1992 t/m 1996**

**CUWVO**

---

---

# Voorwoord

---

In opdracht van de Commissie Integraal Waterbeheer (CIW, voorheen Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren CUWVO) werkgroep V is een inventarisatie uitgevoerd van de onderzoeken van de waterkwaliteitsbeheerders naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater. Deze inventarisatie is in de voorliggende "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999" samengevat. De inventarisatie beslaat de jaren 1994, 1995 en 1996. De "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999" is het vervolg op de eerder verschenen "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993", die eveneens in opdracht van CIW werkgroep V was vervaardigd.

De CIW stelt zich onder meer ten doel te adviseren omtrent het onderzoek naar verschillende aspecten van de oppervlaktewaterkwaliteit. In dit kader wordt momenteel het Handboek Monitoring voorbereid, waarin aanbevelingen voor het meten van ondermeer bestrijdingsmiddelen worden gedaan. De conclusies en aanbevelingen in de onderhavige "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999" zullen in het Handboek Monitoring worden verwerkt.

Ik ben alle regionale waterkwaliteitsbeheerders veel dank verschuldigd voor hun medewerking aan de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999". Zij hebben hun meetgegevens ter beschikking gesteld, en hebben informatie over analysemethoden gegeven. Zonder de bijdragen van de regionale waterkwaliteitsbeheerders was de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1999" niet mogelijk geweest.

Graag wil ik ook de heren ir. G.M. van der Geest en ir. J. Geenen (SBW) danken voor hun inzet bij de totstandkoming van dit rapport. Tenslotte wil ik de begeleidingsgroep danken voor hun betrokkenheid en bijdragen aan dit rapport. Deze begeleidingsgroep bestond uit:  
drs. J.J.G. Zwolsman (voorzitter) en ir. A. Driesprong (secretaris) (beiden RIZA, CIW-V), ing. R. Faasen, dr. I.L. Freriks, ir. F.M.R. Leus (allen RIZA), ir. R.C.M. Merkelbach (Staring Centrum - DLO), ing. A.S. Schäfer, dr. S.M. Schrap, ir. H.G.K. Teunissen-Ordelman (allen RIZA) en drs. M.T.M. Vossen (RIZA, CIW-VII).

Dr. Ir. J. IJff  
Voorzitter CIW

---

---

# Inhoud

---

## **Voorwoord 3**

## **Samenvatting 7**

### **1. Inleiding 13**

### **2. Gevolgde werkwijze in deze rapportage 15**

- 2.1 Inventarisatie en weergave van de basisinformatie 15
- 2.2 Toetsing aan waterkwaliteitsnormen 15
- 2.3 Aantal beschikbare en toetsbare meetcijfers 17

### **3. Chemische analyse van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater 21**

- 3.1 Inleiding 21
- 3.2 Analysemethoden voor organische verbindingen 21
  - 3.2.1 Chemische analyses: isolatie, identificatie en kwantificering van bestrijdingsmiddelen 21
  - 3.2.2 Chromatografie; scheiden op karakter 22
  - 3.2.3 Betrouwbaarheid van methoden 24
- 3.3 Verschillen tussen analyseresultaten met GC-NPD en GC-MS 25
  - 3.3.1 Rijkswateren 25
  - 3.3.2 Regionale wateren 26
- 3.4 Slotbeschouwing 26

### **4. Waterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen in de periode 1992 - 1996 27**

- 4.1 Inleiding 27
- 4.2 Overschrijding van het (ad hoc)MTR voor oppervlaktewater 27
  - 4.2.1 Kanttekeningen bij de mogelijkheden om te toetsen 27
  - 4.2.2 Toetsing per bestrijdingsmiddel 28
  - 4.2.3 Toetsing per locatie 31
- 4.3 Overschrijding van de drinkwaternorm 35
  - 4.3.1 Toetsing per bestrijdingsmiddel 36
  - 4.3.2 Toetsing per locatie 37
- 4.4 Overschrijding van het MTR voor waterbodems 38

### **5. Probleemstoffen en potentiële probleemstoffen 41**

- 5.1 Inleiding 41
- 5.2 Landelijke probleemstoffen 41
- 5.3 Potentiële probleemstoffen 45
- 5.4 Vergelijk met gebruikscijfers over de periode 1992 - 1996 45

### **6. Conclusies en aanbevelingen 47**

- 6.1 Conclusies 47
- 6.2 Aanbevelingen 49

---

**7. Literatuur 53**

**Lijst van afkortingen 59**

**Lijst van bijlagen 61**

**Bijlagen 63**

---

# Samenvatting

---

Dit rapport geeft de resultaten weer van het onderzoek dat waterkwaliteitsbeheerders hebben verricht naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater in 1994, 1995 en 1996. De meetgegevens voor de periode 1994 - 1996 zijn samen met eerder bijeengebrachte meetcijfers uit 1992 en 1993 volgens de zogenaamde CUWVO-toetsmethodiek getoetst. Hierbij is getoetst aan de maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTR's) uit het Regeringsvoornemen van de Vierde Nota Waterhuishouding (NW4) of aan ad hoc MTR's. Verder is achtergrondinformatie verzameld over de toegepaste analysemethoden bij het bestrijdingsmiddelenonderzoek in 1994, 1995 en 1996.

Naar aanleiding van analyseproblemen voor een aantal organofosforbestrijdingsmiddelen in monsters uit de rijkswateren, wordt in dit rapport ingegaan op de betrouwbaarheid van verschillende analysemethoden voor bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater. Met de verzamelde achtergrondinformatie over de gebruikte analysemethoden is inzicht gegeven in het aantreffen van organofosforbestrijdingsmiddelen en organo-stikstofbestrijdingsmiddelen bij analyse met stikstoffosfor-detectie (NPD) en massa spectrometrie (MS).

## Conclusies

### **Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater in de periode 1992 - 1996**

In 1992 t/m 1996 is het Nederlandse oppervlaktewater op grote schaal met bestrijdingsmiddelen verontreinigd. Op ongeveer de helft van de locaties treedt jaarlijks overschrijding van het (ad hoc)MTR op. De waterkwaliteit is in de onderzochte periode nauwelijks verbeterd, ondanks de inspanningen die zijn gepleegd binnen het Meerjarenplan Gewasbescherming. Meer dan 90 % van de onderzochte locaties liggen in de regionale wateren.

Op respectievelijk 38 %, 56 % en 55 % van de locaties in de regionale wateren wordt het (ad hoc)MTR overschreden in de jaren 1994, 1995 en 1996. Regionale beheerders doen sinds 1995 meer onderzoek naar een gericht pakket van bestrijdingsmiddelen. Dit geeft een grotere trefkans. In de periode 1994 - 1996 zijn in regionale wateren 38 bestrijdingsmiddelen aangetoond die in de jaren 1992 en 1993 niet zijn onderzocht. Een groter pakket onderzochte bestrijdingsmiddelen resulteert echter niet in een evenredig aantal overschrijdende bestrijdingsmiddelen.

In de zoete rijkswateren voldoen van de 50, 26 en 34 getoetste locaties respectievelijk 9, 1 en 2 niet in 1994, 1995 en 1996. Simazin overschrijdt het vaakst het MTR. Op drie van de vier grenslocaties wordt in alle jaren voor tenminste 1 bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR overschreden. De bestrijdingsmiddelen die het vaakst in concentraties boven het MTR worden gevonden, zijn simazin en diuron. De grenslocatie in het kanaal van Gent naar Terneuzen is in 1995 en 1996 nauwelijks onderzocht. In de zoute rijkswateren beperkt overschrijding in de periode 1994 - 1996 zich tot één locatie in de Westerschelde. Dinoseb is de enige stof waarvoor overschrijding van het MTR vastgesteld is.

---

Zeven bestrijdingsmiddelen vormen op landelijke schaal een probleem voor de waterkwaliteit. Daarnaast zijn in dit rapport tien potentiële probleemstoffen benoemd. Dit zijn stoffen waarvan op basis van de omvang van het gebruik, het gebruik in algemene teelten en de giftigheid wordt verwacht dat zij op landelijke schaal een probleem voor de waterkwaliteit zullen vormen, maar waarvoor te weinig metingen beschikbaar zijn om dit vermoeden te ondersteunen. Voor de probleemstoffen en potentiële probleemstoffen wordt routinematige monitoring aanbevolen (zie de aanbevelingen).

---

<b>Landelijke probleemstof</b>	<b>Potentiële probleemstof</b>
Carbendazim	Metam-natrium (MITC)
Propoxur	Glyfosaat
Dichloorvos	Fluazinam
Parathion-ethyl	Prosulfocarb
Trifenylytin	Pencycuron
Simazin	Chloorthalonil
Diuron	Chloormequat
	Tolyfluanide
	Pyridaat
	Diquat

Met de overgang van grenswaarden en (ad hoc)MTR's naar de nieuwe MTR's volgens NW4 voldoen herbiciden vaker aan de waterkwaliteitsnormen dan voorheen werd geconstateerd. Dit geldt in het bijzonder voor chloorfenoxycarbonsuren (MCPA, mecoprop) en atrazin. Voor propoxur en verschillende insecticiden uit de groep van de organofosforbestrijdingsmiddelen, waaronder dichloorvos en parathion-ethyl, liggen de nieuwe MTR's juist lager dan de waarden waaraan voorheen werd getoetst.

De drinkwaternorm van 0,1 ug per liter voor individuele bestrijdingsmiddelen wordt overschreden op omstreeks de helft van de locaties in de regionale wateren en op alle grenslocaties. In de jaren 1994, 1995 en 1996 voldoet respectievelijk 52 %, 23 % en 41 % van de locaties in de zoete rijkswateren niet aan de drinkwaternorm. Vooral chloorfenoxycarbonsuren, fenylureumherbiciden en triazinen vormen een bedreiging voor (uitbreiding van) de winning van drinkwater uit oppervlaktewater.

#### **Ontwikkelingen in de oppervlaktewaterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen**

Sinds 1988 treedt geen verbetering op in het aandeel locaties in regionale wateren waar bestrijdingsmiddelen waterkwaliteitsnormen overschrijden. Het percentage locaties dat niet voldoet, blijft onveranderd hoog. Het aandeel locaties waarop slechts één bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR overschrijdt, neemt over de periode 1992 - 1996 toe. Het aantal locaties waarop meerdere bestrijdingsmiddelen tegelijkertijd het (ad hoc)MTR overschrijden, neemt dus af. Voor de rijkswateren lijkt een verbetering in de waterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen op te treden. In vergelijking tot de regionale wateren zijn de meetinspanningen in de rijkswateren echter zeer summier. Mede door het terugtrekken van een belangrijk deel van de meetcijfers voor organofosforbestrijdingsmiddelen is het niet mogelijk om hardere conclusies te kunnen trekken over algemene trends in de waterkwaliteit.

De landelijke probleemstoffen laten over de periode 1992 - 1996 geen toename of afname in het percentage overschrijdende locaties zien.



---

## **Ontwikkelingen in het meten van bestrijdingsmiddelen**

Regionale waterkwaliteitsbeheerders hebben de totale meetinspanning over de jaren 1992 t/m 1996 verdubbeld. De toename betreft zowel het aantal locaties als het aantal bestrijdingsmiddelen. In de rijkswateren is in de periode 1994 - 1996 in vergelijking met 1992 en 1993 een kleiner pakket aan bestrijdingsmiddelen onderzocht op een groter aantal locaties. Laboratoria gaan er steeds meer toe over om eerst een breed pakket van bestrijdingsmiddelen met hoge prestatie vloeistof chromatografie (HPLC) te screenen op aanwezigheid. Vervolgens wordt een selectie bestrijdingsmiddelen hiervan nauwkeuriger geanalyseerd, meestal met gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC-MS).

## **Knelpunten bij monitoring en risicobeoordeling**

Heranalyse van oppervlaktewatermonsters uit de rijkswateren met GC-MS heeft laten zien dat de analyse van organofosforbestrijdingsmiddelen met GC-NPD aanleiding kan geven tot vals positieve resultaten. Ook bij de analyse van organochloorbestrijdingsmiddelen met GC- electronen invang detectie (ECD) en de bepaling van bestrijdingsmiddelen met andere, minder selectieve analysetechnieken zijn vals positieven niet uit te sluiten. Voor achttien stoffen, voornamelijk organofosforbestrijdingsmiddelen, zijn de meetcijfers uit de rijkswateren teruggetrokken. Heranalyse van enkele monsters van regionale wateren met GC-MS leverde geen aanwijzingen dat organofosforbestrijdingsmiddelen in de regionale wateren ten onrechte zijn gerapporteerd. De kwaliteit van de meetgegevens van de regionale wateren is echter niet altijd inzichtelijk.

Voor zeer toxische stoffen blijft het probleem bestaan dat het vóórkomen in oppervlaktewater niet kan worden getoetst, doordat de detectielimiet van de gebruikte analysemethode hoger is dan het (ad hoc)MTR. Daarnaast worden bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater aangetoond, waarvoor geen ad hoc MTR's zijn af te leiden door het ontbreken van toxiciteitsgegevens in de openbare literatuur. Verschillende dithiocarbamaten kunnen niet rechtstreeks geanalyseerd worden. Zij zijn getoetst op basis van een somparameter (mancozeb, maneb, metiram en zineb) of een omzettingsproduct (metam-natrium). Toetsing is dan echter meestal niet mogelijk door een te hoge detectielimiet. Bovendien is er onvoldoende informatie over de omzettingsproducten. Dit bemoeilijkt een terugkoppeling met de bescherming van het aquatisch milieu voor enkele bestrijdingsmiddelen met een omvangrijk gebruik, zoals metam-natrium en maneb.

Het meetprogramma voor bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren is te beperkt. Het vóórkomen van een aantal middelen met een omvangrijk gebruik en mogelijke verschuivingen naar andere probleemstoffen blijven buiten beeld. Voor veel bestrijdingsmiddelen is het grotendeels onduidelijk welke bedreiging omzettingsproducten van bestrijdingsmiddelen voor de kwaliteit van het oppervlaktewater vormen.

## **Aanbevelingen**

### **Beleidsmatige aanbevelingen**

Uit de voorliggende rapportage blijkt dat de verontreiniging van het oppervlaktewater door bestrijdingsmiddelen een ernstig probleem vormt. Bovendien wordt geconstateerd dat de waterkwaliteit in de onderzochte periode (1992-1996) niet noemenswaardig is verbeterd. Wel moet de kanttekening worden geplaatst dat veelal pas na 1996 emissiebeperkende maatregelen

---

zijn genomen. Dit is met name het geval in de glastuinbouw, bloembollenteelt en boomkwekerij, waar veel bestrijdingsmiddelen worden gebruikt, en bij de onkruidbestrijding door gemeenten. Het College voor Toelating van Bestrijdingsmiddelen heeft de toelating van de probleemstoffen propoxur en diuron beëindigd. De in de praktijk gebruikte hoeveelheid dichloorvos is door invoering van het receptuursysteem na 1996 afgenomen. De effecten hiervan op de waterkwaliteit zijn in de periode tot en met 1996 uiteraard niet merkbaar. Tegen deze achtergrond doet CIW de volgende aanbevelingen:

- CIW vindt het gewenst om bij het toekomstige gewasbeschermingsmiddelenbeleid (als vervolg op het huidige Meerjarenplan Gewasbescherming) meer aandacht te besteden aan de vermindering van de schadelijke effecten op aquatische ecosystemen. Hierbij wordt met name aandacht gevraagd voor het optreden van combinatie-toxiciteit, zoals genoemd in de Nationale Milieuverkenning 1997-2020. Volgens deze verkenning wordt (in 1994) 31% van de aquatische natuur in gevaar gebracht door blootstelling aan diverse bestrijdingsmiddelen.
- Begin 1999 is aan de Tweede Kamer de discussienotitie 'Verkenning van een beleid voor gewasbescherming na 2000' aangeboden. CIW onderschrijft de hierin beschreven visie en hoopt dat het gewasbeschermingsbeleid na 2000 voortvarend kan worden ingezet. Om dit nieuwe beleid te stimuleren dient de toegankelijkheid van informatie, die bij het Ministerie van LNV beschikbaar is, over het gebruik van individuele bestrijdingsmiddelen te worden verbeterd. Per 1 januari 2000 is het registreren van bestrijdingsmiddelen verplicht voor alle sectoren. Het zou goed zijn als de waterbeheerders de beschikking krijgen over gedetailleerde gegevens betreffende het gebruik van afzonderlijke middelen in specifieke regio's en/of teelten en de tijdsperiode waarin dit gebruik plaatsvindt.
- CIW beveelt aan dat de toelating t.a.v. de volgende punten verbeterd wordt. Bij de herbeoordeling van bestrijdingsmiddelen zou dit al op korte termijn kunnen worden meegenomen. Het is wenselijk om aan te sluiten bij de eisen die hierover worden gesteld in de Bestrijdingsmiddelenwet, met name de Uniforme Beginselen.
  - Voor het middel dient een betrouwbare analysemethode beschikbaar te zijn, waarvan de detectielimiet onder het (ad hoc) MTR van het betreffende middel ligt.
  - Inzicht in de vorming en toxiciteit van relevante omzettingsproducten (metabolieten) is noodzakelijk. Indien een metaboliet giftiger is dan de uitgangsstof, dient deze centraal te staan in de risicobeoordeling. Ter illustratie: Van dithiocarbamaten, die een grote toepassing kennen, is bekend welke omzettingsproducten er ontstaan en wat de toxiciteit hiervan is. Deze stoffen kunnen echter, evenals dithiocarbamaten, niet direct gemeten worden.
  - Het criterium 'oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater' dient voorts te worden geoperationaliseerd en geïmplementeerd t.b.v. de toelating van bestrijdingsmiddelen.

#### **Aanbevelingen betreffende meetstrategie en verwerking van gegevens**

- CIW beveelt aan om meetprogramma's in ieder geval te richten op de bestrijdingsmiddelen die in de conclusies als landelijke probleemstof of potentiële probleemstof zijn aangemerkt (inclusief stoffen die een probleem vormen voor de drinkwaterwinning), tenzij het op basis van het grondgebruik niet aannemelijk is dat de stof in de regio wordt gebruikt.

- 
- CIW verzoekt het RIZA om jaarlijks een bestrijdingmiddelenrapportage uit te brengen, om de effecten van gezamenlijke inspanning van de departementen, de agrarische sector en de waterbeheerders adequaat te volgen en zo nodig het beleid bij te sturen. Tussen de waterbeheerders en het RIZA zouden afspraken gemaakt moeten worden over de jaarlijkse aanlevering van zowel routinematige als projectmatige meetgegevens, om een vlotte rapportage mogelijk te maken.
  - In het Handboek Monitoring (CIW-werkgroep VII) zou een apart hoofdstuk kunnen worden gewijd aan de meetstrategie voor bestrijdingsmiddelen. Vooruitlopend hierop doet CIW de aanbeveling om te meten volgens het Harmonica-model, waarbij eerst analyse van een breed pakket aan bestrijdingsmiddelen met HPLC plaats vindt (brede screening), waarna vervolgens gericht op stoffen wordt gemeten (meestal met GC-MS). Voor een brede screening, waarbij ook combinatie-toxiciteit wordt meegenomen, kan ook gedacht worden aan een ecotox-test en een beoordeling met MICROTOX (bacteriën), waarna eventueel wordt overgegaan op chemische analyses. Een dergelijke strategie biedt mogelijkheden om de financiële middelen efficiënter in te zetten.
  - CIW raadt aan om in het handboek ook de verschillende aspecten van monsternamen te behandelen, zoals het rekening houden met de periode van toepassing en de keuze van het te bemonsteren compartiment. Apolaire bestrijdingsmiddelen worden nog te vaak onderzocht op aanwezigheid in watermonsters. Deze bestrijdingsmiddelen moeten in het zwevende stof of de toplaag van waterbodems worden onderzocht, in plaats van in watermonsters.
  - Het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen stelt eisen aan meetcijfers die bij de beoordeling van bestrijdingsmiddelen betrokken worden. De belangrijkste eisen zijn betrouwbaarheid van de meting en een causale relatie met de (landbouwkundige) toepassing. CIW uit daarom de wens dat waterbeheerders bij het toeleveren van meetcijfers via de CIW-enquêtes ook informatie verstrekken over de gehanteerde analysemethoden en de verschillende bronnen die de onderzoekslocatie beïnvloeden.
  - Tegen de achtergrond van de problematiek van “vals-positieven” (ten onrechte gerapporteerde bestrijdingsmiddelen) in de rijkswateren wordt geconstateerd dat GC-MS in vergelijking met GC-NPD en andere technieken meer zekerheid biedt dat de juiste stof wordt gerapporteerd. Nu lagere detectiegrenzen met GC-MS binnen bereik komen beveelt CIW aan om bestrijdingsmiddelen, waar mogelijk, met GC-MS te meten of, bij meting met GC-NPD, het aantonen met GC-MS te bevestigen.

#### **Aanbevelingen voor nader onderzoek**

- CIW wenst dat er voor bestrijdingsmiddelen met een omvangrijk gebruik meer duidelijkheid komt over de vorming van omzettingproducten en de toxiciteit van deze stoffen.
- Voor zeer toxische stoffen, zoals verschillende organofosforbestrijdingsmiddelen, is met spoed ontwikkeling van een analysetechniek nodig met een zodanige detectiegrens, dat een betrouwbare toetsing aan het (ad hoc)MTR mogelijk is. Deze aanbeveling betreft ook de omzettingproducten MITC (van metam-natrium) en ETU (van mancozeb, maneb en zineb), en de omzettingproducten van dithiocarbamaten. Voor synthetische pyrethroïden zou een analysetechniek voor zwevend stof en waterbodems moeten worden ontwikkeld.

---

---

# 1. Inleiding

---

Bestrijdingsmiddelen komen wijd verspreid in het aquatisch milieu voor. Ze vormen een omvangrijk probleem voor de kwaliteit van het Nederlandse oppervlaktewater (1,2). De "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993" (3) die begin 1996 door werkgroep V van de Commissie Integraal Waterbeheer/Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (CIW/CUWVO) is uitgebracht, leverde het eerste landelijke beeld van de omvang van de problematiek. Het rapport geeft voor heel Nederland een overzicht van de resultaten van het onderzoek dat waterkwaliteitsbeheerders in 1992 en 1993 hebben verricht naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater. CIW werkgroep V heeft besloten om het landelijk beeld te actualiseren door een rapportage op te stellen over de jaren 1992 t/m 1996. Deze rapportage, welke nu voor u ligt, had bij aanvang een tweeledige doelstelling:

1. Een - zo volledig mogelijk - beeld geven van het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in de periode 1992 tot en met 1996 en van de problemen die dit voor de waterkwaliteit oplevert.
2. Ontwikkelingen in de oppervlaktewaterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen aangeven en deze - voor zover mogelijk - relateren aan ontwikkelingen in het gebruik van bestrijdingsmiddelen.

Omdat jaarlijkse gebruikscijfers van individuele bestrijdingsmiddelen ondanks eerdere toezeggingen niet openbaar worden gemaakt, is het tweede deel van de doelstelling summier uitgewerkt. De beschrijving van de actuele situatie en de analyse van trends vindt plaats aan de hand van toetsing aan waterkwaliteitsnormen. In het Regeringsvoornemen van de Vierde Nota Waterhuishouding (NW4)(4) is een minimum kwaliteit gedefinieerd die gelijk is aan het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR). Veel MTR's voor bestrijdingsmiddelen in NW4 wijken af van de MTR's dan wel grenswaarden die in de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993" zijn gehanteerd. Een rechtstreekse vergelijking met de toetsresultaten in deze rapportage is daardoor moeilijk. Om toch in te kunnen gaan op trends over de periode 1992 - 1996, zijn de meetcijfers over 1992 en 1993 opnieuw getoetst op basis van de MTR's uit NW4. Meetcijfers van bestrijdingsmiddelen waarvoor geen MTR voor oppervlaktewater is vastgesteld, zijn getoetst aan het ad hoc MTR<sup>1</sup>.

Het rapport is als volgt opgebouwd. Een beschrijving van de werkwijze in deze rapportage staat in hoofdstuk 2. In hoofdstuk 3 wordt ingegaan op de betrouwbaarheid van verschillende analysemethoden voor bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater. Dit naar aanleiding van analyseproblemen voor een aantal organofosforbestrijdingsmiddelen in monsters uit de rijkswateren. De resultaten van de toetsing van meetgegevens aan waterkwaliteitsnormen komen aan bod in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5

---

<sup>1</sup> In INS kader is afgesproken dat de voormalige indicatieve MTR's worden teel de aanduiding 'ad hoc MTR's' krijgen (pers. med. C. v.d. Guchte, RIZA).

---

wordt uitgebreid ingegaan op de toetsresultaten voor de belangrijkste probleemstoffen. De analyse van trends in de oppervlaktewaterkwaliteit komt aan de orde in hoofdstuk 4 en 5. Het rapport sluit af met een evaluerend hoofdstuk waarin een aantal conclusies en aanbevelingen zijn opgenomen (hoofdstuk 6).

---

## 2. Gevolgde werkwijze in deze rapportage

---

### 2.1 Inventarisatie en weergave van de basisinformatie

De meetcijfers van bestrijdingsmiddelen over de jaren 1992 en 1993 waren reeds verzameld in het kader van de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993" (3). Voor de onderhavige rapportage zijn de meetcijfers van 1994, 1995 en 1996 verzameld. Deze meetcijfers zijn afkomstig uit de CIW-database. Hierin bevinden zich onder meer de gegevens van de CIW-enquête. Het betreft voor het merendeel meetcijfers die binnen een routinematig meetnet zijn verzameld. Aanvullend is een enquête onder regionale beheerders verricht om met name meetcijfers van projectmatig onderzoek bijeen te brengen (5-22). Bij projectmatig onderzoek wordt een meer specifiek pakket van bestrijdingsmiddelen onderzocht, waarbij de teelten in de directe omgeving van de meetlocatie bepalen welke bestrijdingsmiddelen onderzocht worden.

Meetcijfers voor de zoete rijkswateren komen uit databases van Rijkswaterstaat (centrale en decentrale DONAR). Voor de zoute rijkswateren zijn meetcijfers eerder bijeengebracht voor de evaluatie van zes jaar I-lijst onderzoek in de rijkswateren (2).

Via een aanvullende enquête onder regionale waterbeheerders zijn meetcijfers van bestrijdingsmiddelen in waterbodems uit een viertal projectmatige onderzoeken verzameld (9, 13, 22, ongepubliceerd).

In 1997 is discussie ontstaan rond de betrouwbaarheid van meetcijfers van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater (30). Om meer inzicht te krijgen in de kwaliteit van recente meetcijfers, is een inventarisatie verricht naar de gebruikte analysemethoden in 1994, 1995 en 1996 (zie ook hoofdstuk 3).

In deze rapportage zijn de resultaten steeds gegroepeerd in 4 categorieën oppervlaktewater. Alle metingen in regionale wateren zijn ingedeeld in de categorie regionale wateren. De metingen op de landsgrenzen in de grote watersystemen Rijn, Maas, Schelde en kanaal Gent-Terneuzen zijn gegroepeerd in de categorie grenslocaties. Alle metingen in de zoete en zoute rijkswateren zijn bijeengenomen in respectievelijk de categorie zoete rijkswateren en de categorie zoute rijkswateren.

### 2.2 Toetsing aan waterkwaliteitsnormen

De CIW heeft een coördinerende rol bij het onderzoek van regionale waterbeheerders naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater. Het CUWVO-rapport "Aanbevelingen voor het meten van bestrijdingsmiddelen in regionale wateren" verwoordt de uitgangspunten bij de beoordeling van de kwaliteit van oppervlaktewater (23). De metingen van bestrijdingsmiddelen worden getoetst volgens een bepaalde methode. Bij deze zogenaamde CUWVO-toetsmethodiek wordt een locatie voor ieder gemeten bestrijdingsmiddel afzonderlijk beoordeeld. De beoordeling is gebaseerd op een serie metingen die over de periode van één jaar op die locatie zijn genomen (24). Wanneer er meer dan 11 metingen voor een bestrijdingsmiddel op één locatie beschikbaar zijn, voldoet de locatie aan de

waterkwaliteitsnormen als 90 % van de metingen de norm niet overschrijdt (toetsing aan de 90-percentiel). Bij minder dan 11 metingen voldoet de locatie als geen van de metingen de norm overschrijdt (tabel 2.1). De gangbare strategie van waterbeheerders is om hoogstens eens per twee maanden te bemonsteren, met als gevolg dat de meeste beoordelingen van locaties gebaseerd zijn op meetreeksen van minder dan 11 metingen.

**Tabel 2.1:**

CUWVO toetsmethodiek: aantal toegestane overschrijdingen t.o.v. het aantal metingen op één locatie voor één bestrijdingsmiddel, waarbij een locatie voldoet aan de gestelde waterkwaliteitsnormen.

aantal metingen	aantal toegestane overschrijdingen
< 11 (10)	0
11(10) t/m 19	1
20 t/m 29	2
30 t/m 39 enz.	3

<sup>2</sup> Geldt alleen wanneer gedurende de meetperiode een waarneming is uitgevallen door ijsbedekking.

Bij het toetsen zijn alleen gegevens uit meetreeksen meegenomen. Indicatieve meetcijfers die worden verkregen bij screening (meestal met HPLC) zijn buiten beschouwing gelaten. Meetcijfers in oppervlaktewater van zeer slecht oplosbare bestrijdingsmiddelen, zoals drins, DDT en aanverwante stoffen, zijn evenmin meegenomen. Deze middelen kunnen beter in zwevend stof of waterbodems gemeten worden (25).

Alle meetcijfers zijn getoetst aan de Maximaal Toelaatbare Risico's (MTR's), uit het Regeringsvoornemen van de 4e Nota Waterhuishouding (NW4). Dit zijn ecotoxicologisch onderbouwde normen die recent zijn vastgesteld in het kader van het project Integrale Normstelling Stoffen (INS). Zij blijven in principe voor een beleidsperiode van kracht (26). Bij overschrijding van het MTR door een bestrijdingsmiddel geldt een inspanningsverplichting voor de planperiode van NW4 om de emissies naar het oppervlaktewater terug te brengen. Daarnaast bestaan er toelatingscriteria voor bestrijdingsmiddelen, die binnen de Europese Unie zijn geharmoniseerd. Toelatingscriteria en MTR's worden steeds meer op elkaar afgestemd en zullen binnenkort getalsmatig gelijk zijn.

Metingen van bestrijdingsmiddelen waarvoor geen MTR voor oppervlaktewater is vastgesteld, zijn getoetst aan ad hoc MTR's. Deze indicatieve normen zijn gebaseerd op toxiciteitsgegevens uit de literatuur. Ze zijn binnen het RIZA vastgesteld ten behoeve van deze rapportage en eerdere publicaties. Het ad hoc MTR heeft geen beleidsmatige status, zodat overschrijding van het ad hoc MTR geen inspanningsverplichting met zich meebrengt. Bijlage I geeft een overzicht van de gebruikte MTR's en ad hoc MTR's, en licht de totstandkoming van deze waterkwaliteitsnormen voor oppervlaktewater toe.

Oppervlaktewater dat als bron voor de bereiding van drinkwater dient, moet voldoen aan de kwaliteitsdoelstellingen volgens het 'Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewater' (27). Individuele bestrijdingsmiddelen mogen in oppervlaktewater bestemd voor de bereiding van drinkwater niet met een gehalte boven 0,1 µg/l voorkomen. Daarnaast is er een norm van 0,5 µg/l voor het gezamenlijke gehalte van alle bestrijdingsmiddelen. In deze rapportage is uitsluitend aan de norm voor individuele bestrijdingsmiddelen van 0,1 µg/l getoetst.



De beschrijving van het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in waterbodems baseert zich voor het grootste deel op bestaande literatuur. De meetcijfers van bestrijdingsmiddelen in waterbodems van vier projectmatige onderzoeken worden vergeleken met het MTR voor sediment uit NW4. Zij zijn niet uitgebreid getoetst.

De vaststelling van de oppervlaktewaterkwaliteit met betrekking tot bestrijdingsmiddelen is vooral gebaseerd op:

1. De frequentie waarmee bestrijdingsmiddelen worden aangetoond.
2. De frequentie waarmee individuele bestrijdingsmiddelen het (ad hoc)MTR dan wel de drinkwaternorm overschrijden.
3. Het percentage locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR en/of de drinkwaternorm overschrijdt.

### 2.3 Aantal beschikbare en toetsbare meetcijfers

In tabel 2.2 staat een overzicht -per jaar en per categorie oppervlaktewater- van het aantal verzamelde meetcijfers en het percentage meetcijfers daarvan dat bruikbaar is voor toetsing aan het (ad hoc)MTR. Niet alle meetcijfers kunnen getoetst worden. Bij een detectielimiet hoger dan het (ad hoc)MTR (zie paragraaf 3.2.1), of bij het ontbreken van het (ad hoc)MTR is toetsing niet mogelijk. De bestrijdingsmiddelen dicyhexatin, pyrimethanil en tolu eensulfonamide en de omzettingsproducten 3-hydroxycarbofuran (carbofuran), AMPA (glyfosaat) en methiocarbsulfon (methiocarb) bijvoorbeeld, zijn in de periode 1994 - 1996 in oppervlaktewater aangetoond, maar door het ontbreken van de benodigde informatie kon geen ad hoc MTR worden afgeleid. Uit de tabel blijkt dat in totaal circa  $\frac{1}{4}$  tot  $\frac{1}{3}$  deel van de meetcijfers niet toetsbaar is.

Voor de regionale wateren is een onderscheid gemaakt tussen routinematig en projectmatig onderzoek. Binnen beide categorieën zijn de meetinspanningen over de laatste jaren flink toegenomen (tabel 2.2). In 1995 en 1996 is veel meer gemeten dan in voorgaande jaren. Er zijn echter grote verschillen in meetinspanning tussen beheerders (figuur 2.1).

**Tabel 2.2:**

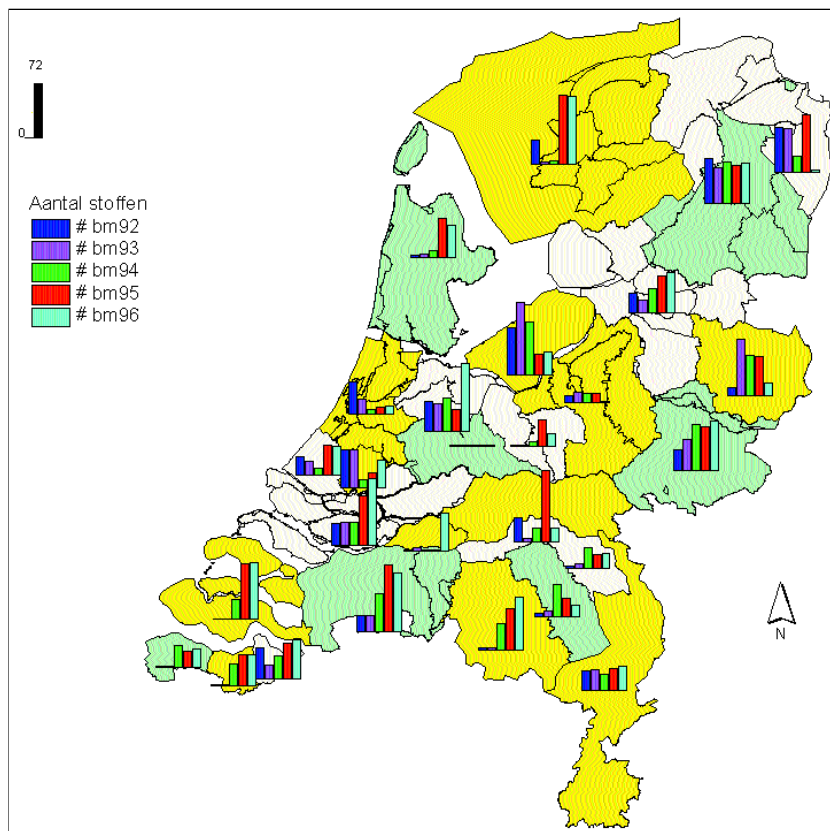
Aantal beschikbare meetcijfers (n) en percentage aan het (ad hoc)MTR toetsbare meetcijfers (%tt) over de jaren 1992 t/m 1996, per categorie oppervlaktewater.

categorie oppervlaktewater	1992		1993		1994		1995		1996	
	n	%tt	n	%tt	n	%tt	n	%tt	n	%tt
Regionale wateren	35.539	73	30.838	68	28.348	61	74.290	57	71.515	62
<i>routinematig</i>	28.918	-	27.357	-	24.220	-	50.996	-	44.978	-
<i>projectmatig</i>	6.621	-	3.481	-	4.128	-	23.294	-	26.537	-
Grenslocaties	668	92	838	89	908	92	1.345	92	1.694	90
Zoete rijkswateren	1.659	92	2.243	89	2.062	89	1.241	91	1.559	85
Zoute rijkswateren	857	61	2.166	68	653	98	510	99	0	0
TOTAAL	38.723	73	36.085	78	31.947	64	77.811	58	74.252	63

Voor de zoete en zoute rijkswateren zijn er voor de jaren 1994, 1995 en 1996 ten opzichte van voorgaande jaren minder meetcijfers beschikbaar (figuur 2.2). Voor de hele periode 1992 t/m 1996 is een deel van de meetcijfers voor de rijkswateren teruggetrokken, in verband met problemen rond de chemische analyse (vooral organofosforbestrijdingsmiddelen, zie paragraaf 3.3.1). Deze rapportage baseert zich voor de rijkswateren, noodgedwongen, op een onvolledig beeld van het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen.

**Figuur 2.1**

Aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten per beheersgebied voor de jaren 1992 t/m 1996.

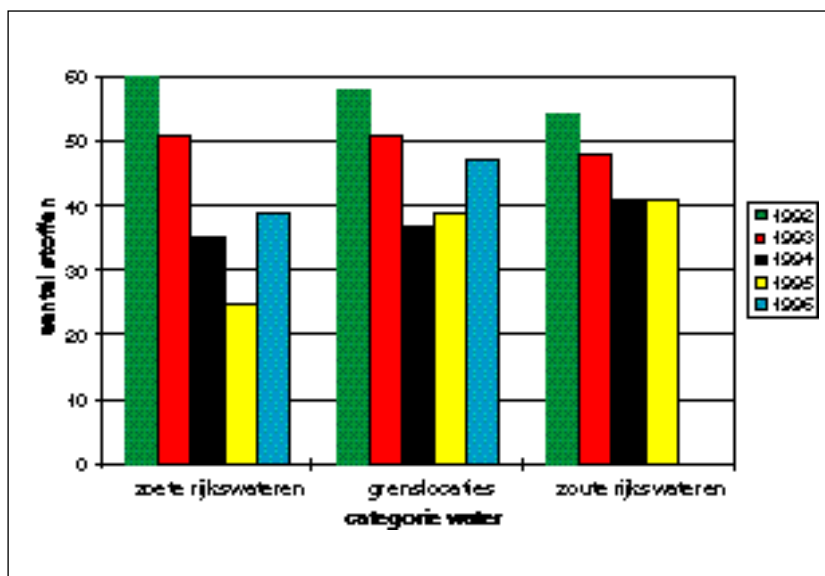


Voor de zoute rijkswateren ontbreken meetcijfers uit 1996, omdat het RIKZ in dat jaar alleen oriënterend onderzoek naar bestrijdingsmiddelen heeft uitgevoerd.

In de “Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993”(3) is gebleken dat er weinig aandacht aan omzettingsproducten (metabolieten) van bestrijdingsmiddelen wordt besteed. Uit een recente literatuurstudie blijkt bovendien dat omzettingsproducten in verschillende gevallen een vergelijkbaar of zelfs hoger potentieel risico voor een watersysteem kunnen hebben dan de uitgangsstof (28). Voor de jaren 1994 t/m 1996 blijkt dat, in vergelijking met de jaren 1992 en 1993, een groter aantal omzettingsproducten meegenomen wordt in de meetprogramma's. De aandacht die omzettingsproducten in het totale meetprogramma krijgen, blijft desalniettemin nog erg beperkt.

In de “Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992 -1993”(3) is ook gesignaleerd dat waterkwaliteitsbeheerders voor een goede opzet van meet- en monitoringsprogramma's de beschikking moeten hebben over gebruikscijfers van individuele bestrijdingsmiddelen. Deze bij het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij beschikbare informatie is tot op dit moment echter niet openbaar. Om deze reden kan de in het kader van deze rapportage voorgenen koppeling tussen het aantal locaties waarop bestrijdingsmiddelen de waterkwaliteitsnormen overschrijden en de omvang van het gebruik van het betreffende bestrijdingsmiddel, niet plaatsvinden.

**Figuur 2.2:**  
Aantal onderzochte bestrijdingsmid-  
delen en omzettingsproducten in de zoe-  
te rijkswateren, in de grenslocaties en  
in de zoute wateren in de periode 1992  
t/m 1996.



---

---

## 3. Chemische analyse van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater

---

### 3.1 Inleiding

Bestrijdingsmiddelen hebben sterk uiteenlopende stoffeigenschappen. Afhankelijk van deze eigenschappen (zoals vluchtigheid en polariteit) wordt een methode gekozen om een stof te meten in oppervlaktewatermonsters en sedimentmonsters. Apolaire en licht-polaire stoffen (zoals de meeste organofosforbestrijdingsmiddelen en triazines) worden meestal geanalyseerd met behulp van gaschromatografie (GC). Polaire stoffen (zoals fenylureumherbiciden of chloorfenoxycarbonzuren, maar ook omzettingproducten van triazines) worden meestal gemeten met vloeistofchromatografie (LC). Sommige stoffen kunnen niet rechtstreeks gemeten worden, maar worden eerst omgezet (bijvoorbeeld dithiocarbamaten in  $CS_2$ ) of gederivatiseerd (zoals organotinverbindingen), voordat een analyse kan plaatsvinden. In 1997 is er onduidelijkheid ontstaan over de betrouwbaarheid van analyses van bestrijdingsmiddelen door middel van gaschromatografie met stikstof-fosfor detectie (GC-NPD) (30). De discussie die hierover ontstond, beperkt zich echter niet tot de GC-NPD methode, ook voor andere analysemethoden zijn vergelijkbare problemen mogelijk. In dit hoofdstuk wordt een beknopt overzicht gegeven van de verschillende analysemethoden, waarbij extra aandacht wordt besteed aan de kans op onterechte identificatie (vals positief) van een bestrijdingsmiddel.

### 3.2 Analysemethoden voor organische verbindingen

Oppervlaktewater bevat een groot aantal onbekende stoffen, bestrijdingsmiddelen maken daar slechts een zeer klein deel van uit. Het aantal mogelijk storende componenten in de analyse van bestrijdingsmiddelen is dus groot. Dit vraagt om speciale aanpassingen van de chemische analysemethode (paragraaf 3.3). In de praktijk wordt er volgens verschillende procedures gewerkt. Hierbij wordt door de laboratoria steeds een afweging gemaakt van de technische mogelijkheden, de bedrijfseconomische aspecten en de wens van opdrachtgevers om normvoorschriften (ISO, NEN) voor analyses te volgen.

#### 3.2.1 Chemische analyses: isolatie, identificatie en kwantificering van bestrijdingsmiddelen

In een aantal stappen worden de te meten stoffen gescheiden van de rest van een milieumonster en vervolgens gemeten:

##### *Extractie*

De bestrijdingsmiddelen én andere organische stoffen worden (m.b.v. een oplosmiddel of d.m.v. vaste fase extractie) geïsoleerd van het monster (water, grond, sediment).

##### *Clean-up*

Het extract wordt gezuiverd om zoveel mogelijk 'storende componenten' te verwijderen en onnodige verontreiniging van de analyseapparatuur te voorkomen. Vaak gebeurt dit door het extract over een materiaal te leiden dat veel van dergelijke componenten vasthoudt, maar de bestrijdingsmiddelen doorlaat.

---

### *Scheiding en detectie*

Vervolgens worden de in het extract overgebleven stoffen geïdentificeerd door ze van elkaar te scheiden. Deze scheiding vindt plaats op een chromatografische kolom (zie paragraaf 3.2.2). Voor de detectie en kwantificering van bestrijdingsmiddelen die van de kolom komen, zijn verschillende selectieve en niet-selectieve detectoren beschikbaar.

### **3.2.2 Chromatografie; scheiden op karakter**

*Naar analogie van gaschromatografie kan een rivier gebruikt worden, waarop een kanotocht georganiseerd wordt over 10 km stroomafwaarts. Iedereen start op hetzelfde moment en er wordt niet actief gepeddeld, alleen gestuurd. Toch komt niet iedereen op hetzelfde moment aan bij de finish. De vele terrasjes langs het water hebben een onweerstaanbare aantrekkingskracht gehad op een aantal deelnemers. Er vindt een scheiding in de tijd plaats tussen de deelnemers; in feite een scheiding in de ruimte, die vertaald wordt naar tijd door toepassing van een mobiele fase, de stromende rivier.*

Het voorgaande kan vertaald worden naar chromatografie: Een buis of kolom (rivierbedding) wordt gevuld met materiaal, de stationaire fase genoemd (de terrasjes langs de oever). Daar doorheen kan gas (gaschromatografie) of vloeistof (vloeistofchromatografie), de mobiele fase (het rivierwater), stromen. Een mengsel van stoffen (de groep mensen) wordt aan het begin van de buis aangebracht op het vulmateriaal en er wordt gas of vloeistof doorheen geleid. De verschillende stoffen (ofwel componenten) in het mengsel worden meegevoerd door de mobiele fase naar het einde van de kolom. Component 1 gaat echter minder snel mee dan component 2 als component 1 meer interactie heeft met ('meer blijft plakken aan') de stationaire fase. Het gevolg is dat component 2 eerder uit de kolom komt dan component 1, de twee componenten zijn gescheiden in de tijd. Deze scheiding wordt vastgelegd in het chromatogram, een grafiek met op de horizontale as de tijd en op de verticale de wisselende respons van een detector op het voorbijkomen van componenten. Afhankelijk van de eigenschappen van het bestrijdingsmiddel en de eigenschappen van de kolom, verblijft het bestrijdingsmiddel langer of korter in de kolom. De tijd die een bestrijdingsmiddel in de kolom verblijft, wordt retentietijd genoemd en deze wordt geregistreerd als een piek in het chromatogram. Omdat een scheiding nooit helemaal reproduceerbaar is, wordt in de praktijk altijd binnen een retentietijdvenster gekeken of de componentpiek aanwezig is. De grootte van de piek is een maat voor het gehalte van de stof in het monster.

### **Gaschromatografie (GC) en vloeistofchromatografie (LC)**

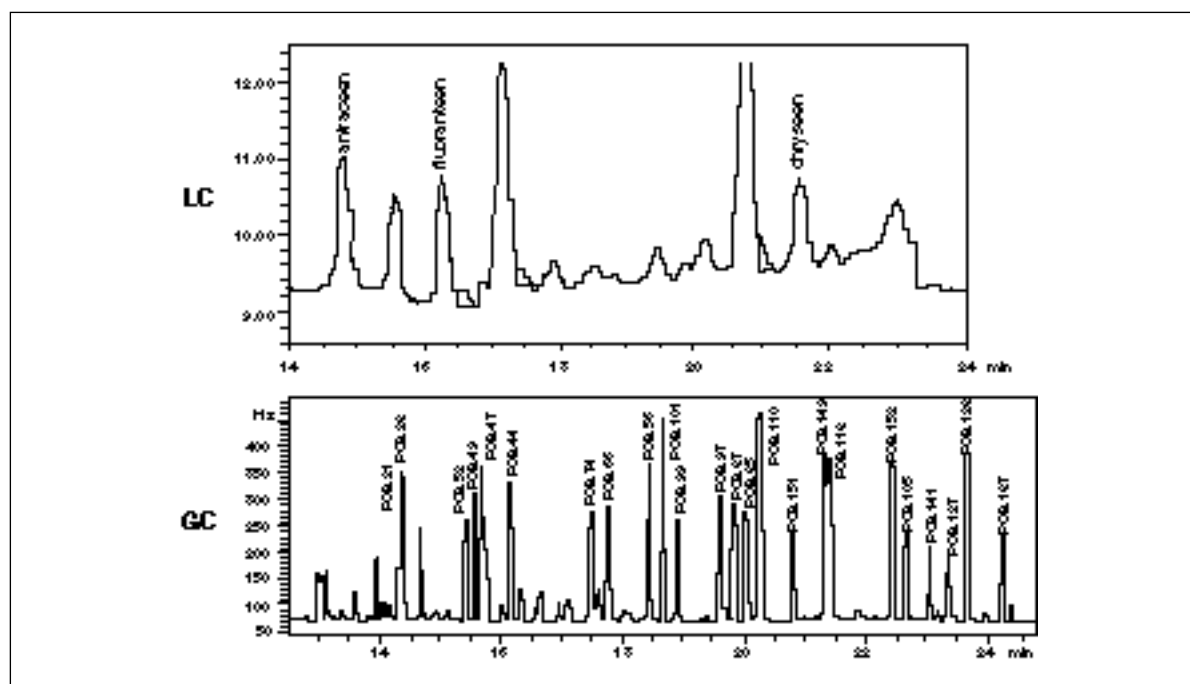
Gaschromatografie (GC) en vloeistofchromatografie (LC) zijn de meest toegepaste chromatografische technieken bij de analyse van bestrijdingsmiddelen. Vanwege het veel groter scheidend vermogen en de keuze van meerdere selectieve detectoren verdient GC in de meeste gevallen de voorkeur. Het verschil in scheidend vermogen tussen GC en LC is goed te zien in figuur 3.1. De gedetecteerde pieken bij GC zijn smaller dan bij LC, zodat binnen een bepaalde tijd meer pieken van elkaar te onderscheiden zijn.

GC kan toegepast worden op apolaire of licht-polaire verbindingen met een kookpunt lager dan 350°C. Voor polaire verbindingen en verbindingen met een hoger kookpunt wordt LC gebruikt.

Alleen in combinatie met een massaspectrometer (MS) als detector levert LC voldoende informatie voor een volledige karakterisering en identificatie.

.....  
Figuur 3.1:

GC- en LC-chromatogram over een tijd van 24 minuten. Het aantal te onderscheiden stoffen met GC is veel groter.



### Detectoren

Naast een zo goed mogelijke scheiding met LC of GC, is het ook noodzakelijk gebruik te maken van een selectieve detectietechniek. Door het groot aantal aanwezige organische stoffen is het niet mogelijk alle stoffen van elkaar te scheiden. Met selectieve detectie wordt het aantal stoffen wat de detector 'ziet' verminderd. De kans op storing van het gedetecteerde signaal van een bestrijdingsmiddel door andere stoffen, wordt hierdoor sterk verminderd.

Selectieve GC-detectoren die voor bestrijdingsmiddelen worden gebruikt, zijn gevoelig voor bepaalde stoffen, de stikstof-fosfor detector (NPD) voor stikstof- en fosfor-bevattende stoffen en de elektronen invang detector (ECD) voor halogeen- (zoals chloor) bevattende stoffen. Deze detectoren reageren op bestrijdingsmiddelen, maar ook op andere stoffen die fosfor en/of stikstof of een halogeen bevatten. Als een dergelijke stof op hetzelfde moment als het te detecteren bestrijdingsmiddel langs de detector komt, geeft dat een zogenaamde vals positieve uitslag.

Tegenwoordig wordt er steeds meer gebruik gemaakt van detectie met een massaspectrometer (MS), waarmee een verbinding geïdentificeerd kan worden op basis van een patroon van molecuulfragmenten (weergegeven in een massaspectrum), dat voor die verbinding uniek is. De MS is vergeleken met NPD en ECD minder gevoelig, maar met behulp van een relatief nieuwe techniek, namelijk groot-volume injectie, is het mogelijk geworden ook met GC-MS vergelijkbare lage detectiegrenzen te halen.

Er kan onderscheid tussen detectoren gemaakt worden op grond van twee criteria: selectiviteit en specificiteit.

- Niet selectief:* Alle verbindingen worden gezien. **Nadeel:** Als er veel verbindingen in het monster zitten, levert dat een woud van pieken op in het chromatogram. **Voordeel:** toepasbaar voor elke stofgroep en voor hogere gehalten.
- Selectief:* Alleen bepaalde stofgroepen worden gezien. **Nadeel:** Alleen inzetbaar voor doelverbindingen. **Voordeel:** Relatief weinig pieken in chromatogram. Kleine kans op vals positief resultaat. Oninteressante informatie wordt meteen weggefilterd.
- Niet specifiek:* Geen extra informatie in detectorsignaal over de identificatie van de gemeten stof behalve de retentietijd.
- Specifiek:* Detectorsignaal bevat ook structuurinformatie, die in combinatie met retentietijdinformatie gebruikt kan worden voor identificatie.

Tabel 3.1 geeft een overzicht van de identificatie in milieumonsters volgens verschillende detectietechnieken gerangschikt in volgorde van aflopende betrouwbaarheid.

.....

**Tabel 3.1.**  
Overzicht van analysemethoden op volgorde van afnemende betrouwbaarheid van identificatie. GC/MS het meest betrouwbaar, LC/UVD het minst.

afkorting analyse methode	omschrijving	selectief	specifiek	rapportage grens (ng/l)
GC/MS	massaspectrometrie full scan	nee	ja (massa-spectrum)	1000
LC/MS	massaspectrometrie full scan	nee	ja (massa spectrum)	1000 1000
GC/MS (SIR)	selected ion recording (3-5 ionen)	ja	nee	100
LC/MS (SIR)	selected ion recording (3-5 ionen)	ja	nee	100
GC/NPD	stikstof/fosfor detector	ja	nee	10
GC/ECD	electron capture detector	ja	nee	10
LC/DAD	diode array detector	nee	weinig (UV spectrum)	1000
LC/FD	fluorescentie detector	ja	nee	100
GC/FID	vlam ionisatie detectie	nee	nee	1000
GC/TCD	thermische geleidbaarheid	nee	nee	1000
LC/UVD	ultraviolet detectie (één golflengte)	nee	nee	100

### 3.2.3 Betrouwbaarheid van methoden

Om de betrouwbaarheid van de identificatie van bestrijdingsmiddelen te verhogen, wordt bij GC met selectieve detectie (ECD, NPD) vaak gebruik gemaakt van een tweede parallelle kolom met andere scheidingseigenschappen. Dit voegt een tweede identificerende retentietijd toe, die echter niet onafhankelijk is van de eerste. De scheiding op een kolom hangt voornamelijk af van stoffeigenschappen zoals grootte en polariteit die voor verschillende stofklassen niet veel verschillen. Bovendien worden bij meting op laag niveau veel verbindingen gevonden, het chromatogram zit van voor tot achter vol met pieken. Dit betekent dat er nog steeds een redelijk grote kans is dat op beide kolommen op de verwachte tijd een piek te vinden zal zijn, zonder dat er vanuit kan worden gegaan dat die pieken afkomstig zijn van de verwachte verbinding.



### 3.3 Verschillen tussen analyseresultaten met GC-NPD en GC-MS

#### 3.3.1 Rijkswateren

De metingen van bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren worden uitgevoerd door het RIZA. Het laboratorium van het RIZA gebruikte in de periode 1991- 1996 voor analyse van organofosfor- en (OPB) en organostikstofbestrijdingsmiddelen (ONB, waaronder triazines) dubbelkoloms GC-NPD, volgens een voorschrift dat vrijwel identiek was aan de nationale en internationale (ontwerp-)normvoorschriften (NEN, ISO). Om de selectiviteit van de GC-NPD methode te testen, heeft het RIZA 42 extracten van oppervlaktewatermonsters van rijkswateren uit 1997 die met GC-NPD waren geanalyseerd, opnieuw gemeten met een selectievere methode. Deze was gebaseerd op GC-MS in combinatie met grote volume injectie (LV-GC-MS). De injectie van een groot volume is een vereiste om OPB/ONB's bij een concentratieniveau van 10 ng per liter betrouwbaar te kunnen analyseren. Het RIZA hanteerde deze rapportagegrens ook bij haar routinematige metingen van 25 OPB/ONB's met GC-NPD. Uit de heranalyse van de 42 monsters bleek dat sommige bestrijdingsmiddelen minder vaak of helemaal niet meer werden aangetroffen. Het gaat hierbij vooral om organofosforbestrijdingsmiddelen. De aanwezigheid van triazines in de monsters is wel vrijwel altijd bevestigd. Twee organofosforbestrijdingsmiddelen, demeton en pyrazofos, waren met beide analysemethoden in geen van de 42 monsters aangetoond (29,30). Tabel 3.2 vat de uitkomst van de heranalyses samen.

**Tabel 3.2:**

Bestrijdingsmiddelen ((organofosfor- en organostikstofbestrijdingsmiddelen) waarvoor de analyseresultaten met GC-NPD al dan niet bevestigd zijn met GC-MS.

<b>categorie 1 (meestal) niet bevestigd</b>		<b>categorie 2 (meestal) wel bevestigd</b>	<b>categorie 3 niet in de monsters</b>
Azinfos-ethyl	Fenthion	Diazinon	Demeton
Azinfos-methyl	Heptenofos	Atrazin	Pyrazofos
Chloorfenvinfos	Malathion	Simazin	
Cumafos	Mevinfos	Terbutylazin	
Dichloorvos	Parathion-ethyl	Propazin	
Dimethoaat	Parathion-methyl		
Disulfoton	Pirimicarb		
Ethoprofos	Tolclofos-methyl		
Fenitrothion	Triazofos		

De GC-MS methode wordt betrouwbaarder geacht dan GC-NPD, omdat een specifiekere identificatie mogelijk is. Er is dan ook geconcludeerd dat de dubbelkoloms GC-NPD methode vaak een vals positief resultaat te zien geeft. Uit nader onderzoek blijkt dat veel in het milieu voorkomende stoffen zoals cafeïne, fosfaten en ftalaten de GC-NPD analyse van OPB kunnen storen. Het risico van vals positieven wordt groter naarmate een lagere detectiegrens wordt aangehouden. Verder loopt de analyse van OPB die een kortere retentietijd hebben, zoals bijvoorbeeld dichloorvos, een grotere kans gestoord te worden door andere stoffen. Het RIZA heeft haar analyse-resultaten voor 18 bestrijdingsmiddelen die bepaald waren met GC-NPD (categorie 1) teruggetrokken. De meetcijfers voor deze 18 bestrijdingsmiddelen voor locaties in de rijkswateren zijn in deze rapportage dan ook niet meegenomen. Bij het opnieuw toetsen van meetcijfers uit 1992 en 1993 zijn voor de rijkswateren de meetcijfers voor dezelfde 18 bestrijdingsmiddelen buiten beschouwing gelaten. De meetcijfers voor de bestrijdingsmiddelen uit categorie 2 (tabel 3.1) voor de rijkswateren zijn gevalideerd en niet omstrepen. Voor demeton en pyrazofos (categorie 3) heeft de heranalyse geen duidelijkheid gegeven of meetcijfers voor de rijkswateren wel of niet betrouwbaar zijn. Ze zijn voor de rijkswateren overigens nauwelijks gerapporteerd.

---

Gelet op hetgeen eerder (paragraaf 3.2) is gesteld over selectiviteit, is het zeker niet uit te sluiten dat andere analysemethoden dan GC-NPD geen vals positieven kunnen opleveren. Voor de analyse van organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en polychloorbifenylen (PCB) in zwevend stof en sediment door middel van gaschromatografie met een detector die geschikt is voor chloorhoudende verbindingen (GC-ECD), is bij het RIZA gebleken dat de PCB storend kunnen werken. Ook bij de analyse van OCB in oppervlaktewater zijn vals positieven mogelijk. Het RIZA past nu een verbeterde GC-ECD analysemethode toe, waardoor minder vaak OCB in zwevend slib en waterbodems worden gerapporteerd (30).

### 3.3.2 Regionale wateren

Bovenstaande analyseproblemen met OPB in de rijkswateren hebben geleid tot een kritische beschouwing van de meetcijfers van OPB, die in de regionale wateren veel door middel van dubbelkoloms GC-NPD zijn aangetoond. De problematiek van vals positieven in de rijkswateren is echter niet zonder meer door te vertalen naar de regionale wateren. De monsters uit deze wateren zijn door andere laboratoria geanalyseerd. Zoals in de vorige paragraaf al aangegeven, hangt de kans op vals positieven af van verschillende factoren: i) de aanwezigheid van mogelijk storende stoffen in de watermonsters, ii) de concentratie waarin de te analyseren stof aanwezig is, en iii) aspecten van de analysemethode, zoals de gehanteerde detectiegrens en de wijze waarop een verschil in het analyseresultaat tussen de eerste en tweede kolom is geïnterpreteerd. In bijlage II staat een overzicht van de laboratoria die, in opdracht van regionale waterbeheerders, monsters uit de regionale wateren hebben geanalyseerd op bestrijdingsmiddelen. De gehanteerde analysemethoden staan per laboratorium in bijlage III.

Evenmin als bij de rijkswateren behoort een bevestiging van de resultaten met GC-MS voor de regionale wateren van vóór 1997 tot de mogelijkheden, omdat er geen monsters uit die tijd zijn bewaard. Wel heeft het RIZA-laboratorium een heranalyse gedaan van 14 monsters van regionale wateren uit 1997 met LV-GC-MS. In de meeste gevallen is het aantreffen van OPB met GC-NPD bevestigd met GC-MS. In de regionale wateren worden beduidend hogere concentraties OPB aangetoond dan in de rijkswateren. Verder zal er verschil zijn tussen de achtergrondruis van mogelijk storende stoffen in de regionale wateren in vergelijking met de rijkswateren (veel stoffen die geen natuurlijke achtergrond hebben).

De beschikbare informatie levert aanwijzingen dat de meetcijfers van OPB voor de regionale wateren in het algemeen wel betrouwbaar zijn. In deze rapportage zijn daarom alle meetcijfers van de OPB en ONB in de regionale wateren (voor de jaren 1992 - 1996) bij het toetsen meegenomen.

### 3.4 Slotbeschouwing

GC-MS biedt in vergelijking met GC-NPD en andere technieken meer zekerheid over het analyseresultaat, al blijft er altijd een kans op een onterechte identificatie. Nu lagere detectiegrenzen met GC-MS binnen bereik komen, verdient het aanbeveling om bestrijdingsmiddelen met GC-MS te meten. In de praktijk blijkt de tendens over de periode 1994 - 1996 om meer met GC-MS te meten zich na 1996 sterk door te zetten. Inspeland op deze ontwikkeling, worden in Bijlage VI de toetsresultaten voor OPB/-ONB's gepresenteerd die alleen op GC-MS zijn gebaseerd, naast toetsresultaten op basis van GC-NPD. Aangenomen dat toetsresultaten op basis van GC-MS meetcijfers steeds betrouwbaar zijn, biedt dit de mogelijkheid om de resultaten voor deze stoffen in de hoofdtekst kritisch te beschouwen.

## 4. Waterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen in de periode 1992 - 1996

### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de waterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen voor de jaren 1992 t/m 1996, waarbij de meetgegevens achtereenvolgens aan het (ad hoc)MTR (paragraaf 4.2) en de drinkwaternorm (paragraaf 4.3) getoetst zijn. De manier van toetsing was reeds toegelicht in paragraaf 2.2. Achtereenvolgens komen de toetsresultaten per bestrijdingsmiddel en per locatie aan de orde. Metingen van bestrijdingsmiddelen in zwevend stof en waterbodems komen alleen kwalitatief aan de orde (paragraaf 4.4).

### 4.2 Overschrijding van het (ad hoc)MTR voor oppervlaktewater

#### 4.2.1 Kanttekeningen bij de mogelijkheden om te toetsen

De gemeten concentraties zijn in dit rapport getoetst aan het (ad hoc)-MTR. Voor een deel van de bestrijdingsmiddelen is toetsing aan het (ad hoc)MTR vaak niet mogelijk, omdat de detectielimiet van de analysemethode hoger is dan het (ad hoc)MTR. In bijlage IV zijn de bestrijdingsmiddelen vermeld waarvoor geen uitspraak kan worden gedaan of locaties voldoen, doordat een onvoldoende gevoelige analysetechniek is toegepast. De bestrijdingsmiddelen waarvoor dit bij minimaal driekwart van de locaties optreedt, staan in tabel 4.1.

**Tabel 4.1:**

Onderzochte bestrijdingsmiddelen waarvoor bij meer dan driekwart van de locaties niet aan het (ad hoc)MTR kan worden getoetst door een te hoge detectielimiet.

Organofosforbestrijdingsmiddelen	Synthetische pyrethroiden	Overige middelen
Azinfos-ethyl	Fosfamidon*	Captafol
Azinfos-methyl	Mevinfos	Diflubenzuron*
Bromofos-methyl*	Oxydemeton-methyl	Dinoseb
Chloorpyrifos	Parathion-ethyl	Dithiocarbamaten (als CS2)
Chloorfenvinfos	Pirimifos-methyl	Fenmedifam*
Cumafos	Trichloorfon	Heptachloor-epoxide
Dichloorvos		metam-Natrium
Fenthion		MITC*
Fenitrothion		Quintozeen
Fosalone*		Trifluralin

\* ad hoc MTR

Vooral voor insecticiden uit de groep van de organofosforbestrijdingsmiddelen zijn gevoeliger analysetechnieken nodig om toetsing aan het (ad hoc) MTR mogelijk te maken. De synthetische pyrethroiden zijn zeer slecht oplosbaar in water, waardoor ze beter in waterbodems kunnen worden gemeten (25). De huidige analysemethoden van synthetische pyrethroiden in waterbodems zijn echter ook onvoldoende gevoelig om toetsing aan de normen voor waterbodems mogelijk te maken. Een betrouwbare en betaalbare analysemethodiek met een detectielimiet onder het (ad hoc)MTR dient een randvoorwaarde te zijn voor de toelating van bestrijdingsmiddelen.

Voor de fungiciden uit de groep van de dithiocarbamaten is geen methode bekend om de stof rechtstreeks te meten in oppervlaktewater. De dithiocarbamaten maneb, mancozeb, zineb, ziram en Na-DMDC kunnen als

CS<sub>2</sub> bepaald worden, maar dit heeft vrijwel steeds plaatsgevonden met een detectielimiet hoger dan het MTR. Maneb, thiram en zineb zijn getoetst op basis van het omzettingsproduct ETU en metam-natrium op basis van het omzettingsproduct MITC. Het ontbreken van een analysemethode voor dithiocarbamaten vormt, naast de beperkte mogelijkheden om aan het MTR voor CS<sub>2</sub> te toetsen, een belemmering om de waterkwaliteit voor deze stoffen in beeld te brengen (31).

#### 4.2.2 Toetsing per bestrijdingsmiddel

De individuele bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten zijn per locatie getoetst aan het (ad hoc)MTR. Bijlage V geeft een overzicht van de resultaten van deze toetsing. De toetsresultaten zijn voor organofosforbestrijdingsmiddelen en organostikstofbestrijdingsmiddelen nog eens extra uitgesplitst naar de verschillende gebruikte analysemethoden (GC-NPD en GC-MS (bijlagen VI a en b)). Tabel 4.2 geeft per jaar en per categorie water de mate van aantonen en overschrijden van (ad hoc)MTR's door bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten. Voor de zoute wateren ontbreken meetcijfers uit 1996, omdat er in dat jaar alleen oriënterend onderzoek naar bestrijdingsmiddelen is uitgevoerd. In hoofdstuk 5 komt aan de orde welke stoffen de grootste problemen opleveren voor de waterkwaliteit.

**Tabel 4.2:**

Aantal onderzochte en aangetoonde bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten en het aantal van deze stoffen dat op tenminste 1 locatie het (ad hoc)MTR overschrijdt voor de jaren 1992 t/m 1996 per categorie water.

Categorie water	1992			1993			1994			1995			1996		
	#bm	#bm <sup>a</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>a</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>a</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>a</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>a</sup>	%bm <sup>ov</sup>
regionale wateren	123	100	54	141	89	49	145	86	62	195	135	47	209	145	41
grens-locaties	58	37	24	51	34	18	3	18	22	39	21	19	47	21	14
zoete rijks wateren	60	42	17	51	33	9	5	27	19	25	13	8	39	23	5
zoute rijks-wateren	54	29	10	48	30	7	41	17	6	41	17	6	-	-	-

#bm = het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten

#bm<sup>a</sup> = het aantal aangetoonde bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten

%bm<sup>ov</sup> = het percentage van het aantal aangetoonde bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten dat op tenminste 1 locatie het (ad hoc)MTR overschrijdt

#### Regionale wateren

Voor de regionale wateren neemt het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen over de periode 1992 t/m 1996 toe. In elk jaar is meer dan de helft van de onderzochte stoffen ook aangetoond. In 1995 en 1996 is het aantal onderzochte stoffen ongeveer met eenderde toegenomen ten opzichte van 1992 t/m 1994. Deze toename is voor een deel te danken aan het steeds gangbaarder worden van de analyse van een breed pakket aan bestrijdingsmiddelen met GC-MS (zie bijlage III). Meestal betreft het bestrijdingsmiddelen, waarvan geen eerdere meetcijfers voorhanden zijn. In de periode 1994 t/m 1996 zijn in totaal 38 bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten aangetoond die in de jaren 1992 en 1993 niet zijn onderzocht (tabel 4.3).

**Tabel 4.3:**

Bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten die in de periode 1994 t/m 1996 in de regionale wateren zijn aangetoond, en die niet zijn onderzocht in de jaren 1992 en 1993.

3-hydroxycarbofuran <sup>a</sup>	Fenoxycarb	Procymidon
AMPA <sup>a</sup>	Fenuron	Propiconazool
amitrol	Fluazina <sup>b</sup>	Propyzamide
Benzothiazol	Fosalone <sup>b</sup>	Prosulfocarb
Broompropyla <sup>t</sup>	Foxim <sup>b</sup>	Pyrifenox
Butocarboxim	Glufosina <sup>t</sup>	Pyrimethanil
Dichlofluanide	Methiocarb	Tebuconazool
Difenoconazool	Methiocarbsulfon <sup>a</sup>	Tetrachloorinfos
Diflubenzuron <sup>b</sup>	Metsulfuron-methyl	Tolueensulfonamide <sup>a</sup>
Dimethomorf	Oxydemeton-methyl <sup>b</sup>	Triadimefon
Dodemorf	Penconazool	Triadimenol
Fenarimol	Pirimifos-ethyl	Trialla <sup>t</sup>
Fenbutatin <sup>b</sup>		Trifluralin <sup>b</sup>

<sup>a</sup> de stof is een omzettingsproduct van een bestrijdingsmiddel

<sup>b</sup> de stof is boven het MTR aangetoond

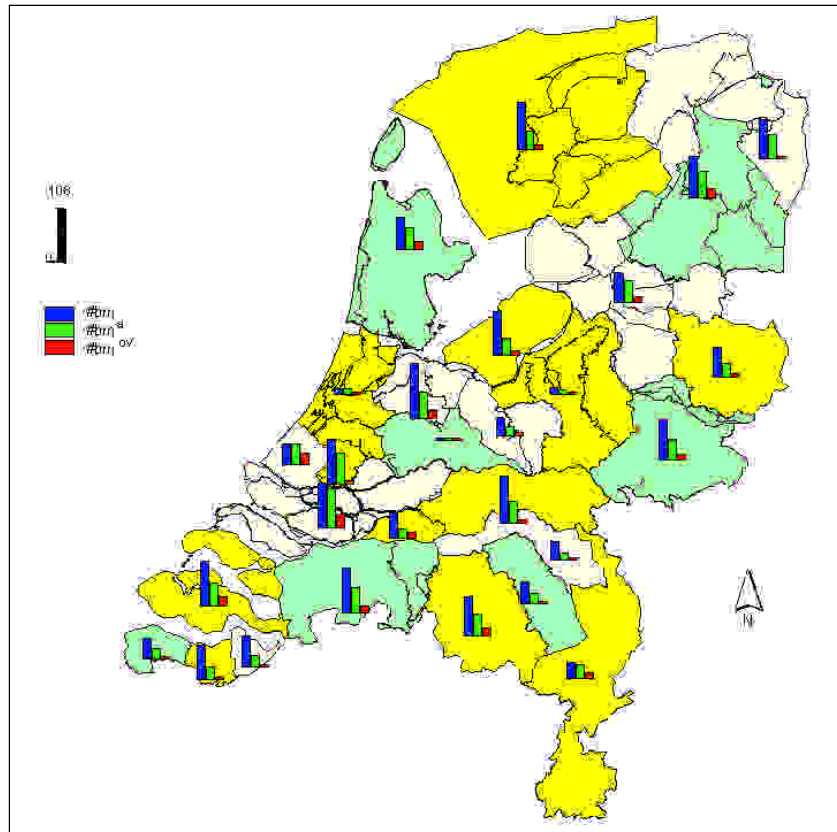
<sup>b</sup> de stof is boven het ad hoc MTR aangetoond

Het aantal bestrijdingsmiddelen dat het (ad hoc)MTR overschrijdt, neemt niet evenredig toe met het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen (tabel 4.2). Van de stoffen uit tabel 4.3 overschrijden 7 bestrijdingsmiddelen in de periode 1994 t/m 1996 het (ad hoc)MTR (categorie b). Deze stoffen zijn in 1992 en 1993 niet onderzocht.

Om een indruk te geven van verschillen tussen regio's, is in figuur 4.1 voor de periode 1994 t/m 1996 weergegeven het aantal onderzochte stoffen, het aantal aangetoonde stoffen en het aantal stoffen dat boven het (ad hoc)MTR is aangetoond per regionale beheerder. Voor de beheersgebieden in de provincie Zuid-Holland valt op dat een hoog percentage van de onderzochte stoffen ook is aangetoond. In alle beheersgebieden vormen meerdere bestrijdingsmiddelen een probleem voor de oppervlaktewaterkwaliteit. In de beheersgebieden van het Hoogheemraadschap van Delfland en het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden zijn de meeste bestrijdingsmiddelen boven het (ad hoc)MTR aangetoond. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het feit dat in Delfland vooral wateren in het door glastuinbouw gedomineerde Westland zijn bemonsterd, en dat in het beheersgebied van het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden projectmatig onderzoek is verricht naar emissies vanuit glastuinbouw, fruitteelt en akkerbouw, waarbij steeds een gericht pakket van bestrijdingsmiddelen is onderzocht.

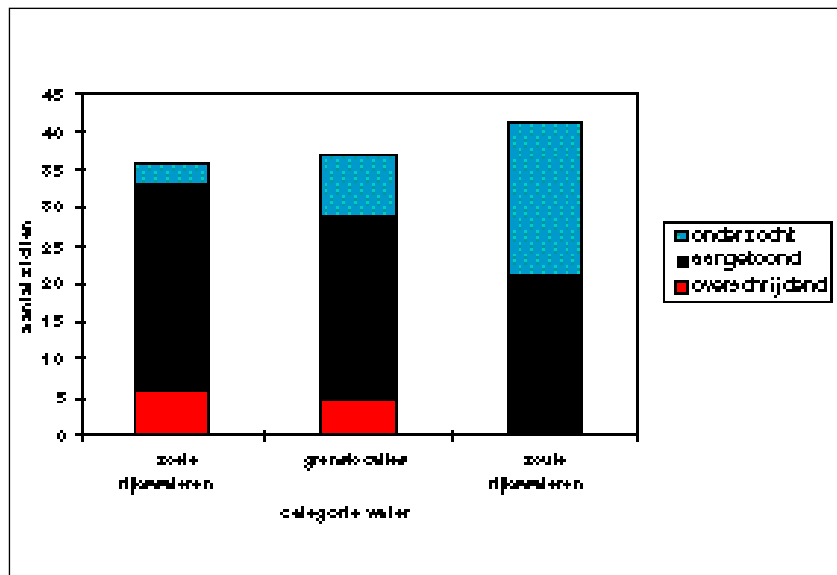
**Figuur 4.1**

Aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten en het aantal dat hiervan is aangetoond, respectievelijk het (ad hoc) MTR overschrijdt per regionale beheerder voor de periode 1994-1996.



**Figuur 4.2:**

Aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten in de periode 1994 - 1996 en het aantal dat hiervan is aangetoond respectievelijk het (ad hoc)MTR overschrijdt in de zoete rijkswateren, op de grenslocaties en in de zoute rijkswateren.



## Rijkswateren

De gemiddelde concentraties bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren zijn lager dan in de regionale wateren. Dit verklaart dat van de aangetoonde stoffen een kleiner percentage het (ad hoc)MTR overschrijdt dan in de regionale wateren, zie ook figuur 4.2. Het aantal stoffen dat het (ad hoc)MTR overschrijdt, vertoont voor alle drie categorieën rijkswateren een dalende trend (tabel 4.2). Dit beeld moet echter worden genuanceerd. In verband met analyseproblemen zijn de meetgegevens voor een aantal organofosforbestrijdingsmiddelen niet meegenomen in deze rapportage. Organofosforbestrijdingsmiddelen zijn zeer toxische stoffen, die vaak voor normoverschrijdingen zorgen. Het totale beeld voor de rijkswateren kan door het wegvallen van deze meetcijfers dus veranderen.

Verder is op de grenslocatie in het kanaal van Gent naar Terneuzen bij Sas van Gent in 1995 en 1996 alleen pentachloorfenol gemeten. In 1992 en 1993 werden op deze locatie juist ook veel andere bestrijdingsmiddelen in te hoge concentraties aangevoerd.

Het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren is gering vergeleken met de regionale wateren.

In 1995 is in de zoete rijkswateren van alle onderzochte bestrijdingsmiddelen alleen simazin boven het MTR aangetoond. In 1996 overschrijden 2,4,5-TP en heptachloor-epoxide op één locatie het MTR. In paragraaf 3.3.1 is aangegeven dat er een reële kans bestaat op vals positieven bij de analyse van organochloorbestrijdingsmiddelen met GC-ECD. De eenmalige overschrijding van heptachloor-epoxide moet daarom met voorzichtigheid worden beschouwd.

### 4.2.3 Toetsing per locatie

Verreweg de meeste locaties die zijn onderzocht op het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen of omzettingsproducten, betreffen regionale wateren. Het aandeel locaties waarop het (ad hoc)MTR wordt overschreden, geeft een goed beeld van de totale omvang van de bestrijdingsmiddelenproblematiek. Tabel 4.4 geeft deze informatie voor de jaren 1992 t/m 1996 per categorie water.

**Tabel 4.4:**

Aantal onderzochte locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR overschrijdt voor de jaren 1992 t/m 1996 per categorie water.

Categorie water	1992			1993			1994			1995			1996		
	#loc	#Loc <sup>ov</sup>	%Loc <sup>ov</sup>	#loc	#Loc <sup>ov</sup>	%Loc <sup>ov</sup>	#loc	#Loc <sup>ov</sup>	%Loc <sup>ov</sup>	#loc	#Loc <sup>ov</sup>	%Loc <sup>ov</sup>	#loc	#Loc <sup>ov</sup>	%Loc <sup>ov</sup>
regionale wateren	530	262	49	505	236	47	427	161	38	697	393	56	630	349	55
grenslocaties	4	3	75	4	4	100	4	3	75	4	2	50	4	1	25
zoete rijkswateren	17	8	47	20	3	15	50	9	18	26	1	4	34	2	6
zoute rijkswateren	18	2	11	21	1	5	5	1	20	8	1	13	-	-	-
TOTAAL	569	275	48	550	244	44	486	174	36	735	397	54	668	352	53

#loc = het aantal onderzochte locaties

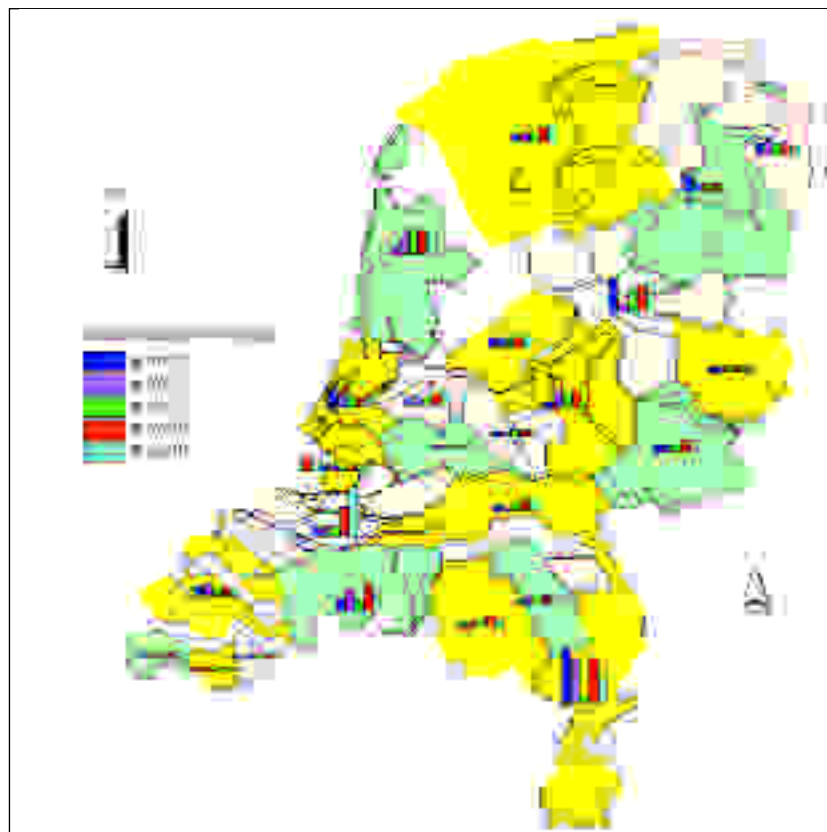
#locov = het aantal locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct het (ad hoc)MTR overschrijdt

% locov = het percentage locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct het (ad hoc)MTR overschrijdt

In figuur 4.3 is het aantal onderzochte locaties in de regionale wateren weergegeven per beheersgebied. In Utrecht, Zeeland en Oost-Brabant zijn relatief weinig locaties onderzocht. Figuur 4.4 geeft voor de rijkswateren het aantal onderzochte locaties over de periode 1992 - 1996 weer, onderverdeeld naar grenslocaties, zoete rijkswateren en zoute rijkswateren.

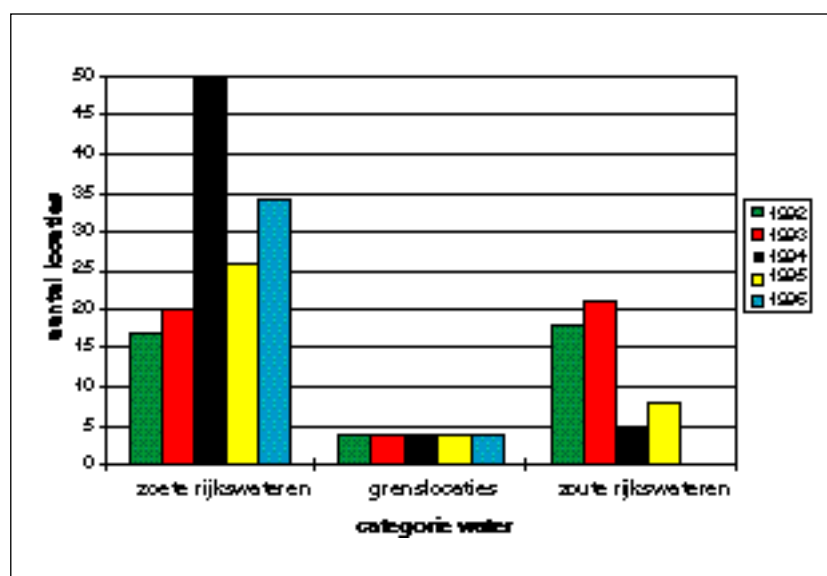
**Figuur 4.3**

Aantal onderzochte locaties per beheersgebied voor de jaren 1992 t/m 1996



**Figuur 4.4**

Aantal onderzochte locaties in de zoete rijkswateren, op de grenslocaties en in de zoute rijkswateren over de jaren 1992 t/m 1996.





Het aantal onderzochte stoffen verschilt per locatie. De kans dat een locatie niet aan de norm voldoet, neemt toe naarmate er meer stoffen zijn onderzocht. In tabel 4.5 is het gemiddelde toetsresultaat voor bestrijdingsmiddelen per locatie gegeven.

**Tabel 4.5:**

Gemiddeld toetsresultaat voor bestrijdingsmiddelen per locatie: aantal onderzochte stoffen, aantal overschrijdende stoffen en percentage overschrijdende stoffen voor de jaren 1992 t/m 1996 per categorie water.

Categorie water	1992			1993			1994			1995			1996		
	#gbm	#gbm <sup>ov</sup>	%gbm <sup>ov</sup>	#gbm	#gbm <sup>ov</sup>	%gbm <sup>ov</sup>	#gbm	#gbm <sup>ov</sup>	%gbm <sup>ov</sup>	#gbm	#gbm <sup>ov</sup>	%gbm <sup>ov</sup>	#gbm	#gbm <sup>ov</sup>	%gbm <sup>ov</sup>
regionale wateren	10	1,7	17	9	1,1	12	10	0,8	8	14	1,3	9	15	1,2	8
grens-locaties	37	4,3	11	44	3,0	7	21	1,5	7	19	1,3	7	22	0,8	3
zoete rijkswateren	23	0,7	3	25	0,2	1	20	0,6	3	5,5	0,04	1	6,4	0,02	0,5
zoute rijkswateren	12	0,2	1	20	0,1	0,4	34	0,2	1	33	0,1	0,3	-	-	-

#gbm = gemiddeld aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen per locatie  
 #gbm<sup>ov</sup> = gemiddeld aantal overschrijdende bestrijdingsmiddelen per locatie  
 %gbm<sup>ov</sup> = gemiddeld percentage overschrijdende bestrijdingsmiddelen per locatie

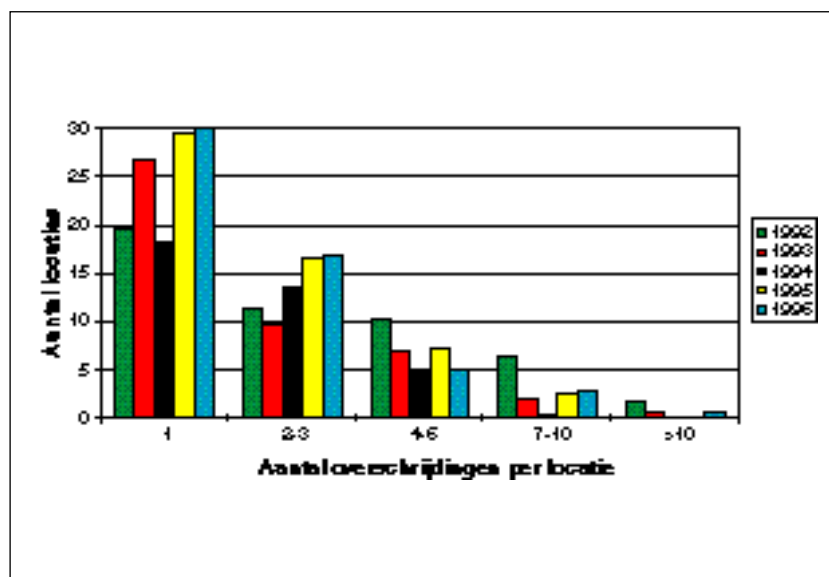
### Regionale wateren

Over de periode 1992 tot en met 1996 voldoet omstreeks de helft van de locaties in de regionale wateren niet aan het (ad hoc)MTR (tabel 4.4). Uit de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993" (3) is gebleken dat het percentage locaties dat niet voldoet ook over de periode 1988 tot en met 1993 onveranderd is geweest. De conclusie luidt dan ook dat er sinds 1988 geen verbetering is ten aanzien het aandeel locaties waarop bestrijdingsmiddelen een probleem opleveren voor de waterkwaliteit.

In de jaren 1994, 1995 en 1996 overschrijdt in vergelijking tot 1992 en 1993 gemiddeld per locatie een lager percentage van de onderzochte stoffen (tabel 4.5). Het percentage locaties dat niet voldoet blijft dus weliswaar gelijk, maar per locatie neemt het gemiddeld aantal overschrijdende stoffen af. Figuur 4.5 schetst de verdeling van het aantal overschrijdingen per locatie voor de jaren 1992 t/m 1996.

**Figuur 4.5:**

Frequentieverdeling van het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen dat het (ad hoc)MTR overschrijdt op locaties in de regionale wateren voor de jaren 1992 t/m 1996.

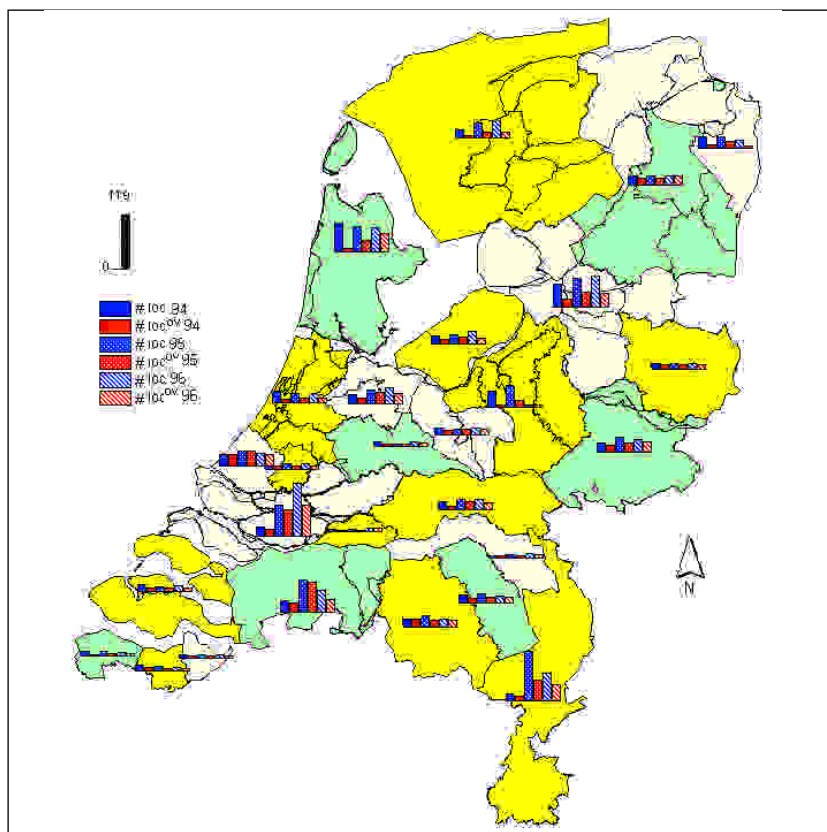


Het aandeel locaties met meer dan 3 overschrijdende bestrijdingsmiddelen vertoont een dalende lijn over de periode 1992 - 1996. Het komt steeds vaker voor dat slechts 1 bestrijdingsmiddel verantwoordelijk is voor het niet voldoen van een locatie.

Het toetsresultaat per regionale beheerder is opgenomen in bijlage VII. Het aandeel locaties dat niet voldoet aan het (ad hoc)MTR, verschilt aanmerkelijk tussen de verschillende beheersgebieden (figuur 4.6).

**Figuur 4.6**

Aantal onderzocht locaties en aantal locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel het (ad hoc) MTR overschrijdt per regionale beheerder voor de jaren 1994 - 1996.



In de meeste beheersgebieden bestaan tussen 1994, 1995 en 1996 geringe verschillen in het aandeel locaties dat niet voldoet op het totaal van onderzochte locaties. Waar grote verschillen tussen deze jaren optreden, is dit te wijten aan duidelijke wijzigingen in het meetprogramma. Een voorbeeld is het Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen, dat in 1995 het routinematig meetnet heeft uitgebreid met onderzoek naar emissies vanuit de bloembollenteelt. Vanaf dat jaar stelt zij op meer locaties normoverschrijding door bestrijdingsmiddelen vast.

### Rijkswateren

In 1995 en 1996 lijkt de kwaliteit van de zoete rijkswateren zich te verbeteren voor bestrijdingsmiddelen ten opzichte van voorgaande jaren (tabel 4.4). In de periode 1994 - 1996 overschrijdt minder dan een vijfde van de onderzochte locaties in de zoete rijkswateren de norm. Het meetprogramma in de periode 1994 - 1996 wijkt echter af van 1992 en 1993: er is in de jaren 1994 t/m 1996 een kleiner pakket aan bestrijdingsmiddelen gemeten

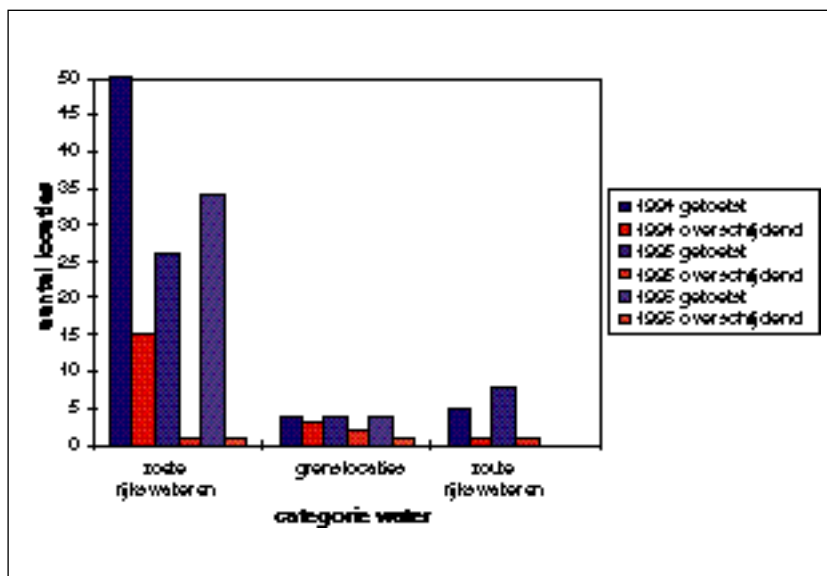
op een groter aantal locaties. Dit bemoeilijkt de interpretatie van verschillen tussen de jaren. Daarnaast moeten ten aanzien van de toetsresultaten voor de rijkswateren dezelfde kanttekeningen worden gemaakt als bij de toetsing per bestrijdingsmiddel (paragraaf 4.2.2): een belangrijk deel van de meetcijfers voor organofosforbestrijdingsmiddelen is niet meegenomen wegens onbetrouwbaarheid in de analyseresultaten; ook zijn relatief weinig bestrijdingsmiddelen onderzocht. Op grond van het bovenstaande kunnen in deze rapportage geen harde conclusies getrokken worden over mogelijke trends in de kwaliteit van de rijkswateren.

Figuur 4.7 geeft het aantal locaties dat niet voldoet, naast het totaal aantal onderzochte locaties voor de jaren 1994, 1995 en 1996 weer voor de rijkswateren. Van de 26 onderzochte locaties in 1995 is de locatie Eem-meerdijk de enige die niet voldoet. Voor 1996 zijn 34 locaties getoetst. De overschrijdingen beperken zich tot de locaties Nieuwegein en Enschede. In de jaren 1994, 1995 en 1996 overschrijden respectievelijk 3, 2 en 1 van de 4 grenslocaties. De toetsresultaten voor de vier grenslocaties in de Rijn, Maas, Schelde en het Kanaal van Gent naar Terneuzen lijken voor de periode 1994 - 1996 gunstig in vergelijking met 1992 en 1993. De grenslocatie in het kanaal van Gent naar Terneuzen bij Sas van Gent is in 1995 en 1996 echter nauwelijks onderzocht, terwijl in 1992 en 1993 juist op deze locatie veel bestrijdingsmiddelen in te hoge concentraties werden aangevoerd.

Overschrijding van het (ad hoc)MTR in de zoute rijkswateren beperkt zich na 1992 tot één locatie in de Westerschelde.

**Figuur 4.7:**

Het aantal onderzochte locaties en het aantal locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct het (ad hoc)MTR overschrijdt in de zoete rijkswateren, op de grenslocaties en in de zoute rijkswateren voor de periode 1994, 1995 en 1996.



### 4.3 Overschrijding van de drinkwaternorm

Om een indicatie te krijgen in hoeverre bestrijdingsmiddelen een belemmering vormen voor de winning van drinkwater uit oppervlaktewater zijn de meetgegevens getoetst aan de drinkwaternorm van 0,1 mg/l voor individuele bestrijdingsmiddelen (in het vervolg kortweg aangeduid met 'drinkwaternorm'). Deze drinkwaternorm wijkt voor vrijwel alle bestrijdingsmiddelen af van het (ad hoc)MTR. Bestrijdingsmiddelen die een probleem vormen voor de drinkwaterfunctie, zijn daarom voor een deel andere bestrijdingsmiddelen dan de stoffen die een probleem vormen voor de ecologische

waterkwaliteit. Toetsing aan de drinkwaternorm heeft voor alle locaties in zoete wateren plaatsgevonden. De resultaten in deze paragraaf beperken zich dus niet tot de wateren met een drinkwaterfunctie.

#### 4.3.1 Toetsing per bestrijdingsmiddel

Veel onderzochte bestrijdingsmiddelen worden één of meerdere malen boven de drinkwaternorm aangetoond, zie tabel 4.6. Met uitzondering van de zoete rijkswateren lijkt er geen of weinig verbetering op te treden. De situatie voor de zoete rijkswateren lijkt in 1995- 1996 te verbeteren, echter er zijn relatief weinig middelen onderzocht.

**Tabel 4.6**

Aantal bestrijdingsmiddelen dat op tenminste 1 locatie de drinkwaternorm van 0,1 µg/l overschrijdt voor de jaren 1992 t/m 1996 per categorie water.

Categorie water	1992			1993			1994			1995			1996		
	#bm	#bm <sup>ov</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>ov</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>ov</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>ov</sup>	%bm <sup>ov</sup>	#bm	#bm <sup>ov</sup>	%bm <sup>ov</sup>
regionale wateren	94	70	74	92	55	60	105	78	74	98	61	62	97	68	70
Grenslocaties	51	22	43	42	17	40	34	15	44	30	6	20	32	12	38
Zoete rijkswateren	51	22	43	42	11	26	32	12	38	20	4	20		26	6 23

#bm = het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen

#bm<sup>ov</sup> = het aantal bestrijdingsmiddelen dat op tenminste 1 locatie de drinkwaternorm overschrijdt

%bm<sup>ov</sup> = percentage van het aantal aangetoonde bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten dat op tenminste 1 locatie de drinkwaternorm overschrijdt

De rijkswateren worden steeds vaker gebruikt als bron voor de drinkwaterwinning. Op de grenslocaties en in de zoete rijkswateren overschrijden in de periode 1994 - 1996 respectievelijk 14 en 15 bestrijdingsmiddelen meermaals de drinkwaternorm. Dit zijn nagenoeg dezelfde stoffen als genoemd in de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993" (3).

**Tabel 4.7:**

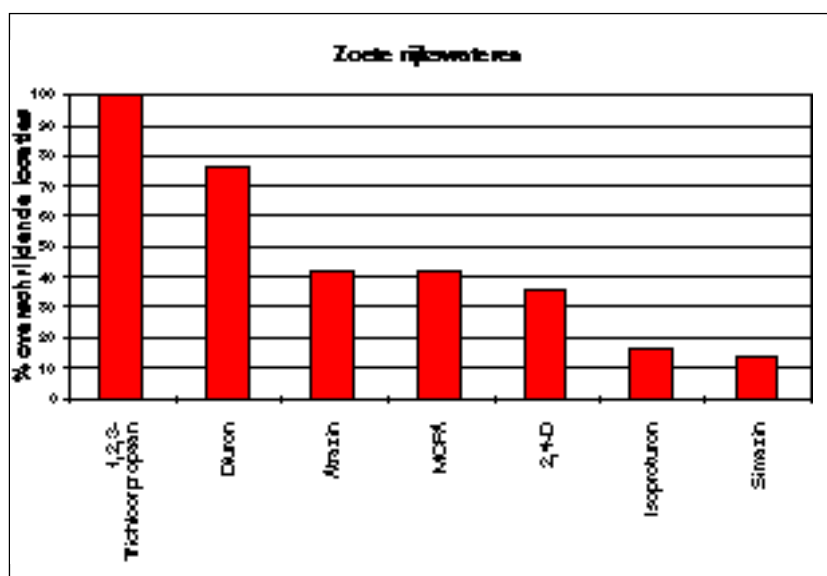
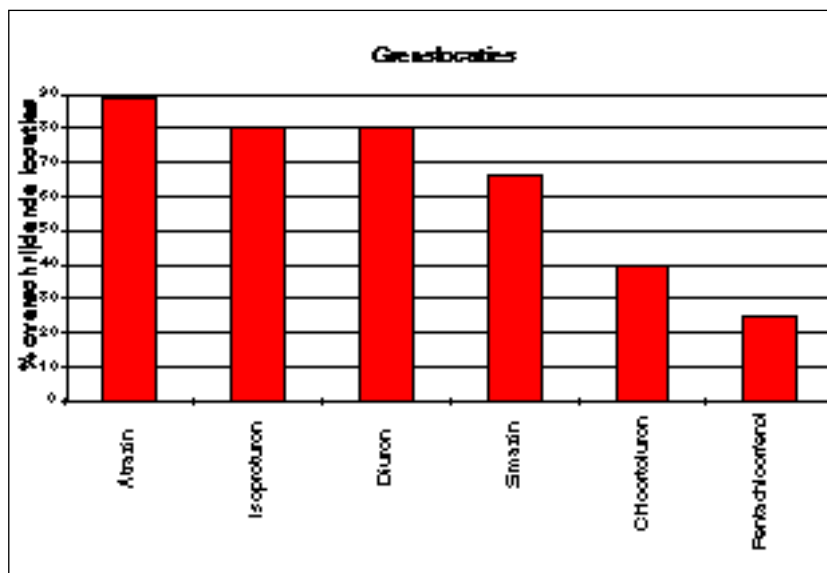
Bestrijdingsmiddelen die in de periode 1994 - 1996 meermaals de drinkwaternorm overschrijden op respectievelijk de grenslocaties en op locaties in de zoete rijkswateren.

grenslocaties		zoete rijkswateren	
1,2,3-Trichloorpropaan	Simazin	1,2,3-Trichloorpropaan	Simazin
Mecoprop	Chloortoluron	Mecoprop	Chloortoluron
MCPA	Isoproturon	MCPA	Isoproturon
2,4-DB	Diuron	2,4-DB	Diuron
2,4-D	Chloridazon	2,4-D	Monolinuron
2,4,5-TP	Bentazon	2,4,5-TP	Bentazon
Atrazin	Pentachloorfenol	2,4,5-T	Chloridazon
		Atrazin	

In figuren 4.8 en 4.9 staan voor respectievelijk de grenslocaties en de zoete rijkswateren de bestrijdingsmiddelen die in tenminste twee jaren de drinkwaternorm overschrijden. Zij zijn weergegeven in volgorde van afnemend percentage locaties dat de drinkwaternorm overschrijdt. 1,2,3-Trichloorpropaan - een bijproduct van het grondontsmettingsmiddel dichloorpropaan - is alleen aangetoond bij Maassluis. De rest van de middelen die regelmatig de drinkwaternorm overschrijden, zijn herbiciden.

Figuren 4.8 en 4.9:

Bestrijdingsmiddelen die in tenminste twee jaren de drinkwaternorm overschrijden, gerangschikt naar het percentage overschrijdende locaties in de periode 1994 - 1996, voor respectievelijk de grenslocaties en de zoete rijkswateren.



### 4.3.2 Toetsing per locatie

Tabel 4.8 geeft het aantal locaties weer waarop de drinkwaternorm wordt overschreden. Evenals bij de toetsing per bestrijdingsmiddel, blijkt uit deze tabel dat in een groot deel van het oppervlaktewater bestrijdingsmiddelen een belemmering vormen voor de winning van drinkwater.

Over de periode 1992 - 1996 wordt op omstreeks de helft van alle onderzochte locaties in zoete wateren de drinkwaternorm overschreden. Voor de regionale wateren laat de toetsing aan de drinkwaternorm over de periode 1992 t/m 1996 hetzelfde beeld zien als toetsing aan het (ad hoc)-MTR. Omstreeks de helft van de locaties voldoet niet (zie tabel 4.3) en tot 1994 neemt het aandeel locaties dat wel voldoet, toe. Dit zet echter niet door in 1995 en 1996. Op alle grenslocaties treedt in elk jaar overschrijding van de drinkwaternorm op. In de periode 1994 - 1996 voldoet een kwart tot de helft van de locaties in de zoete rijkswateren niet aan de drinkwaternorm. Het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen blijkt daarmee een belangrijke belemmering voor de uitbreiding van de winning van

Tabel 4.8:

Aantal onderzochte locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel de drinkwaternorm van 0,1 mg/l overschrijdt.

Categorie water	1992			1993			1994			1995			1996		
	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>
regionale wateren	517	249	48	490	215	44	422	159	38	662	360	54	594	329	55
grenslocaties	4	4	100	4	4	100	4	4	100	4	4	100	4	4	100
zoete rijkswateren	17	11	65	20	8	40	50	26	52	26	6	23	34	14	41
TOTAAL	538	264	49	514	227	44	476	189	40	692	370	53	632	347	55

#loc = het aantal onderzochte locaties

#loc<sup>ov</sup> = het aantal onderzochte locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel de drinkwaternorm overschrijdt

%loc<sup>ov</sup> = het percentage onderzochte locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel de drinkwaternorm overschrijdt

drinkwater uit oppervlaktewater. Op de grenslocaties en in de zoete rijkswateren komt overschrijding van de drinkwaternorm frequenter voor dan overschrijding van het (ad hoc)MTR.

#### 4.4 Overschrijding van het MTR voor waterbodems

Voor zeer slecht oplosbare bestrijdingsmiddelen die sterk hechten aan slibdeeltjes, zoals drins, DDT en aanverwante stoffen, worden metingen in sediment aanbevolen (25). Het meten van bestrijdingsmiddelen in waterbodems heeft in vergelijking tot het meten van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater veelal een incidenteel karakter. Veel meetgegevens zijn opgeslagen in de LAWABO database van CIW. Voor enkele bestrijdingsmiddelen heeft toetsing van meetcijfers plaatsgevonden in het kader van de Landelijke Watersysteem Rapportages vanuit CIW-VII(47, 48). De meetgegevens van de projectmatige onderzoeken van vier regionale waterbeheerders uit de periode 1994 t/m 1996 zijn samengevat in bijlage VIII. Hiernavolgens komen de meetgegevens van onderzoek in de regionale wateren en de rijkswateren aan bod.

#### Regionale wateren

In de regionale wateren komen vooral organochloorbestrijdingsmiddelen, organotinbestrijdingsmiddelen en dithiocarbamaten in de waterbodem voor (47, 48). Uit onderzoek van het RIZA is gebleken dat bij de analyse van omzettingsproducten van DDT in waterbodems vals positieven kunnen optreden, doordat PCB's storend werken (zie paragraaf 3.3.1).

De concentraties van trifenyltinverbindingen in het sediment van boezemwateren in de Flevopolders overschrijden tot enkele honderden malen het MTR voor waterbodems. Voor tributyltinverbindingen treden in de Flevopolders vergelijkbare overschrijdingen op (9). De gemeten gehalten in waterbodems in Friesland zijn aanmerkelijk lager. Overschrijding van het MTR beperkt zich hier vrijwel geheel tot de tributyltinverbindingen (13). De belangrijkste bron van trifenyltinverbindingen is het gebruik tegen schimmels in de aardappelteelt (32). Tributyltinverbindingen zijn hoofdzakelijk in gebruik als actieve component in aangroeiwerende coatings op vaartuigen (33).

Het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden rapporteert dithiocarbamaten gemeten als CS<sub>2</sub> in waterbodems in glastuinbouwgebieden met gehalten tot maximaal 3 µg/kg ds (22). Het is onduidelijk wat de risico's zijn voor waterbodemorganismen, omdat een MTR voor CS<sub>2</sub> in waterbodems ontbreekt.

---

## Rijkswateren

In de periode 1994 - 1996 zijn organochloorbestrijdingsmiddelen en butyltinverbindingen aangetoond in waterbodems. De meetcijfers van DDT en omzettingsproducten zijn buiten beschouwing gelaten, gelet op de mogelijke storing van de analyse door PCB's (zie paragraaf 3.3.2). Voor heptachloor-epoxide, alfa-endosulfan en chloordaan liggen de mediane gehalten boven het MTR. Ook deze meetgegevens moeten met voorzichtigheid worden beschouwd, met het oog op mogelijke vals positieven.

Jaarlijks vindt er onderzoek plaats naar het voorkomen van tributyltinverbindingen (TBT) in sediment uit jachthavens langs de kust. Tussen 1990 en 1997 zijn de concentraties flink gedaald (33). Het MTR voor sediment in zoute wateren werd in de jaren 1994 t/m 1996 niettemin nog overal overschreden, soms tot enkele honderden malen. Sinds 1990 geldt in de Europese Unie een verbod op het gebruik van TBT-houdende aangroeiwerende verven op schepen die kleiner zijn dan 15 meter. Deze schepen varen voornamelijk in de binnenwateren.

---



---

## 5. Probleemstoffen en potentiële probleemstoffen

---

### 5.1 Inleiding

In de "Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993"(3) zijn een aantal landelijke probleemstoffen en potentiële probleemstoffen voor de regionale wateren gerapporteerd. Hiervoor zijn criteria opgesteld door de CUWVO (23). In de onderhavige rapportage worden deze lijsten met probleemstoffen en potentiële probleemstoffen herzien, op basis van de toetsresultaten van alle categorieën water over de periode 1994 - 1996 (paragraaf 5.2). Bij de herziening van de lijst met potentiële probleemstoffen is gebruik gemaakt van recente gegevens over de omvang van het gebruik van bestrijdingsmiddelen en het toepassingsareaal uit het Informatie Systeem Bestrijdingsmiddelen (ISBEST) van het DLO-Staring Centrum (paragraaf 5.3). In bijlage IX staan, per categorie water, de maximale overschrijdingsfactoren voor alle stoffen waarvoor in de periode 1994 - 1996 overschrijding van het (ad hoc)MTR is vastgesteld.

### 5.2 Landelijke probleemstoffen

Voor het vaststellen van de landelijke probleemstoffen zijn vrijwel dezelfde criteria gehanteerd die CUWVO eerder heeft aangehouden (23). Omdat het in deze rapportage over de meetcijfers van drie jaren gaat, is het criterium over de beschikbaarheid van voldoende meetcijfers aangepast aan de meerdere jaren waarover dit rapport gaat. Verder zijn de probleemstoffen niet alleen voor de regionale wateren bepaald, maar voor alle wateren samen. De in deze rapportage gehanteerde criteria luiden als volgt:

De stof is over de periode 1994 - 1996 in tenminste twee van de drie jaren door 5 of meer waterbeheerders aangetoond dan wel onderzocht op het vóórkomen met een detectiegrens op of onder het (ad hoc)MTR.

én

De stof is over de periode 1994 - 1996 in tenminste twee van de drie jaren bij meer dan 10% van de metingen en/of op meer dan 20% van de locaties aangetroffen in gehalten hoger dan het (ad hoc)MTR.

Hieruit volgen als landelijke probleemstoffen:

Carbendazim  
Propoxur  
Trifenylinverbindingen  
Simazin  
Diuron  
Dichloorvos  
Parathion-ethyl

In tabel 5.1 staan de toetsresultaten voor deze stoffen. Het gemiddelde toetsresultaat voor de stoffen over de jaren 1994, 1995 en 1996 is in figuur 5.1 grafisch weergegeven.

**Tabel 5.1:**

Toetsresultaten en maximale overschrijdingsfactoren voor de landelijke probleemstoffen over de jaren 1994, 1995 en 1996.

bestrijdingsmiddel	1994				1995				1996			
	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	max. ov.	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	max. ov.	#loc	#loc <sup>ov</sup>	%loc <sup>ov</sup>	max. ov.
Probleemstoffen												
Carbendazim	37	13	35	45	142	84	59	636	215	74	34	127
Propoxur	61	9	15	2.800	111	51	46	2.864	138	45	33	700
Trifenyln- verbindingen	0	-	-	-	69	28	41	34	48	12	25	30
Simazin	187	37	20	7	407	85	21	121	337	83	25	53
Diuron	121	25	21	9	178	39	22	156	196	38	19	136
Dichloorvos	148	19	13	11.000	413	64	15	5.500	325	53	16	3.300
Parathion-ethyl	187	33	18	1.285	490	69	14	355	337	43	13	950

#loc het aantal onderzochte locaties

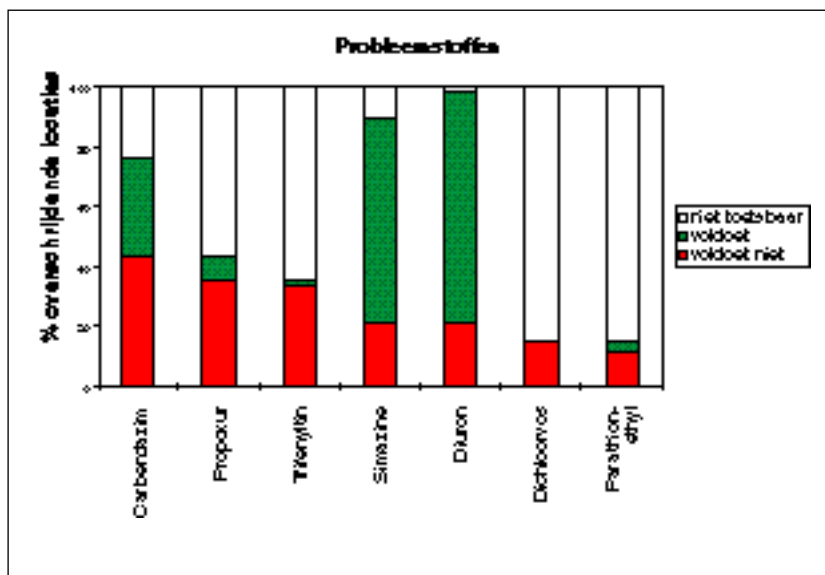
#loc<sup>ov</sup> het aantal locaties waarop het betreffende bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR overschrijdt

%loc<sup>ov</sup> het percentage locaties waarop het betreffende bestrijdingsmiddel het (ad hoc)MTR overschrijdt

max.ov maximale overschrijdingsfactor

**Figuur 5.1:**

Landelijke probleemstoffen in volgorde van afnemend percentage locaties waarin de (ad hoc)MTR's worden overschreden gemiddeld over de jaren 1994, 1995 en 1996. Niet alle locaties waren te toetsen aan het (ad hoc)MTR vanwege te hoge detectiegrenzen in de chemische analyse.



In bijlage X zijn percentages overschrijdende locaties (1992 - 1996) voor de landelijke probleemstoffen volgens deze rapportage en volgens de Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992-1993 (3) weergegeven. Alle locaties zijn getoetst aan de nieuwe MTR's uit NW4, of aan ad hoc MTR's (bijlage I). Dit geldt ook voor de meetgegevens uit 1992 en 1993, om een vergelijk tussen de jaren 1992 tot en met 1996 mogelijk te maken. De landelijke probleemstoffen laten geen duidelijke afname of toename van het percentage overschrijdende locaties zien. Voor dichloorvos en parathion ligt de detectiegrens van de analyse meestal boven het MTR. Voor beide stoffen blijft onduidelijk welk percentage van de onderzochte locaties echt voldoet.

#### Carbendazim

Het vóórkomen van carbendazim is in de periode 1994 - 1996 alleen onderzocht in de regionale wateren. Deze stof wordt in een aantal belangrijke teelten over een groot gebied gebruikt, ofschoon het totale landelijke gebruiksvolume niet groot is. Voorbeelden van toepassingsgebieden zijn de akkerbouw, glastuinbouw en bloembollenteelt. Het gebruiksvolume in combinatie met de vrij langzame omzetting, is de oorzaak van het vóórkomen van carbendazim op grote schaal (34). Carbendazim is niet buitengewoon

---

giftig voor waterorganismen. Overschrijdingen van het MTR met meer dan een factor 1000 zijn niet vastgesteld.

#### *Propoxur*

Zowel regionale wateren als rijkswateren zijn in de periode 1994 - 1996 onderzocht op de aanwezigheid van propoxur. De stof is bijna uitsluitend in regionale wateren aangetoond. Propoxur wordt over een groot gebied toegepast in de teelt van ondermeer grootfruit en kleinfruit, en heeft een matig gebruiksvolume. De combinatie van het gebruiksvolume, een hoge giftigheid voor waterorganismen en een vrij langzame afbraak leidt ertoe dat in veel wateren het MTR wordt overschreden. In gebieden met glastuinbouw zijn overschrijdingen van het MTR met meer dan een factor 1000 vastgesteld.

#### *Trifenylytin*

De metingen in van trifenylytin oppervlaktewater uit de jaren 1994 - 1996 hebben betrekking op regionale wateren. Trifenylytinverbindingen worden over een groot gebied in de aardappelteelt toegepast, waarbij meerdere behandelingen met vrij korte intervallen (7-10 dagen) gebruikelijk zijn. Het gebruiksvolume is nog steeds hoog. Trifenylytinverbindingen hechten zich gemakkelijk aan zwevend stof en sediment. Hierdoor zijn deze stoffen voor de kwaliteit van waterbodems op meer plaatsen een probleem dan voor de kwaliteit van oppervlaktewater (32). Trifenylytinverbindingen zijn vrij persistent, zeer giftig voor waterorganismen en worden verdacht van hormonale effecten. In akkerbouwgebieden zijn overschrijdingen tot enkele honderden malen het MTR voor waterbodems en tot enkele tientallen malen het MTR voor oppervlaktewater geconstateerd (zie 4.3).

#### *Simazin*

Simazin is wijd verbreid aangetoond in zowel regionale wateren als rijkswateren. De stof wordt in diverse teelten gebruikt, zoals maïs, granen, fruit, boomkwekerijgewassen en uien. Simazin wordt daarom over een groot gebied toegepast. Het totale gebruiksvolume is matig. Het wijd verbreide voorkomen kan verklaard worden uit de combinatie van het matige gebruiksvolume, het feit dat de stof vrij mobiel is (relatief goed wateroplosbaar) en de vrij langzame omzetting. Dit herbicide is relatief wat minder giftig voor waterorganismen. De overschrijdingen van het MTR zijn beperkt van omvang.

#### *Diuron*

Diuron is veelvuldig aangetoond in zowel de regionale wateren als de rijkswateren. Dit herbicide kent toepassingen in diverse teelten en wordt over een groot gebied gebruikt. Het totale gebruiksvolume van de stof is matig. Diuron is vrij mobiel en breekt langzaam af. Bovendien vindt een deel van de toepassing plaats op verhard oppervlak, hetgeen in combinatie met genoemde eigenschappen leidt tot een sterke afspoeling naar oppervlaktewater. Volgens nader onderzoek naar de verontreiniging van de Maas en zijrivieren door diuron in 1994 en 1995 is ca. 50% van de belasting van de Maas afkomstig uit België en ca. 10% uit Duitsland, terwijl de binnenlandse bijdrage ca. 40% bedraagt. Het gebruik van de stof op verhardingen door gemeenten was in belangrijke mate de oorzaak van de in 1992 en 1993 gemeten piekconcentraties in de Maas (36). Sindsdien is gebruik van diuron door gemeenten sterk gedaald (11). De stof is niet buitengewoon giftig voor waterorganismen. Overschrijdingen van het MTR treden in de rijkswateren nog maar incidenteel op. De overschrijdingen van het MTR op locaties in de regionale wateren blijven onder een factor 1000.

---

### *Dichloorvos*

Dichloorvos is in de periode 1994 - 1996 vooral in glastuinbouwgebieden met grote regelmaat aangetoond. In verband met de problemen rond de analyses van organofosforbestrijdingsmiddelen (zie paragraaf 3.3) hebben alle getoetste meetcijfers alleen betrekking op regionale wateren. In de onderzochte periode had dichloorvos toepassingen in zowel glastuinbouw als enkele open teelten. Sedert 1997 is dichloorvos nog slechts toegelaten in glastuinbouw, aardbeienteelt en champignonteelt onder het "receptuursysteem". Het gebied waarover het middel wordt gebruikt is niet groot, maar de betreffende teelten zoals de glastuinbouw zijn sterk geconcentreerd. De stof is bijzonder vluchtig en heeft in water een korte halfwaardetijd. Door de snelle verdamping naar de lucht is atmosferische depositie een belangrijke verspreidingsroute (37). De combinatie van een zeer hoge giftigheid en de geconcentreerde toepassing in bepaalde regio's zorgt voor problemen met de waterkwaliteit. Over de jaren 1992 t/m 1996 lijken de piekconcentraties in de regionale wateren steeds lager te worden. De hoogste overschrijdingen (meer dan een factor 1000) van het MTR zijn vastgesteld in glastuinbouwgebieden.

### *Parathion-ethyl*

De getoetste meetcijfers hebben in verband met de problemen rond de analyses van organofosforbestrijdingsmiddelen (zie paragraaf 3.3), alleen betrekking op regionale wateren. Het gebied waarover de stof wordt toegepast, is waarschijnlijk niet groot. Ook is het gebruiksvolume waarschijnlijk vrij laag. Parathion-ethyl is niet erg mobiel en breekt redelijk snel af. De problemen voor de waterkwaliteit zijn vooral het gevolg van de hoge toxiciteit. De stof is het meest aangetoond bij projectmatig onderzoek in glastuinbouwgebieden. In deze gebieden treden ook de hoogste overschrijdingen van het MTR (meer dan een factor 1000) op.

Lindaan, pentachloorfenol, dichloorvos, mevinfos, isoproturon, mecoprop, MCPA, atrazin en chloridazon komen op basis van de meetcijfers over de periode 1994 - 1996 niet naar voren als probleemstoffen, terwijl ze in de Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993 (3) wel als dusdanig genoemd werden. Voor al deze stoffen geldt dat het MTR uit NW4 hoger ligt dan de eerder gehanteerde norm. Bij propoxur geldt het omgekeerde: het is nu een probleemstof omdat het MTR uit NW4 veel lager ligt dan de oude norm.

De volgende bestrijdingsmiddelen zijn weliswaar veel aangetoond, maar het blijft onduidelijk of ze als een probleemstof aan te merken zijn, omdat de detectiegrens meestal boven het (ad hoc)MTR lag.

.....  
**Tabel 5.2:**

Veel aangetoonde bestrijdingsmiddelen waarvoor regelmatig geen toetsresultaat kan worden gegeven in verband met een te hoge detectiegrens ten opzichte van het (ad hoc)MTR.

---

Azinfos-ethyl	Dinoseb
Bromofos-ethyl	Fenitrothion
Bromofos-methyl	Fenthion
Chloorfenvinfos	Fosfamidon
Chloorpyrifos	Mevinfos

---

Al deze stoffen zijn - met uitzondering van dinoseb - organofosforbestrijdingsmiddelen met een laag gebruik. Zij zijn doorgaans zeer giftig. Bromofos-ethyl en dinoseb zijn niet meer toegelaten in Nederland.

### 5.3 Potentiële probleemstoffen

Voor veel bestrijdingsmiddelen zijn er onvoldoende meetgegevens om ze als landelijke probleemstof (voor heel Nederland) aan te merken. Op grond van andere gegevens, zoals het gebruik en de toxiciteit, kunnen voor een aantal middelen wel problemen worden verwacht. De criteria die in deze rapportage zijn gehanteerd voor potentiële probleemstoffen, zijn gelijk aan die eerder werden gehanteerd (23).

- De stof (of een omzettingsproduct) is analyseerbaar in water.
- De stof is over de periode 1994 - 1996 in één jaar door minder dan 5 waterbeheerders aangetoond.
- de omvang van het gebruik is zeer hoog  
òf  
de omvang van het gebruik is hoog en het gebruik vindt plaats in algemene teelten (meer dan 10.000 hectare)  
òf  
de omvang van het gebruik is matig en het gebruik vindt plaats in algemene teelten (meer dan 10.000 hectare) en het (ad hoc) MTR is kleiner dan 0,01 µg/l.

Schattingen van gebruik en het toepassingsareaal in 1995 zijn gebaseerd op gegevens uit ISBEST (46). De volgende stoffen worden op basis van deze criteria als potentiële probleemstof beschouwd:

Metam-natrium (gemeten als MITC)

Glyfosaat

Fluazinam

Prosulfocarb

Pencycuron

Chloorthalonil

Chloormequat

Tolyfluanide

Pyridaat

Diquat

Deze lijst wijkt sterk af van de lijst uit de Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993. Het zijn met name middelen die toepassingen in de akkerbouw hebben.

### 5.4 Vergelijk met gebruikscijfers over de periode 1992 - 1996

Jaarlijkse afzetcijfers van individuele bestrijdingsmiddelen zijn nog altijd niet openbaar. De Nederlandse Stichting voor Fytofarmacie (Nefyto) versprekt wel haar totale afzetcijfers voor bestrijdingsmiddelen per toepassingsgebied (tabel 5.4).

Tabel 5.4:

Verkoop landbouwbestrijdingsmiddelen volgens Nefyto (ton actieve stof per jaar).

	1992	1993	1994	1995	1996
Grondontsmetters	6.760	2.590	2.540	2.375	1.740
Herbiciden	2.990	2.800	2.680	3.070	3.020
Fungiciden	4.190	4.010	3.880	3.990	3.620
Insecticiden/acariciden	557	471	439	497	513
Overige toepassingen	1.420	1.900	1.630	992	187

---

Uit tabel 5.4 komt naar voren dat het gebruik van grondontsmettingsmiddelen in de periode 1992 - 1996 sterk is gedaald. De dalende lijn in het percentage overschrijdende locaties voor MITC als omzettingsproduct van het grondontsmettingsmiddel metam-natrium lijkt een direct gevolg van de afname in het gebruik van metam-natrium. Het gebruik van herbiciden, fungiciden en insecticiden/acariciden neemt niet of nauwelijks af. Afgaande op de afzetcijfers valt niet te verwachten dat problemen voor de waterkwaliteit door deze groepen van stoffen afnemen.

Voor de belangrijkste actieve stoffen zijn er door het Centraal Bureau voor de Statistiek, op basis van enquêtes onder agrarische bedrijven, schattingen gemaakt van het gebruik in 1992 en 1995 (38,39). Er blijkt voor veel actieve stoffen geen eenduidige ontwikkeling in het gebruik voor de verschillende sectoren binnen de landbouw te zijn. Om ontwikkelingen voor specifieke probleemstoffen te kunnen relateren aan ontwikkelingen in het gebruik, is het daarom noodzakelijk dat de individuele gebruikcijfers beschikbaar komen.

---

## 6. Conclusies en aanbevelingen

---

### 6.1 Conclusies

#### Waterkwaliteit

##### *Totaalbeeld*

In de jaren 1992 t/m 1996 is het Nederlandse oppervlaktewater op grote schaal verontreinigd met bestrijdingsmiddelen. Op ongeveer de helft van de locaties worden de waterkwaliteitsnormen ((ad hoc)MTR's) overschreden. Meer dan 90% van de onderzochte locaties liggen in de regionale wateren. De in het Meerjarenplan Gewasbescherming behaalde emissie-reductie van 90% heeft blijkbaar geen substantiële verbetering van de waterkwaliteit opgeleverd. Vooral het gebruik van grondontsmettingsmid-delen is verminderd. De probleemstoffen behoren echter niet tot deze ca-tegorie.

##### *Regionale wateren*

Sinds 1988 treedt geen verbetering op wat in het aandeel locaties in re-gionale wateren waar bestrijdingsmiddelen waterkwaliteitsnormen over-schrijden. Over de periode 1992 t/m 1996 neemt wel het aandeel locaties met meerdere overschrijdende bestrijdingsmiddelen af. Het komt steeds vaker voor dat slechts 1 bestrijdingsmiddel verantwoordelijk is voor het niet voldoen van een locatie.

*In 1995 en 1996 is in de regionale wateren meer gemeten in vergelijking tot voorgaande jaren. Dit betreft zowel het aantal locaties als het aantal bestrijdingsmiddelen. Regionale beheerders doen sinds 1995 meer on-derzoek naar een gericht pakket van bestrijdingsmiddelen. Gericht onder-zoek resulteert in een hogere trefkans. In de periode 1994 - 1996 zijn in regionale wateren tientallen bestrijdingsmiddelen aangetoond die in de jaren 1992 en 1993 niet zijn onderzocht (zie tabel 4.3). Het aantal bestrij-dingsmiddelen dat het (ad hoc)MTR overschrijdt, neemt niet evenredig toe met het aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen.*

##### *Rijkswateren*

In de periode 1994 - 1996 overschrijdt minder dan een vijfde deel van de onderzochte locaties in de zoete rijkswateren de (ad hoc)MTR's. In de ja-ren 1994, 1995 en 1996 overschrijden respectievelijk 3, 2 en 1 van de 4 grenslocaties. Overschrijding in de zoute rijkswateren beperkt zich na 1992 tot één locatie in de Westerschelde. Het meetprogramma voor bestrijdings-middelen in de rijkswateren is in vergelijking tot de regionale wateren sum-mier. Voor achttien organofosforbestrijdingsmiddelen en organostikstofbe-strijdingsmiddelen zijn de meetgegevens in de rijkswateren ingetrokken wegens analyseproblemen. Hierdoor is het niet mogelijk om goede conclu-sies te kunnen trekken over trends in de waterkwaliteit van de rijkswateren.

##### *Drinkwaterwinning*

Over de periode 1992 - 1996 wordt op omstreeks de helft van alle onder-zochte locaties in zoete wateren de drinkwaternorm overschreden. In de jaren 1994, 1995 en 1996 voldoet een kwart tot de helft van de locaties in de rijkswateren niet aan de drinkwaternorm. Het vóórkomen van bestrij-dingsmiddelen blijkt een belangrijke belemmering voor de uitbreiding van de winning van drinkwater uit oppervlaktewater.

### *Belangrijkste probleemstoffen*

Zeven bestrijdingsmiddelen vormen op landelijke schaal een probleem voor de waterkwaliteit. Deze probleemstoffen overschrijden veelvuldig en soms in ernstige mate het MTR. Op basis van omvang van het gebruik, het toepassingsareaal en toxiciteit zijn tien bestrijdingsmiddelen aan te merken als potentiële probleemstof. Herbiciden, met name chloorfenoxycarbonsuren, fenylureumherbiciden en triazinen, blijven een omvangrijk probleem voor de drinkwaterwinning.

Landelijke probleemstof	Potentiële probleemstof
Carbendazim	Metam-natrium (MITC)
Propoxur	Glyfosaat
Dichloorvos	Fluazinam
Parathion-ethyl	Prosulfocarb
Trifenylytin	Pencycuron
Simazin	Chloorthalonil
Diuron	Chloormequat
	Tolyfluanide
	Pyridaat
	Diquat

### **Monitoring en risicobeoordeling**

#### *Analysetechnieken*

Bij het kritisch onder de loep nemen van meetcijfers van bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren is gebleken dat met name meetcijfers van organofosforbestrijdingsmiddelen onbetrouwbaar zijn. De beschikbare informatie levert aanwijzingen dat de meetcijfers van deze stoffen voor de regionale wateren in het algemeen wel betrouwbaar zijn.

*Het zicht krijgen op de kwaliteit van meetcijfers wordt belemmerd doordat het vaak moeilijk blijkt te achterhalen hoe er is bemonsterd en welk laboratorium verantwoordelijk is voor de analyse. Voor een aantal stoffen, meest organofosforbestrijdingsmiddelen, is de detectiegrens van gehanteerde analysetechnieken te hoog om toetsing aan het (ad hoc)MTR mogelijk te maken (zie tabel 5.2). Bij verschillende individuele bestrijdingsmiddelen met een omvangrijk gebruik ontbreekt een analysemethode om de stof rechtstreeks te meten in oppervlaktewater.*

#### *Knelpunten bij de toetsing*

De verwerking van de nieuwste informatie in de ecotoxicologische risicobeoordeling van bestrijdingsmiddelen leidt tot belangrijke verschuivingen in de landelijke probleemstoffen. Getoetst aan de MTR's volgens NW4 voldoen herbiciden vaker aan waterkwaliteitsnormen dan voorheen werd geconstateerd.

Voor een aantal stoffen, meest organofosforbestrijdingsmiddelen, is de detectiegrens van gehanteerde analysetechnieken te hoog om toetsing aan het (ad hoc)MTR mogelijk te maken.

*Voor de periode 1994 - 1996 kunnen verschillende aangetoonde bestrijdingsmiddelen niet worden getoetst door het ontbreken van een ad hoc MTR. Voor deze stoffen was het niet mogelijk een ad hoc MTR af te leiden doordat gegevens in de openbare literatuur ontbraken.*

#### *Volledigheid*

Het meetprogramma voor bestrijdingsmiddelen in de rijkswateren is te beperkt. Het vóórkomen van een aantal middelen met een omvangrijk gebruik blijft buiten beeld. Bovendien is er geen zicht op een verschuiving naar andere mogelijke probleemstoffen. Het blijft grotendeels onduidelijk



---

welke bedreiging omzettingsproducten van bestrijdingsmiddelen voor de kwaliteit van het oppervlaktewater vormen. Het aantal omzettingsproducten waarvan meetcijfers in oppervlaktewater voorhanden zijn, is beperkt.

#### *Vergelijking met trends in gebruikscijfers*

Het vergelijken van trends in het gebruik van bestrijdingsmiddelen en trends in de oppervlaktewaterkwaliteit voor bestrijdingsmiddelen wordt bemermd door het niet openbaar beschikbaar zijn van de afzetcijfers van individuele stoffen. De mogelijkheden voor de waterkwaliteitsbeheerder om het meetprogramma af te stemmen op verschuivingen in het gebruik van bestrijdingsmiddelen, worden daardoor beperkt.

## **6.2 Aanbevelingen**

### **Beleidsmatige aanbevelingen**

Uit de voorliggende rapportage blijkt dat de verontreiniging van het oppervlaktewater door bestrijdingsmiddelen een ernstig probleem vormt. Bovendien wordt geconstateerd dat de waterkwaliteit in de onderzochte periode (1992-1996) niet noemenswaardig is verbeterd. Wel moet de kanttekening worden geplaatst dat veelal pas na 1996 emissiebeperkende maatregelen zijn genomen. Dit is met name het geval in de glastuinbouw, bloembollenteelt en boomkwekerij, waar veel bestrijdingsmiddelen worden gebruikt, en bij de onkruidbestrijding door gemeenten. Het College voor Toelating van Bestrijdingsmiddelen heeft de toelating van de probleemstoffen propoxur en diuron beëindigd. De in de praktijk gebruikte hoeveelheid dichloorvos is door invoering van het receptuursysteem na 1996 afgenomen. De effecten hiervan op de waterkwaliteit zijn in de periode tot en met 1996 uiteraard niet merkbaar. Tegen deze achtergrond doet CIW de volgende aanbevelingen:

- CIW vindt het gewenst om bij het toekomstige gewasbeschermingsmiddelenbeleid (als vervolg op het huidige Meerjarenplan Gewasbescherming) meer aandacht te besteden aan de vermindering van de schadelijke effecten op aquatische ecosystemen. Hierbij wordt met name aandacht gevraagd voor het optreden van combinatie-toxiciteit, zoals genoemd in de Nationale Milieuverkenning 1997-2020. Volgens deze verkenning wordt (in 1994) 31% van de aquatische natuur in gevaar gebracht door blootstelling aan diverse bestrijdingsmiddelen.
- Begin 1999 is aan de Tweede Kamer de discussienotitie 'Verkenning van een beleid voor gewasbescherming na 2000' aangeboden. CIW onderschrijft de hierin beschreven visie en hoopt dat het gewasbeschermingsbeleid na 2000 voortvarend kan worden ingezet. Om dit nieuwe beleid te stimuleren dient de toegankelijkheid van informatie, die bij het Ministerie van LNV beschikbaar is, over het gebruik van individuele bestrijdingsmiddelen te worden verbeterd. Per 1 januari 2000 is het registreren van bestrijdingsmiddelen verplicht voor alle sectoren. Het zou goed zijn als de waterbeheerders de beschikking krijgen over gedetailleerde gegevens betreffende het gebruik van afzonderlijke middelen in specifieke regio's en/of teelten en de tijdsperiode waarin dit gebruik plaatsvindt.
- CIW beveelt aan dat de toelating t.a.v. de volgende punten verbeterd wordt. Bij de herbeoordeling van bestrijdingsmiddelen zou dit al op korte termijn kunnen worden meegenomen. Het is wenselijk om aan te sluiten bij de eisen die hierover worden gesteld in de Bestrijdingsmiddelenwet, met name de Uniforme Beginselen.
  - Voor het middel dient een betrouwbare analysemethode beschikbaar te zijn, waarvan de detectielimiet onder het (ad hoc) MTR van het betreffende middel ligt.

- 
- Inzicht in de vorming en toxiciteit van relevante omzettingsproducten (metabolieten) is noodzakelijk. Indien een metaboliet giftiger is dan de uitgangsstof, dient deze centraal te staan in de risicobeoordeling. Ter illustratie: Van dithiocarbamaten, die een grote toepassing kennen, is bekend welke omzettingsproducten er ontstaan en wat de toxiciteit hiervan is. Deze stoffen kunnen echter, evenals dithiocarbamaten, niet direct gemeten worden.
  - Het criterium 'oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater' dient voorts te worden geoperationaliseerd en geïmplementeerd t.b.v. de toelating van bestrijdingsmiddelen.

#### **Aanbevelingen betreffende meetstrategie en verwerking van gegevens**

- CIW beveelt aan om meetprogramma's in ieder geval te richten op de bestrijdingsmiddelen die in de conclusies als landelijke probleemstof of potentiële probleemstof zijn aangemerkt (inclusief stoffen die een probleem vormen voor de drinkwaterwinning), tenzij het op basis van het grondgebruik niet aannemelijk is dat de stof in de regio wordt gebruikt.
- CIW verzoekt het RIZA om jaarlijks een bestrijdingsmiddelenrapportage uit te brengen, om de effecten van gezamenlijke inspanning van de departementen, de agrarische sector en de waterbeheerders adequaat te volgen en zo nodig het beleid bij te sturen. Tussen de waterbeheerders en het RIZA zouden afspraken gemaakt moeten worden over de jaarlijkse aanlevering van zowel routinematige als projectmatige meetgegevens, om een vlotte rapportage mogelijk te maken.
- In het Handboek Monitoring (CIW-werkgroep VII) zou een apart hoofdstuk kunnen worden gewijd aan de meetstrategie voor bestrijdingsmiddelen. Vooruitlopend hierop doet CIW de aanbeveling om te meten volgens het Harmonica-model, waarbij eerst analyse van een breed pakket aan bestrijdingsmiddelen met HPLC plaats vindt (brede screening), waarna vervolgens gericht op stoffen wordt gemeten (meestal met GC-MS). Voor een brede screening, waarbij ook combinatie-toxiciteit wordt meegenomen, kan ook gedacht worden aan een ecotox-test en een beoordeling met MICROTOX (bacteriën), waarna eventueel wordt overgegaan op chemische analyses. Een dergelijke strategie biedt mogelijkheden om de financiële middelen efficiënter in te zetten.
- CIW raadt aan om in het handboek ook de verschillende aspecten van monsternamen te behandelen, zoals het rekening houden met de periode van toepassing en de keuze van het te bemonsteren compartiment. Apolaire bestrijdingsmiddelen worden nog te vaak onderzocht op aanwezigheid in watermonsters. Deze bestrijdingsmiddelen moeten in het zwevende stof of de toplaag van waterbodems worden onderzocht, in plaats van in watermonsters.
- Het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen stelt eisen aan meetcijfers die bij de beoordeling van bestrijdingsmiddelen betrokken worden (zie bijlage XI). De belangrijkste eisen zijn betrouwbaarheid van de meting en een causale relatie met de (landbouwkundige) toepassing. CIW uit daarom de wens dat waterbeheerders bij het toeleveren van meetcijfers via de CIW-enquêtes ook informatie verstrekken over de gehanteerde analysemethoden en de verschillende bronnen die de onderzoekslocatie beïnvloeden.
- Tegen de achtergrond van de problematiek van "vals-positieven" (ten onrechte gerapporteerde bestrijdingsmiddelen) in de rijkswateren wordt

---

geconstateerd dat GC-MS in vergelijking met GC-NPD en andere technieken meer zekerheid biedt dat de juiste stof wordt gerapporteerd. Nu lagere detectiegrenzen met GC-MS binnen bereik komen beveelt CIW aan om bestrijdingsmiddelen, waar mogelijk, met GC-MS te meten of, bij meting met GC-NPD, het aantonen met GC-MS te bevestigen.

**Aanbevelingen voor nader onderzoek**

- CIW wenst dat er voor bestrijdingsmiddelen met een omvangrijk gebruik meer duidelijkheid komt over de vorming van omzettingsproducten en de toxiciteit van deze stoffen.
- Voor zeer toxische stoffen, zoals verschillende organofosforbestrijdingsmiddelen, is met spoed ontwikkeling van een analysetechniek nodig met een zodanige detectiegrens, dat een betrouwbare toetsing aan het (ad hoc)MTR mogelijk is. Deze aanbeveling betreft ook de omzettingsproducten MITC (van metam-natrium) en ETU (van mancozeb, maneb en zineb), en de omzettingsproducten van dithiocarbamaten. Voor synthetische pyrethroïden zou een analysetechniek voor zwevend stof en waterbodems moeten worden ontwikkeld.

---

---

## 7. Literatuur

---

- (1) Teunissen-Ordelman H.G.K. en S.M. Schrap  
Bestrijdingsmiddelen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. Watersysteemverkenningen, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA-nota 96.040, Lelystad, 1996
- (2) RIZA/RIKZ  
Sporen in water, zes jaar speuren. Evaluatie van het I-lijst onderzoek; verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Rijksinstituut voor Kust en Zee. RIZA Nota nr. 96.075, rapport RIKZ 96.036, november 1996
- (3) CIW-CUWVO  
Bestrijdingsmiddelenrapportage 1992/1993. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep V, auteurs: J.P.W. Geenen en G.M. van der Geest, Den Haag, 1996
- (4) Ministerie van Verkeer en Waterstaat  
Waterkader, Vierde Nota Waterhuishouding, Regeringsvoornemen. Ministerie van Verkeer en Waterstaat, september 1997
- (5) Anonymus  
Evaluatie bestrijdingsmiddelenonderzoek 1994 t/m 1996. Zuiveringsschap Limburg, november 1997
- (6) Bouman H.  
Verslag van de resultaten van het nutriënten- en bestrijdingsmiddelenonderzoek in oppervlaktewater in bloembollenteeltgebieden in 1995, Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen in Hollands Noorderkwartier, januari 1996
- (7) Bouman H.  
Verslag van de resultaten van het nutriënten- en bestrijdingsmiddelenonderzoek in oppervlaktewater in bloembollenteeltgebieden in 1996, Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen in Hollands Noorderkwartier, concept juni 1997
- (8) GTD Oost-Brabant  
Onderzoek voorkomen bestrijdingsmiddelen in het Hoogheemraadschap Alm en Biesbosch. Hoogheemraadschap Alm en Biesbosch/ GTD Oost-Brabant, afdeling waterkwaliteit, auteur: J. de Bruin, 's-Hertogenbosch, oktober 1995
- (9) Heemraadschap Fleverwaard  
Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater en waterbodembodem 1996. Heemraadschap Fleverwaard, afdeling waterkwaliteit, auteur: C.G.C. Dekker, Lelystad, mei 1997

- 
- (10) Hoogheemraadschap van West-Brabant  
Emissie van gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlaktewater in het boomteeltconcentratiegebied te Zundert. Hoogheemraadschap van West-Brabant, Breda, april 1996
  - (11) Huijser Ph. J.  
Verontreiniging van de Maas en zijrivieren in 1994 en 1995 door diuron. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA Nota nr.: 96.018, Lelystad, maart 1996
  - (12) Kuiper P.C.J.  
Gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten in het uitslagwater van Oostelijk en Zuidelijk Flevoland. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA- nota 96.029, februari 1996
  - (13) Laboratorium Waterschap Friesland  
Organotin-verbindingen. Verkennend onderzoek naar organotinverbindingen in de zoetwaterbodem binnen het beheersgebied van het Waterschap Friesland. Laboratorium Waterschap Friesland, auteur J.A.M. Schaminée, Leeuwarden, augustus 1996
  - (14) Nauta M., S. van Strien en R. Maasdam  
Bestrijdingsmiddelen klei. Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in het Noordelijk Kleigebied van de Provincie Friesland. Laboratorium Waterschap Friesland, september 1997
  - (15) Nauta M., S. van Strien en R. Maasdam  
Vervolg Bestrijdingsmiddelen klei. Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in het Noordelijk Kleigebied van de Provincie Friesland. Laboratorium Waterschap Friesland, september 1997
  - (16) Provincie Groningen  
De waterkwaliteit in Groningen. Bestrijdingsmiddelenonderzoek 1992 - 1994. Zuiveringsbeheer Provincie Groningen, Bureau Water, auteur: G. Kuiper, Groningen, juni 1995
  - (17) Reijerse M.J.  
Proefproject emissies fruitteelt in het Kromme-Rijn gebied. Bureau Bedrijfsafvalwater en Riolering, Dienst Waterkwaliteitsbeheer Provincie Utrecht, december 1996
  - (18) Waijers M.  
Onderzoek naar bestrijdingsmiddelen in Zeeuwse binnenwateren in 1995. Adviesdienst waterschappen Zeeuws Vlaanderen/Waterschap Zeeuwse Eilanden, augustus 1996
  - (19) Zuiveringsschap West-Overijssel  
Tweede Voortgangsrapportage emissiebeperkende maatregelen bij fruitteeltbedrijven in de Noordoostpolder en de effecten daarvan in oppervlaktewater. Zuiveringsschap West-Overijssel, Zwolle, november 1996

- 
- (20) Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden  
Meetnet Fruitteelt - tussenrapportage na 2 jaar. Hoofdrapport en bijlagen. Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, productgroep lozingen, auteur: P.A.M. Brouwer, Dordrecht, oktober 1997
- (21) Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden  
Onderzoek waterkwaliteit in akkerbouwgebieden (1994 - 2000): tussenrapportage na 2 jaar. Hoofdrapport en bijlagen. Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, productgroep lozingen, auteur: P.A.M. Brouwer, Dordrecht, oktober 1997
- (22) Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden  
Onderzoek waterkwaliteit in glastuinbouwgebieden (1994 - 2000): tussenrapportage na 2 jaar. Hoofdrapport en bijlagen. Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, productgroep lozingen, auteur: H. Schoenmaker, Dordrecht, oktober 1997
- (23) CUWVO  
Aanbevelingen voor het meten van bestrijdingsmiddelen in regionale wateren. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep V, Den Haag, augustus 1995
- (24) CUWVO  
Aanbevelingen voor het monitoren van stoffen van de M-lijst uit de Derde Nota Waterhuishouding. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep V, Den Haag, 1990
- (25) CUWVO  
Aanbevelingen voor het bemonsteren, analyseren, beoordelen en presenteren van de kwaliteit van oppervlaktewater, waterbodems en zwevende stof. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep V, Den Haag, december 1990
- (26) Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer  
Integrale Normstelling Stoffen. Milieukwaliteitsnormen bodem, water, lucht. Interdepartementale Werkgroep Integrale Normstelling Stoffen, december 1997
- (27) Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden  
Wijziging van het Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren. Staatsblad 45 d.d. 22 januari 1991
- (28) Schrap S.M., M.A. Beek, A.C. Belfroid, M. van Drunen, C.A.M. van Gestel en B. van Hattum  
Risico's van omzettingsproducten van bestrijdingsmiddelen voor het aquatisch milieu. H2O (31) 9-1998: p. 25-30
- (29) Zee T., W. van Loon, O. Epema, I. Freriks, E. van Delden en J. van Kesteren  
Analyses van organofosfor- en organostikstofbestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater m.b.v. LV-PTV-GC-MS. 1. Identificatie en indicatie, RIZAwerkdokument 97.207X, Lelystad 1997

- 
- (30) Schrap S.M., R. Faasen en I. Freriks  
Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater; vals positieven bij chemische analyses. H2O (31) 16-1998, p. 15-17
- (31) Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, T.E.M. ten Hulscher, M.A. Beek, J. Botterweg, R. Faasen, P.C.M. Frintrop en H.G. Evers  
Dithiocarbamaten. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZAnota nr. 93.025, rapport DGW/RIKZ nr. 93.041, 1993
- (32) Crijns O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker  
Trifenylnitroverbindingen. Watersysteemverkenningen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZAnota nr. 92.014, Lelystad 1992
- (33) RIKZ  
Stof tot nadenken. TBT in aangroeiwerende verf op schepen. Rijksinstituut voor Kust en Zee, Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Den Haag, 1998
- (34) Ordelman, H.G.K., P.B.M. Stortelder, T.E.M. ten Hulscher, F.H. Wagemaker, J.M. van Steenwijk, J. Botterweg, P.C.M. Frintrop en H.G. Evers  
Carbamaten. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota nr. 93.010, DGW rapport 93.022, 1993
- (35) Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, M.A. Beek, T.E.M. ten Hulscher en H.G. Evers  
Triazinen. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZAnota nr. 93.036, DGW/RIKZ rapport nr. 93.050, 1993
- (36) Huijser Ph. J.  
Verontreiniging van de Maas door diuron. RIZA nota 94.014, Lelystad februari 1994
- (37) Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk, P.C.M. Frintrop en E.H.G. Evers  
Organofosforbestrijdingsmiddelen. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota nr. 94.043, rapport RIKZ nr. 94.028, 1994
- (38) Centraal Bureau voor de Statistiek  
Gewasbescherming in de land- en tuinbouw, 1992. Chemische, mechanische en biologische bestrijding. Centraal Bureau voor de Statistiek, december 1994
- (39) Centraal Bureau voor de Statistiek  
Gewasbescherming in de land- en tuinbouw, 1995. Chemische, mechanische en biologische bestrijding. Centraal Bureau voor de Statistiek, 1997



- 
- (40) Aldenberg T. en W. Slob  
Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. RIVM-report nr. 719102002, 1991
- (41) Plassche E.J. van de  
Towards integrated environmental quality objectives for several compounds with a potential for secondary poisoning. RIVM report nr. 679101012, juni 1994
- (42) Luttk R., R.A. Baumann en B. van der Wal  
Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater van het Westland. RIVM rapport nr. 711001007, oktober 1991
- (43) Evaluatienota Water  
Regeringsbeslissing. Aanvullende beleidsmaatregelen en financiering 1994 - 1998. Tweede Kamer, vergaderjaar 1993-1994, 21 250 nrs. 27-28.
- (44) Beek, M.A.  
De risico's van normen. Een overzicht van de methodiek en afgeleide (eco)toxicologische risicogrenzen ter onderbouwing van Streef-, Grens- en Interventiewaarden. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZAWerkdocument 95.097X, september 1995
- (45) Meerendonk J.H. van, J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq en H. Barreveld  
Speuren naar sporen II. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1992. Rapport RIKZ-94.007, RIZA-nota nr. 94.013, februari 1994
- (46) ISBEST  
Informatiesysteem Bestrijdingsmiddelen. Staring Centrum-DLO, ir. R.C.M. Merkelbach
- (47) CIW-CUWVO  
Landelijke watersysteemrapportage 1996. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep VII, Lelystad, november 1996
- (48) CIW-CUWVO  
Landelijke watersysteemrapportage 1997. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, werkgroep VII, Lelystad, maart 1998

---

---

## Lijst van afkortingen

---

<b>afkorting</b>	<b>betekenis</b>
#bm	aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten
#bma	aantal aangetoonde bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten
#bmov	aantal bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten dat op tenminste 1 locatie het (ad hoc)MTR of de drinkwaternorm overschrijdt
#loc	aantal onderzochte locaties
#loca	aantal locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct is aangetoond
#locov	aantal locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct het (ad hoc)MTR overschrijdt
#tts	totaal aantal toetsingen van bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten aan het (ad hoc)MTR
#ttsov	totaal aantal toetsingen waarbij het (ad hoc)MTR is overschreden
%bma	% van aangetoonde bestrijdingsmiddelen of omzettingsproducten
%bmov	% van aangetoonde bestrijdingsmiddelen of omzettingsproducten dat het (ad hoc)MTR of de drinkwaternorm overschrijdt
%loca	% locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct is aangetoond
%locov	% locaties waarop tenminste 1 bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct het (ad hoc)MTR overschrijdt
%gtsov	gemiddeld percentage overschrijdende bestrijdingsmiddelen per locatie
(ad hoc)MTR	(ad hoc) Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
2,4,5-TP	(2,4,5-trichloorfenoxy)propionzuur
2,4-D	(2,4-dichloorfenoxy)azijnzuur
2,4-D,P	(2,4-dichloorfenoxy)propionzuur (= dichloorprop)
CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek
CIW	Commissie Integraal Waterbeheer
CS2	koolstofdissulfide
CTB	College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen
CUWVO	Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (thans CIW)
DAD	diode array detectie
DDD	1,1-dichloor-2,2-bis(4-chloorfenyl)ethaan
DDE	1,1-dichloor-2,2-bis(4-chloorfenyl)ethyleen
DDT	1,1,1-trichloor-2,2-bis(4-chloorfenyl)ethaan
DLO	Dienst Landbouwkundig Onderzoek
DNOC	4,6-dinitro-o-cresol
DONAR	Data Opslag Natte Rijkswaterstaat
ECD	electronen invang detectie
ENW	Evaluatienota Water
ETU	ethyleenthioureum
EU	Europese Unie
FD	fluorescentie detector

---

FID	vlam ionisatie detectie
GC	gaschromatografie
GTD	Gemeenschappelijk Technologische Dienst
gts	gemiddeld aantal getoetste bestrijdingsmiddelen per locatie
gtsov	gemiddeld aantal overschrijdende bestrijdingsmiddelen per locatie
HCH	hexachloorcyclohexaan (gamma-vorm is linaaan)
hr	hoogheemraadschap
HPLC	hoge prestatie vloeistof chromatografie
HS	(Hoog)heemraadschap
INS	Integrale Normstelling Stoffen
ISBEST	Informatiesysteem Bestrijdingsmiddelen
ISO	International Standardization Organisation
LAWABO	LAndelijke WAterbodemgegevens Opslagsysteem
LC	vloeistofchromatografie
LNV	Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij
LV	grote volume injectie
MCPA	2-methyl-4-chloor-fenoxyazijnzuur
MCPP	mecoprop
MilBoWa	Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water
MITC	methylisothiocyanaat
MJP-G	Meerjarenplan Gewasbescherming
max.ov.	maximale overschrijdingsfactor
MS	massaspectrometrie
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
n	aantal beschikbare meetcijfers
Na-DMDC	natriumdimeethyldithiocarbamaat
NEFYTO	Nederlandse Stichting voor Fytofarmacie
NEN	Nederlandse norm volgens het Nederlands Normalisatie-instituut
NPD	stikstof/fosfor detector
NW3	Derde Nota Waterhuishouding
NW4	Vierde Nota Waterhuishouding
ONB	organostikstofbestrijdingsmiddelen
OPB	organofosforbestrijdingsmiddelen
PAK's	polycyclische aromatische koolwaterstoffen
RIKZ	Rijksinstituut voor Kust en Zee
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
SIR	selected ion recording
TBT	tributyltin
TBTO	tributyltinoxide
TCD	thermische geleidbaarheid
TCDD	2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine
TNO	Nederlands instituut voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
UVD	ultraviolet detectie
V&W	Ministerie van Verkeer en Waterstaat
VEWIN	Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland
VR	Verwaarloosbaar Risiconiveau
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
VWS	Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport
WSV	Watersysteemverkenningen
WVO	Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren
ZHEW	Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden
ZS	Zuivering(s)schap

---

---

## Lijst van bijlagen

.....

- Bijlage I:      Overzicht van MTR's en ad hoc MTR's
- Bijlage II:     Overzicht van laboratoria die in opdracht van de regionale waterkwaliteitsbeheerders bestrijdingsmiddelen in de regionale wateren hebben gemeten in de periode 1994-1996 (voor zover informatie ter beschikking gesteld)
- Bijlage III:    Analysemethoden per laboratorium over 1994-1996
- Bijlage IV:     Bestrijdingsmiddelen waarvoor geen toetsresultaat kan worden gegeven
- Bijlage V:      Toetsresultaten per categorie oppervlaktewater over de jaren 1992-1996
- Bijlage VI:     Toetsresultaten voor organofosfor- en stikstofbestrijdingsmiddelen in regionale wateren in 1995 en 1996
- Bijlage VII:    Toetsresultaat per beheerder
- Bijlage VIII:   Metingen van bestrijdingsmiddelen in waterbodems
- Bijlage IX:     Maximale overschrijdingsfactoren per bestrijdingsmiddel
- Bijlage X:      Percentage getoetste locaties (1992-1996) voor landelijke probleemstoffen
- Bijlage XI:     Het gebruik van meetgegevens. Paragraaf uit de concept Handleiding Toelating Bestrijdingsmiddelen van het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen.

---

---

# BIJLAGEN

---

---

## Bijlage I Overzicht van MTR's en ad hoc MTR'sz

In deze bijlage staan voor de gerapporteerde bestrijdingsmiddelen de MTR's (Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau). Het MTR is gedefinieerd als het concentratieniveau waarbij 95% van de potentieel aanwezige soorten binnen een ecosysteem beschermd is. Onder de 5% 'onbeschermd' soorten mogen geen soorten zijn die hoog in de voedselketen staan zoals bijv. zeehonden, aalscholvers en otters. Voor het afleiden van een MTR wordt een extrapolatiemodel gebruikt dat de relatie tussen concentratie en percentage beschermde soorten kwantificeert, de zogenaamde methode Aldenberg & Slob (40).

De afleiding van MTR's wordt beschreven in de INS-beleidsnotitie 'Milieu-kwaliteitsnormen bodem, water, lucht' (26). Het beleidsdoel is dat voor alle stoffen op zeer korte termijn, zo mogelijk vóór 2000, het MTR niet meer overschreden mag worden als gevolg van emissies.

In dit rapport zijn de gemeten concentraties bestrijdingsmiddelen getoetst aan de MTR's uit de Vierde Nota Waterhuishouding (NW4) (4). Deze zijn gelijk aan de MTR's die in INS-kader zijn vastgesteld. In het geval een MTR in NW4 ontbreekt, is getoetst aan het ad hoc MTR dat volgens INS-voorschriften is afgeleid. In enkele gevallen was door gebrek aan openbare toxiciteitsgegevens het afleiden van een ad hoc MTR niet mogelijk. Hierdoor konden meetcijfers van een aantal bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten die in de periode 1994-1996 zijn aangetoond in oppervlaktewater niet worden getoetst. Het gaat om de volgende stoffen:

Methiocarb	Penconazool
Methiocarbsulfon	Bitertanol
Butocarboxim	Fenarimol
Butocarboximsulfoxide	Paclobutrazool
Fenoxycarb	Imazalil
3-Hydroxycarbofuran	Prochloraz
Tetrachloorfenvinfos	Triisobutylfosfaat
Sulfotepp	Diquat
Pirimifos-ethyl	Fenvaleraat
Vamidothion	Triethylfosfaat
Desisopropylatrazin	Aminomethylfosforzuur (AMPA)
Desethylatrazin	Broompropylaet
Fenuron	Pyrimethanil
Triadimenol	Tolueensulfonamide



## Overzicht van MTR's en ad hoc MTR's

	MTR	ad hoc MTR	referentie
<b>Carbamaten (ng/l)</b>			
Aldicarb	98		NW4
Aldicarb sulfoxide		43	WSV stofstudies
Aldicarb sulfon		25	WSV stofstudies
Benomyl	150		NW4
Carbendazim	110		NW4
Carbofuran	910		NW4
Chloorprofam		30,2	WSV stofstudies
Fenmedifam		26	WSV stofstudies
Methomyl	80		NW4
Oxamyl	1800		NW4
Pirimicarb	90		NW4
Profam		26200	WSV stofstudies
Propoxur	10		NW4
Thiabendazool		24000	WSV stofstudies
Carbaryl	230		NW4
Fenoxycarb		1100	RIZA, interne informatie
<b>Vluchtige organochloor bestrijdingsmiddelen (ug/l)</b>			
1,2 dichloorpropaan	76		Plassche, 1994
Cis 1,3-dichloorpropeen	8		INS
Trans 1,3-dichloorpropeen	8		INS
Dichloorpropeen (cis+trans)	8		INS
1,2,3 Trichloorpropaan		66,5	RIZA, interne informatie
1,1 Dichloorpropaan		76	= ad hoc MTR
1,3 Dichloorpropaan		76	1,3dichloorpropaan Plassche, 1994
1,2,2 Trichloorpropaan		66,5	= ad hoc MTR
			1,2,3trichloorpropaan
<b>Organochloorbestrijdings- middelen (ng/l)</b>			
alfa-HCH	3300		NW4
Hexachloorbenzeen	9		NW4
gamma-HCH (lindaan)	920		NW4
delta-HCH		440	RIVM
Heptachloor-epoxide	0,5		NW4
alfa-Endosulfan + sulfaat	20		NW4
beta-Endosulfan		20	RIVM
Endosulfansulfaat		10	ENW
<b>Organofosforbestrijdings- middelen (ng/l)</b>			
Azinfos-ethyl	11		NW4
Azinfos-methyl	12		NW4
Bromofos-ethyl		90	WSV stofstudies
Bromofos-methyl		2,2	RIZA, interne informatie
Cumafos	0,7		NW4
Chloorfenvinfos	2		NW4
Chloorpyrifos	3		NW4
Demeton	140		NW4
Diazinon	37		NW4
Dichloorvos	0,7		NW4
Dimethoat	23.000		NW4
Disulfoton	82		NW4
Ethoprofos	63		NW4
Fenthion	3		NW4
Fenitrothion	9		NW4
Foxim	82		NW4
Malathion	13		NW4
Mevinfos	2		NW4
Oxydemethon-methyl	35		NW4
Parathion-ethyl	2		NW4
Parathion-methyl	11		NW4
Pyrazofos	40		NW4
Trichloorfon	1		NW4
Triazofos	32		NW4
Acefaat		107	RIZA, interne informatie

	MTR	ad hoc MTR	referentie
<b>Organofosforbestrijdings- middelen (ng/l) vervolg</b>			
Heptenofos	20		NW4
Tolclofos-methyl	790		NW4
Pirimifos-methyl	2		NW4
Parathion (m+e)		2	= MTR parathion-ethyl
Cis-Mevinfos		2	= MTR mevinfos
Trans-Mevinfos		2	= MTR mevinfos
Fosfamidon		3	WSV stofstudies
Methidathion		90	RIZA, interne informatie
Fosalone		12	RIZA, interne informatie
Fos-ethyl-aluminium		100.000	WSV stofstudies
<b>Organotinverbindingen (ng/l)</b>			
Tribuyltinoxide	14		NW4
Trifenylytin		5	Speuren naar Sporen II
Cyhexatin	0,2		NW4
Fenbutatin		1,5	Speuren naar Sporen II
Tribuyltinverbindingen	14		NW4
Dibuyltin		200	WSV stofstudies
<b>Fenolherbiciden (ug/l)</b>			
Dinitrofenol		0,52	Speuren naar Sporen II
DNOC	21		NW4
Dinoseb	0,03		NW4
Dinoterb	0,03		NW4
<b>Chloorfenoxycarbozuren (ug/l)</b>			
Mecoprop (MCP)	4		NW4
MCPA	2		NW4
2,4-DP(dichloorprop)	0,04		NW4
<b>Dithiocarbamaten (ug/l)</b>			
2,4-D	0,01		NW4
2,4,5-TP	0,3		NW4
2,4,5-T		9	Speuren naar Sporen II
MCPB	3,3		NW4
2,4 - DB	2		NW4
Fluazifop		0,53	WSV stofstudies
MCPB/2,4DB (som)	2		NW4
Dithiocarbamaten (als CS2)	0,02		NW4
Maneb (als ETU)	5		NW4
Thiram (als ETU)	5		NW4
Zineb (als ETU)	5		NW4
Metam-natrium	0,035		NW4
ETU	5		NW4
Metiram		7,8	WSV stofstudies
MITC (afbraakprod. metam-natrium)		0,01	WSV stofstudies
Mancozeb		4	WSV stofstudie
Prosulfocarb		1,13	RIZA, interne informatie
Triallaat	1,9		NW4
<b>Triazinen en triazinonen (ug/l)</b>			
Anilazin	0,085		NW4
Simazin	0,14		NW4
Atrazin	2,9		NW4
Propazin		2,4	WSV stofstudies
Terbutylazin		0,19	WSV stofstudies
Desmetryn	0,034		NW4
Metribuzin	0,052		NW4
Prometryn		0,2	WSV stofstudies
Terbutryn		0,05	WSV stofstudies
Cyanazin	0,19		NW4
Metamitron	10		NW4
<b>Aniliden en verwanten (ug/l)</b>			
Propachloor	1,3		NW4
Alachloor		1,1	WSV stofstudies
Metolachloor	0,2		NW4
Metazachloor	16,3		NW4
Metalaxyl		0,42	WSV stofstudies
Furalaxyl		0,087	WSV stofstudies
Propyzamide		7,6	WSV stofstudies
Propanil		0,2	RIZA, interne informatie

	MTR	ad hoc MTR	referentie
<b>Fenylureumherbiciden (ug/l)</b>			
Metoxuron		1,7	WSV stofstudies
Methabenzthiazuron	1,8		NW4
Chloortoluron	1		NW4
Isoproturon	0,32		NW4
Diuron	0,64		NW4
Metobromuron	10		NW4
Linuron	0,25		NW4
Monolinuron	0,1		NW4
Monuron		0,9	RIZA, interne informatie
Chloorbromuron		1,7	RIZA, interne informatie
Chloroxuron	0,12		NW4
Difenoxuron	7,5		NW4
<b>Carboximiden (ng/l)</b>			
Captafol	28		NW4
Captan	110		NW4
Tolyfluanide	500		NW4
Dichlofluanide	30		NW4
Folpet	400		NW4
<b>Pyridazon-verbindingen (ug/l)</b>			
Pyrazon (chloridazon)	73		NW4
<b>Azolen en verwanten (ug/l)</b>			
Triadimenol	25		NW4
Penconazool	17		NW4
Fenarimol		2,1	RIZA, interne informatie
Propiconazool		7,6	RIZA, interne informatie
Pyrifenox		0,95	RIZA, interne informatie
Tebuconazool		1,2	RIZA, interne informatie
Difenoconazool		0,6	RIZA, interne informatie
<b>Synthetische pyrethroiden (ng/l)</b>			
Deltamethrin	0,4		NW4
Permethrin	0,3		NW4
Cypermethrin	0,1		NW4
Bifenthrin	1		NW4
<b>Overig (ug/l)</b>			
Cholinesteraseremming	0,5		NW4, streefwaarde!
Bentazon	0,064		NW4
Dicamba		23	Speuren naar Sporen II
Trifluralin	0,038		NW4
Quintozeen	0,4		NW4
Dichlobenil		3,7	Speuren naar Sporen II
Tributylfosfaat		8,3	Speuren naar Sporen II
Pentachloorfenol	4		NW4
Vinchlozolin		4	WSV stofstudies
Iprodion		23	WSV stofstudies
Chloorthalonil	0,159		NW4
Etridiazool	18		NW4
Bupirimaat	10		NW4
Glyfosaat	23		NW4
Methylbromide	7		NW4
Dichloran		16	WSV stofstudies
Tecnazeen	0,3		NW4
Pentachlooraniline	1		NW4
2,6-Dichloorbenzamide	1		NW4
Benzothiazol		3,2	RIZA, interne informatie
Broompropylaet		1,7	RIZA, interne informatie
Cymoxanil		13,5	WSV stofstudies
Diflubenzuron		0,003	WSV stofstudies
Fluazinam		0,55	RIZA, interne informatie
Glufosinaat		1360	RIZA, interne informatie
Hydroxytrichloroisoftalonitril (met. Chl)		16	RIZA, interne informatie
Pencycuron		2,7	WSV stofstudies
Procyimidon		11	WSV stofstudies
Teflubenzuron		0,41	WSV stofstudies
Amitrol		13	RIZA, interne informatie
Dimethomorf		10	RIZA, interne informatie
Dodemorf		33	RIZA, interne informatie
Monochloorfenolen (som)		25	INS
Dichloorfenolen (som)		15	INS

---

	MTR	ad hoc MTR	referentie
<b>Overig (ug/l) vervolg</b>			
Trichloorfenolen		3	INS
Tetrachloorfenolen (som)		1	INS

NW4 (Vierde Nota Waterhuishouding) (4),  
 INS (INS, 1997) (26),  
 WSV Stofstudies (RIZA1992 t/m 1996) (31,34,35,37),  
 ENW (Evaluatie Nota Water 1994) (43),  
 Speuren naar Sporen II (Meerendonk et al., 1994) (45),  
 RIVM (Luttik et al., 1991) (42),  
 RIZAinterne informatie (interne informatie RIZAvia M. Beek, 1995  
 v.d. Plassche et al., 1994

**Bijlage II Overzicht van laboratoria die in opdracht van de regionale waterkwaliteitsbeheerders bestrijdingsmiddelen in de regionale wateren hebben gemeten in de periode 1994-1996 (voor zover informatie ter beschikking gesteld)**

Beheerder	N-methyl-carbamaten	Chloorfenoxycarbonzuren	Dithiocarbamaten	Triazinen
Provincie Groningen	KIWA	GWG	GWG	94/95 GWG 96 eigen lab
Waterschap Friesland Zuiveringschap Drenthe Waterschap Groot Salland Waterschap Regge en Dinkel Heemraadschap Fleverwaard Waterschap Rijn en IJssel	TNO			eigen lab Tauw (v.a.97) TNO OMEGAM
Waterschap Veluwe				94 Tauw 95/96 OMEGAM
Zuiveringschap Rivierenland <i>projekt glastuinbouw</i> Waterschap Vallei en Eem (locaties in provincie Utrecht) Dienst Waterbeheer en Riolering				Tauw BCO 94/95 TNO 96 OMEGAM 94 Tauw 95/96 TNO
hhr Uitwaterende Sluizen hhr Rijnland hhr De Stichtse Rijnlanden hhr Delfland hhr Schieland				94/95 OMEGAM 94/95 OMEGAM 95/96 TNO eigen lab 94 TNO 95/96 OMEGAM
zs Holl. Eilanden en Waarden <i>projekt glastuinbouw</i>  <i>projekt akkerbouw</i>  <i>projekt fruitteelt</i>	eigen lab (tot 7/95 BCO) eigen lab (tot 7/96 TNO) OMEGAM (pirimicarb)	TNO		eigen lab (tot 7/95 BCO) eigen lab (tot 7/96 TNO) OMEGAM
Waterschap Zeeuwse Eilanden en Zeeuws-Vlaamse waterschappen hhr West-Brabant GTD Oost-Brabant (watersch. Oost-Brabant) Zuiveringschap Limburg			eigen lab	eigen lab 95/96 OMEGAM Tauw 94/95 Tauw 96 TNO eigen lab

Beheerder	Fenolherbiciden	Chloorfenoxycarbonzuren	Dithiocarbamaten	Triazinen
Provincie Groningen Waterschap Friesland Zuiveringschap Drenthe Waterschap Groot Salland Waterschap Regge en Dinkel Heemraadschap Fleverwaard Waterschap Rijn en IJssel Waterschap Veluwe Zuiveringschap Rivierenland <i>projekt glastuinbouw</i> Waterschap Vallei en Eem (lokaties in provincie Utrecht) Dienst Waterbeheer en Riolering hhr Uitwaterende Sluizen hhr Rijnland hhr De Stichtse Rijnlanden hhr Delfland hhr Schieland	GWG  TNO	GWG  TNO	GWG  TNO	GWG  eigen lab

Beheerder	Fenolherbiciden (vervolg)	Chloorfenoxy- carbonzuren	Dithiocarbamaten	Triazinen
zs Holl. Eilanden en Waarden <i>projekt glastuinbouw</i>				eigen lab (tot 7/95 BCO)
<i>projekt akkerbouw</i>		TNO		eigen lab (tot 7/96 TNO)
<i>projekt fruitteelt</i> Waterschap Zeeuwse Eilanden en Zeeuws-Vlaamse waterschappen hhr West-Brabant GTD Oost-Brabant (watersch. Oost-Brabant) Zuiveringschap Limburg	eigen lab			OMEGAM  eigen lab

Beheerder	Aniliden	Fenylureum- herbiciden	Carboximiden	Synthetische pyrethroiden
Provincie Groningen	WLN (propachloor) De Punt (metolachl.)			
Waterschap Friesland Zuiveringschap Drenthe Waterschap Groot Salland Waterschap Regge en Dinkel Heemraadschap Fleverwaard Waterschap Rijn en IJssel Waterschap Veluwe Zuiveringschap Rivierenland <i>projekt glastuinbouw</i> Waterschap Vallei en Eem (lokaties in provincie Utrecht) Dienst Waterbeheer en Riolerings hhr Uitwaterende Sluizen hhr Rijnland hhr De Stichtse Rijnlanden hhr Delfland hhr Schieland zs Holl. Eilanden en Waarden <i>projekt glastuinbouw</i>		TNO	TNO	
<i>projekt akkerbouw</i>	TNO	TNO		eigen lab (tot 7/95 BCO) eigen lab (tot 7/96 TNO)
<i>projekt fruitteelt</i> Waterschap Zeeuwse Eilanden en Zeeuws-Vlaamse waterschappen hhr West-Brabant GTD Oost-Brabant (watersch. Oost-Brabant) Zuiveringschap Limburg		OMEGAM		
		eigen lab	eigen lab	

## Bijlage III Analysemethoden per laboratorium over 1994 - 1996

Overzicht van toegepaste analysemethoden per laboratorium in de periode 1994-1996 voor 12 groepen van bestrijdingsmiddelen

Laboratorium	N-methyl-carbamaten	VI.organo-chloorbestr.	Organochloorbestr.	Organofosforbestr.	Fenol-herbiciden	Chloorfenoxycarbonsuren
GWG De Punt Provincie Groningen Waterschap Friesland WLN (waterlab Noord) Zuiveringsschap Drenthe Waterschap Groot-Salland Hoogheemraadschap Delfland zs Holl. Eilanden en Waarden Zuiveringsschap Limburg	HPLC-DAD HPLC-FI	GC-ECD GC-MS	GC-ECD GC-ECD	GC-NPD GC-NPD GC-MS GC-NPD (en chloridazon)	HPLC-UV GC-NPD (DNOC)	HPLC-UV
KIWA BCO-Breda TNO-Zeist	HPLC-UV (carbendazim) HPLC-FI (aldicarb, oxamyl) GC-NPD (overig) HPLC-FI	GC-ECD	GC-ECD	GC-NPD (+ chloridazon)	GC-ECD	94/95 GC-ECD 96 GC-MS (+ bentazon)
Tauw Milieu OMEGAM	HPLC-FI	GC-MS	GC-ECD GC-MS	GC-NPD GC-MS	HPLC-DAD	GC-LR-MS GC-MS

Laboratorium	Dithio-carbamaten	Triazinen	Aniliden	Fenylureum-herbiciden	Carboximiden	Synthetische pyrethroiden
GWG De Punt Provincie Groningen Waterschap Friesland WLN (waterlab Noord) Zuiveringsschap Drenthe Waterschap Groot-Salland Hoogheemraadschap Delfland zs Holl. Eilanden en Waarden	GC-ECD (als CS2)	HPLC-UV GC-NPD GC-MS	HPLC-UV	HPLC-UV		GC-MS
Zuiveringsschap Limburg		GC-NPD		HPLC-UV	GC-NPD (captan)	
KIWA BCO-Breda TNO-Zeist	GC-ECD (als CS2) GC-NPD (als ETU)	GC-NPD	GC-ECD	94 GC-NPD 95/96 HPLC-UV (flura-, metalaxyl)	GC-ECD	GC-ECD
Tauw Milieu	GC-NPD (als ETU) GC-ECD (als CS2)	GC-NPD	GC-NPD	HPLC-DAD	GC-ECD	
EGAM	GC-MS (als CS2)	GC-MS	GC-MS	HPLC-DAD	GC-ECD	GC-MS

## Bijlage IV Bestrijdingsmiddelen waarvoor geen toetsresultaat kan worden gegeven

Deze bijlage geeft een overzicht van het percentage van de locaties waarvoor geen kwaliteitsoordeel kan worden gegeven, omdat de detectielimiet van de analysemethode hoger is dan het (ad hoc)MTR voor het onderzochte bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct. In de praktijk bestaan voor dezelfde stof vaak verschillende detectielimieten, afhankelijk van de toegepaste analysetechniek en het laboratorium dat de analyse heeft uitgevoerd.

Tabel: Het aantal locaties waarvoor geen kwaliteitsoordeel kan worden gegeven voor achtereenvolgens de regionale wateren, de grensoverschrijdende wateren, de zoete en zoute rijkswateren in de jaren '94-'96. Ook is weergegeven het percentage van het totale aantal onderzochte locaties waarbij geen kwaliteitsoordeel kan worden gegeven.

Bestrijdingsmiddel	regionale wateren	grens-locaties	zoete wateren	zoute wateren	totaal % locaties
Fenmedifam	2	-	-	-	100
Trichloorfon	23	-	-	-	100
Metam-natrium	15	-	-	-	100
Captafol	64	-	-	-	100
Permethrin	88	-	-	-	100
Cypermethrin	64	-	-	-	100
Bifenthrin	14	-	-	-	100
Azinfos-ethyl	248	-	-	-	100
Chloorpyrifos	246	-	-	-	100
Deltamethrin	179	-	-	-	99
Cumafos	104	-	-	-	98
MITC (metab. Metam-natrium)	69	4	16	0	98
Bromofos-methyl	294	-	-	-	97
Diflubenzuron	65	-	-	-	97
Fosfamidon	168	-	-	-	96
Fenthion	339	-	-	-	95
Dithiocarbamaten (als CS2)	96	-	-	-	93
Fenitrothion	277	-	-	-	93
Heptachloor-epoxide	739	1	14	0	92
Mevinfos	600	-	-	-	92
Chloorfenvinfos	350	-	-	-	90
Parathion-ethyl	821	-	-	-	85
Dichloorvos	750	-	-	-	85
Trifluralin	15	-	-	-	83
Pirimifos-methyl	139	-	-	-	78
azinfos-methyl	522	-	-	-	78
Oxydemethon-methyl	17	-	-	-	77
Quintozeen	13	-	-	-	76
Dinoseb	238	0	0	0	76
fosalone	16	-	-	-	76
Dichlofluanide	50	-	-	-	74
Foxim	18	-	-	-	69
Cis-Mevinfos	81	-	-	-	68
Parathion-methyl	562	-	-	-	67
Furalaxyl	20	-	-	-	67
Aldicarbulsulfoxide	131	0	0	0	66
Trifenylnin	75	-	-	-	64
Malathion	571	-	-	-	64
Heptenofos	107	-	-	-	54
Trans-Mevinfos	43	-	-	-	51
Cyanazin	36	-	-	-	47
Disulfoton	155	-	-	-	47
Fenbutatin	22	-	-	-	41
Parathion (m+e)	20	-	-	-	40
Terbutryn	132	-	-	-	39
b-Endosulfan	117	-	-	-	38
Pyrazofos	141	0	0	0	38
Dinoterb	47	0	0	0	37
Tributyltinverbindingen	14	-	-	-	37
Methidathion	64	0	0	0	37



Bestrijdingsmiddel	regionale wateren	grens- locaties	zoete wateren	zoute wateren	totaal % locaties
Dichloorpropeen (cis+trans)	20	0	0	0	36
Pirimicarb	162	-	-	-	32
Prometryn	16	-	-	-	28
Methomyl	55	2	0	0	26
Triazofos	64	-	-	-	25
Carbendazim	95	-	-	-	24
Tributyltinoxide	12	-	-	-	22
Diazinon	219	0	0	0	22
Aldicarb	47	0	0	0	18
Bromofos-ethyl	52	-	-	-	18
Chloroxuron	10	-	-	-	14
Trans dichloorpropeen	10	0	0	0	12
Cis dichloorpropeen	10	0	0	0	12
Dichloorfenolen (som)	18	-	-	-	10
Terbutylazin	16	0	0	0	10
Simazine	89	0	0	0	9
Demeton	19	-	-	-	9
a-Endosulfan + sulfaat	101	0	0	0	8
Monolinuron	16	0	0	0	5
Teflubenzuron	1	-	-	-	5
Aldicarb-sulfon	7	0	0	0	4
Metribuzin	5	0	0	0	3
Linuron	8	0	0	0	2
Isoproturon	9	0	0	0	2
Dinitrofenol	1	-	-	-	2
Chloortoluron	3	0	0	0	1
Diuron	4	0	0	0	1
Monochloorfenolen (som)	1	-	-	-	0
Metoxuron	1	0	0	0	0

---

## Bijlage V Toetsresultaten per categorie oppervlakte- water over de jaren 1992 - 1996

In deze bijlage is een overzicht gegeven van het aandeel overschrijdende locaties voor de onderzochte bestrijdingsmiddelen in achtereenvolgens de regionale wateren, de grensoverschrijdende wateren en de zoete rijkswateren.

Berekend per toetsjaar over de jaren waarin locaties zijn onderzocht:

- #loc: aantal getoetste locaties;
- #loc<sup>a</sup>: aantal locaties waar de stof is aangetoond;
- %loc<sup>a</sup>: percentage locaties waar de stof is aangetoond;
- #loc<sup>ov</sup>: aantal locaties waarop overschrijding van het (ad hoc)MTR is vastgesteld;
- %loc<sup>ov</sup>: percentage van de onderzochte locaties waarop overschrijding van het (ad hoc)MTR is vastgesteld;
- %loc<sup>ov+nt</sup>: som van het percentage locaties waarop overschrijding van het (ad hoc)MTR is vastgesteld en locaties waarvoor geen kwaliteitsoordeel kan worden gegeven, doordat de detectielimiet van de chemische analysemethode hoger is dan het (ad hoc)MTR .

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

## Bijlage VIII Metingen van bestrijdingsmiddelen in waterbodems

Resultaten van onderzoek naar bestrijdingsmiddelen in waterbodems door vier regionale beheerders:

- (1) ZHEW, glastuinbouwgebieden in Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden (22)
- (2) Friesland, onderzoek organotinverbindingen in Friese meren en plas-sen door Waterschap Friesland (13)
- (3) Drenthe, onderzoek waterbodems door Zuiveringschap Drenthe (on-gepubliceerd)
- (4) Fleverwaard, onderzoek tochten in de Flevopolders door Heemraad-schap Fleverwaard (9)

< = niet aangetoond boven de detectiegrens

+ = aangetoond boven de detectiegrens

Bestrijdingsmiddel	ZHEW	Friesland	Drenthe	Fleverwaard
<b>Carbamaten en verwanten (mg/kg.ds)</b>				
Aldicarb	< 0,01-0,5			
Aldicarb-sulfoxide	< 0,01-0,5			
Aldicarb-sulfon	< 0,5			
Carbofuran	< 0,01-0,5			
Methomyl	< 0,05			
Oxamyl	< 0,01-0,5			
Pirimicarb	< 0,01-0,5			
Propoxur	< 0,01-0,5			
Methiocarb	< 0,01-0,5			
<b>Organochloorbestrijdingsmidd. (µg/kg.ds)</b>				
Hexachloorbenzeen			< 0,05-0,1	
c-HCH (lindaan)	< 5-10		+ 0,1-29,7	
Heptachloor			< 0,2-1	
a-Endosulfan + sulfaat	< 10-500		< 0,2-1	
b-Endosulfan	< 10-20			
bHCH			+ 0,3-2,9	
Aldrin			< 0,1-1	
Dieldrin			+ 0,2-3,7	
Endrin			+ 0,3-2	
o,p-DDD			+ 1,1-9,1	
o,p-DDE			+ 1,7-4,6	
o,p-DDT			+ 2,4	
p,p-DDT			+ 0,8-6,9	
p,p-DDE			+ 0,3-91	
p,p-DDT			+ 4,5-6,3	
<b>Organofosforbestrijdingsmidd. (mg/kg.ds)</b>				
Diazinon	< 0,01-0,1			
Dichloorvos	< 0,01-1			
Malathion	< 0,01-0,1			
Mevinfos	< 0,01-1			
Parathion-ethyl	< 0,01-0,1			
Parathion-methyl	< 0,01-0,5			
Pyrazofos	< 0,01-1			
Heptenofos	< 0,01-0,5			
Tolclofos-methyl	< 0,01-0,5			
Pirimifos-methyl	< 0,01-0,5			



Bestrijdingsmiddel	ZHEW	Friesland	Drenthe	Flevowaard
<b>Organotinverbindingen</b>				
<b>(µg/kg.ds)</b>				
Trifenylytin		+ 0,7-6,5		+ 3-2490
Cyhexatin				< 1
Fenbutatin				< 1
Tributylytinverbindingen		+ 0,5-170		+ 183-2940
Dibutylytin		< 0,2		
Dicyhexatin		+ 0,4-3,1		
Tricyhexatin		+ 1,2-5,3		
Dineofylytin		< 0,2		
Trineofylytin		< 0,2		
<b>Dithiocarbamaten (mg/kg.ds)</b>				
Dithiocarbamaten (als CS2)	+ 0,1-3		< 0,05	
<b>Triazinen en triazinonen</b>				
<b>(µg/kg.ds)</b>				
Simazin				< 7
Atrazin				+ 9-18
<b>Carboximiden (mg/kg.ds)</b>				
Tolyfluanide	< 0,01-0,05			
Dichlofluanide	< 0,01-0,05			
Iprodion	< 0,01-0,05			
<b>Pyradizon-verbindingen</b>				
Chloridazon			< 0,05-0,1	< 44
<b>Azolen en verwante verb.</b>				
<b>(mg/kg.ds)</b>				
Bitertanol	< 0,01-0,5			
<b>Synthetische pyrethroiden</b>				
<b>(mg/kg.ds)</b>				
Deltamethrin	< 0,01-0,1			
Permethrin	< 0,01-0,2			
<b>Overig (mg/kg.ds)</b>				
Vinchlozolin	< 0,01-0,05			
Chloorthalonil	< 0,01-0,05			
Etridiazool	< 0,01-1			
Imazalil	< 0,01-0,5			
Bupirimaat	< 0,01-1			

## Bijlage IX Maximale overschrijdingsfactoren per bestrijdingsmiddel

De bijlage geeft een overzicht van de maximale overschrijdingsfactoren zoals die per parameter en per beheerscategorie zijn vastgesteld over de periode 1994 - 1996.

Toelichting:

- n geen meetcijfers getoetst
- stof is gemeten en niet aangetoond
- 0 stof is gemeten en aangetoond, maar geen overschrijding vastgesteld.

bestrijdingsmiddel	maximale overschrijdingsfactor 1994-1996			
	regio	grens	zoet	zout
Pirimifos-methyl	16500	n	n	n
Dichloorvos	10800	n	n	0
Heptenofos	3200	n	n	n
Azinfos-ethyl	2455	n	n	n
Chloorfenvinfos	1950	n	n	n
Parathion-ethyl	1285	n	n	n
Carbendazim	636	n	n	0
Mevinfos	430	n	n	0
Dithiocarbamaten (als CS2)	420	0	0	0
Captan	236	n	n	0
Parathion-methyl	191	n	n	0
Diuron	156	3	2	0
Fenbutatin	127	n	n	0
Deltamethrin	125	n	n	0
Simazin	121	4	3	0
MITC (metab. metam-natrium)	110	n	n	0
azinfos-methyl	100	n	n	0
Cumafos	86	n	n	0
Triazofos	84	n	n	0
Bromofos-methyl	77	n	n	0
Diazinon	73	n	n	0
Fenitrothion	62	n	n	0
Methomyl	59	0	0	0
Diflubenzuron	53	n	n	0
Terbutryn	50	n	n	0
Pirimicarb	41	n	n	0
Heptachloor-epoxide	40	0	80	0
Fosalone	40	0	0	0
Oxydemethon-methyl	34	n	n	0
Trifenylin	34	n	n	0
Tributyltinoxide	30	n	n	0
Pyrazofos	28	0	0	0
Atrazin	28	0	0	0
Aldicarb	28	0	0	0
Isoproturon	24	4	0	0
Fosfamidon	23	n	n	0
Fenthion	17	0	7	0
Methabenzthiazuron	14	0	0	0
Carbaryl	12	n	n	0
b-Endosulfan	12	0	0	0
Malathion	10	0	5	0
Dinoseb	10	0	0	2
MCPA	10	0	0	0
Linuron	10	0	1	0
a-Endosulfan + sulfaat	7	0	0	0
Fluazinam	7	n	n	0
Oxamyl	7	0	0	0
Mecoprop (MCP)	6	0	0	0
Tributyltinverbindingen	6	0	0	0
Furalaxyl	5	n	n	0
c-HCH (lindaan)	5	0	0	0
Chloortoluron	4	0	0	0

---

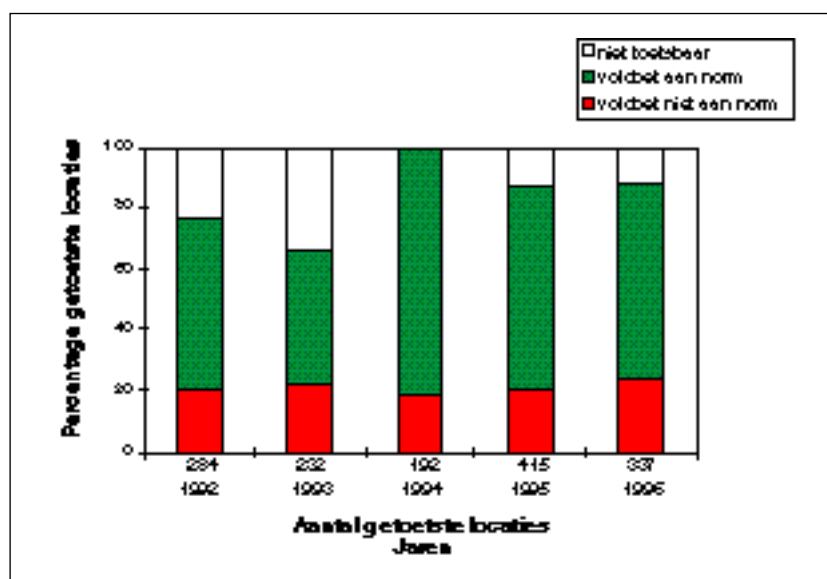
bestrijdingsmiddel	maximale overschrijdingsfactor 1994-1996			
	regio	grens	zoet	zout
Disulfoton	4	n	n	0
Dicamba	3	n	n	0
Terbutylazin	3	n	n	0
Metribuzin	3	n	n	0
Chloorpyrifos	3	n	n	0
Carbofuran	3	0	0	0
2,4,5-TP	3	0	0	0
Dinoterb	3	0	0	0
Monolinuron	3	2	2	0
Foxim	3	n	n	0
Propoxur	3	0	0	0
Tolclofos-methyl	3	n	n	0
Dimethoaat	2	n	n	0
Metoxuron	2	0	0	0
Vinchlozolin	2	n	n	0
Ethoprofos	2	n	n	0
Trifluralin	2	n	n	0
Methidathion	2	n	n	0
Metamitron	2	n	n	0
Dichloorpropeen (cis+trans)	1	0	0	0

---

## Bijlage X Percentage getoetste locaties (1992-1996) voor landelijke probleemstoffen

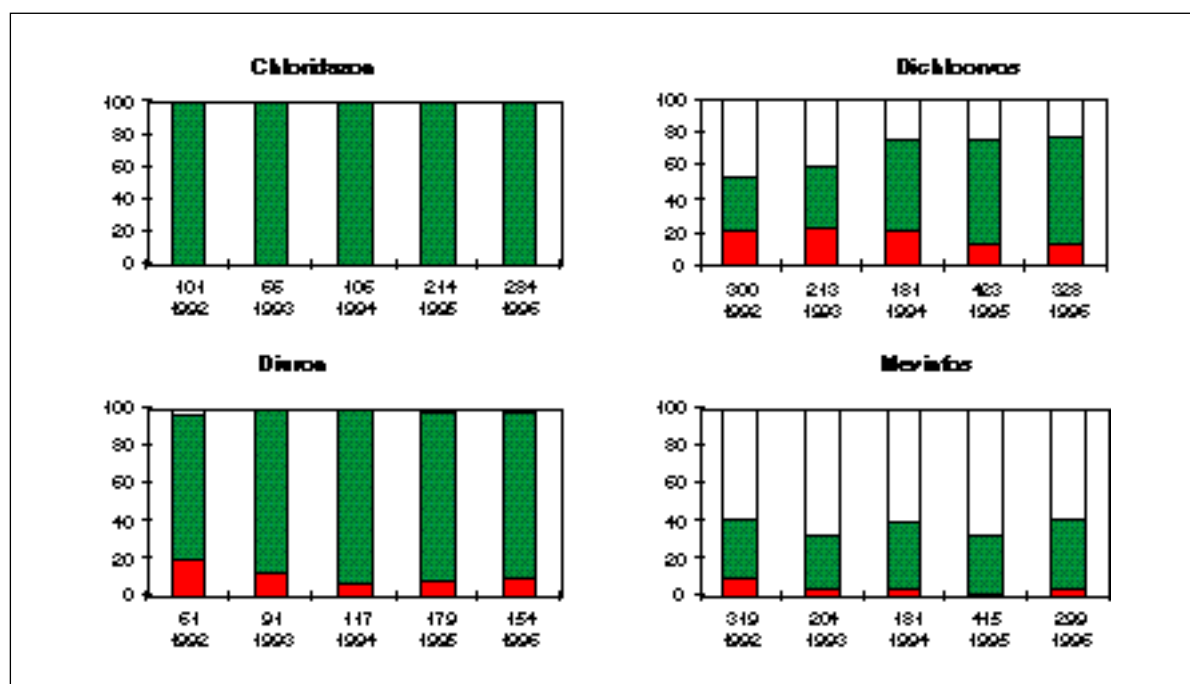
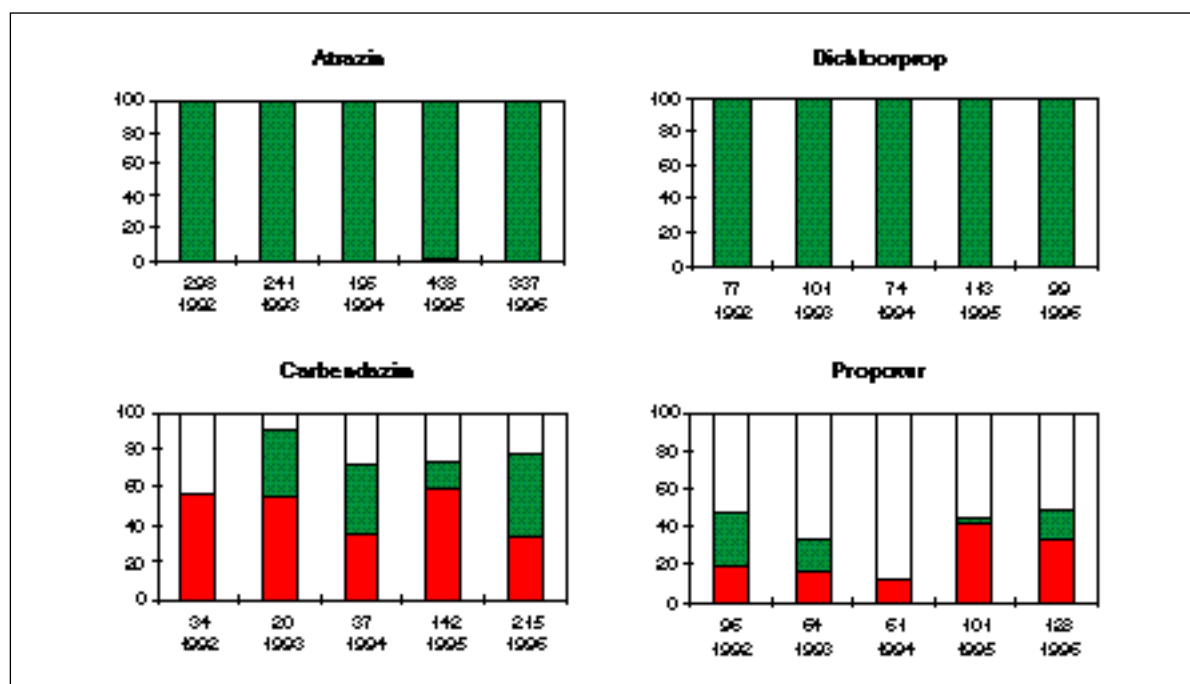
De figuren (zie onderstaand voorbeeld) geven het percentage locaties dat in de jaren 1992 t/m 1996 het (ad hoc)MTR wel (rood) en niet (groen) overschreed. De selectie van bestrijdingsmiddelen betreft de landelijke probleemstoffen volgens deze rapportage en de landelijke probleemstoffen uit de voorgaande lijst. Alle locaties zijn getoetst aan de MTR's uit NW4, ook de meetcijfers uit 1992 en 1993, om een vergelijking tussen de jaren mogelijk te maken. Niet alle locaties waren te toetsen omdat soms de detectiegrens van de chemische analyse hoger was dan het (ad hoc)MTR.

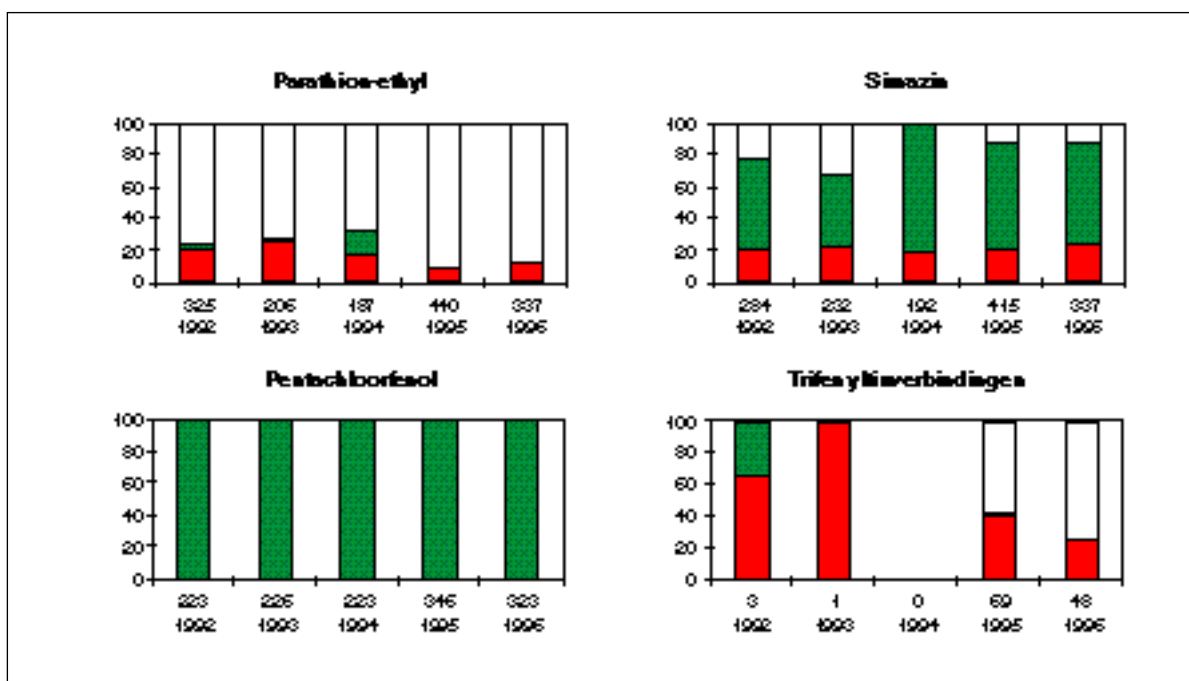
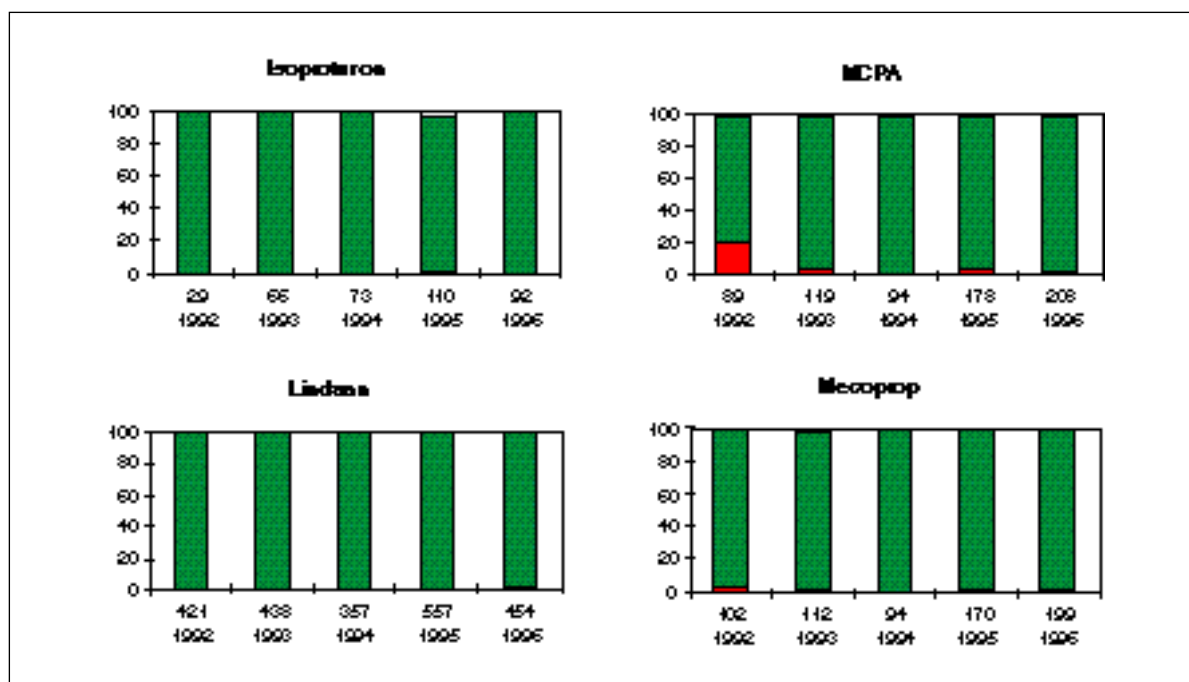
### Trends in het percentage normoverschrijdende locaties 1992 - 1996



De figuren geven de trend in het percentage normoverschrijdende locaties analoog aan onderstaand voorbeeld

N.B. Voor het percentage locaties dat niet in rood of groen is weergegeven geldt dat geen oordeel kan worden gegeven, om dat de detectiegrens hoger was dan het (i)MTR.





---

## **Bijlage XI: Het gebruik van meetgegevens. Paragraaf uit de concept Handleiding Toelating van Bestrijdingsmiddelen van het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen.**

### **1. Inleiding**

In het algemeen kan gesteld worden dat beoordeling van de toelaatbaarheid van een bestrijdingsmiddel plaatsvindt op grond van gegevens die voldoen aan de in het aanvraagformulier gestelde vereisten. Meetgegevens worden meegenomen, mits deze voldoen aan kwalitatieve en kwantitatieve eisen zoals hier beschreven. Onder meetgegevens wordt in dit verband verstaan alle binnen Nederland incidenteel en/of routinematig verkregen meetgegevens van in het oppervlaktewater, waterbodembodem, grondwater, bodembodem en lucht aangetroffen bestrijdingsmiddelen en hun omzettingproducten.

Een essentiële voorwaarde bij het hanteren van meetgegevens in de beoordeling van de toelaatbaarheid van bestrijdingsmiddelen is dat er met redelijke zekerheid een causaal verband is te leggen tussen het gebruik conform wettelijke gebruiksvoorschriften en de gemeten concentratie van een bestrijdingsmiddel in het milieu. Indien een dergelijk verband ontbreekt kunnen meetgegevens een signaalfunctie hebben en is wellicht bestudering van eventuele risico's wenselijk. Dit betekent tevens dat meetgegevens in het kader van de beoordeling van de toelaatbaarheid aan een aantal kwaliteitseisen zullen moeten voldoen zoals bijvoorbeeld m.b.t. het aantal metingen, opzet van metingen etc. (zie paragraaf 2).

Het hanteren van meetgegevens bij de beoordeling van het aspect *Uitspoeling naar grondwater* voor gewasbeschermingsmiddelen wordt omschreven in bijlage V van de Regeling uitvoering milieutoelatingseisen bestrijdingsmiddelen (Criteria voor veldstudies naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater). In deze bijlage worden criteria aangegeven waaraan studies naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater (monitoringstudies) dienen te voldoen. Tevens wordt aangegeven hoe de concentratie wordt gemeten en vastgesteld, en wordt een richtlijn gegeven voor de interpretatie van metingen.

Het gebruik van meetgegevens bij de beoordeling van het *Risico voor waterorganismen* is noch in de Rumb noch in andere regelingen nader uitgewerkt. E.e.a. zal voor oppervlaktewater nader moeten worden uitgewerkt zoals voor grondwater heeft plaatsgevonden. Hieronder wordt de huidige werkwijze omschreven van het CTB voor het betrekken van meetgegevens bij de beoordeling van het risico voor waterorganismen, waarin de betreffende kwaliteitseisen zijn genoemd.

Het gebruik van gegevens in bodembodem, waterbodembodem en lucht (regenwater) is evenmin nader uitgewerkt. Hierbij dient opgemerkt te worden dat metingen in deze compartimenten in mindere mate beschikbaar zijn.

### **2. Criteria voor het betrekken van meetgegevens bij de beoordeling van de toelaatbaarheid van bestrijdingsmiddelen**

Wil men deze gegevens meenemen in de beoordeling dan dienen deze aan bepaalde eisen te voldoen. De belangrijkste eisen zijn dat het betrouwbare metingen moeten zijn, en dat de causale relatie met de (land-

---

bouwkundige) toegelaten toepassing aannemelijk moet zijn. Derhalve zou in eerste aanzet uitgegaan dienen te worden van in de regio verzamelde meetgegevens.

Dit impliceert dat meetcijfers van bijvoorbeeld Lobith en Eijsden, waar Rijn resp. Maas ons land binnen stromen, voor het in CTB-kader nagestreefde doel niet bruikbaar zijn. Ook de meetpunten in bijvoorbeeld de grote rijks-wateren dienen als onvoldoende concreet beschouwd te worden voor gebruik bij de beoordeling van de toelaatbaarheid van bestrijdingsmiddelen, omdat deze doorgaans niet aan toegelaten toepassingen gekoppeld kunnen worden.

De te gebruiken meetgegevens dienen te voldoen aan de volgende kwaliteitseisen:

- duidelijk beschreven bemonsteringsmethode;
- duidelijk beschreven analysemethode;
- inzicht in kwaliteit van meetcijfers (ijklijnen, recovery's en spreiding); reproduceerbaar en representatief
- bevestiging van positieve resultaten met een tweede methode (b.v.k. massaspectrometrie);
- gerenommeerd laboratorium; gecertificeerd etc.
- geen groepsparameters (bijv. dithiocarbamaten of organotin);

Voor betrouwbare metingen wordt de volgende categorie-indeling aangehouden (categorie 1: meest bruikbaar; categorie 3: minst bruikbaar):

#### **Categorie 1**

Routinematig of projectmatig verkregen meetresultaten, waarbij in het onderzoek een causale relatie aannemelijk is met (landbouwkundig) gebruik in de regio.

#### **Categorie 2**

Als categorie 1, maar een incidenteel, "willekeurig" monster.

#### **Categorie 3**

Geen achtergrondinformatie over meetresultaat beschikbaar zoals genoemd in categorie 1 .

Daar waar grote afwijkingen liggen tussen modelmatig geschatte gehalten en gemeten gehalten en onzorgvuldig gebruik niet kan worden uitgesloten, maar omgekeerd ook niet als enige bron kan worden gezien, wordt aanvullend veldonderzoek aan de aanvrager gevraagd ter verklaring van de verschillen. Daar waar grote afwijkingen naar boven liggen tussen modelmatig geschatte gehalten en gemeten gehalten en onzorgvuldig gebruik wel kan worden uitgesloten (bijv. projectmatig onderzoek naar bepaalde emissieroutes) worden praktijkwaarden gebruikt i.p.v. modelwaarden.

### **3. Gebruik van meetgegevens**

Categorie -1 gegevens worden door het CTB altijd meegenomen bij de beoordeling van de toelaatbaarheid van bestrijdingsmiddelen. Hierbij dienen de (potentiële) bezwaren van het gebruik van meetgegevens goed in gedachten gehouden te worden, met name de moeilijke interpretatie van de gegevens.

In het algemeen is routinematig of projectmatig onderzoek (met onderscheid in en/of uitsluiting van specifieke bronnen) daarom het meest geschikt. Deze meetgegevens kunnen uiteindelijk consequenties hebben voor de toelaatbaarheid van het betreffende bestrijdingsmiddel.



---

Categorie-2 gegevens worden altijd meegenomen, maar in de besluitvorming wordt grote voorzichtigheid bij de interpretatie in acht genomen. Indien op grond van de gegevens vervolgacties dienen te worden genomen kan gedacht worden aan het vragen van opheldering en/of aanvullend onderzoek aan de toelatinghouder, en niet direct aan consequenties m.b.t. toelaatbaarheid.

Categorie-3 gegevens kunnen gezien worden als een signaal, waarop mogelijk gereageerd kan worden middels het vragen van opheldering en/of aanvullend onderzoek aan de toelatinghouder. Deze gegevens zijn niet voldoende om besluitvorming op te baseren.

Gegevens die niet aan de hierboven beschreven kwaliteitseisen voldoen (paragraaf 2), kunnen indien de causale relatie met de teelt is aangetoond, eventueel een signaalfunctie hebben. Deze gegevens kunnen aanleiding zijn voor het vragen van opheldering en/of aanvullend onderzoek aan de toelatinghouder. Deze gegevens zijn echter niet voldoende om besluitvorming op te baseren.

#### **4. Interpretatie van meetgegevens**

Het College hanteert bij de toetsing van meetgegevens in principe het 90 percentiel. Bij het gebruik van deze waarde overschrijdt hooguit 10% van de meetgegevens de 90 percentiel waarde.

De volgende overwegingen spelen een rol bij het hanteren van de 90 percentielwaarde. Bij gebruik van gemiddelde of mediane gemeten waarden zal meer dan 10% van de meetgegevens de gemiddelde waarde overschrijden, wat als minder acceptabel door het College wordt gezien. Daarnaast is de 90 percentielwaarde een algemeen geaccepteerde waarde en wordt deze ook door waterkwaliteitsbedrijven gebruikt. In de gedifferentieerde risicobeoordeling voor oppervlaktewater zoals voorgesteld in de 4e Nota waterhuishouding (NW4) wordt eveneens uitgegaan van de 90 percentielwaarde.

De 90 percentielwaarde wordt vergeleken met de norm voor toxiciteit waterorganismen, zoals opgenomen in het Besluit milieutoelatingseisen bestrijdingsmiddelen. Bij norm overschrijding zal er een conclusie over de toelaatbaarheid van het beschouwde middel getrokken worden. Deze luidt als volgt: indien een causale relatie van de meetgegevens met de (landbouwkundige) toegelaten toepassing aannemelijk is, is deze toepassing niet meer toelaatbaar.

#### **5. Ontwikkelingen**

In de 4e Nota waterhuishouding wordt voorgesteld een monitoringsprogramma op te zetten. Binnen het CTB wordt er gewerkt aan een procedure voor het systematisch inventariseren en gebruiken van meetgegevens die intern en extern aanwezig zijn.

#### **6. Referenties**

NW4, Vierde Nota waterhuishouding Regeringsvoornemen, Ministerie van Verkeer en Waterstaat. Den Haag, Sdu Uitgevers, 1998.

---