32/446(387.3) 3ex

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt

Metingen van bestrijdingsmiddelen in regenwater, drainwater en waterlopen

L.J.T. van der Pas
J.J.T.I. Boesten
R. Gerritsen (Hoogheemraadschap van Rijnland)
M. Leistra

Rapport 387.3

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0686 1831

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995

15 JAN. 1996

in 582639 dels

REFERAAT

Pas, L.J.T. van der, J.J.T.I. Boesten, R. Gerritsen, M. Leistra, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt; deel 3 Metingen van bestrijdingsmiddelen in regenwater, drainwater en waterlopen.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.3; 40 blz.; 3 fig.; 14 tab.; 22 ref.

In twee bloembollenteeltgebieden werden regenwater, drainwater en slootwater geanalyseerd op bestrijdingsmiddelen. In een beperkt aantal regenwatermonsters werden concentraties van 0,1 tot 0,35 µg/l gemeten. Chloridazon en carbendazim spoelden uit via drainwater, zoals verwacht op basis van laboratoriumgegevens uit de literatuur. De uitspoeling van metamitron en HTI was aanzienlijk lager dan verwacht. De concentraties in oppervlaktewater waren soms hoger dan die in drainwater, vermoedelijk door overwaaien van spuitvloeistof. Van 1,3-dichloorpropeen werden weinig residuen aangetroffen. Residuen van bestrijdingsmiddelen in regenwater en drainwater zijn niet de belangrijkste bron van waterverontreiniging. Verder onderzoek naar de uitspoeling van kritische middelen is nodig om de strenge normen voor de waterkwaliteit te halen.

Trefwoorden: depositie, oppervlaktewater, uitspoeling, waterkwaliteit, waterverontreiniging

ISSN 0927-4499

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

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

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

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

Project 7254 Rap387-3.IS\12-95

Inhoud

	blz.
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Werkwijzen	13
2.1 Bemonstering van neerslag	13
2.1.1 Opvang en analyse	13
2.1.2 Controle op de afname in regenwater	14
2.2 Bemonstering van drainwater en slootwater	15
2.2.1 Wassenaar	16
2.2.2 St Maartensbrug	17
2.2.3 Verwerking en analyse	18
2.2.4 Controle op de afname in slootwater	18
2.3 Bemonstering van de waterbodems	18
2.4 Bemonstering voor 1,3-dichloorpropeen	19
3 Resultaten	21
3.1 Neerslag	21
3.1.1 Gemeten concentraties	21
3.1.2 Afname in regenwater	23
3.2 Drainwater en slootwater	24
3.2.1 Metingen voor Wassenaar	24
3.2.2 Metingen voor St Maartensbrug	27
3.2.3 Afname in slootwater	29
3.3 Gehaltes in waterbodem	31
3.4 Metingen voor 1,3-dichloorpropeen	31
4 Algemene bespreking en conclusies	33
Literatuur	39

Tabellen

1 Bruto-lijst van bestrijdingsmiddelen die werden geanalyseerd in het regenwater opgevangen bij Wassenaar en St Maartensbrug	14
2 Concentraties van bestrijdingsmiddelen gemeten in neerslag opgevangen bij Wassenaar, in hun toepassingsperioden	21
3 Concentraties van bestrijdingsmiddelen gemeten in neerslag opgevangen bij St Maartensbrug, in hun toepassingsperioden	22
4 Concentraties van de bestrijdingsmiddelen in het afname-experiment met regenwater	23

5 Drainafvoer per periode en concentraties van chloridazon, carbendazim en HTI gemeten in het water van drain Wv te Wassenaar (voor) 24
6 Drainafvoer per periode en concentraties van metamitron gemeten in het water van drain Wa te Wassenaar (achter) 25
7 Slootafvoer per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water afgevoerd uit de meetsloot te Wassenaar 25
8 Drainafvoer per periode en concentraties van vier bestrijdingsmiddelen gemeten in het water van draincombinatie Sv te St Maartensbrug (voor) 27
9 Drainafvoer per periode en concentraties van vier bestrijdingsmiddelen in het water van draincombinatie Sa te St Maartensbrug (achter) 28
10 Slootinlaat per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water dat werd ingelaten in de meetsloot te St Maartensbrug 28
11 Slootafvoer per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water gepompt uit de meetsloot te St Maartensbrug 29
12 Nominale begin-concentraties en concentraties gemeten aan het eind van het afname-experiment met slootwater uit Wassenaar en St Maartensbrug, met de gemiddelde percentages teruggevonden 30
13 Gehaltes van acht bestrijdingsmiddelen in de waterbodem van de meetsloten te Wassenaar en St Maartensbrug 31
14 Concentraties 1,3-dichloorpropeen, 1,2-dichloorpropaan en 3-chloorallylalcohol in grondwater bemonsterd voor en na de ontsmetting van veld Wv te Wassenaar 31

Figuren

1 Opstelling voor opvang van neerslag (a) zoals geplaatst bij Wassenaar en St Maartensbrug. Iets gewijzigde opstelling (b) voor het meten van de afname van de bestrijdingsmiddelen 13
2 Buis voor de bemonstering van grondwater voor de analyse van 1,3-dichloorpropeen en verwante vluchtige verbindingen 20
3 Concentraties van chloridazon in drainwater (drain Wv) en afgevoerd slootwater te Wassenaar 26

Woord vooraf

In gebieden met intensieve bloembollenteelt worden regelmatig bestrijdingsmiddelresiduen in vrij hoge concentraties in de waterlopen gemeten. Vragen hierbij zijn welke de belangrijkste routes van verontreiniging zijn en welke maatregelen kunnen worden genomen om de verontreinigingen tegen te gaan. In het onderzoeksproject getiteld 'Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt' werden enkele emissieroutes onderzocht. Het experimentele deel van dit onderzoek werd uitgevoerd in de periode voorjaar 1992 tot voorjaar 1994. Dit rapport beschrijft het deelonderzoek naar de concentraties van bestrijdingsmiddelen die voorkomen in het veld.

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

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

Dank is tevens verschuldigd aan de Gebr. Hoogeveen te Wassenaar en aan bestuur en medewerkers van het Proefbedrijf voor de Bloembollenteelt 'De Noord' te St Maartensbrug voor hun medewerking bij het veldonderzoek.

De volgende (ex-)collega's zijn wij erkentelijk voor hun bijdragen aan het hier gerapporteerde onderzoek: W.A. de Boer (SC-DLO), R. Hakkenes (Rijnland), F.J. Koekoek (Rijnland), A.M. Matser (SC-DLO), J. Pankow (SC-DLO) en A. van den Toorn (SC-DLO).

Samenvatting

In het kader van onderzoek naar de emissies van bestrijdingsmiddelen gebruikt in de bloembollenteelt werden op en bij bedrijven te Wassenaar en St Maartensbrug monsters verzameld van regenwater, drainwater en slootwater. Het regenwater werd opgevangen in vaten en drainwater en slootwater werden debietsproportioneel bemonsterd met geautomatiseerde apparatuur. Deelmonsters werden regelmatig ingevroren en verzamelmonsters voor periodes van 8 weken werden door TNO-Zeist geanalyseerd op een reeks bestrijdingsmiddelen, via gaschromatografie en vloeistofchromatografie.

In controle-experimenten werd nagegaan of tijdens de hele procedure van opvangen, behandelen en bewaren van het water verliezen optraden. Voor vier bestrijdingsmiddelen in regenwater werd aan het eind van de procedure 57 tot 93% van de begin-concentratie teruggevonden. Aan het eind van de procedure voor slootwater werd van vijf stoffen 68 tot 96% teruggevonden.

Van het fungicide chloorthalonil werd bij de afname-experimenten nauwelijks iets teruggevonden. Adsorptie van de apolaire verbinding aan oppervlakken en vervluchtiging uit het water zijn mogelijke oorzaken. Voor insekticiden als deltamethrin en esfenvaleraat is hetzelfde probleem te verwachten. Verdere methodiek-ontwikkeling is nodig om voor sterk-apolaire bestrijdingsmiddelen de concentraties in water in het veld te kunnen bepalen.

Van de herbiciden werd chloridazon in St Maartensbrug driemaal in neerslag gemeten (in de vier opvangperioden). Metamitron werd in één meetperiode (van de vijf) te Wassenaar gemeten. Het traject van de meetbare concentraties liep van 0,1 tot 0,35 µg/l. In de meeste neerslagmonsters (bijna 80%) lagen deze herbiciden beneden de bepalingsgrens. Van de fungiciden werd carbendazim in vier van de 13 perioden gemeten, in het traject van 0,1 tot 0,3 µg/l. Dit is ruim boven de grenswaarde van 0,03 µg/l voor carbendazim in oppervlaktewater. In bijna 70% van de neerslagmonsters lag de concentratie van dit middel beneden de bepalingsgrens van omstreeks 0,1 µg/l. Prochloraz werd slechts éénmaal aangetoond in de relatief lage concentratie van bijna 0,1 µg/l. In meer dan 90% van de monsters lag de concentratie van prochloraz beneden de bepalingsgrens. Door de afname tijdens de meetprocedure kunnen de werkelijke concentraties van de laatste drie middelen omstreeks 1,7 maal zo groot zijn geweest als de meetconcentraties.

Bij een relatief hoge gemeten concentratie van 0,3 µg/l in 15 mm neerslag is de bijdrage aan de concentratie van het slootwater (bij 0,25 meter diepte) van de orde van 0,02 µg/l. Het overwaaien van spuitvloeistof kan een bijdrage leveren van 8 µg/l en hoger. De bijdrage van een bestrijdingsmiddel in regenwater aan de concentratie ervan in waterlopen is dus relatief klein.

Het herbicide chloridazon werd in de meeste drainwatermonsters van de behandelde percelen aangetoond. De mediaan-waarde van alle drainwater-concentraties was 0,13 µg/l en de 90-percentiel waarde was 0,37 µg/l. In het uitgelaten water van de meetsloten was chloridazon in meer dan de helft van de perioden aantoonbaar. De mediaan-waarde

was 0,14 µg/l en de 90-percentiel waarde 0,53 µg/l. Enkele relatief hoge concentraties in slootwater in de toepassingsperiode in het voorjaar (t.o.v. die in drainwater) duiden op een bijdrage door overwaaien van spuitvloeistof. De indicatieve norm voor chloridazon in oppervlaktewater is 1,8 µg/l.

Het herbicide metamitron werd in een zeer beperkt aantal drainwatermonsters aangetroffen. De mediaan-waarde van de concentraties was <0,05 µg/l en de 90-percentiel waarde was <0,1 µg/l. Bij de beoordeling in de toelatingsprocedure werd meer uitspoeling verwacht. In deze gronden wordt metamitron versneld omgezet door adaptatie van de micro-organismen. Ook in het water van de meetsloten werd metamitron slechts in een zeer beperkt aantal perioden aangetoond.

Het fungicide carbendazim werd in een kwart van de meetperioden in het drainwater op de twee lokaties gemeten. De mediaan-waarde van de metingen was <0,2 µg/l en de 90-percentiel waarde was 0,4 µg/l. Nagegaan dient te worden of enkele relatief hoge drainwaterconcentraties in de winter afkomstig zijn van de toediening van carbendazim met ontsmet plantgoed in het najaar. In het water afgevoerd uit de meetsloten was carbendazim in een kwart van de perioden meetbaar op het niveau van 0,2 µg/l en hoger. De mediaan-waarde was <0,2 µg/l, terwijl de 90-percentiel waarde 0,5 µg/l was. Dit is ruim boven de grenswaarde van 0,03 µg/l voor oppervlaktewater. Door de afname bij de procedure kunnen de werkelijke concentraties carbendazim omstreeks 1,5 maal zo hoog zijn geweest. Bij enkele hogere concentraties in slootwater in voorjaar en zomer speelt mogelijk overwaaien van spuitvloeistof een rol.

Verreweg de meeste concentraties van HTI (omzettingsprodukt van chloorthalonil) in drainwater waren laag. De mediaan-waarde was <0,04 µg/l en de 90-percentiel waarde was 0,10 µg/l. Verwacht werd dat HTI in veel grotere mate zou uitspoelen, maar de adsorptie aan gronden blijkt sterker dan gedacht. In het slootwater werd HTI slechts enkele malen aangetoond, in lage concentraties.

In water dat werd ingelaten uit andere waterlopen werd carbendazim tweemaal gemeten. Verder leverde het beperkte aantal metingen geen aanwijzing op dat residuen in ingelaten water een belangrijke bijdrage leverden aan de concentratie in de meetsloten. Bij de analyse van de waterbodems op acht regelmatig gebruikte bestrijdingsmiddelen kwam geen duidelijke aanwijzing voor accumulatie naar voren.

Het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen werd in steekmonsters van grondwater, drainwater en slootwater niet aangetoond (<0,1 µg/l). Het omzettingsprodukt 3-chloorallylalcohol werd enkele malen in grondwater aangetoond, maar niet in drainwater of slootwater. Het bijprodukt 1,2-dichloorpropaan was niet aantoonbaar (<0,2 µg/l).

Bij zorgvuldig toepassen in de bloembollenteelt kunnen de concentraties van een flink aantal bestrijdingsmiddelen in de waterlopen laag blijven. Voor andere middelen levert hun gedrag in de bodem duidelijk uitspoelingsrisico. De hogere concentraties, gemeten in monitoringstudies, zijn in dit onderzoek niet aangetroffen.

1 Inleiding

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

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

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

Het beleid van de waterbeheerders is erop gericht om binnen enkele jaren te voldoen aan de ecotoxicologisch onderbouwde normen voor bestrijdingsmiddelen in oppervlakte-water (van Meerendonk et al., 1994). Het grondwater moet voldoen aan de EU norm van 0,1 µg/l voor bestrijdingsmiddelen in drinkwater (EG, 1980), evenals het oppervlaktewater dat is bestemd voor de bereiding van drinkwater.

Recent is een overzicht van de problematiek betreffende bestrijdingsmiddelen in waterlopen en van de belangrijkste aanvoerroutes vanuit tuinbouwsectoren gegeven door Gerritsen (1995). Verontreiniging van waterlopen kan optreden bij de toediening van bestrijdingsmiddelen, via overwaaien van spuitvloeistof. Metingen betreffende het overwaaien bij bespuitingen in de bloembollenteelt zijn uitgevoerd en gerapporteerd door van de Peppel-Groen et al. (1995). Hieruit bleek dat brede spuitvrije zones langs de waterlopen nodig zijn om de depositie op het slootwater tot het gewenste zeer lage niveau terug te brengen. Het oppervlaktewater kan ook worden verontreinigd door de bestrijdingsmiddelen die in de neerslag voorkomen. In enkele recente studies werden duidelijke residuen van deze middelen in regenwater gemeten (Provincie Zuid-Holland, 1994). De concentraties in regenwater in bloembollenteelt-gebieden zijn nodig om de bijdrage van deze route aan de verontreiniging van waterlopen te kunnen schatten.

De bestrijdingsmiddelen die zijn toegepast op de percelen kunnen deels via de bodem uitspoelen naar het grondwater. De mate waarin dat gebeurt is o.a. afhankelijk van de middel-eigenschappen, de opbouw van de bodem en de klimatologische omstandigheden. De weinig-humeuze zandgronden in gebruik voor de bloembollenteelt lijken relatief gevoelig voor uitspoeling. Een deel van de gronden heeft een ondiepe grondwaterstand. Bij gedraineerde percelen kunnen de residuen relatief snel en in grotere omvang via het drainwater in de waterlopen terechtkomen. Over de omvang van de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen uit bloembollengronden naar grondwater en waterlopen was weinig bekend. Ook de kennis over de kwantitatieve invloed van belangrijk geachte factoren op de uitspoeling was te beperkt. Deze kennis is nodig om aan te geven hoe groot de effecten van de verschillende emissie-beperkende maatregelen zullen zijn.

In het hier gerapporteerde deel van het emissie-onderzoek werden metingen voor bestrijdingsmiddelen verricht op proeflocaties in twee gebieden met bloembollenteelt op zandgrond. De bedrijven werden geselecteerd op grond van hun geschiktheid voor dit onderzoek:

* het grotendeels bekend en controleerbaar zijn van de hydrologische situatie;
* weinig invloed van andere landbouw- en tuinbouw-gebieden;
* één bedrijf met gangbare teelt en één met geïntegreerde teelt;
* bereidheid van de telers tot medewerking, o.a. wat betreft het voeren van de bestrijdingsmiddelen-boekhouding.

De eerste locatie was op een praktijkbedrijf te Wassenaar; de tweede was op het proefbedrijf De Noord te St Maartensbrug. In de periode voorjaar 1992 tot voorjaar 1994 werden monsters genomen van a) neerslag, b) drainwater, c) slootwater, en d) waterbodems. De meeste chemische analyses werden verricht voor de bestrijdingsmiddelen chloridazon, metamitron, carbendazim, chloorthalonil (omzettingsprodukt HTI), prochloraz en 1,3-dichloorpropeen.

Het onderzoek voor de neerslag is beschreven in Hoofdstuk 2.1. Het drainwater werd debietsproportioneel bemonsterd via automatische monstername-apparatuur, evenals de aanvoer en afvoer voor de meetsloten (Hoofdstuk 2.2). Slootbodem-materiaal werd bemonsterd op twee tijdstippen, aan het begin en aan het eind van de onderzoek-periode (Hoofdstuk 2.3). De lotgevallen van het vluchtige 1,3-dichloorpropeen en verwante verbindingen werden gevolgd via het nemen van steekmonsters (Hoofdstuk 2.4). De resultaten van de analyses van de bestrijdingsmiddelen worden gepresenteerd en toegelicht in Hoofdstuk 3. De algemene bespreking en de conclusies betreffende dit onderzoek volgen in Hoofdstuk 4.

2 Werkwijzen

2.1 Bemonstering van neerslag

2.1.1 Opvang en analyse

Neerslag werd opgevangen in de periode voorjaar 1993 tot en met voorjaar 1994 in elk van de twee bloembollenteelt-gebieden. De eerste opvang-opstelling stond bij het meteo-station van het vliegveld Valkenburg, op ruim 500 meter ten oosten van het bloembollenteelt-gebied in de duinstreek tussen Wassenaar en Katwijk. De tweede opstelling stond op het meteo-veld (begroeid met gras) van het Proefbedrijf voor de Bloembollenteelt De Noord te St Maartensbrug. Deze opstelling werd op een afstand van enkele tientallen meters omringd door bloembollen-percelen waarop regelmatig bestrijdingsmiddelen werden toegepast.

De opvang-opstelling bestond uit een grote roestvrij-stalen trechter geplaatst boven een eveneens roestvrij-stalen opvangvat. In het laagste deel van de trechter bevonden zich enkele kleine gaatjes. De trechter rustte op de rand van een PVC-cilinder, waarin zich het opvangvat bevond. De bouw van de opstelling en de afmetingen zijn weergegeven in Figuur 1a. Met deze opstelling werd de totale depositie (regenwater, vloeistofdruppeltjes, vaste deeltjes) op ongeveer 0,5 meter hoogte gemeten.

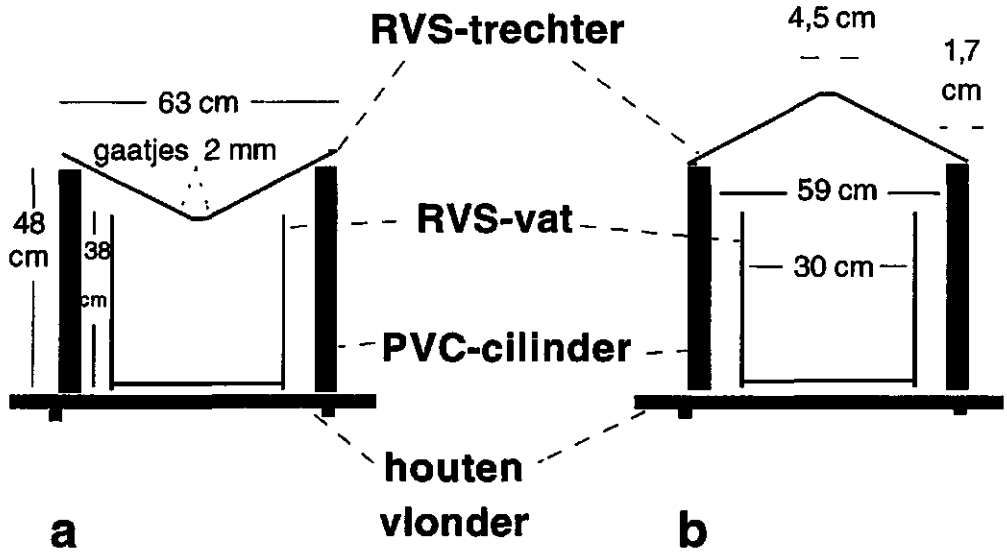

Fig. 1 Opstelling voor opvang van neerslag (a) zoals geplaatst bij Wassenaar en St Maartensbrug. Iets gewijzigde opstelling (b) voor het meten van de afname van de bestrijdingsmiddelen.

Het water in de opvangvaten werd wekelijks verzameld, mits er minstens 1 liter was opgevangen (dit komt overeen met 3,2 mm neerslag). Kleinere volumina werden in het vat achtergelaten. Het monster werd getransporteerd naar het laboratorium en ingevroren tot -20°C tot kort voor de analyse-datum (iedere acht weken).

De bruto-lijst van te analyseren bestrijdingsmiddelen was dezelfde als de lijst van middelen te meten in drainwater en/of slootwater in dit project. Aan het eind van de verzamelperiode werd beslist welke middelen voor analyse in aanmerking kwamen, gezien de toepassing in de opvangperiode. De globale planning wat betreft de te analyseren middelen, hun toepassingsperiode en hun bemonsteringsplaats is weergegeven in Tabel 1. In de wintermaanden (in en omstreeks december en januari) was het gebruik van bestrijdingsmiddelen zeer gering, met name van de middelen in het meetprogramma. Voor deze periode hoefden dan ook vrijwel geen analyses te worden verricht.

Tabel 1 Bruto-lijst van bestrijdingsmiddelen die werden geanalyseerd in het regenwater opgevangen bij Wassenaar en St Maartensbrug. Met hun toepassingsperiodes. W = Wassenaar; S =St Maartensbrug

Periode	Middelen
Voorjaar 1993	chloridazon (W,S), metamitron (W,S) carbendazim (W,S), chloorthalonil (W,S), prochloraz (W,S) deltamethrin (S), esfenvaleraat (W)
Zomer 1993	chloridazon (W,S), metamitron (W,S) carbendazim (W,S), chloorthalonil (W,S), prochloraz (W,S) deltamethrin (S), esfenvaleraat (W)
Najaar 1993	uitloop van de zomer-middelen
Winter 1993/1994	weinig toepassingen; evt vroege start met chloridazon en metamitron
Voorjaar 1994	als voorjaar 1993

Kort voor de analyse-datum werden de ingevroren watermonsters ontdooid en werden de te analyseren bestrijdingsmiddelen vastgesteld; het aantal mede op basis van het beschikbare volume regenwater. Voor een analyse per middel was veelal minstens 0,5 liter water nodig. De monsters werden geanalyseerd door TNO Voeding te Zeist, op dezelfde wijze als de drainwater- en slootwatermonsters uit dit project.

2.1.2 Controle op de afname in regenwater

De afname van de te analyseren bestrijdingsmiddelen tijdens opvangen, verwerken en bewaren van het regenwater werd gemeten in een speciaal experiment. Een derde opstelling voor de opvang van regenwater (in dezelfde uitvoering als gebruikt te Wassenaar en St Maartensbrug) werd hierbij geplaatst in de buitenlucht, nabij het laboratorium te Wageningen. Eerst werd hiermee in de periode van 10 tot 20 september 1993 regenwater opgevangen; het volume van 20 liter kwam overeen met ongeveer 65 mm neerslag.

Voor het afname-experiment werd een mengoplossing van de bestrijdingsmiddelen, met bekende nominale concentraties, samengesteld. Hierbij werd uitgegaan van de middelen in zuivere vorm. Bijzonderheden over het bereiden van deze mengoplossing werden gegeven door van der Pas (1994a). De nominale concentraties van de middelen in deze

mengoplossing waren: chloridazon 9,1 µg/l, metamitron 8,4 µg/l, carbendazim 8,6 µg/l; chloorthalonil 10,0 µg/l en prochloraz 10,0 µg/l.

Het afname-experiment werd ingezet op 1 oktober 1993. In het roestvrij-stalen opvangvat werd 17,5 kg van het eerder opgevangen regenwater afgewogen. Hieraan werd 2,4 kg van de mengoplossing van de bestrijdingsmiddelen toegevoegd, waarna werd gemengd door roeren. De nominale concentratie van de bestrijdingsmiddelen in het opvangvat lag in het traject van 1,02 tot 1,24 µg/l. Van deze begin-oplossing werd in tienvoud een bekende massa deelmonster overgebracht in een fles (inhoud 0,5 liter). Per verbinding werd de totale inhoud van twee flessen geëxtraheerd en geanalyseerd door TNO-Zeist. Dit leverde de gemeten begin-concentraties van elk van de bestrijdingsmiddelen in het opvangvat.

De afname-proef duurde van 1 tot 11 oktober 1993. De opvangtrechter werd omgekeerd (met de bolle kant naar boven) op de PVC cilinder geplaatst (Figuur 1b) en de gaatjes werden afgeplakt, zodat er geen nieuw regenwater in het opvangvat stroomde. De luchttemperatuur binnen de PVC cilinder varieerde tussen 9°C en 21,5°C. Aan het eind van de periode werd het water in het opvangvat gemengd en overgebracht in vier transport-flessen (inhoud 2,5 liter), die werden afgesloten. Het transport van veld naar laboratorium werd nagebootst door deze flessen 4 uur langzaam te schudden op een schudmachine. Vervolgens werd het water kort opgeslagen in een koude kamer (5°C).

De watermonsters werden in fasen ingevroren (tot -25°C), op dezelfde wijze als dit gebeurde met de veldmonsters (van der Pas, 1994b). Kort voor de analyse-datum werden ze ontdooid en naar TNO-Zeist gebracht. Daar werden de middelen op dezelfde wijze geanalyseerd als de watermonsters uit het veld. Alle gemeten concentraties werden gecorrigeerd voor de efficiëntie van de extractie van het betreffende bestrijdingsmiddel uit water.

2.2 Bemonstering van drainwater en slootwater

2.2.1 Wassenaar

Op het praktijkbedrijf te Wassenaar werden twee proefpercelen geselecteerd, elk met een oppervlakte van ongeveer 2,5 ha. De bodem bestaat uit weinig-humeus zand op een goed-doorlatende zand-ondergrond. De percelen zijn gedraineerd op 0,8 m diepte en de drainafstand is 40 m. De drainbuizen voerden grondwater af over een lengte van 100 m, zodat ze elk water afvoerden van een oppervlak van 4000 m^2.

Het eerste perceel, midden op het bedrijf gelegen, werd in het seizoen 1992-1993 beplant met tulpen (2,5 ha) en in het seizoen 1993-1994 met hyacinten (1,6 ha) en lelies (0,7 ha). De meetdrain gekozen op dit perceel wordt aangeduid met drain Wv (Wassenaar, voorste meetdrain).

Het tweede proefperceel lag achterop het bedrijf, tegen de duinen aan. Dit perceel was in het seizoen 1992-1993 beplant met lelies (1,7 ha) en tulpen (0,8 ha), en in seizoen

1993-1994 met lelies (1,7 ha) en hyacinten (0,8 ha). Ook op dit perceel werd een meetdrain (aanduiding Wa; Wassenaar, achter) gekozen.

Het debiet van de afvoer van de twee drainbuizen werd continu gemeten en geregistreerd door geautomatiseerde apparatuur van het Hoogheemraadschap van Rijnland. Debiets-proportioneel werden drainwatermonsters genomen voor de analyse op een reeks bestrijdingsmiddelen.

De sloot waarop de drainbuizen uitmonden, aangeduid met meetsloot, werd aan de voorkant afgesloten met een schot. Aan de achterkant liep de sloot dood. Bij het schot werd het water uit de meetsloot gepompt als het boven een bepaald niveau kwam. Ook kon zonodig slootwater van buiten in de meetsloot worden ingelaten. Het debiet van de afvoer en aanvoer van water werd gemeten en geregistreerd. De pompstroom werd debietsproportioneel bemonsterd voor de analyse op bestrijdingsmiddelen.

De watermonsters werden opgevangen in goed gereinigde flessen, opgesteld in een koelkast in een afgesloten ruimte. De monsters werden wekelijks of tweewekelijks (afhankelijk van de verwachte waterafvoer) naar het laboratorium getransporteerd om te worden ingevroren.

2.2.2 St Maartensbrug

Op het proefbedrijf De Noord te St Maartensbrug werden in het seizoen 1992-1993 twee proefpercelen gekozen en in het seizoen 1993-1994 twee andere proefpercelen. De bodem bestaat uit weinig-humeus zand, dat op omstreeks 1 m diepte overgaat in meer kleiïg materiaal. De drainafstand op het bedrijf is 8 m. Steeds werd de afvoer van vier drainbuizen onder het perceel gecombineerd via een verbindingsbuis in het sloottalud.

In het seizoen 1992-1993 werden op het eerste perceel (voorop bedrijf) tulpen geteeld en op het tweede perceel (achterop) lelies. In het seizoen 1993-1994 werden op het voorste perceel lelies geteeld en op het achterste perceel tulpen. De draincombinaties worden aangeduid met resp. Sv (St Maartensbrug, voorop) en Sa (idem, achterop).

Het afvoer-debiet van elke combinatie drainbuizen werd continu gemeten en geregistreerd. De drainafvoer werd debietsproportioneel bemonsterd en de watermonsters werden opgevangen in schone glazen flessen opgesteld in een koelkast in een afgesloten ruimte. De gebruikte geautomatiseerde opstelling van DLO-Staring Centrum is beschreven door Groenendijk et al. (1995). Bij voldoende drainafvoer werden de watermonsters wekelijks getransporteerd naar het laboratorium om te worden ingevroren.

De sloot waarin de drains uitmonden wordt aangeduid met meetsloot. Voorop het bedrijf, op enige afstand van het afvoer-punt, werd de sloot afgesloten met een schot. Bij het stijgen van het waterniveau in de meetsloot boven een bepaald niveau werd water uitgepompt. Het debiet van de waterafvoer werd gemeten en continu geregistreerd. Het uitgepompte water werd debietsproportioneel bemonsterd en opgevangen in flessen in een koelkast in een afgesloten ruimte (Groenendijk et al., 1995). Achterop het bedrijf

kon oppervlaktewater vanuit een brede waterloop worden ingelaten in de meetsloot en ook dit werd geregistreerd en bemonsterd.

In de periode tot half november 1992 was de automatische bemonsteringsapparatuur nog niet in werking. In deze tijd werden wekelijks steekmonsters genomen van drainwater en slootwater. Over perioden van 8 weken werden deelmonsters hiervan ingevroren, waarbij ze werden samengevoegd tot een verzamelmonster.

Twee proefpercelen werden tijdelijk geïnundeerd voor de bestrijding van sommige bodemziekten (nematoden, schimmels), als alternatief voor grondontsmetting. Veld Sv werd geïnundeerd van half juli tot eind september 1992 en Veld Sa werd geïnundeerd in dezelfde periode in 1993. In een korte begin-periode stroomde er drainwater uit de buizen; daarna werden ze dichtgestopt. In 1993 werd het drainwater in de begin-periode bemonsterd.

2.2.3 Verwerking en analyse

Na aankomst in het laboratorium werd een proportioneel deel van het watermonster in een glazen fles ingevroren tot -25°C. Het volume van het deelmonster was evenredig met het volume drainwater of slootwater afgevoerd in de opvang-periode. Van de deelmonsters over periodes van 8 weken werd zo per bemonsteringspunt een verzamelmonster samengesteld. De werkwijzen zijn in detail beschreven door van der Pas (1994b). De monsters werden meteen na ontdooien aangeboden aan TNO-Zeist voor chemische analyse.

De keuze van de te analyseren bestrijdingsmiddelen werd afgestemd op het gebruik op het betreffende proefperceel. In het water van drain Wv werden carbendazim, chloridazon, en HTI (omzettingsprodukt van chloorthalonil) geanalyseerd; in het water van drain Wa was dit alleen metamitron. In het slootwater van Wassenaar werden al deze vier verbindingen geanalyseerd. In het afvoerwater van de draincombinaties Sv en Sa te St Maartensbrug werden carbendazim, chloridazon, HTI en metamitron geanalyseerd. In het slootwater van dit bedrijf werd, naast deze vier verbindingen, ook prochloraz geanalyseerd.

De analyse van de bestrijdingsmiddelen in de watermonsters werd verricht door TNO Voeding te Zeist. De gaschromatografische multi-residu methode gebruikt voor de meeste verbindingen is beschreven door van Doorn (1993). Carbendazim werd geanalyseerd via vloeistofchromatografie met UV-detectie. HTI werd eerst gederivatiseerd en daarna gaschromatografisch bepaald (van Doorn et al., 1995).

De concentraties werden geclassificeerd als 'niet aantoonbaar' als de signaal/ruis verhouding in het chromatogram lager was dan 3. De aantoonbaarheidsgrens kan per periode en per watermonster verschillen; zij is vooral afhankelijk van:
a) het voorkomen van (deels natuurlijke) achtergrond-verbindingen in het monster;
b) het volume van het monster (was soms beperkt);
c) de actuele gevoeligheid van de detector.

De aantoonbaarheidsgrens van de geanalyseerde middelen lag rond: 0,1 µg/l voor carbendazim, 0,05 µg/l voor chloridazon, 0,03 µg/l voor HTI (gevormd uit chloorthalonil), 0,05 µg/l voor metamitron en 0,05 µg/l voor prochloraz.

2.2.4 Controle op de afname in slootwater

De afname van de concentraties van de te meten bestrijdingsmiddelen in slootwater tijdens de bemonstering en verwerking werd onderzocht in een speciaal controle-experiment. Hierbij werden de handelingen met de monsters bij het verzamelen in het veld en het verwerken in het laboratorium zo goed mogelijk gevolgd of nagebootst.

In de zomer van 1993 werd van de slootwatermonsters uit Wassenaar en St Maartensbrug een deel (evenredig met de slootafvoer per periode) verzameld in roestvrij-stalen containers en opgeslagen in het donker bij 5°C. Vóór het afname-experiment werden de concentraties van de meetstoffen bepaald of ze werden berekend uit de analyses per periode voor de veldmonsters. Het slootwater uit Wassenaar bevatte 0,12 µg/l chloridazon. Het slootwater uit St Maartensbrug bevatte 0,11 µg/l chloridazon en 0,15 µg/l HTI.

Van de meetstoffen in zuivere vorm werden oplossingen gemaakt in water of in een geschikt oplosmiddel. Deze werden verdund tot een oplossing van 50 µg/l in water. De oplossingen per meetstof werden samengevoegd tot een mengoplossing in water, waarvan de nominale concentratie per middel (omstreeks 10 µg/l) bekend was. Van de mengoplossing werd 0,6 kg toegevoegd aan 4,4 kg slootwatermonster in een grote verzamelfles. Deze werd goed geschud, losjes afgedekt en gedurende 10 dagen bij 5°C geplaatst ter simulatie van het bemonsteren en verzamelen in het veld.

De nominale concentraties van de bestrijdingsmiddelen toegevoegd aan het slootwater lagen in het traject van 1,01 tot 1,22 µg/l. Het vervoer naar het laboratorium werd gesimuleerd door de flessen gedurende 4 uur langzaam te schudden op een schudmachine. Daarna werden de monsters laagsgewijs ingevroren in glazen flessen bij -25°C, zoals dat ook bij de veldmonsters gebeurde. Na ontdooien werd dit water aangeboden aan TNO-Zeist voor de analyses. Verdere bijzonderheden over de werkwijzen bij het afname-experiment voor de bestrijdingsmiddelen in slootwater zijn gegeven door van der Pas (1994a)

2.3 Bemonstering van de waterbodems

In voorjaar 1992, voordat de bemonstering van het water startte, werd uit de meetsloten op de bedrijven te Wassenaar en St Maartensbrug waterbodem-materiaal verzameld voor de analyse op bestrijdingsmiddelen. Deze bemonstering werd herhaald in 1994, na het beëindigen van de waterbemonstering. Het waterbodem-materiaal uit de meetsloot te Wassenaar werd verzameld met een 'Beeker sampler' (Anonymus, 1993), op tien plaatsen verdeeld over de slootlengte. In de meetsloot te St Maartensbrug werd

waterbodem-materiaal verzameld met een kleine laboratorium-schep, op tien plaatsen verdeeld over de lengte van de sloot. De eerste keer werd vooral de bovenliggende zachte sliblaag bemonsterd; de tweede keer werd de bovenste 10 cm bemonsterd. Na 2 resp. 8 weken invriezen en vóór het nemen van deelmonsters voor de analyse werd het materiaal goed gemengd. De analyse van de bestrijdingsmiddelen werd verricht door TNO-Zeist.

2.4 Bemonstering voor 1,3-dichloorpropeen

Het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen is een belangrijk middel in de bloembollenteelt. Naast de werkzame stof 1,3-dichloorpropeen is ook het biologisch actieve omzettingsprodukt 3-chloorallylalcohol van belang. Dichloorpropeen-produkten bevatten een kleine fractie (< 0,05%) 1,2-dichloorpropaan, een verbinding die relatief langzaam wordt omgezet in de bodem. Het bemonsteren van deze drie vluchtige verbindingen met geautomatiseerde apparatuur over langere tijd geeft kans op veel verlies door vervluchtiging. Daarom werden steekbemonsteringen uitgevoerd. Twee weken vóór de grondontsmetting van perceel Wv te Wassenaar (voor) werden steekmonsters genomen om de uitgangssituatie vast te leggen. Het grondwater werd bemonsterd op vier plaatsen, tussen 1,2 en 1,6 meter diepte. Ook werden steekmonsters genomen van het drainwater en het slootwater.

Het perceel Wv te Wassenaar werd ontsmet op 28 juli 1992 met 140 liter Telone-cis per hectare. Dit produkt bestaat voor het overgrote deel uit de meest actieve isomeer (Z)-1,3-dichloorpropeen. De toediening vond plaats met een schaarinjecteur op ongeveer 20 cm diepte. Op 42 en 91 dagen na de injectie werd het grondwater bemonsterd op vier plaatsen op het veld, tussen 1,2 en 1,6 meter diepte. De hiervoor gebruikte grondwaterstandsbuizen (PVC, inw. diam. 2,7 cm) waren onderaan voorzien van een filter-gedeelte (20 cm lang) met zaagsneden, omgeven door een filterkous. Eerst werd een schutbuis geplaatst, door het inwendig verwijderen van grond en water, waarbij de buis steeds een stukje verder werd ingeduwd. Na het bereiken van de gewenste diepte werd de grondwaterstandsbuis in de schutbuis geplaatst, waarna de schutbuis omhoog werd getrokken en verwijderd. Het beweeglijke ondergrond-materiaal omsloot daarbij de grondwaterstandsbuis. Vóór de bemonstering werd eerst 10 liter water uit de buizen gepompt en verwijderd. De toestroming van het grondwater was zo snel dat de buizen steeds water bevatten.

Het grondwater voor de analyses kon niet worden opgepompt vanwege het verlies aan de vluchtige verbindingen bij onderdruk. Daarom werd dit bemonsterd met een messing buis die aan de onderzijde voorzien was van een kogelafsluiting (Figuur 2). De monsterbuis vulde zich met water bij het neerlaten. Door het aanbrengen van druk op de luchtinlaat sloot de kogelklep zich en werd het water in de monsterbuis omhooggedrukt via de wateruitlaat en opgevangen in een fles. De handelingen werden enkele malen herhaald tot 1 liter grondwater was verzameld. Dit water werd per twee grondwaterstandsbuizen samengevoegd.

Op 140, 197 en 268 dagen na de injectie werd het grondwater bemonsterd via buizen (filter tussen 1,1 en 1,2 meter diepte) die voor langere tijd waren geïnstalleerd voor het volgen van de grondwaterstand.

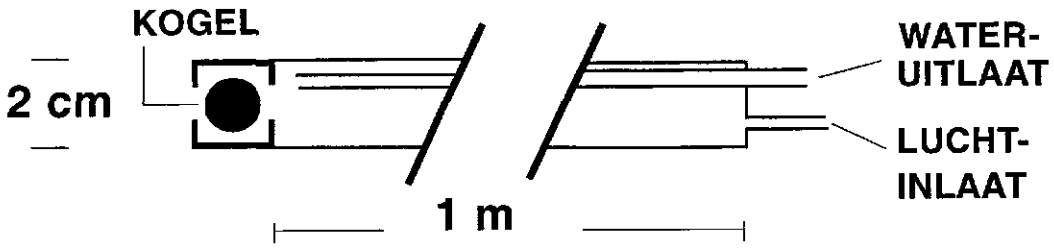

Fig. 2 Buis voor de bemonstering van grondwater voor de analyse van 1,3-dichloorpropeen en verwante vluchtige verbindingen

Van het drainwater en slootwater werden steekmonsters genomen op 42, 91, 140, 197 en 268 dagen na de injectie van dichloorpopeen. Bij de bemonsteringen werden glazen flessen (2 liter) geheel gevuld, zodat zich na het sluiten met de geslepen glazen stop geen lucht in de flessen bevond. De watermonsters werden vervoerd in een koelbox met gekoelde elementen en een nacht opgeslagen bij 4°C. De volgende dag werden ze meteen naar TNO-Zeist gebracht voor de analyse. Verdere bijzonderheden over de monstername en de verwerking worden gegeven door van der Pas (1994b).

3 Resultaten

3.1 Neerslag

3.1.1 Gemeten concentraties

De resultaten van de analyses voor de neerslag-monsters uit Wassenaar zijn weergegeven in Tabel 2. Het herbicide chloridazon wordt vooral in het voorjaar toegepast (veelal één keer). Bij de bepalingsgrens van 0,05 µg/l werd in geen van de bemonsteringsperiodes chloridazon gemeten. Het herbicide metamitron wordt verspreid over voorjaar en zomer toegepast, meestal meerdere keren op een perceel. In één van de meetperioden werd dit middel gemeten (0,3 µg/l); in de andere vier perioden was metamitron niet aantoonbaar.

Tabel 2 Concentraties van bestrijdingsmiddelen gemeten in neerslag opgevangen bij Wassenaar, in hun toepassingsperioden

Middel	Opvangperiode			Concentratie (µg/l)
chloridazon	14 april	-	21 april 1993	<0,05
	21 juli	-	29 juli 1993	<0,05
	30 maart	-	7 april 1994	<0,05
	7 april	-	14 april 1994	<0,05
	14 april	-	26 april 1994	<0,05
metamitron	1 febr.	-	14 april 1993	<0,1
	25 juni	-	21 juli 1993	<0,05
	19 aug.	-	24 aug. 1993	<0,1
	7 sept.	-	15 sept. 1993	0,3
	29 sept.	-	13 okt. 1993	<0,1
carbendazim	27 april	-	12 mei 1993	0,3
	3 juni	-	25 juni 1993	<0,1
	21 juli	-	29 juli 1993	<0,1
	24 aug.	-	1 sept. 1993	<0,1
	26 april	-	10 mei 1994	<0,05
	10 mei	-	19 mei 1994	<0,05
prochloraz	21 april	-	27 april 1993	<0,1
	3 juni	-	25 juni 1993	<0,1
	25 juni	-	21 juli 1993	<0,1
	29 juli	-	19 aug. 1993	<0,07
	22 sept.	-	29 sept. 1993	<0,1
	29 sept.	-	13 okt. 1993	<0,1

Het fungicide carbendazim wordt vanaf het voorjaar veelal herhaaldelijk toegepast in de bloembollenteelt. Tabel 2 geeft aan dat het middel alleen in de eerste opvang-periode werd gemeten (0,3 µg/l). In de andere vijf perioden werd carbendazim niet aangetoond, zelfs niet bij de latere bepalingsgrens van 0,05 µg/l. Het fungicide prochloraz wordt verspreid over het groeiseizoen toegepast in de bloembollenteelt. In geen van de neerslag-monsters kon dit middel worden aangetoond (Tabel 2).

De resultaten van de analyses voor de neerslag-monsters uit St Maartensbrug zijn vermeld in Tabel 3. Chloridazon werd in drie van de vier perioden gemeten, met een maximale concentratie van 0,35 µg/l. De positieve metingen vielen in het voorjaar, waarin het middel veelal een keer wordt toegepast. Het andere herbicide, metamitron, werd niet aangetoond in de vijf meetperioden verspreid over het groeiseizoen.

Tabel 3 Concentraties van bestrijdingsmiddelen gemeten in neerslag opgevangen bij St Maartensbrug, in hun toepassingsperioden

Middel	Opvangperiode			Concentratie (µg/l)
chloridazon	3 mei	-	25 mei 1993	0,11
	23 juli	-	3 aug. 1993	<0,05
	2 maart	-	16 maart 1994	0,35
	27 april	-	19 mei 1994	0,08
metamitron	25 mei	-	2 juni 1993	<0,05
	7 juli	-	23 juli 1993	<0,05
	17 aug.	-	24 aug. 1993	<0,1
	7 sept.	-	15 sept. 1993	<0,1
	28 sept.	-	5 okt. 1993	<0,1
carbendazim	2 juni	-	8 juni 1993	0,2
	15 juni	-	23 juni 1993	0,1
	23 juli	-	3 aug. 1993	<0,1
	24 aug.	-	1 sept. 1993	<0,1
	1 sept.	-	7 sept. 1993	<0,1
	30 maart	-	13 april 1994	0,1
	27 april	-	19 mei 1994	<0,05
prochloraz	25 mei	-	2 juni 1993	<0,05
	7 juli	-	23 juli 1993	<0,1
	10 aug.	-	17 aug. 1993	<0,1
	21 sept.	-	28 sept. 1993	<0,1
	5 okt.	-	12 okt. 1993	<0,1
	13 april	-	27 april 1994	0,08

Het fungicide carbendazim werd in drie van de zeven meetperiodes aangetoond (Tabel 3), met name in voorjaar en vroege zomer, in een maximale concentratie van 0,2 µg/l. Het andere fungicide, prochloraz, werd éénmaal aangetoond (in de zes meetperiodes) en wel in een concentratie van 0,08 µg/l.

De opstellingsplaats van de vaten voor de opvang van neerslag kan aanzienlijke invloed hebben op de gemeten concentratie-niveaus. In de huidige studie stonden deze vaten op enkele tientallen meters (St Maartensbrug) of op honderden meters (Wassenaar) vanaf de behandelde bloembollenvelden. Dit kan hebben bijgedragen aan de relatief lage meetwaarden. Bij plaatsing van de opvangvaten dichtbij de behandelde percelen, zoals in enkele andere studies, kan depositie van spuitdrift in de opvangtrechters plaatsvinden. Het betreft dan meer een totale depositie-meting in de direkte omgeving van een veld, die leidt tot relatief hoge waarden.

3.1.2 Afname in regenwater

Tijdens het afname-experiment in de buitenlucht van 1 tot 11 oktober 1993 daalde de massa van het regenwater in het opvangvat met 0,166 kg. Dit komt overeen met 1,1% van de begin-massa water (15,6 kg) in het vat. De nominale begin-concentraties van de bestrijdingsmiddelen, berekend uit het bereiden van de oplossingen, zijn weergegeven in Tabel 4. De resultaten van de duplo-metingen bij de start van het experiment zijn eveneens vermeld. Het resultaat van één meting voor chloridazon en van de twee metingen voor metamitron zijn aanzienlijk hoger dan de nominale waarden; mogelijk was er een mengprobleem. De andere metingen liggen redelijk op het niveau van de nominale concentratie. Op grond van deze metingen wordt de nominale concentratie gekozen als basis voor het berekenen van de afname van de bestrijdingsmiddelen tijdens het experiment.

Tabel 4 Concentraties van de bestrijdingsmiddelen in het afname-experiment met regenwater. Nominaal = berekende begin-concentraties. A en B = duplo-metingen bij start en einde van het experiment. Percentage te gebruiken bij de correctie van de veldmetingen

Middel	Concentratie (µg/l)					Percentage
	Nominaal	Bij start		Bij einde		
		A	B	A	B	
chloridazon	1,11	1,22	1,72	1,01	1,06	93
metamitron	1,02	2,12	1,91	0,45	0,72	57
carbendazim	1,05	1,04	1,32	0,70	0,59	61
chloorthalonil	1,22	1,22	0,80	<0,02	<0,02	<1,7
prochloraz	1,24	1,39	1,12	0,73	0,74	59

De concentraties van de bestrijdingsmiddelen aan het einde van het afname-experiment zijn eveneens weergegeven in Tabel 4. Van chloridazon werd een groot deel (93%) teruggevonden. De concentraties teruggevonden van metamitron, carbendazim en prochloraz lagen globaal op hetzelfde niveau en ze kwamen overeen met omstreeks 60% van de nominale begin-concentraties. De percentages in Tabel 4 geven aan dat de werkelijke concentraties van de laatste drie middelen in de neerslag omstreeks 1,7 maal zo hoog waren als de meetwaarden.

Chloorthalonil kon niet meer in het regenwater worden aangetoond (Tabel 4); de concentratie was afgenomen tot minder dan 1,7 % van de nominale begin-concentratie. Het is verreweg de meest apolaire verbinding van deze meetstoffen. Mogelijke afnameprocessen zijn: a) adsorptie aan de wanden van de opvangvaten en flessen, b) vervluchtiging uit het water en c) omzetting, met name hydrolyse of catalyse. Verder onderzoek zal uitsluitsel moeten geven over de oorzaak (of oorzaken) van het verdwijnen van chloorthalonil in de procedure van opvangen en verwerken.

3.2 Drainwater en slootwater

3.2.1 Metingen voor Wassenaar

De waterafvoer van drain Wv (Wassenaar, voor) en de concentraties gemeten voor drie bestrijdingsmiddelen in het water van deze drain zijn weergegeven in Tabel 5. Voor enkele perioden in de twee meetjaren zijn geen metingen beschikbaar, omdat de waterafvoer te laag was of omdat er storing optrad aan de apparatuur. Chloridazon kon in vrijwel alle drainwater-monsters worden gemeten. Er was geen duidelijke relatie tussen de hoogte van de concentratie chloridazon en de periode van bemonstering. Carbendazim werd in twee (van de negen) verzamelmonsters gemeten, beide keren in winter of vroege voorjaar; de andere waarden lagen beneden de aantoonbaarheidsgrens. Het omzettingsprodukt HTI van chloorthalonil kon in geen van de drainwatermonsters worden aangetoond.

Tabel 5 Drainafvoer per periode en concentraties van chloridazon, carbendazim en HTI gemeten in het water van drain Wv te Wassenaar (voor). < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald

Bemonsteringsperiode		Drainafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l) van		
van	tot		chloridazon	carbendazim	HTI
08-07-1992	08-09-1992	1570	<0,05	<0,2	<0,03
08-09-1992	10-11-1992	1490	0,19	<0,2	<0,02
10-11-1992	05-01-1993	1510	0,28	0,3	<0,02
05-01-1993	02-03-1993	1070	0,16	<0,1	<0,03
02-03-1993	27-04-1993	760	0,23	-	<0,03
25-06-1993	29-07-1993	510	0,42	<0,1	<0,1
29-07-1993	10-10-1993	1980	0,48	<0,1	<0,02
08-12-1993	02-02-1994	1700	0,13	<0,1	<0,03
02-02-1994	07-04-1994	1330	0,35	0,38	<0,03
07-04-1994	31-05-1994	1240	0,28	<0,05	<0,03

De waterafvoer van drain Wa (Wassenaar, achter) en de concentraties van metamitron gemeten in dit water zijn gegeven in Tabel 6. Deze drain voerde continu water af, mede omdat er een kwelstroom is vanuit de nabijgelegen duinen (met water-infiltratie). Slechts in één verzamelmonster (nazomer 1993) was het herbicide aantoonbaar.

Analyses werden uitgevoerd voor het water dat in de periode 20 tot 27 mei 1992 vanuit het buitenwater werd ingelaten in de meetsloot te Wassenaar. In deze periode kan ook wat water zijn uitgestroomd. Het volume van de waterverplaatsing was 320 m^3. De concentraties van chloridazon (< 0,05 µg/l), metamitron (<0,05 µg/l), HTI (< 0,02 µg/l) en prochloraz (< 0,02 µg/l) lagen beneden de aantoonbaarheidsgrens. Alleen carbendazim kon in dit water worden gemeten (0,3 µg/l).

De resultaten van de analyses voor vijf bestrijdingsmiddelen in het water afgevoerd uit de meetsloot te Wassenaar zijn weergegeven in Tabel 7. Chloridazon was in vrijwel alle monsters slootwater meetbaar, in het traject van 0,06 tot 0,92 µg/l. Het gemiddelde van de concentraties in slootwater (0,26 µg/l) komt overeen met het gemiddelde van de metingen in drainwater (0,25 µg/l). Voor een nauwkeuriger vergelijking van de concentraties van chloridazon in drainwater en uitgelaten slootwater te Wassenaar, zijn deze

uitgezet in Figuur 3. In drie periodes (najaar 1992, voorjaar 1993 en zomer 1993) waren de concentraties in drainwater en slootwater van dezelfde orde van grootte, met een tendens tot hogere concentraties in het drainwater. Aanvoer via de drains is dan vermoedelijk de belangrijkste bron van chloridazon. In het voorjaar van 1994 was de concentratie in het slootwater aanzienlijk hoger dan die in het drainwater. In deze toepassingsperiode was er vermoedelijk een bijdrage van een bovengrondse emissieroute, zoals overwaaien van spuitvloeistof.

Tabel 6 Drainafvoer per periode en concentraties van metamitron gemeten in het water van drain Wa te Wassenaar (achter). < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens

Bemonsteringsperiode		Drainafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l)
van	tot		
01-05-1992	20-05-1992	400	<0,05
17-06-1992	15-07-1992	210	<0,05
15-07-1992	08-09-1992	800	<0,05
08-09-1992	10-11-1992	1310	<0,05
10-11-1992	05-01-1993	1540	<0,05
05-01-1993	02-03-1993	1140	<0,05
02-03-1993	27-04-1993	890	<0,1
27-04-1993	25-06-1993	740	<0,1
25-06-1993	29-07-1993	450	<0,05
29-07-1993	10-10-1993	1500	0,5
10-10-1993	08-12-1993	1390	<0,05
08-12-1993	02-02-1994	1740	<0,05
02-02-1994	07-04-1994	1340	<0,1
07-04-1994	31-05-1994	1250	<0,05

Metamitron was in twee (van de 14) slootwatermonsters meetbaar rond 0,2 µg/l (Tabel 7). De positieve meting in de nazomer van 1993 kwam overeen met een positieve meting in het water van drain Wa in dezelfde periode (Tabel 5).

Tabel 7 Slootafvoer per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water afgevoerd uit de meetsloot te Wassenaar. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald

Bemonsteringsperiode		Slootafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l) van				
van	tot		chloridazon	metamitron	carbendazim	HTI	prochloraz
02-05-1992	20-05-1992	400	0,21	0,21	<0,2	<0,03	<0,05
13-06-1992	15-07-1992	300	0,14	<0,05	<0,2	<0,02	<0,02
15-07-1992	08-09-1992	1100	0,06	<0,05	<0,2	<0,03	<0,02
08-09-1992	10-11-1992	1400	0,14	<0,05	<0,2	<0,02	<0,05
10-11-1992	05-01-1993	1525	0,20	<0,05	0,2	<0,02	<0,10
05-01-1993	02-03-1993	1105	<0,05	<0,05	<0,1	<0,03	-
02-03-1993	27-04-1993	825	0,19	<0,1	2,4	<0,03	<0,1
27-04-1993	25-06-1993	540	0,12	<0,1	<0,1	<0,03	<0,1
25-06-1993	29-07-1993	480	0,17	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1
29-07-1993	10-10-1993	1740	0,33	0,19	<0,1	<0,02	<0,07
10-10-1993	08-12-1993	1385	0,38	<0,05	<0,1	<0,03	<0,1
08-12-1993	02-02-1994	1720	0,18	<0,05	<0,1	<0,03	-
02-02-1994	07-04-1994	1335	0,92	<0,1	0,13	<0,03	-
07-04-1994	31-05-1994	1245	0,57	<0,05	<0,05	<0,03	0,07

Carbendazim was in drie (van de 14) slootwatermonsters aantoonbaar (Tabel 7), met name in winter en vroege voorjaar. Eénmaal (maart/april 1993) werd een relatief hoge concentratie gemeten. Voor deze periode is geen drainwater-analyse voor carbendazim (ter vergelijking) beschikbaar. De twee andere meetbare concentraties in het slootwater waren wat lager dan die in het water van drain Wv (Tabel 5) in dezelfde periode. Het omzettingsprodukt HTI kon in geen van de slootwatermonsters worden aangetoond (Tabel 7), wat overeenkomt met het niet meetbaar zijn in drainwater. Het fungicide prochloraz werd slechts éénmaal in slootwater gemeten, in een concentratie dichtbij de aantoonbaarheidsgrens.

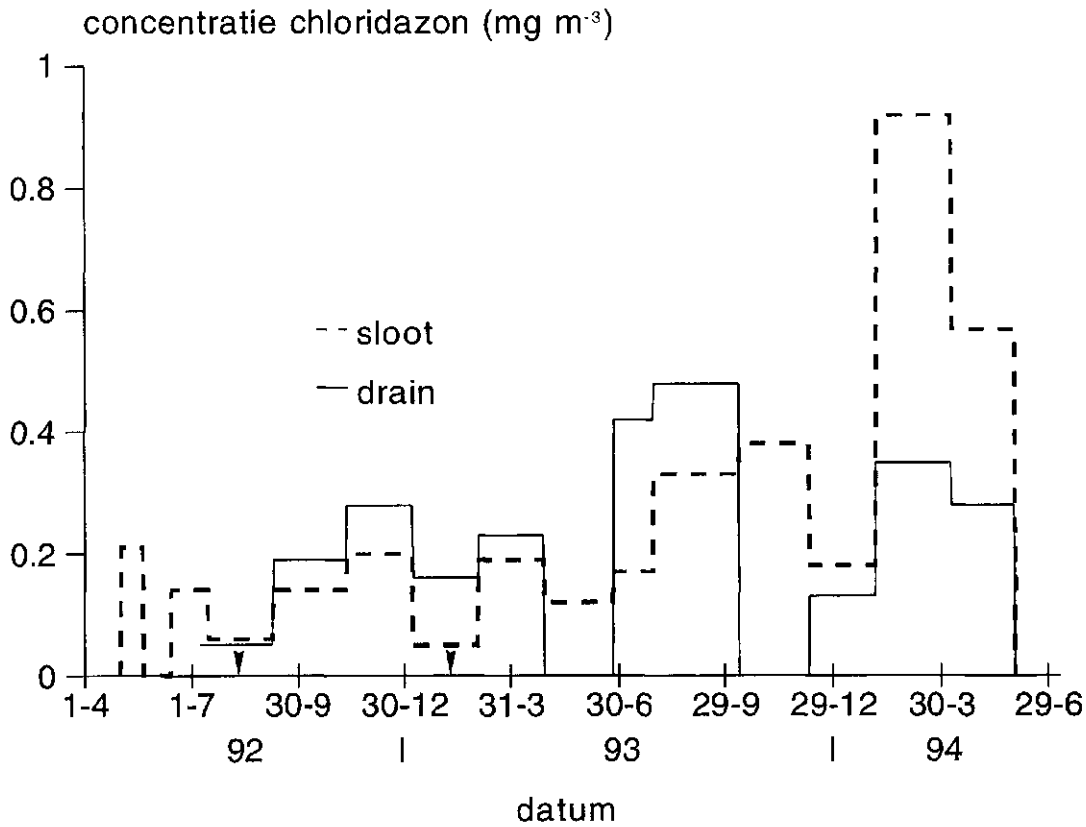

Fig. 3 Concentraties van chloridazon in drainwater (drain Wv) en afgevoerd slootwater te Wassenaar. Pijltje = niet aantoonbaar bij de aangegeven grens. Ontbrekende lijn: geen monster

De analyses werden uitgevoerd voor watermonsters die veelal over vrij lange perioden (8 weken) zijn verzameld. Binnen die perioden kunnen de concentraties tijdelijk aanzienlijk hoger zijn geweest. Vooral bij de bovengrondse emissies worden duidelijke 'golven' in de verontreiniging verwacht.

3.2.2 Metingen voor St Maartensbrug

De concentraties van vier bestrijdingsmiddelen gemeten in het water van draincombinatie Sv in het voorste proefperceel te St Maartensbrug zijn vermeld in Tabel 8. Het herbicide chloridazon werd in twee (van de zes) drainwatermonsters aangetoond, beide genomen in het najaar. Het aandeel positieve metingen voor dit middel en het algemene niveau zijn lager dan bij drain Wv te Wassenaar. Metamitron werd gemeten in één monster (van de zes), verzameld in de nazomer. Deze incidentele relatief hoge waarde komt overeen met het patroon voor dit herbicide voor drain Wa te Wassenaar (Tabel 6).

Carbendazim werd in drie drainwatermonsters (van de 12) aangetoond; éénmaal in de relatief hoge concentratie van 3,3 µg/l (Tabel 8). De twee hoogste concentraties werden gemeten in de winterperiode. Het omzettingsprodukt HTI (van chloorthalonil) werd in twee (van de 12) drainwatermonsters aangetoond, met name in voorjaar en zomer. Het is opmerkelijk dat de residuen van de verschillende bestrijdingsmiddelen veelal in uiteenlopende perioden werden aangetoond.

Tabel 8 Drainafvoer per periode en concentraties van vier bestrijdingsmiddelen gemeten in het water van draincombinatie Sv te St Maartensbrug (voor). Inundatie in juli-sept. 1992. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald. s = mengmonster van steekmonsters

Bemonsteringsperiode		Drainafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l) van			
van	tot		chloridazon	metamitron	carbendazim	HTI
12-06-1992	15-07-1992	s	<0,05	-	<0,2	<0,02
23-09-1992	12-11-1992	s	0,04	-	<0,2	<0,02
12-11-1992	05-01-1993	2040	<0,05	-	3,3	<0,02
05-01-1993	03-03-1993	830	<0,05	-	<0,1	<0,03
03-03-1993	27-04-1993	330	<0,05	-	<0,2	<0,03
27-04-1993	23-06-1993	1240	-	<0,1	<0,1	<0,03
23-06-1993	10-08-1993	260	-	<0,05	0,2	0,2
10-08-1993	12-10-1993	770	-	0,4	<0,1	<0,02
12-10-1993	08-12-1993	1360	0,20	-	<0,1	<0,03
08-12-1993	02-02-1994	1970	-	<0,05	0,38	<0,03
02-02-1994	07-04-1994	1080	-	<0,1	<0,05	<0,03
07-04-1994	28-04-1994	540	-	<0,05	<0,05	0,08

De resultaten van de bestrijdingsmiddel-analyses in het water van draincombinatie Sa te St Maartensbrug (achter) zijn weergegeven in Tabel 9. Chloridazon werd aangetoond in vier van de zes drainwater-verzamelmonsters. De hoogste waarde werd gemeten in juli 1993 bij de start van het inunderen van het perceel (ter bestrijding van bodemziekten). De concentraties in de winterperiode waren relatief laag. Metamitron werd in geen van de zes geanalyseerde watermonsters van draincombinatie Sa aangetoond.

Carbendazim werd in drie drainwatermonsters (van de elf) aangetoond, tweemaal net boven de aantoonbaarheidsgrens (Tabel 9). De relatief hoge waarde van 2,2 µg/l werd gemeten in de winter. Het omzettingsprodukt HTI werd aangetoond in drie monsters (van de elf), waarbij verreweg de hoogste concentratie werd gemeten bij het inunderen van het proefperceel. De twee andere aantoonbare concentraties betreffen drainwater in najaar en winter.

Het buitenwater ingelaten in de meetsloot, achterop het bedrijf te St Maartensbrug, werd geanalyseerd op vijf bestrijdingsmiddelen. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 10. Van de herbiciden was chloridazon éénmaal net aantoonbaar, terwijl metamitron niet werd aangetoond. Verreweg de hoogste concentratie (0,5 µg/l) werd gemeten voor carbendazim (één positieve meting). Het omzettingsprodukt HTI werd niet aangetoond. Het fungicide prochloraz was tweemaal aantoonbaar in zeer lage concentraties. Voor de meeste middelen was er geen omvangrijke aanvoer vanuit het buitenwater naar de meetsloot.

Tabel 9 Drainafvoer per periode en concentraties van vier bestrijdingsmiddelen in het water van draincombinatie Sa te St Maartensbrug (achter). Inundatie in juli - sept. 1993. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald. s = mengmonster van steekmonsters

Bemonsteringsperiode		Drainafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l) van			
van	tot		chloridazon	metamitron	carbendazim	HTI
12-06-1992	15-07-1992	s	-	<0,05	<0,2	<0,02
15-07-1992	16-09-1992	s	-	<0,05	<0,2	<0,03
23-09-1992	12-11-1992	s	-	<0,05	<0,2	0,12
12-11-1992	05-01-1993	1920	-	<0,05	2,2	0,25
05-01-1993	03-03-1993	820	-	-	0,2	-
03-03-1993	27-04-1993	250	-	-	-	<0,03
07-07-1993	13-07-1993	930	0,26	-	0,2	1,3
28-09-1993	12-10-1993	2380	0,14	-	<0,1	<0,02
12-10-1993	08-12-1993	1480	0,13	<0,05	<0,1	<0,03
08-12-1993	02-02-1994	1970	<0,05	-	<0,1	<0,03
02-02-1994	07-04-1994	1080	<0,05	-	<0,05	<0,03
07-04-1994	28-04-1994	540	0,13	-	<0,05	<0,03

Tabel 10 Slootinlaat per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water dat werd ingelaten in de meetsloot te St Maartensbrug. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald. s = mengmonsters van steekmonsters

Bemonsteringsperiode		Slootinlaat (m^3)	Concentratie (µg/l) van				
van	tot		chloridazon	metamitron	carbendazim	HTI	prochloraz
12-06-1992	15-07-1992	s	<0,05	<0,05	<0,2	<0,03	0,04
15-07-1992	16-09-1992	s	<0,05	<0,05	<0,2	<0,03	0,06
20-04-1993	27-04-1993	138	-	<0,1	-	-	-
27-04-1993	23-06-1993	1269	0,08	<0,05	0,5	<0,03	<0,1
23-06-1993	10-08-1993	370	<0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,2

De concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen in het water dat uit de meetsloot te St Maartensbrug werd gepompt (voorop het bedrijf) zijn weergegeven in Tabel 11. Chloridazon kon worden aangetoond in zes (van de 13) monsters van de meetsloot. Relatief hoge concentraties werden gemeten in het voorjaar (evenals bij Wassenaar; Tabel 7), de tijd waarin chloridazon veelal wordt toegepast. Het gemiddelde van de concentraties in slootwater is driemaal zo hoog als het gemiddelde voor het drainwater op dit bedrijf. Deze resultaten wijzen op een duidelijke bijdrage van één of meer bovengrondse emissieroutes, bijv. van overwaaien van spuitvloeistof. In het slootwater lag metamitron vrijwel altijd beneden de aantoonbaarheidsgrens. Dit komt globaal overeen met de zeer lage concentraties in het drainwater op dit bedrijf.

Carbendazim werd in zes (van de 13) slootwatermonsters aangetoond (Tabel 11). Een relatief hoge concentratie werd gemeten in de inundatie-periode voor perceel Sv (juli-sept. 1992). De relatief hoge concentratie aan het eind van 1992 komt overeen met de relatief hoge concentraties in het water van beide draincombinaties Sv en Sa in deze periode. Gemiddeld was de concentratie van carbendazim in slootwater (0,16 µg/l) wat lager dan de gemiddelde concentratie in drainwater (0,28 µg/l), mogelijk door verdunning. Het omzettingsprodukt HTI kon in drie (van de 13) slootwater-monsters worden aangetoond (Tabel 11), waarbij twee concentraties vlak boven de aantoonbaarheidsgrens lagen. De relatief hoge concentratie werd gemeten in de periode waarin het begin van de inundatie viel en er ook een relatief hoge concentratie in drainwater werd gemeten (Tabel 9). Het gemiddelde van de concentraties van HTI in slootwater is laag, evenals het gemiddelde voor de drainwatermonsters. Prochloraz kon in vier (van de tien) slootwatermonsters worden gemeten, in lage concentraties vlak bij de aantoonbaarheidsgrens.

Tabel 11 Slootafvoer per periode en concentraties van vijf bestrijdingsmiddelen gemeten in het water gepompt uit de meetsloot te St Maartensbrug. Inundaties in juli - sept. 1992 en juli - sept. 1993. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald. s = mengmonster van steekmonsters

Bemonsteringsperiode		Slootafvoer (m^3/ha)	Concentratie (µg/l) van				
van	tot		chloridazon	metamitron	carbendazim	HTI	prochloraz
12-06-1992	15-07-1992	s	<0,05	<0,05	<0,2	<0,03	0,04
15-07-1992	16-09-1992	s	<0,05	<0,05	0,69	<0,03	0,02
23-09-1992	12-11-1992	s	<0,04	0,05	<0,2	0,05	0,05
12-11-1992	05-01-1993	10479	<0,05	<0,05	0,6	<0,02	<0,10
05-01-1993	03-03-1993	9391	<0,05	<0,05	0,2	<0,03	-
03-03-1993	27-04-1993	2009	0,34	<0,1	0,2	<0,03	<0,05
27-04-1993	23-06-1993	7029	0,07	<0,05	0,3	<0,03	<0,05
23-06-1993	10-08-1993	8910	0,11	<0,05	<0,1	0,3	<0,1
10-08-1993	12-10-1993	19575	<0,05	<0,1	<0,1	<0,02	<0,1
12-10-1993	08-12-1993	12529	0,12	<0,05	<0,1	<0,03	<0,1
08-12-1993	02-02-1994	23239	<0,05	<0,05	<0,1	<0,03	-
02-02-1994	07-04-1994	10462	0,24	<0,1	0,05	<0,03	-
07-04-1994	28-04-1994	3739	2,4	<0,05	<0,05	0,06	0,10

De analyses werden uitgevoerd voor watermonsters die veelal over vrij lange perioden (8 weken) zijn verzameld. Binnen die perioden kunnen de concentraties tijdelijk aanzienlijk hoger zijn geweest. Vooral bij bovengrondse emissies worden duidelijke 'golven' in de verontreiniging verwacht.

3.2.3 Afname in slootwater

De afname van de bestrijdingsmiddelen tijdens de hele procedure van verzamelen en verwerken van de slootwatermonsters werd gemeten. De concentraties van de bestrijdingsmiddelen in de mengoplossing toegediend aan het slootwater uit Wassenaar en St Maartensbrug werden gecontroleerd via analyses. Eén monster werd direct geanalyseerd; het andere na 14 dagen invriezen. De gemeten concentraties kwamen deels vrij goed overeen met de nominale concentraties. In andere gevallen werden er duidelijke verschillen gemeten, met een relatief hoge en een relatief lage waarde (van der Pas,

1994a). Het invriezen van deze oplossingen had geen duidelijke afname tot gevolg. Uit de metingen volgt dat de nominale concentratie de beste basis is om de afname van de middelen in het slootwater tijdens verzamelen en verwerken aan te relateren.

De resultaten van het afname-experiment met slootwater zijn weergegeven in Tabel 12. Voor chloridazon werd het meest teruggevonden (96%) en voor metamitron en HTI werd rond 90% teruggevonden. De percentages rond 70% voor carbendazim en prochloraz zijn redelijk hoog, gezien de uitgebreide procedure van bemonsteren en verwerken. De procedure voor drainwater is vrijwel dezelfde, zodat vrijwel dezelfde afname van de middelen wordt verwacht. Gezien deze percentages kunnen de werkelijke concentraties van carbendazim en prochloraz omstreeks 1,4 maal de meetwaarden zijn geweest.

Chloorthalonil verdween vrijwel geheel tijdens de procedure van bemonsteren en verwerken, zowel bij die voor regenwater als bij die voor slootwater. Door het sterk apolaire karakter kan deze verbinding worden gebonden aan oppervlakken, zelfs aan de glaswand van de flessen. Het invriezen van het water zou dit kunnen versterken. Chloorthalonil is weinig vluchtig, maar door relatieve ophoping van de apolaire verbinding aan het grensvlak water/lucht zou onverwacht snelle vervluchtiging kunnen optreden. De halfwaardetijd voor de hydrolyse van chloorthalonil in buffers van pH5 en pH7 werd gemeten door van der Linden (1977). Hij vond halfwaardetijden langer dan 49 dagen. Aanzienlijke hydrolyse in water is dus niet waarschijnlijk. Schattingen van het mogelijk belang van enkele afname-processen voor chloorthalonil worden gemaakt door van der Pas (1994a). Ook het bemonsteren en analyseren van andere sterk apolaire stoffen als deltamethrin en (es)fenvaleraat lijkt voorlopig weinig zinvol. De oplosbaarheid van deze stoffen is zeer laag: < 0,2 µg/l voor deltamethrin en 2 µg/l voor esfenvaleraat (Tomlin, 1994). Dit is nog lager dan de oplosbaarheid van chloorthalonil (900 µg/l). Verder onderzoek is nodig om de processen bij de afname van apolaire bestrijdingsmiddelen te achterhalen en om betere werkwijzen voor bemonsteren en verwerken te ontwikkelen.

Tabel 12 Nominale begin-concentraties en concentraties gemeten aan het eind van het afname-experiment met slootwater uit Wassenaar en St Maartensbrug, met de gemiddelde percentages teruggevonden. Nominale begin-concentratie HTI van 1,07 µg/l voor Wassenaar slootwater en van 1,22 µg/l voor St Maartensbrug slootwater

Middel	Nominale concentratie (µg/l)	Gemeten concentratie (µg/l)		Gemiddeld percentage
		Wassenaar	St Maartensbrug	
chloridazon	1,22	1,22	1,13	96
metamitron	1,01	0,89	0,96	92
carbendazim	1,04	0,58	0,83	68
chloorthalonil	1,20	0,04	<0,02	<2,5
HTI 1,07	1,22	0,93	1,08	87
prochloraz	1,22	0,92	0,93	76

3.3 Gehaltes in waterbodem

De resultaten van de analyse van acht regelmatig gebruikte bestrijdingsmiddelen in de waterbodem van de meetsloten zijn vermeld in Tabel 13. Zes middelen konden in geen van de vier monsters worden aangetoond. De fungiciden prochloraz en procymidon werden op één tijstip in de waterbodem te St Maartensbrug gemeten, in een gehalte net boven de aantoonbaarheidsgrens. Deze resultaten geven aan dat er geen duidelijke accumulatie van deze middelen in de waterbodems optreedt.

Tabel 13 Gehaltes van acht bestrijdingsmiddelen in de waterbodem van de meetsloten te Wassenaar en St Maartensbrug. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald

Middel	Gehalte (mg/kg)			
	Wassenaar		St Maartensbrug	
	mei 1992	juli 1994	april 1992	augustus 1994
chloridazon	<0,01	<0,003	<0,01	<0,002
metamitron	<0,02	<0,003	<0,02	<0,002
carbendazim	<0,05	<0,005	<0,02	<0,005
chloorthalonil	<0,005	<0,005	<0,002	<0,005
prochloraz	<0,02	<0,005	0,004	<0,002
procymidon	<0,005	<0,002	0,004	<0,003
deltamethrin	-	-	<0,01	<0,003
(es)fenvaleraat	<0,01	<0,003	-	-

3.4 Metingen voor 1,3-dichloorpropeen

De resultaten van de analyses voor 1,3-dichloorpropeen, 3-chloorallylalcohol en 1,2-dichloorpropaan in het grondwater zijn weergegeven in Tabel 14. De werkzame stof 1,3-dichloorpropeen werd in geen van de vijf geanalyseerde monsters aangetoond. Het omzettingsprodukt 3-chloorallylalcohol werd in drie (van de tien) grondwatermonsters, genomen na de toepassing, aangetoond. Dit in relatief lage concentraties gezien de hoge dosering van de moederstof. Het bijprodukt 1,2-dichloorpropaan werd in geen van de grondwatermonsters aangetoond.

Tabel 14 Concentraties 1,3-dichloorpropeen, 1,2-dichloorpropaan en 3-chloorallylalcohol in grondwater bemonsterd voor en na de ontsmetting van veld Wv te Wassenaar. < = lager dan de aantoonbaarheidsgrens. - = niet bepaald

Verbinding	Concentratie (µg/l)					
	vooraf	na 42 d	na 91 d	na 140 d	na 197 d	na 268 d
1,3-dichloorpropeen	<0,1	<0,1	<0,1	-	-	-
	<0,1	-	<0,1	-	-	-
3-chloorallylalcohol	<0,2	3,0	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
	<0,2	0,6	<0,2	0,4	<0,2	<0,2
1,2-dichloorpropaan	<0,2	<0,2	<0,2	-	-	-
	<0,2	-	<0,2	-	-	-

In de drainwatermonsters genomen vóór de toediening (1x) en na de toediening (5x) kon 1,3-dichloorpropeen niet worden aangetoond, bij een aantoonbaarheidsgrens van

0,1 µg/l. Ook 3-chloorallylalcohol kon niet in de monsters worden aangetoond, bij de aantoonbaarheidsgrens van 0,2 µg/l. Het bijprodukt 1,2-dichloorpropaan was eveneens in geen van de monsters aantoonbaar (<0,2 µg/l).

In de watermonsters uit de meetsloot, genomen naast het ontsmette perceel Wv te Wassenaar, kon 1,3-dichloorpropeen niet worden aangetoond (<0,1 µg/l). Het omzettingsprodukt 3-chloorallylalcohol was eveneens in geen van de slootwatermonsters aantoonbaar (<0,2 µg/l). Ook het bijprodukt 1,2-dichloorpropaan lag in alle monsters beneden de aantoonbaarheidsgrens van 0,2 µg/l. Verdere details over deze metingen worden gegeven door van der Pas (1994b).

4 Algemene bespreking en conclusies

De meetresultaten in dit onderzoek kunnen worden vergeleken met de normstelling voor bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater, die recent is beschreven door van Meerendonk et al. (1994). Ten aanzien van oppervlaktewater dat dient als grondstof voor de bereiding van drinkwater geldt een wettelijke norm van 0,1 µg/l voor elk bestrijdingsmiddel. Toxiciteitsgegevens voor waterorganismen zijn gebruikt om voor een deel van de bestrijdingsmiddelen grenswaarden of indicatieve MTR's (maximaal toelaatbare risico-niveaus) te berekenen. De indicatieve MTR afgeleid voor chloridazon is 1,8 µg/l. De grenswaarde gesteld voor carbendazim is 0,03 µg/l. Voor de andere middelen moeten nog normen worden afgeleid uit toxiciteitstoetsen.

Voor vijf bestrijdingsmiddelen werd de afname tijdens het opvangen van het regenwater en het behandelen van de monsters tussen opvangen en analyse onderzocht. Van de middelen chloridazon, metamitron, carbendazim en prochloraz werd bij het nabootsen van de hele procedure 57 tot 93 % van de begin-concentratie teruggevonden.

Het herbicide chloridazon werd in St Maartensbrug driemaal (in de vier opvangperioden) gemeten in het regenwater. Metamitron werd in één meetperiode (van de vijf) te Wassenaar gemeten. Het traject van de meetbare concentraties van deze herbiciden in regenwater liep van 0,1 tot 0,35 µg/l. Door de afname tijdens de meetprocedure kunnen de werkelijke concentraties van metamitron omstreeks 1,7 maal zo hoog zijn geweest als de meetwaarden. In de meeste neerslagmonsters (bijna 80%) lagen chloridazon en metamitron beneden de bepalingsgrens.

Van de fungiciden werd carbendazim in vier perioden in regenwater gemeten, in het traject van 0,1 tot 0,3 µg/l. Dit is ruim boven de grenswaarde van 0,03 µg/l voor carbendazim in oppervlaktewater. De werkelijke concentraties van carbendazim kunnen omstreeks 1,7 maal zo hoog zijn geweest als deze meetwaarden. In bijna 70% van de neerslagmonsters lag de concentratie van dit middel beneden de bepalingsgrens van omstreeks 0,1 µg/l. Prochloraz werd slechts éénmaal aangetoond (te St Maartensbrug), in de relatief lage concentratie van 0,1 µg/l. In meer dan 90% van de monsters lag de concentratie van prochloraz beneden de bepalingsgrens.

Het niveau van de hier gemeten concentraties in regenwater, opgevangen op ruime afstand van de behandelde velden, is lager dan zo nu en dan gemeten in enkele andere studies bij vollegrondsteelten (Heemraadschap Fleverwaard, 1993). Verwacht wordt dat het plaatsen van de opvangvaten dichtbij de bespoten percelen leidt tot aanzienlijke depositie van spuitvloeistof-druppeltjes in de opvang. De huidige metingen komen globaal overeen met die van de Provincie Zuid-Holland (1994) te Hillegom: een gemiddelde concentratie <0,1 µg/l, met zo nu en dan een uitschieter van enkele tienden µg/l.

Om inzicht te krijgen in de bijdrage van de concentratie in de neerslag aan de verontreiniging van waterlopen met bestrijdingsmiddelen wordt een vergelijking gemaakt met de bijdrage door overwaaien van spuitvloeistof bij de toepassing op de percelen. Stel er valt in een week 15 mm neerslag met een concentratie bestrijdingsmiddel van 0,3 µg/l. Voor een slootdiepte van 0,25 meter geeft dat een bijdrage van 0,02 µg/l aan de

concentratie in het slootwater. Indien bij een bespuiting de depositie per oppervlak op het slootwater 2% van de dosering (laag in het praktijktraject) van 1 kg/ha is dan geeft dat een bijdrage van 8,0 µg/l aan de slootwater-concentratie. Zelfs bij een zeer geringe depositie per oppervlak op het water van 0,2% van de dosering van 1 kg/ha is de bijdrage van 0,8 µg/l door overwaaien nog aanzienlijk groter dan die van de neerslag-concentratie.

In het experiment betreffende de afname van de bestrijdingsmiddelen tijdens de procedure van verzamelen en verwerken van de slootwater-monsters werd van vijf verbindingen 68 tot 96% teruggevonden. Chloorthalonil verdween vrijwel geheel tijdens de procedure van bemonsteren en verwerken, zowel bij die voor neerslag als bij die voor slootwater. Verder onderzoek is nodig om de processen bij de afname van apolaire bestrijdingsmiddelen te achterhalen en om betere werkwijzen voor bemonsteren en verwerken te ontwikkelen.

Het herbicide chloridazon werd in de meeste drainwatermonsters van de behandelde percelen aangetoond. De mediaan-waarde van alle drainwater-concentraties was 0,13 µg/l en de 90-percentiel waarde was 0,37 µg/l. Voor de standaard-situatie in de toelatingsprocedure voor bestrijdingsmiddelen werd de gemiddelde uitspoeling van chloridazon geschat op <0,1 µg/l, met een traject van nihil tot 1 µg/l (van de Plassche & Linders, 1990). Voor weinig-humeuze zandgronden zou deze schatting hoger uitkomen. De uitspoeling van chloridazon in de huidige studie komt globaal overeen met de verwachtingen op basis van laboratorium-gegevens en model-berekeningen.

In het uitgelaten water van de meetsloten was chloridazon in de meer dan de helft van de perioden aantoonbaar. De mediaan-waarde is 0,14 µg/l en de 90-percentiel waarde bedraagt 0,53 µg/l. Te Wassenaar lagen de concentraties voor de meetsloot gemiddeld op hetzelfde niveau als die in drainwater, met een uitschieter in het slootwater in het voorjaar. In St Maartensbrug was het niveau van de concentraties in slootwater gemiddeld duidelijk hoger dan in het drainwater. De resultaten voor beide lokaties duiden op een belangrijke bovengrondse emissieroute voor chloridazon, bijv. via overwaaien van spuitvloeistof. De 90-percentiel meetwaarde ligt beneden de indicatieve MTR van 1,8 µg/l voor chloridazon in oppervlaktewater.

Het herbicide metamitron werd in een zeer beperkt aantal drainwatermonsters (twee van de 25) aangetroffen. De mediaan-waarde van de concentraties is <0,05 µg/l en de 90-percentiel waarde <0,1 µg/l. Dit is onverwacht laag omdat voor de standaard-situatie in de toelatingsprocedure (Beek et al., 1993) een gemiddelde uitspoeling van 1 µg/l wordt verwacht (traject 0,1 tot 3 µg/l). Dit zou bij weinig-humeuze zandgronden nog hoger zijn. Bij incubatie van metamitron in deze gronden (Matser et al., 1995) is gebleken dat het middel zeer snel wordt omgezet, met een halfwaardetijd van slechts enkele dagen. De micro-organismen in deze gronden hebben zich aangepast aan metamitron (adaptatie), waardoor ze het middel versneld kunnen omzetten. Tot voor kort was dit verschijnsel niet bekend voor de triazinonen, waartoe metamitron behoort. Het zo nu en dan uitspoelen op laag niveau houdt mogelijk verband met de relatief trage omzetting van de resterende lage gehaltes van metamitron in de gronden.

Ook in het water van de meetsloten werd metamitron slechts in een zeer beperkt aantal perioden (drie van de 27) aangetoond. De mediaan-waarde is <0,05 µg/l en de 90-percentiel waarde is <0,1 µg/l. Er is geen duidelijke aanwijzing voor overwaaien van metamitron.

Het fungicide carbendazim werd in een kwart van de meetperioden (acht van de 32) in het drainwater op de twee lokaties gemeten. De mediaan-waarde van de metingen is <0,2 µg/l en de 90-percentiel waarde is 0,4 µg/l. In St Maartensbrug werd tweemaal een relatief hoge concentratie carbendazim in drainwater (resp. 2,2 en 3,3 µg/l) aangetroffen, beide keren in de winterperiode. Gezien de afname in de meetprocedure kunnen de werkelijke concentraties omstreeks 1,5 maal zo hoog zijn geweest. Nagegaan dient te worden of deze waarden afkomstig zijn van de toepassingen in voorjaar en zomer op het gewas of van het toedienen met ontsmet plantgoed in het najaar. Met de laatste wordt een hogere dosering op het veld aangebracht, via de bloembollen die nog nat zijn van de ontsmetting. In de toelatingsprocedure werd het risico van uitspoelen van carbendazim naar grondwater onlangs gesignaleerd (Maslankiewicz en Linders, 1993). Voor voorjaars-toepassing werd een gemiddelde uitspoeling naar het bovenste grondwater geschat van 20 µg/l (traject nihil tot 50 µg/l) en voor najaarstoepassing lag dit hoger. Het vaststellen van de werkelijke uitspoeling van carbendazim ten gevolge van de verschillende toepassingen (bovengronds, met de bollen) vergt nader onderzoek.

In het water afgevoerd uit de meetsloten was carbendazim in een kwart van de perioden meetbaar. De mediaan-waarde was <0,2 µg/l, terwijl de 90-percentiel waarde 0,5 µg/l was. Ook hier waren de werkelijke concentraties mogelijk omstreeks 1,5 maal zo hoog. Bij enkele hogere concentraties in voorjaar en zomer speelt mogelijk overwaaien van spuitvloeistof een rol. De positieve metingen liggen aanzienlijk boven de grenswaarde van 0,03 µg/l voor carbendazim in oppervlaktewater. Wel liggen de in dit onderzoek gemeten concentraties in de sloten lager dan die regelmatig gemeten in monitoring-studies in bloembollenteelt-gebieden (Hoogheemraadschap van Rijnland, 1992). Voor carbendazim moet dan ook gezocht worden naar andere, vermoedelijk grotere, emissiebronnen.

Verreweg de meeste concentraties van HTI in drainwater waren laag; de mediaan-waarde is <0,04 µg/l. Voor de metingen buiten de inundatie-periode in 1993 is de 90-percentiel waarde 0,10 µg/l. In het kader van de toelatingsprocedure werd geschat dat HTI in veel grotere mate zou uitspoelen. Voor voorjaarstoepassing werd een uitspoeling naar het bovenste grondwater verwacht van >17 µg/l (Sparenburg en Linders, 1991). Bij het recente onderzoek van Matser et al. (1995) is gebleken dat HTI duidelijk sterker wordt geadsorbeerd aan gronden dan werd aangenomen. In het slootwater werd HTI slechts in twee perioden (van de 26, buiten de inundatie-periode) aangetoond. De concentraties hadden een mediaan-waarde <0,03 µg/l en een 90-percentiel waarde <0,06 µg/l.

De concentratie van het fungicide prochloraz in slootwater lag in 20 van de 21 meetperioden beneden 0,1 µg/l en in één periode net daarboven.

Het uitspoelingsgedrag van enkele bestrijdingsmiddelen (bijv. chloridazon) komt globaal overeen met de schatting in de toelatingsprocedure uitgaande van algemene basis-gegevens uit literatuur en dossier. Duidelijke afwijkingen treden echter ook op, zoals bij

metamitron dat versneld wordt omgezet in bloembollengronden en bij HTI dat sterker wordt geadsorbeerd dan verwacht. Voor nauwkeurige evaluatie, bijv. in het kader van de ontwikkeling van milieubewuste teeltsystemen, is het gewenst dat de interacties van de middelen met de betreffende gronden worden onderzocht.

In perioden waarin een perceel te St Maartensbrug werd geïnundeerd (ter bestrijding van sommige bodemziekten) werden enkele relatief hoge concentraties van bestrijdingsmiddelen gemeten in drainwater en slootwater. Meer gedetailleerd onderzoek is nodig om na te gaan in hoeverre inundatie het risico van uitspoelen naar grondwater en waterlopen vergroot en of er risico is van oppervlakte-afspoeling van residuen.

In dit onderzoek zijn er enkele perioden waarin vermoedelijk overwaaien van spuitvloeistof heeft plaatsgevonden, gezien de relatief hoge concentraties in slootwater. Verder was de invloed van overwaaien op de concentratie in de meetsloten veelal beperkt. Hierbij moet bedacht worden dat de situatie op de meetbedrijven relatief gunstig was: door rijstroken langs de waterlopen was er een spuitvrije zone van verscheidene meters. Een aanzienlijk grotere belasting van het oppervlaktewater treedt op bij bespuiting tot dicht op de slootkant (van de Peppel et al., 1995).

In water dat werd ingelaten in de meetsloten uit andere waterlopen werd carbendazim tweemaal gemeten. Verder leverde het beperkte aantal metingen geen aanwijzing op dat de residuen in ingelaten water een belangrijke bijdrage leverden aan de concentraties in de meetsloten.

Bij de analyse van de waterbodems op acht regelmatig gebruikte bestrijdingsmiddelen kwam geen duidelijke aanwijzing voor accumulatie naar voren.

Het grondontsmettingsmiddel 1,3-dichloorpropeen werd in steekmonsters van grondwater, drainwater en slootwater niet aangetoond (<0,1 µg/l). Het omzettingsprodukt 3-chlooral-lylalcohol werd enkele malen in het grondwater aangetoond, maar niet in het drainwater of slootwater. Bij het transport in de gondwaterzone treedt vrij snelle omzetting op (Matser et al., 1995). Het bijprodukt 1,2-dichloorpropaan, dat nog slechts in een zeer laag gehalte in het handelsprodukt zit, was niet aantoonbaar (<0,2 µg/l).

De analyses werden uitgevoerd voor watermonsters die veelal over vrij lange periodes (8 weken) zijn verzameld. Binnen die periodes kunnen de concentraties tijdelijk aanzienlijk hoger zijn geweest. Vooral bij bovengrondse emissies worden duidelijke 'golven' in de verontreiniging verwacht.

Bij vergelijking van de meetwaarden met de normen komt vooral de normoverschrijding bij carbendazim naar voren. Zowel in neerslag als in drainwater en slootwater wordt de grenswaarde van 0,03 µg/l herhaaldelijk overschreden, in enkele perioden zelfs in hoge mate. In de meeste drainwater- en slootwatermonsters overschrijdt chloridazon de wettelijke norm van 0,1 µg/l voor oppervlaktewater dat bestemd is voor de bereiding van drinkwater. De indicatieve MTR van 1,8 µg/l voor chloridazon werd in één periode (waterloop in voorjaar) overschreden.

Een algemene conclusie is dat regenwater en drainwater veelal niet de belangrijkste bronnen zijn voor de verontreiniging van waterlopen met bestrijdingsmiddelen vanuit de bloembollenteelt. Spuitvrije zones van voldoende breedte zijn essentieel om het overwaaien terug te dringen. Wat betreft de andere (wellicht grotere) emissies dient vooral gelet te worden op de handelingen met bestrijdingsmiddelen en apparatuur in de bedrijfsgebouwen, op de erven en op de verspreide vul- en spoelplaatsen. Om echter over enkele jaren te kunnen voldoen aan de strenge normen voor de waterkwaliteit vereist het uitspoelingsgedrag van risico-middelen nadere aandacht.

Literatuur

Anonymus, 1993. *Bodem-boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek.* Delft, Nederlands Normalisatie-instituut. NPR 5741.

Doorn, C. van, M. Vink en J.M. van der Poll, 1995. 'Gas chromatographic determination of chlorothalonil and its metabolite 4-hydroxy-2,5,6-trichlorophtalonitrile (HTI) in water.' *Chromatographia* 40: 458-462.

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

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

Groenendijk, P., A. van den Toorn en J. Pankow., i.v. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Veldonderzoek naar de waterbalans en de uitspoeling van nutriënten.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.4.

Heemraadschap Fleverwaard, 1993. *Bestrijdingsmiddelen in neerslag en in oppervlaktewater.* Lelystad, Heemraadschap Fleverwaard.

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

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

Linden, C. van der, 1977. 'Effect of the pH on the hydrolysis of chlorothalonil.' *J. Agric. Food. Chem.* 25: 205-210.

Matser, A.M., L.J.T. van der Pas, J.J.T.I. Boesten en M. Leistra., 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Adsorptie en omzetting van bestrijdingsmiddelen in bloembollengronden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.2.

Meerendonk, J.H. van, J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq, en H.L Barreveld, 1994. *Speuren naar sporen II.* 's-Gravenhage, Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat, Rapport RIKZ-94.007 en Nota RIZA 94.013.

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

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

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

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

Niet gepubliceerde bronnen

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

Doorn, C. van, 1993. *Bepaling van cluster II van bestrijdingsmiddelen.* Zeist, TNO Voeding, Instituut voor Biotechnologie en Chemie, Divisie Analyse. SOP AANA-/PES/077.

Maslankiewicz, L. en J.B.H.J. Linders, 1993. *Carbendazim.* Bilthoven, RIVM, Adviescentrum Toxicologie. Adviesrapport 93/679101/098.

Pas, L.J.T. van der, 1994a. *Kwaliteitscontrole van de verwerking van slootwater- en regenwatermonsters met bestrijdingsmiddelen.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 292.

Pas, L.J.T. van der, 1994b. *Meting van bestrijdingsmiddelen en relevante omzettingsprodukten in drainwater, slootwater en waterbodems bij proefpercelen te Wassenaar en St Maartensbrug.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Interne Mededeling 318.

Plassche, E. van de, J.B.H.J. Linders, 1990. *Milieufiche chloridazon.* Bilthoven, RIVM, Adviescentrum Toxicologie. Adviesrapport 88/678801/042.

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