

Haalbaarheidsstudie voorkomen overschrijding residunorm

Is een BOS voor residuen mogelijk

DLV Plant

De Drieslag 25

8251 JZ Dronten

T 0321 38 88 41

F 0321 33 83 44

E info@dlvplant.nl

www.dlvplant.nl

In opdracht van

Productschap Tuinbouw en LTO groeiservice

Postbus 280

Postbus 1120

2700 AG Zoetermeer

2280 CC Rijswijk

Productschap  Tuinbouw

Gefinancierd door

Productschap Tuinbouw

Postbus 280

2700 AG Zoetermeer

Uitgevoerd door

team onderzoek DLV Plant

Johan Wander

De Drieslag 25

8251 JZ Dronten

Projectnummer

Versie

Dit document is auteursrechtelijk beschermd. Niets uit deze uitgave mag derhalve worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch door fotokopieën, opnamen of op enige andere wijze, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLV Plant. De merkrechten op de benaming DLV komen toe aan DLV Plant B.V.. Alle rechten dienaangaande worden voorbehouden. DLV Plant B.V. is niet aansprakelijk voor schade bij toepassing of gebruik van gegevens uit deze uitgave.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding en doel	4
2 Aanpak	5
3 Benodigde gegevens, relevantie en beschikbaarheid	6
3.1 Gewasbeschermingsmiddel	6
3.2 Weersgegevens	8
3.3 Gewas	9
4 Samenhang middel, weer en gewas	10
4.1 Daling hoeveelheid	10
4.2 Bruikbaarheid bestaande modellen	13
5 Normen en gevonden residuen	14
5.1 Normen voor residuen	14
5.2 Gevonden residuen	15
6 Case studie residu aardbeien	16
7 Discussie	19
8 Conclusies en aanbevelingen	20
8.1 Conclusies	20
8.2 Aanbevelingen	20
9 Literatuur	21
Bijlage 1. Weersgegevens residuproef aardbeien volgens weerstation te Standdaarbuiten.	22

Samenvatting

Uitgangspunt van deze studie was nagaan of het mogelijk is om een BOS te ontwikkelen waarmee aan de hand van weersgegevens een goede inschatting gemaakt kan worden gemaakt ten aanzien van de vermindering van de hoeveelheid residu van de gespoten middelen op de verschillende AGF-producten. Hiermee kan dan voorspeld worden of de residunorm van een partij al dan niet overschreden wordt.

Veel aspecten spelen hierbij een rol en vele van deze aspecten beïnvloeden elkaar. Het gaat hierbij om eigenschappen van de gespoten werkzame stoffen, het geformuleerde gewasbeschermingsmiddel en bij de bespuiting toegevoegde hulpstoffen, zoals halfwaardetijd, dampspanning, oplosbaarheid.

Ook spelen de weersgegevens een belangrijke rol via beïnvloeding van deze eigenschappen, zoals temperatuur, straling, neerslag, luchtvochtigheid, windsnelheid. Vervolgens zijn ook gewaseigenschappen van belang zoals ontwikkelingsstadium tijdens de bespuiting, hoeveel gewasbeschermingsmiddel komt op het te oogsten product, waslaag.

Gebleken is dat op basis van deze top-down benadering een zeer complex model ontwikkeld moet worden, waarbij van diverse aspecten al in te schatten is of ze een grote of een kleine invloed hebben op de uiteindelijke hoeveelheid residu.

De problematiek is ook te benaderen vanaf de andere kant: de bottom-up benadering. Van welke middelen worden normoverschrijdende residuen gevonden en hoe kan dit vanuit eigenschappen van het gespoten middel en weersomstandigheden en gewas verklaard worden. Hiermee komen de belangrijkste aspecten vanzelf in beeld.

Middelen die vaak als residu aangetroffen worden hebben een lage afbraaksnelheid. Voor een te ontwikkelen model is de halfwaardetijd dus essentieel alsmede de aspecten die de halfwaardetijd significant beïnvloeden.

Aan de hand van in 2008 in aardbeien verzamelde residugegevens is een preliminair model gemaakt gebaseerd op halfwaardetijd en verdamping en waarbij aangenomen is dat een bepaald percentage van het gespoten product op de te oogsten aardbeien terecht komt. Voor enkele werkzame stoffen werd hiermee de gevonden hoeveelheid residu goed benaderd. Voor diverse stoffen werd echter een veel te hoge hoeveelheid residu berekend. Dit betrof vooral stoffen met een lage afbraaksnelheid. De invloed van weersgegevens op de afbraaksnelheid en verdamping en de invloed van neerslag op afspoeling zullen vermoedelijk de werkelijke hoeveelheid gevonden residu mede bepaald hebben.

Belangrijkste aanbevelingspunt bij het verder ontwikkelen van een methode om residuen te voorspellen is het uitvoeren van onderzoek met middelen die vaak als normoverschrijdend residu gevonden worden. Hierbij zal op enkele totaal verschillende gewassen en op verschillende tijdstippen / weersomstandigheden gespoten moeten worden. Aan de hand van gevonden residuen kan verder gewerkt worden aan de afstemming van een model.

1 Inleiding en doel

Ondanks gestelde veiligheidstermijnen per gewasbeschermingsmiddel komt het vaak voor dat bij residuonderzoek vooral bovenwettelijke residunormen en zelfs de maximum residu limit (MRL) overschreden wordt. Vooral bij babyvoeding ligt de drempel voor de maximale hoeveelheid residu op een zeer laag niveau

Een systeem wat op het moment van spuiten per gewasbeschermingsmiddel voorspelt hoeveel residu er aanwezig is bij de oogst, kan dergelijke problemen voorkomen. Gezien de problematiek zal een goedwerkend systeem op grote schaal toegepast worden door telers bij diverse open teelten van groenten en andere open teelten waar de residuproblematiek speelt.

Aan de hand van weersgegevens (temperatuur, straling, luchtvochtigheid en wind) na een bespuiting met een gewasbeschermingsmiddel, kan een inschatting gemaakt worden ten aanzien van de afbraaksnelheid van gespoten middelen. Hiermee kan dan berekend worden of de residunorm van een partij al dan niet overschreden wordt. Naast de beschikbaarheid van de meteorologische parameters vanaf de bespuiting tot de oogst is het noodzakelijk te beschikken over de chemische kenmerken van de gespoten middelen (formulering en werkzame stoffen), onder andere t.a.v. de afbraaksnelheid (halfwaardetijd), metaboliëten etc. Op zich zijn deze chemische kenmerken veelal bekend.

Aan de hand van de gegevens zou een uitbreiding op bijvoorbeeld het beslissingsondersteunend systeem GEWIS gemaakt kunnen worden, zodat een teler zelf kan nagaan of een bespuiting tot problemen leidt.

In deze voorstudie wordt geïnventariseerd welke gegevens van gewasbeschermingsmiddelen nodig zijn en welke weereigenschappen de afbraaksnelheid beïnvloeden. Voor enkele middelen wordt uit de combinatie van deze gegevens een schatting gemaakt van de afbraaksnelheid. Vervolgens wordt dit vergeleken met residugegevens van enkele situaties waarin de informatie omtrent bespuitingen en weersgegevens tot residubemonstering bekend zijn.

De berekening van residuoverschrijding kan zowel vooraf – op het spuitmoment – als achteraf berekend worden. Bij een berekening vooraf, die aangeeft dat de bespuiting tot overschrijding leidt, kan besloten worden om een ander middel te spuiten. Bij een berekening achteraf kan ingeschat worden of een geoogst product vermoedelijk een residunorm overschrijdt en dus bemonsterd moet worden of juist niet. Ook kan zo mogelijk besloten worden om de oogst uit te stellen.

In deze studie wordt niet ingegaan op de milieubelasting van gewasbeschermingsmiddelen door emissie naar lucht, grondwater en bodem en de invloed op het bodem- en waterleven. Er zijn uiteraard raakvlakken en er is sprake van overlappende factoren en processen die de emissies en de overgebleven hoeveelheid residu beïnvloeden.

2 Aanpak

In eerste instantie is gewerkt aan een top-down benadering van de problematiek. Getracht is om alle relevante aspecten die de uiteindelijke hoeveelheid residu kunnen beïnvloeden te inventariseren en de relaties op een rij te zetten. Hierbij was gelijk al duidelijk dat niet alle aspecten even belangrijk zijn. Ook werd duidelijk dat de materie uitermate complex is vanwege allerlei elkaar beïnvloedende processen. Zie paragraaf 3 en 4.

Daarom is ook gekozen voor een bottom-up aanpak waarbij uitgegaan is van de problemen die werkelijk spelen. Van welke stoffen worden er residuen gevonden en hoe is dat te verklaren. Zie paragraaf 5 en 6.

3 Benodigde gegevens, relevantie en beschikbaarheid

3.1 Gewasbeschermingsmiddel

In deze paragraaf wordt ingegaan op de gegevens van gewasbeschermingsmiddelen die van belang kunnen zijn voor het residu bij de oogst.

3.1.1 Benodigde gegevens

Van een gewasbeschermingsmiddel spelen onderstaande aspecten waarover gegevens nodig zijn een rol.

1. werkzame stoffen
2. formulering
3. hulpstoffen (uitvloeier, hechter, etc)
4. opname in de plant
5. afbraaksnelheid
6. afspoeling
7. verdamping (dampspanning per werkzame stof)

3.1.2 Beschikbaarheid gegevens

De werkzame stof(fen) in een gewasbeschermingsmiddel en de formulering zijn uiteraard bekend evenals de gebruiker weet welke hulpstof eventueel is toegevoegd.

De afbraaksnelheid van een werkzame stof kan afgeleid worden uit de halfwaardetijd. De halfwaardetijd van werkzame stoffen is vaak opgenomen in het toelatingsdossier van de CTgB (College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden) als photostability (DT_{50}) en in de "Pesticides Manual" als stability (DT_{50}). Probleem hierbij is echter dat de DT_{50} onder verschillende omstandigheden getoetst is en zodoende niet voor alle middelen een DT_{50} onder dezelfde omstandigheden beschikbaar is.

Bij de afspoeling van een werkzame stof speelt de hechting aan de plant en opname in de plant een rol. De hechting aan de plant wordt vooral bepaald door opname in de waslaag, waarvoor de opneembaarheid van de werkzame stof in vet of olie bepalend is. Voor opname in de plant is de oplosbaarheid van de werkzame stof in water in veel gevallen een goede karakteristiek. In de Pesticides Manual wordt van veel stoffen de oplosbaarheid in water weergegeven met de K_{ow} . Bij een waarde lager dan 1 is een stof goed in water oplosbaar, bij een waarde groter dan 4 is een stof slecht in water oplosbaar.

De verdamping of vervluchtiging van een stof kan afgeleid worden uit de dampspanning en Henry's constante. Beide zijn van veel stoffen weergegeven in de Pesticides Manual en in het toelatingsdossier.

3.1.3 Relevantie

Omzettingsproducten of metabolieten die ontstaan bij afbraak van een werkzame stof zijn weliswaar van belang bij de toelatingsprocedure van een gewasbeschermingsmiddel, maar bij residubepalingen worden metabolieten niet meegenomen (pers. med. E. Bouma, Plantenziektkundige Dienst). Metabolieten kunnen dus buiten beschouwing gelaten worden.

Het feit dat de werkzame stof of stoffen in een gewasbeschermingsmiddel van belang zijn behoeft geen verdere toelichting. Ook de formulering van een gewasbeschermingsmiddel is echter van belang. De opname door de plant, de afbraaksnelheid, de afspoeling en de verdamping kunnen hierdoor beïnvloed worden. Hetzelfde geldt voor hulpstoffen (oliën, uitvloeiers, hechters, activatoren) die bij de bespuiting toegevoegd worden.

De mate van opname van een stof door de plant is in het kader van residuen niet relevant wat betreft het effect op afbraaksnelheid. De mate van opname is wel relevant in verband met de herverdeling die optreedt bij echt systemische middelen (dus niet lokaal-systemisch) en in verband met afspoeling.

De halfwaardetijd van gewasbeschermingsmiddelen varieert van minder dan een dag tot meer dan een jaar. Dit doet vermoeden dat dit mogelijk de belangrijkste parameter is bij verklaring van residuen.

Ook in mate van verdamping zijn de verschillen tussen de werkzame stoffen in gewasbeschermingsmiddelen groot. Om verdamping te voorkomen worden vaak hulpstoffen toegevoegd.

Zeker als er vrij kort na een bespuiting regen valt of als er veel regen valt dan zal een gedeelte van het residu van de plant kunnen spoelen.

3.2 Weersgegevens

Vanwege beïnvloeding van de afspoeling, afbraaksnelheid en verdamping van werkzame stoffen zijn de volgende weersgegevens van belang.

1. temperatuur
2. straling
3. RV of vochtdeficit
4. windsnelheid
5. neerslag

Gemeten weersgegevens zijn op diverse wijzen beschikbaar, bijvoorbeeld middels weerstations KNMI of Agrovision (Opticrop). De dekking is in Nederland grotendeels voldoende.

Door het KNMI wordt dagelijks een 5 – 10 daagse weersvoorspelling geleverd. De periode tussen een bespuiting en de oogst zal veelal langer zijn. Door het PRI is een methode ontwikkeld waarbij met historische weersgegevens over de afgelopen 7 à 15 jaar gewerkt wordt. Per historisch jaar wordt berekend hoe het effect voor de betreffende dagen of weken zal zijn, waarna deze effecten gemiddeld worden (pers. med. D. Jansen, PRI). In Cerdis (voorkomen DON-mycotoxinen in tarwe) wordt deze methodiek momenteel uitgetoet (pers. med. K. Vogelaar, Agrovision).

3.3 Gewas

Voor de uiteindelijke hoeveelheid residu in het geoogste gewas is het van belang om te weten welk deel van een gespoten middel op het gewas komt en welk deel daarvan op het te oogsten gedeelte van het gewas komt. Bij de toelating van gewasbeschermingsmiddelen wordt door het CTgB rekening gehouden met de hoeveelheid middel die op het gewas komt (model PEARL ?). Bij gewassen als sla en andijvie komt dit gedeelte volledig op het te oogsten product. Bij een gewas als aardbei of graan komt slechts een klein gedeelte direct op het te oogsten product of zelfs niets als in een vroeg gewasstadium gespoten wordt.

Bij een gewas waarbij het te oogsten product ondergronds (aardappelen) of gedeeltelijk ondergronds groeit (peen) komt geen of vrijwel geen middel op het te oogsten product. Wel kan er bij de oogst middel op het product komen door contact met grond met daarin het middel. Ook kan er door inspoeling middel op het te oogsten product komen. Bekend hierbij is de effectiviteit van ingespoelde Shirlan – gespoten tegen Phytophthora in aardappelen- tegen knolbesmetting met Phytophthora.

4 Samenhang middel, weer en gewas

4.1 Daling hoeveelheid

Na toepassing van een gewasbeschermingsmiddel op een gewas zal er altijd een daling van de hoeveelheid middel die op het gewas terecht is gekomen optreden. De uiteindelijke hoeveelheid residu op of in het geogoste product hangt af van vele factoren en processen:

- Tijdsduur tussen bespuiting en oogst / residubemonstering
- Afbraaksnelheid
- Verdamping
- Afspoeling
- Verdunning

4.1.1 Tijdsduur

Het lijkt zeer logisch dat de tijdsduur tussen een bespuiting en het moment van residu-monstering invloed heeft op de hoeveelheid residu. Toch is het zeer goed mogelijk dat de hoeveelheid residu nauwelijks daalt. Dit kan in het geval bijvoorbeeld de weersomstandigheden zodanig zijn dat de hieronder genoemde processen (afbraaksnelheid, verdamping, afspoeling, verdunning) niet optreden. Ook kan het zijn dat de hieronder genoemde processen bij bepaalde werkzame stoffen zeer langzaam verlopen.

4.1.2 Afbraaksnelheid

De afbraaksnelheid van een werkzame stof op een plant wordt bepaald door de halfwaardetijd. Deze halfwaardetijd wordt beïnvloed door temperatuur, straling en vochtigheid. Complicerende factor is dat de formulering van een gewasbeschermingsmiddel invloed heeft op het effect van deze factoren op de afbraak van de werkzame stof. Ook toegevoegde hulpstoffen (uitvloeiërs, hechters, etc.) kunnen een invloed hebben.

De afbraak van een in de plant opgenomen gewasbeschermingsmiddel zal minder door straling beïnvloed worden. De afbraak in de plant is afhankelijk van de activiteit van een plant. De activiteit hangt af van de leeftijd van de plant en de groeiomstandigheden. Deze groeiomstandigheden hangen af van de temperatuur, temperatuurschommelingen en beschikbaar vocht.

De basisformule voor berekening van de halfwaardetijd is:

$$R_T = R_0 * 0,5^{T / DT_{50}}$$

Hierbij is:

T : aantal dagen sinds bespuiting

R: de hoeveelheid middel na 0 (= gespoten hoeveelheid) of T dagen

DT₅₀: halfwaardetijd

4.1.3 Verdamping

De verdamping van een werkzame stof wordt bepaald door de dampspanning. De snelheid van verdamping wordt beïnvloed door de temperatuur en wind. Evenals bij de afbraaksnelheid spelen ook hier de formulering van het gewasbeschermingsmiddel en de toevoeging van een hulpstof een rol. Over de mate van dampremming door hulpstoffen is nog weinig bekend. Op vrij korte termijn zal hierover een wetenschappelijk artikel worden gepubliceerd.

De gegevens over verdamping van een werkzame stof zijn te vinden in het toelatingsdossier (als Vapour pressure (in Pa, state temperature) en Henry's law constant (in $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)) en in de Pesticides Manual.

Voor verdamping vanaf het gewas is volgens verschillende bronnen de beste maatstaf de Vapour Pressure (Guth et al, 2004, Venderbosch et al, 2004, Wijnands, et al, 2003, Woodrow et al, 1997). Er worden verschillende formules gepresenteerd die allen een sterk verband hebben. In de residuberekening in hoofdstuk 6 is gewerkt met de formule van Smidt zoals deze gepresenteerd is in Venderbosch et al, 2004:

$$\text{Cumulatieve verdamping 7 dagen} = 10^{(1,661+0,316*\text{LOG}(\text{VP}))}$$

Hierbij is VP de dampspanning in mPa.

4.1.4 Hechting en afspoeling

De hechting van een middel hangt sterk samen met de mogelijkheid om opgenomen te worden in de waslaag van de plant. Dit hangt samen met eigenschappen van de werkzame stof (hoge K_{ow}), de formulering van het gewasbeschermingsmiddel en de toegevoegde hulpstoffen.

De afspoeling wordt uiteraard beïnvloed door de hoeveelheid neerslag. Hierbij is het natuurlijk van belang of een middel al gehecht is aan de plant of nog niet. Ook speelt hydratatie van de waslaag een rol. Uit een vochtig geworden waslaag (niet afgehard gewas) door langdurige dauw of neerslag spoelt een middel makkelijker uit dan uit een harde waslaag.

Het gedeelte van systemische en lokaal-systemisch middelen wat opgenomen is in de plant spoelt natuurlijk niet af. Het gedeelte wat niet opgenomen is kan natuurlijk wel afspoelen. Ook is de oplosbaarheid in water van deze middelen meestal beter (lage K_{ow}) dan van contactmiddelen zodat ze makkelijker afspoelen. De mate van opname speelt dus een rol. De mate van opname wordt direct en indirect beïnvloedt door de omstandigheden. In GEWIS wordt dit in berekening van de effectiviteit van een bespuiting meegenomen.

4.1.5 Verdunning

4.1.5.1 Systemische werking

Door opname en herverdeling in de plant van de werkzame stof kan de werkzame stof terecht komen in plantendelen die onbespoten zijn. Op de bespoten delen wordt de hoeveelheid residu zodoende minder. Echter, op deze manier is het mogelijk dat er residu terecht komt in onbespoten gedeelten (ondergronds) die bedoeld zijn om te oogsten. De meeste werkzame stoffen hebben geen of slechts een lokaal-systemische werking.

4.1.5.2 Gewasgroei

Als het te oogsten gedeelte van het gewas na de bespuiting nog groeit, dan treedt automatisch een verdunning op van de gespoten middelen. Bij eenzelfde werkzame stof kan de invloed op verlaging van de hoeveelheid residu verschillend zijn. Hierbij is van belang op welk gewas gespoten is en is er gespoten aan terwijl er nog sprake van groei is of niet meer.

4.1.6 Soort plant

Ook de plantensoort heeft invloed op diverse aspecten. De waslaag van de ene plantensoort is sowieso dikker dan bij de andere plantensoort. Ook kan de afbraaksnelheid in de ene plant vanwege aanwezigheid of gevormde stoffen sneller verlopen dan in de andere plantensoort.

4.1.7 Samenvattend

Tabel 1. Belang gegevens: effect van weersgegevens en andere parameters op afbraak, afspoeling, verdamping van werkzame stof

	tempe- ratuur	straling	r.v.	wind	neer- slag	formu- lering	hulp- stof	oplos- baarheid	plant
Afbraak	x	x				x	x		x
Afspoeling			x		x	x	x	x	x
Verdamping	x	x		x		x	x		x
Verdunning									x

Naast alle in deze paragraaf genoemde aspecten kan het ook mogelijk zijn dat de diverse op een gewas gespoten middelen invloed hebben op elkaar.

4.2 Bruikbaarheid bestaande modellen

In het BOS GEWIS wordt het effect van weersomstandigheden op de effectiviteit van gewasbeschermingsmiddelen berekend. Een model voor berekening van residuen ligt in het verlengde hiervan. Een aantal berekeningen uit GEWIS kunnen goed gebruikt worden:

- Effect neerslag kort na bespuiting op afspoeling per categorie middelen
- Effect hulpstoffen op opname door plant: in GEWIS wordt met hulpstoffen alleen rekening gehouden als met de toevoeging van de hulpstof de opname door het gewas van systemische middelen verbeterd wordt.
- Waslaaghydratatie
- Hardheid gewas
- Opname in plant van (lokaal-)systemische middelen
- Aandroging
- Hechting

Berekeningen die in kader van milieubelasting gemaakt worden (MBP, BRI, milieumeetlat) zijn in het kader van residueberekeningen weinig relevant omdat er bij deze berekeningen geen rekening gehouden hoeft te worden met weersomstandigheden.

5 Normen en gevonden residuen

5.1 Normen voor residuen

De gewasafhankelijke MRL's per gewasbeschermingsmiddel zijn te vinden via de websites <http://www2.rikilt.dlo.nl/vws/index.html> en

http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection&ch=1.

Daarnaast zijn er voor babyvoeding strengere eisen gesteld. De EU De EU babyfood norm is 10 ppb = 0.01 ppm = 0,01 mg/kg. Voor normale consumptie en voor babyvoeding worden door afnemers ook vaak lagere normen geëist. Bekend zijn de eisen van enkele supermarkketens (Aldi, Lidl).

Ook worden al bij verschillende afzetpartijen bovenwettelijke eisen gesteld aan het aantal residuen en aan het totaal van residuen waarbij het percentage van de hoeveelheid residu t.o.v. de betreffende MRL voor alle gevonden middelen wordt opgeteld.

5.2 Gevonden residuen

Het ontwikkelen van een BOS voor overschrijding van residunormen wordt complex. Een model wat beperkt wordt tot middelen waarvan regelmatig residuen gevonden worden, is hoogstwaarschijnlijk eenvoudiger op te zetten. Daartoe is de website van de Voedsel- en Waren Autoriteit geraadpleegd en is informatie ingewonnen bij een handelsbedrijf.

De controleresultaten van de VWA zijn te vinden op de website

http://fs2.formdesk.com/vwa_openbaar/residuen?results&id_sort=2061660&get=true.

In de "Samenvatting Nederlandse controle van bestrijdingsmiddelresiduen 2007" welke te vinden is op de website van de VWA worden de middelen in tabel 2. genoemd als vaak gevonden residuen. Volgens gegevens uit de Pesticides Manual zijn vrijwel al deze stoffen stabiel

Tabel 2. In 2007 door de VWA gevonden residuen en stabiliteit (DT₅₀ of stabiel) volgens de Pesticides Manual.

residu	DT ₅₀ (d) of stabiel	residu	DT ₅₀ (d) of stabiel
carbaryl	stabiel	methiocarb	11
carbendazim	stabiel	methomyl	30 – 120
carbofuran	stabiel	monocrotophos	stabiel
chlorpyrifos	1,5 tot 100	omethoaat	stabiel
dimethoaat	175	oxamyl	stabiel
endosulfan	stabiel	prochloraz	stabiel
etofenprox	2	pyrimethanil	stabiel
fludioxonil	stabiel	pyriproxifen	?
imidacloprid	stabiel	tebufenpyrad	stabiel
isofenfos-methyl	stabiel	triazofos	stabiel
methamidofos	stabiel		

Ook van de volgende werkzame stoffen wordt vaak overschrijding van de normen gevonden: boscalid, carbendazim, dithiocarbamaten (maneb, mancozeb, metiram), linuron, phenoxy's (fluazifop-p-butyl, 2,4-D, MCPA), pyraclostrobine (pers. med. B. Tramper, SVZ International BV). Al deze stoffen hebben een hoge stabiliteit en breken onder normale omstandigheden dus slechts langzaam af.

6 Case studie residu aardbeien

Op verzoek van de landelijke gewascommissie aardbei van LTO Groeiservice werd door DLV Plant een inventarisatie gemaakt waarbij gekeken is naar de relatie tussen spuitschema / inzet van middelen en de hoeveelheid terug te vinden residu. Deze inventarisatie werd gefinancierd door het Productschap Tuinbouw. Dit is vormgegeven door de aanleg van vier verschillende spuitstrategieën waarbij residumonsters zijn genomen om verschillen in residu aanwezig op het product aan te tonen. Deze resultaten zijn gebruikt om te toetsen of een berekening van de hoeveelheid residu overeenkomt met de gevonden hoeveelheid residu.

In tabel 3 is het spuitschema per werkzame stof per spuitstrategie weergegeven. De middelen Stroby en Nimrod zijn uit dit schema weggelaten omdat van Stroby geen residubepalingen zijn uitgevoerd en omdat van Nimrod geen duidelijke afbraaksnelheid gevonden is.

Tabel 3. Spuitschema per strategie met hoeveelheid werkzame stof per bespuiting in g/ha.

middel	Teldor	Calypso	Rovral	TMTD	Decis	Signum	Frupica	Pirimor	
dosering	1,5	0,25	2	2,5	0,2	1,8	1,8	0,9	0,5
werkzame stof	fenhe- xamide	thiaclo- prid	iprodion	thiram	delta- methrin	pyraclo- strobil	boscalid	mepani- pyrim	pirimi- carb
spuitdatum									
A	28-7-2008	750	120						
A	1-8-2008	750			5				
A	6-8-2008				5	121	481		
A	11-8-2008				5			396	
A	15-8-2008	750			5				
A	19-8-2008				5	121	481		
A	25-8-2008	750							
<hr/>									
B	28-7-2008	750	120						
B	1-8-2008	750			5				
B	6-8-2008				5	121	481		
B	11-8-2008				5			396	
B	15-8-2008	750			5				
B	19-8-2008	750			5				
B	25-8-2008					121	481		
<hr/>									
C	28-7-2008		120					396	
C	1-8-2008				5			396	
C	6-8-2008				5	121	481		
C	11-8-2008				5	121	481		
C	15-8-2008	750			5				
C	19-8-2008	750			5				
C	25-8-2008	750							
<hr/>									
D	28-7-2008		120	1000	2000				
D	1-8-2008	750			5				
D	6-8-2008				5	121	481		
D	11-8-2008				5			396	
D	15-8-2008			1000	5				250
D	19-8-2008		120			121	481		
D	25-8-2008							396	

De halfwaardetijd, de K_{ow} , de dampspanning en de berekende verdamping na 7 dagen volgens de formule van Smidt zijn per werkzame stof weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Halfwaardetijd (DT₅₀), de partiticoëfficiënt K_{ow} (maat voor de oplosbaarheid in water), de dampspanning en de berekende verdamping volgens de formule van Smidt.

	DT ₅₀ (d)	K_{ow} (logP)	dampspanning (Pa)	% verdamping 7 dagen volgens Smidt
fenhexamide	30	3,51	4,00E-07	3,9
thiacloprid	80	1,26	3,00E-10	0,4
iprodion	3,5	3	5,00E-07	4,1
thiram	18	1,73	2,30E-03	59,6
deltamethrin	2,5	4,6	1,24E-08	1,3
pyraclostrobin	30	3,99	2,60E-08	1,6
boscalid	365	2,96	7,20E-07	4,7
mepanipyrim	63	3,28	2,32E-05	13,9
pirimicarb	4	1,7	4,00E-04	34,3

Op 3 tijdstippen tijdens de oogst zijn residumonsters genomen. In tabel 5 zijn de resultaten weergegeven en de betreffende MRL voor aardbeien per werkzame stof. De afzonderlijke MRL normen werden nooit overschreden. Ook de middelen met een hoge halfwaardetijd gaven geen problemen.

Tabel 5. MRL per werkzame stof in aardbeien en gevonden residuen per werkzame stof per spuitstrategie op 3 bemonsteringstijdstippen (ppm).

	MRL	tot 19-8-08				tot 25-8-08				tot 28-8-08			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
fenhexamide	5	0,21	0,2	0,2	0,02	-	0,13	0,19		0,8	0,9	0,15	0,03
thiacloprid	0,5								0,03				0,02
iprodion	15				0,04				0,1				0,08
thiram	10				0,05				<0,05				<0,05
deltamethrin	0,2			0,03			0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
pyraclostrobin	0,5	0,01	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,06	0,03	0,02	0,15	0,05
boscalid	5	0,1	0,05	0,26	0,13	0,04	0,02	0,1	0,2	0,14	0,1	0,35	0,2
mepanipyrim	2	0,12	0,1	0,07	0,11	0,01	0,04	0,05	0,03	0,04	0,06	0,05	1,4
pirimicarb	0,5				0,22				0,06				0,04

Met de halfwaardetijd en de verdamping na 7 dagen is een berekening gemaakt van de hoeveelheid residu. Daarbij is er verder van uitgegaan dat 4% van het gespoten middel op het te oogsten product terecht is gekomen en dat de opbrengst op een niveau lag van 22,8 ton/ha. Dit was de opbrengst in een naastgelegen proefveld.

De resultaten van deze berekening zijn weergegeven in tabel 6. Alleen met deltamethrin werd een lagere hoeveelheid residu berekend dan er werd gevonden. Met pirimicarb werd voor 19-8-08 iets meer en op de andere 2 tijdstippen iets minder berekend dan er gevonden werd. Beide middelen hebben een korte halfwaardetijd.

Ook iprodion heeft een korte halfwaardetijd. Voor het eerste bemonsteringstijdstip werd echter veel meer residu berekend dan gevonden, op het 2^e tijdstip was het verschil al kleiner en op het 3^e tijdstip was het verschil klein. Op strategie D werd het middel tweemaal gespoten, waarvan de 2^e maal slechts 4 dagen voor de 1^e residubemonstering. De dag direct na de bespuiting was warm (zie bijlage 1), waardoor de verdamping wellicht hoger was dan waarmee werd gerekend.

Bij mepanipyrim werd op strategie D bij de 3^e bemonstering een hoeveelheid residu berekend die ongeveer gelijk was aan de gevonden hoeveelheid residu. Op strategie D werd mepanipyrim nog gespoten op 25 augustus, bij de andere strategieën was dit eerder. Dit doet vermoeden dat de halfwaardetijd veel korter is of de verdamping is bij langdurig verblijf hoger dan waarmee gerekend is.

Ook voor de overige verschillen zullen mogelijke verklaringen aangevoerd kunnen worden, waarbij ook de hoeveelheid neerslag betrokken zal kunnen worden.

Tabel 6. Berekende hoeveelheid residu per werkzame stof per spuitstrategie op 3 bemonsteringstijdstippen (ppm).

	tot 19-8-08				tot 25-8-08				tot 28-8-08			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
fenhexamide	2,75	2,75	1,15	0,83	2,49	3,63	2,19	0,76	3,55	3,39	3,27	0,70
thiacloprid	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16
iprodion				0,78				0,25				0,14
thiram				0,61				1,19				1,06
deltamethrin	0,004	0,004	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
pyraclostrobin	0,15	0,15	0,33	0,15	0,32	0,14	0,29	0,32	0,30	0,32	0,27	0,30
boscalid	0,78	0,78	1,58	0,78	1,65	0,81	1,63	1,65	1,64	1,65	1,62	1,64
mepanipyrim	0,55	0,55	0,96	0,55	0,60	0,60	1,04	0,60	0,58	0,58	1,01	1,25
pirimicarb				0,14				0,08				0,05

7 Discussie

Bij een uiteindelijk residuvoorspellingsmodel is het vermoedelijk het beste als uitgegaan wordt van een reëel worstcase scenario. Uitgangspunt hierbij is dat een model beter een overschrijding van de residudrempel kan voorspellen terwijl dat in werkelijkheid niet zo blijkt te zijn dan omgekeerd: geen berekende overschrijding terwijl die er wel is. Daarom moet er in een model uitgegaan worden dat de vermindering van de hoeveelheid residu niet of slechts beperkt versneld wordt door diverse aspecten.

Gebleken is dat een allesomvattend model uitermate complex zal zijn, terwijl het moeilijk zal zijn om het belang en effect van alle aspecten kwantitatief te krijgen. Bij een benadering die uit gaat van de normoverschrijdende residuen waarbij aan de hand van diverse aspecten hiervoor een verklaring gezocht wordt, kan vermoedelijk een praktisch model ontwikkeld worden wat nauwkeurig genoeg werkt.

In het aardbeienonderzoek werd voor 2 van de 3 middelen met een korte halfwaardetijd (deltamethrin en pirimicarb) een goede berekening gemaakt van de hoeveelheid residu. Vooral voor middelen met een lange halfwaardetijd werd een te hoge hoeveelheid residu berekend. Een verklaring kan zijn dat bij middelen die snel afbreken de afbraaksnelheid veel minder sterk versneld wordt door weersomstandigheden (straling, temperatuur) dan bij middelen die langzaam afbreken.

Het is niet waarschijnlijk dat veiligheidstermijnen die nu gehanteerd worden op korte termijn op de helling kunnen vanwege een goed werkend BOS voor voorspelling van de residunorm. Berekeningen zullen echter aan kunnen tonen dat er geen gevaar is voor overschrijding van de residunorm ondanks dat te kort voor de oogst gespoten is.

Voor een goed werkend systeem zullen actuele normen die naast de MRL gesteld worden continu in een systeem bijgehouden moeten worden.

8 Conclusies en aanbevelingen

8.1 Conclusies

- Een BOS voor voorspelling overschrijding residunorm wat met alle aspecten betreffende eigenschappen van gewasbeschermingsmiddelen, de weersgegevens en de plant rekening houdt, is uitermate complex.
- Voor het ontwikkelen van een BOS dat voor alle gewasbeschermingsmiddelen berekent of residunormen overschreden worden, zullen diverse aannames gedaan moeten worden omdat niet alle benodigde gegevens en interacties bekend zijn.
- Op basis van het gegeven dat bepaalde stoffen vaak als een te hoog residu gevonden worden, kan vermoedelijk een voldoende betrouwbaar bottom-up model berekend worden.
- Ook voor een bottom-up model zullen gegevens over gewasbeschermingsmiddelen verzameld moeten worden die niet altijd op dezelfde wijze onderzocht zijn.
- Voor enkele gespoten middelen in een aardbeienproef kon op basis van de afbraaksnelheid en de verdamping de hoeveelheid residu vrij nauwkeurig berekend worden. Dit betrof middelen met een korte halfwaardetijd.
- De afbraaksnelheid en de invloed van straling en temperatuur op de afbraaksnelheid is hetgeen waarmee de uiteindelijke hoeveelheid residu het sterkst bepaald wordt.
- In de praktijk worden vooral normoverschrijdende residuen gevonden van middelen met een hoge halfwaardetijd.

8.2 Aanbevelingen

- Nagaan wat de invloed is van weersomstandigheden op de afbraaksnelheid van werkzame stoffen in gewasbeschermingsmiddelen.
- Nagaan wat de invloed van weersomstandigheden is op de verdamping van werkzame stoffen in gewasbeschermingsmiddelen.
- Nagaan wat de invloed is van neerslag op de afspoeling van de plant van werkzame stoffen in gewasbeschermingsmiddelen.
- Veldonderzoek uitvoeren met werkzame stoffen waarmee vaak de residunorm overschreden wordt en nagaan of de gevonden residuen met berekening benaderd kunnen worden. Op basis daarvan kan een vrij eenvoudig model ontwikkeld worden.
- Nagaan of met een eenvoudig model op basis van de weersvoorspelling ook een goede berekening gemaakt kan worden

9 Literatuur

- Guth, J.A., F.J. Reischmann, R. Allen, D. Arnold, J. Hassink, C.R. Leakef, M.W. Skidmore and G.L. Reeves (2004). Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties. *Chemosphere* 57, 871-887.
- Tomlin, C.D.S. (ed) (2007). *ePesticides Manual*. British Crop Production Council, version 4.1, fourteenth edition.
- Venderbosch P, Versluis HP and Asperen P (2004). *Gewasbescherming 2004. Achtergronden, beleid en indicatoren op een rij*. PPO publicatienr 331, 69 pp.
- Wijnands, F.G., P. van Asperen, P.L. de Wolf, J.J. de Haan (2003). *Geïntegreerde gewasbescherming; ontwerpen, testen en verbeteren*. PPO publicatienr 313, 44 pp.
- Woodrow JE, Seiber JN and Baker LW (1997). Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. *Environmental Science and Technology* 31, 523-529.

Bijlage 1. Weersgegevens residuproef aardbeien volgens weerstation te Standdaarbuiten.

Datum	Tmin	Tmax	Bladnat	Regen
28-7-2008	18,6	30,0	16	16,2
29-7-2008	17,7	27,8	12	0,4
30-7-2008	15,0	29,2	11	0,0
31-7-2008	16,1	33,2	10	0,0
1-8-2008	15,6	23,3	11	21,0
2-8-2008	13,8	23,5	14	0,2
3-8-2008	16,1	21,5	19	3,4
4-8-2008	14,9	22,6	11	6,4
5-8-2008	14,3	24,3	9	0,0
6-8-2008	16,2	30,7	8	0,0
7-8-2008	16,6	21,5	22	37,2
8-8-2008	14,9	19,5	20	13,8
9-8-2008	10,9	23,9	10	0,2
10-8-2008	15,7	22,9	15	5,6
11-8-2008	13,6	22,6	8	0,0
12-8-2008	13,4	23,0	15	3,2
13-8-2008	13,2	21,0	8	1,0
14-8-2008	12,5	21,6	2	0,0
15-8-2008	9,4	24,6	9	0,0
16-8-2008	7,9	27,4	7	0,0
17-8-2008	12,1	22,0	21	1,4
18-8-2008	13,6	18,8	24	6,2
19-8-2008	14,4	19,7	23	3,4
20-8-2008	13,7	17,8	22	5,2
21-8-2008	13,7	19,3	21	0,8
22-8-2008	12,2	19,2	24	5,2
23-8-2008	10,7	18,7	18	14,2
24-8-2008	11,0	19,3	17	0,2
25-8-2008	13,8	22,3	13	0,0
26-8-2008	16,0	19,6	9	0,0
27-8-2008	15,2	17,7	24	0,0
28-8-2008	15,6	18,8	21	0,0
29-8-2008	14,0	23,5	16	0,0