

DLO STARING CENTRUM
KIWA NV, ONDERZOEK EN ADVIES

RIVM rapport 715801 005

**Beoordeling van het gedrag van bestrijdings-
middelen in de verzadigde zone van de bodem**

AMA van der Linden¹, CGEM van Beek³, JJTI
Boesten², M Leistra², CR Meinardi¹, LM Puijker³

juni 1999

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieu en het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij in het kader van project 715801, Verspreiding Bestrijdingsmiddelen.

¹ RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, telefoon: 030 - 274 91 11; fax: 030 - 274 29 71

² SC-DLO, Postbus 125, 6700 AC Wageningen, telefoon: 0317 47 42 00, fax: 0317 42 48 12

³ Kiwa NV, Onderzoek en Advies, Postbus 1072, 3430 BB Nieuwegein, telefoon: 030 6069511, fax: 030 6061165

Voorwoord

Tijdens de voorbereiding van het MeerJarenPlan-Gewasbescherming [MJP-G (1991)] werd in beleidskringen gesproken over de mogelijkheid om in de beoordelings- en toelatingsprocedure rekening te houden met mogelijke omzetting van bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten in de verzadigde zone van de bodem. In het MJP-G werd vastgelegd dat rekening kan worden gehouden met omzetting in de verzadigde zone en een projectgroep, met vertegenwoordigers van Kiwa NV, RIVM en SC-DLO, werd gevraagd een protocol op te stellen voor laboratoriumstudies waarmee omzettingen in de verzadigde zone kunnen worden bestudeerd. De projectgroep stelde een aantal randvoorwaarden vast en gaf aanbevelingen voor dergelijk onderzoek; zij achtte de tijd toen nog niet rijp voor het geven van een richtlijn [Van den Berg *et al.* (1992)].

Aan dezelfde drie instituten werd tijdens de voorbereiding van het Besluit Milieutoelatingseisen Bestrijdingsmiddelen [Bmb (1995)] gevraagd beoordelingscriteria en een methodiek (berekeningstechniek) te ontwikkelen voor de evaluatie van studies naar het gedrag van bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten in de verzadigde zone. De projectgroep heeft nagenoeg dezelfde samenstelling gehouden; de plaats van R van den Berg (RIVM) is ingenomen door CR Meinardi (RIVM). De samenstelling van de projectgroep is: CGEM van Beek en LM Puijker (Kiwa NV), AMA van der Linden (voorzitter) en CR Meinardi (RIVM), JTI Boesten en M Leistra (SC-DLO).

Leden van de projectgroep 'Bmb', JBHJ Linders (RIVM) en WWM Brouwer (PD) is dank verschuldigd voor het kritisch lezen van het manuscript.

De schrijvers van dit rapport zijn zich terdege bewust dat de kennis van de ondergrond en van het gedrag van organische stoffen in deze omgeving nog verre van voldoende is om te komen tot een uitgekristalliseerd beoordelingssysteem. De in dit rapport gegeven berekeningswijzen moeten dan ook worden opgevat als een eerste stap in deze richting; verdere methodiekontwikkeling is nodig.

Inhoud

Abstract	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
2. Omzettingroute en omzettingssnelheid in de verzadigde zone	9
2.1 <i>Randvoorwaarden en criteria</i>	10
2.2 <i>Evaluatie van experimenten</i>	12
3. Sorptie in de verzadigde zone	13
3.1 <i>Inleiding</i>	13
3.2 <i>Methoden voor meting van de sorptie</i>	14
3.3 <i>Gebruik van de metingen</i>	14
4. De reistijden van het grondwater naar een diepte van 10 m onder maaiveld	16
4.1 <i>Inleiding</i>	16
4.2 <i>De situatie in de zandgebieden zonder onttrekkingen op korte afstand</i>	16
4.3 <i>De situatie in de klei- en veengebieden zonder onttrekkingen op korte afstand</i>	17
4.4 <i>De situatie in de leemgebieden zonder onttrekkingen op korte afstand</i>	17
4.5 <i>De situatie in de gebieden met onttrekkingen op korte afstand</i>	18
4.6 <i>Conclusies met betrekking tot de verblijftijden</i>	18
5. Evaluatie van studies en berekening van te verwachten concentraties	19
5.1 <i>Sorptie</i>	19
5.2 <i>Omzetting</i>	20
6. Conclusies	22
7. Aanbevelingen	23
Literatuur	24
Bijlage 1 Verzendlijst	26
Bijlage 2 Gemiddelde jaarlijkse aanvulling van het grondwater	27
Bijlage 3 Gemiddelde reistijd van het grondwater op een diepte van 10 m beneden maaiveld	27

Abstract

In general pesticides which are liable to leach into groundwater above the guideline concentration will not be authorised in the Netherlands. However, in the Long-term Crop Protection Plan of the Dutch Government, it is stated that these pesticides can still be registered if the transformation rate in the saturated zone is sufficiently high. The transformation rate is considered to be 'sufficiently high' if the threshold concentration of $0.1 \mu\text{g dm}^{-3}$ is not exceeded at a depth of 10 m below the soil surface after a travel time of 4 years.

This report describes the procedure for evaluating the behaviour of pesticides in the saturated zone, including the boundary conditions for experimental research. In the absence of more precise knowledge on the behaviour of pesticides in the saturated zone, this procedure is the best achievable at the moment. The evaluation procedure is incorporated in the Dutch Environmental Criteria and, therefore, it is an amendment to the Dutch Pesticide Act of 1962.

The travel time of 4 years, as stated in the long-term crop protection plan, is adequate for the evaluation procedure; the travel time of water in the zone between 1 and 10 m below soil surface is always longer than 4 years, except for groundwater in the immediate vicinity of abstraction wells and a few sandy areas not in agricultural use.

Samenvatting

In het MeerJarenPlan-Gewasbescherming van 1991 is de mogelijkheid gegeven om door middel van onderzoek in de verzadigde fase van de bodem aan te tonen dat bestrijdingsmiddelen, die kunnen uitspoelen naar de verzadigde zone, alsnog voor toelating in aanmerking kunnen komen als de omzettingssnelheid voor het middel en sommige omzettingproducten in deze zone tot een diepte van 10 m beneden maaiveld voldoende hoog is. Dit rapport geeft een methodiek die vooralsnog kan worden toegepast om te bepalen of de omzettingssnelheid voldoende hoog is. Deze methodiek is opgenomen in het Besluit Milieutoelatingseisen Bestrijdingsmiddelen op basis van de Bestrijdingsmiddelenwet van 1962. Daarnaast geeft dit rapport nadere randvoorwaarden waaraan onderzoek naar het gedrag van middelen in de verzadigde zone moet voldoen om tot een accurate beoordeling te komen. Aan de in het MJP-G opgegeven, minimale reistijd van 4 jaar tot 10 m beneden maaiveld wordt in de praktijk bijna altijd voldaan; een uitzondering geldt voor het bovenste grondwater in de directe omgeving van een puttenveld van een waterwinning en voor enkele zandgebieden welke geen agrarisch gebruik kennen.

De kennis van het gedrag van bestrijdingsmiddelen en omzettingproducten in de verzadigde zone is op dit moment nog onvoldoende. De beschreven methodiek lijkt de best haalbare. Uitbreiding van kennis kan ertoe leiden dat de methodiek in de toekomst moet worden aangepast.

1. Inleiding

Achtergrondinformatie

Voor een aantal bestrijdingsmiddelen geldt dat zij zelf en/of hun omzettingsproducten in het grondwater terecht kunnen komen als gevolg van reguliere toepassing van het middel in de landbouw en transport door de onverzadigde zone van de bodem. In het huidige beleid wordt een middel niet toelaatbaar geacht als de verwachte concentratie van een bestrijdingsmiddel of van een relevante metaboliet groter is dan $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$, dan wel dat de som van middel en relevante metabolieten tezamen groter is dan $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ [MJP-G (1991), Bmb (1995)]. Indien een middel in een formulering wordt gebruikt tezamen met andere actieve stoffen, dan worden bij de berekening van de somconcentratie alle middelen in de formulering en hun eventuele metabolieten meegenomen.

In het MJP-G [MJP-G, Regeringsbeslissing, p. 87 en 88 (1991)] zijn de hierna volgende teksten opgenomen:

- "Aanvullend aan het huidige CTB-model zal een toetsing plaatsvinden voor de afname van de concentratie bij een transporttijd van vier jaar in de verzadigde zone naar een diepte van 10 meter onder het maaiveld"
- ".. zullen die bestrijdingsmiddelen of toepassingen daarvan worden gesaneerd waarvan met behulp van aanvullende CTB-modelberekeningen is aangetoond dat zij na een transporttijd van vier jaar in de verzadigde zone naar een diepte van 10 m onder het maaiveld leiden tot een overschrijding van een concentratie van $0,1 \mu\text{g}$ per liter"
- "Bestrijdingsmiddelen of toepassingen daarvan die blijkens aanvullende CTB-modelberekeningen na een transporttijd van 4 jaar in de verzadigde zone, de berekende concentratie van $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ (of de somparameter van $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$) op een diepte van 10 m onder het maaiveld zullen overschrijden, zullen niet of niet meer worden toegelaten"

Verder is aangegeven dat bij de beoordeling zal worden uitgegaan van de eerste-orde omzettingsskinetiek en dat aan een werkgroep van Kiwa, RIVM en SC-DLO de opdracht zal worden gegeven tot het vaststellen van een protocol voor laboratoriumexperimenten voor de bestudering van omzetting in de verzadigde zone van de bodem. Met het 'huidige CTB-model' wordt het model PESTLA (versie 1.1) bedoeld [Van der Linden en Boesten (1989), Boesten en Van der Linden (1991)]. Onder 'aanvullende CTB-modelberekeningen' moet dan worden verstaan: de berekeningen (onder aanname van eerste-orde omzettingsskinetiek) voor de verzadigde zone van de bodem.

Uit bovenstaande teksten blijkt dat de EG richtlijn voor het voorkomen van bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten in drinkwater [Richtlijn 80/778/EEG] uitgangspunt is voor het beleid ten aanzien van het voorkomen van deze stoffen in de verzadigde zone van de bodem en dat het punt waarop het grondwater aan deze richtlijn moet voldoen is gelegd op een diepte van 10 m beneden maaiveld. Dit beleid sluit aan bij de EU gewasbeschermingsrichtlijn [Richtlijn 91/414/EEG] en is in overeenstemming met de zogenaamde Uniforme Beginselen [Richtlijn 94/43/EEG, Richtlijn 97/57/EEG].

Opdracht

Het ministerie van VROM heeft leiding gegeven aan een project dat tot doel had het opstellen van het Besluit milieutoelatingseisen bestrijdingsmiddelen. De technische uitwerking van enkele onderdelen van dit Besluit werd opgedragen aan specialistische werkgroepen.

Aan een werkgroep van de instituten Kiwa NV, RIVM en SC-DLO is gevraagd om - onder leiding van het RIVM - een beoordelingsmethodiek op te zetten voor het gedrag van bestrijdingsmiddelen en hun omzettingsproducten in de verzadigde zone. Uitgangspunt hierbij dient het gestelde in het MJP-G te zijn. De beoordelingsmethodiek moet onderdeel vormen van het Besluit, dan wel: in het Besluit moet naar een rapport betreffende de beoordelingsmethodiek verwezen kunnen worden. De opdracht tot het uitvoeren van de werkzaamheden is vastgelegd middels een contract (Kiwa NV), opname in het MAP, in het bijzonder in het project Verspreiding Bestrijdingsmiddelen (RIVM) en opname in het DLO onderzoekprogramma 225 (SC-DLO).

Uitwerking van de opdracht

Zoals in het voorgaande is gesteld is aan de werkgroep gevraagd een beoordelingsmethodiek vast te stellen, gegeven de randvoorwaarden in het MJP-G. De werkgroep heeft gemeend deze opdracht te moeten zien in het licht van de gehele toelatingsbeoordeling en de opdracht opgevat als:

het opstellen van een evaluatiewijze voor studies betreffende het gedrag van bestrijdingsmiddelen en hun omzettingsproducten in de verzadigde zone, inclusief randvoorwaarden voor het uit te voeren onderzoek, criteria voor acceptatie, evaluatie van afzonderlijke studies, evaluatie van alle verzadigde zone studies tezamen en verwerking van de gegevens in de risico-evaluatie-rapporten.

Daarnaast achtte de werkgroep het noodzakelijk aandacht te besteden aan de reistijden van het grondwater naar een diepte van 10 m beneden maaiveld.

De zinsnede "... bij een transporttijd van vier jaar in de verzadigde zone naar een diepte van 10 meter onder het maaiveld" is niet eenduidig. Ten eerste wordt uit deze passage niet duidelijk of het de transporttijd van het beschouwde middel is dan wel de transporttijd van het grondwater. Ten tweede zijn niet overal in Nederland op een diepte van 10 m beneden maaiveld lagen aanwezig die verzadigd zijn met grondwater. Ten derde kan een vlak (10 m beneden maaiveld) niet worden gebruikt in verband met het woord concentratie, omdat daarvoor een volume nodig is.

De werkgroep heeft gemeend het begrip 'transporttijd' te moeten uitleggen als de reistijd die het water nodig heeft om de afstand af te leggen (dit komt overeen met het gebruik van het woord in de hydrologie). Met andere woorden: de minimale verblijfsduur van een stof is vier jaar in de laag tot 10 m diepte; als retardatie optreedt, is de verblijfsduur van de stof in de beschouwde zone langer. (Retardatie: de vertraging van de snelheid van de beschouwde stof ten opzichte van de snelheid van het transporterende medium).

Het probleem ten aanzien van het niet altijd aanwezig zijn van een verzadigde zone op een diepte van 10 m onder het maaiveld is als zodanig niet op te lossen. De werkgroep acht het verantwoord en het meest in de lijn van het MJP-G om de diepte van 10 m beneden maaiveld te handhaven en de transporttijd te laten gelden ongeacht de verzadigingsgraad van de bodem. Dit komt neer op het berekenen van de te verwachten concentratie van een bestrijdingsmiddel of omzettingsproduct in bodemvocht of grondwater op een diepte van 10 m onder maaiveld. Het is niet nodig dat apart onderzoek voor de diepere, onverzadigde zone wordt uitgevoerd; het gedrag in deze situatie kan worden afgeleid uit de proeven met aëroob verzadigd ondergrondmateriaal.

Het derde probleem (een vlak op 10 m diepte) speelt geen rol in de gekozen berekeningsmethodiek. Bij de berekening wordt uitgegaan van een beginconcentratie; de uitkomst van de berekening is dan ook een concentratie. Bij een eventuele meting van de concentratie is er wel een probleem, omdat uit

het gegeven '10 m' niet kan worden afgeleid op welke diepte het grondwatermonster moet worden genomen. Bij de inrichting van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit [Van Duijvenbooden *et al.* (1984)] is in het algemeen gekozen voor een filter van 2 m lengte met een filterstelling tussen 8 en 10 m beneden maaiveld (bovenste filter). Gegevens van dit meetnet zijn gebruikt voor de afleiding van de reistijden van het grondwater (zie hoofdstuk 4). Bij een filterlengte van 2 m wordt water van meerdere jaren bemonsterd. Als voor de monsterneming nieuwe filters worden geïnstalleerd is het aan te bevelen een korter filter te gebruiken (om praktische redenen moet het filter tenminste een lengte van 0,5 m hebben) en dit filter te installeren op 10 m diepte (midden van het filter).

Opbouw van het rapport

In een voorstudie [Van den Berg *et al.* (1992)] is ingegaan op:

- omzettingprocessen voor bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone;
- snelheidscoëfficiënten voor de omzetting van bestrijdingsmiddelen die op dat moment bekend waren;
- randvoorwaarden waaraan studies naar de omzetting van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone moeten voldoen.

Deze voorstudie wordt gezien als uitgangspunt voor de huidige studie, waarin de uitgangspunten verder worden uitgebouwd. De nadruk ligt nu op de acceptatie en interpretatie van uitgevoerde studies en op het gebruik van de resultaten in de toelatingsbeoordeling. Aan de interpretatie en het gebruik in de toelatingsbeoordeling werd in het rapport van Van den Berg *et al.* nauwelijks aandacht besteed.

Het onderhavige rapport geeft in hoofdstuk 2 een voorlopige richtlijn voor de uitvoering van onderzoek naar de omzettingssnelheid en omzettingroute van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone en in hoofdstuk 3 een voorlopige richtlijn voor de uitvoering van mobiliteitsonderzoek in de verzadigde zone. In dezelfde hoofdstukken worden de criteria voor de acceptatie van het uitgevoerde onderzoek gegeven. In hoofdstuk 4 wordt een beschouwing gegeven over reistijden van het grondwater in Nederland in de zone tussen het bodemoppervlak en de diepte van 10 m. In hetzelfde hoofdstuk wordt ook ingegaan op de reistijden van het grondwater in dezelfde zone, maar dan binnen intrekgebieden van wateronttrekkingen (pompstations). In hoofdstuk 5 wordt vervolgens aangegeven hoe uitgevoerde studies worden geëvalueerd; met name wordt hier ingegaan op de te gebruiken berekeningstechniek. De conclusies van dit onderzoek worden gegeven in hoofdstuk 6. In hoofdstuk 7 zijn enkele aanbevelingen opgenomen.

2. Omzettingroute en omzettingssnelheid in de verzadigde zone

Onder de omzettingroute van een stof wordt verstaan het - doorgaans complexe - geheel van alle mogelijke reacties die een stof (de te onderzoeken stof) en zijn omzettingproducten kunnen ondergaan onder bepaalde reactie-omstandigheden. Onderzoek naar de omzettingroute vindt meestal plaats via incubatie van een radioactief-gemerkte verbinding. De chemische identiteit van alle stoffen die in een stoffractie van 10% of meer ontstaan moet zo mogelijk worden vastgesteld. Hiertoe zijn diverse technieken beschikbaar (o.a. radiochemische technieken, GC-MS, HPLC-MS). Gebonden residu wordt in dit verband opgevat als een omzettingproduct of een complex van omzettingproducten.

Onder de omzettingssnelheid van een stof wordt verstaan de snelheid waarmee een stof (werkzame stof of omzettingproduct) wordt omgezet in één of meerdere omzettingproducten (volgproducten). De identiteit van eventuele omzettingproducten hoeft in studies naar de omzettingssnelheid niet te worden vastgesteld.

Uit de evaluatie van het gedrag van een bestrijdingsmiddel (werkzame stof) in de onverzadigde zone of uit metingen van concentraties van stoffen in de bovenste laag van de verzadigde zone wordt afgeleid of voor de stof of omzettingproducten van de stof aanvullend onderzoek in de verzadigde fase van de bodem nodig is om vast te kunnen stellen of wordt voldaan aan de te stellen maximale concentratie van de stof op een diepte van 10 m beneden maaiveld. Elk van deze stoffen kan worden beschouwd als uitgangsstof in de hieronder te bespreken testen.

Door Van den Berg *et al.* (1992; p. 6) wordt - op grond van een beperkt aantal literatuurgegevens - geconcludeerd dat omzetting van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone van de bodem een reële mogelijkheid is, afhankelijk van voorkomende milieucondities. In hetzelfde rapport wordt ook aangegeven dat het in het algemeen niet mogelijk is om "biologische omzetting uit laboratoriumexperimenten met onverzadigde gronden te extrapoleren naar andere milieuomstandigheden (o.a. wat betreft redoxomstandigheden, pH en nutriëntentoestand)". Zowel de omzettingssnelheid als de omzettingroute kunnen verschillen. Hoewel de uitspraak in het rapport generiek is, valt uit de context af te leiden dat vooral extrapolaties naar milieus waarin geen zuurstof aanwezig is worden bedoeld.

In de meeste gevallen waarin onderzoek naar de omzettingroute en omzettingssnelheid in de verzadigde zone wordt gevraagd zal informatie over de omzettingroute van de betreffende stof in de onverzadigde zone onder aërobe condities bekend zijn. (Bij een aanvraag voor toelating van een bepaald middel dienen deze gegevens te worden overlegd voor de werkzame stof en alle omzettingproducten die kunnen ontstaan in een stoffractie $\geq 10\%$ (CTB (1999a); onderdeel G1.1). Hoewel er geen garantie is dat onder aërobe verzadigde omstandigheden dezelfde omzettingroute wordt gevolgd als onder onverzadigde omstandigheden (zie voorgaande alinea), wordt het niet nodig geacht een aanvullende studie naar de omzettingroute onder verzadigde, aërobe condities uit te voeren. In de bestudeerde literatuur (zie Van den Berg *et al.*, 1992) zijn geen aanwijzingen gevonden dat onder verzadigde aërobe omstandigheden andere transformatieproducten ontstaan dan onder onverzadigde omstandigheden. Als de omzettingroute onder aërobe omstandigheden niet bekend is voor de te onderzoeken stof, dient het onderzoek alsnog te worden uitgevoerd. De omzettingroutestudies en de omzettingssnelheidstudies worden hieronder afzonderlijk beschouwd.

omzettingroute

In de verzadigde zone van de Nederlandse bodem kunnen zich verschillende redox-condities voordoen (zie ook hoofdstuk 5), waarvan de aërobe, de denitrificerende, de sulfaatreducerende en de methanogene omstandigheden het meest relevant worden geacht. Zoals hierboven is aangegeven wordt het niet nodig geacht een studie naar de omzettingroute in aëroob waterverzadigd ondergrondmateriaal uit te voeren. Daarentegen is het wel noodzakelijk om tenminste één routestudie uit te voeren met anaëroob waterverzadigd ondergrondmateriaal. De keuze voor denitrificerende, sulfaatreducerende of methanogene omstandigheden wordt niet op voorhand gemaakt, maar dient af te hangen van de situatie in het meest relevante toepassingsgebied. De keuze dient door de toelatingsaanvrager te worden onderbouwd.

Naast redox-omstandigheden kunnen ook andere omstandigheden van belang zijn, zoals pH en aanwezigheid van (voedings)stoffen (zie paragraaf 5.2).

omzettingssnelheid

Studies naar de omzettingssnelheid dienen te worden uitgevoerd voor:

- alle stoffen waarvoor na evaluatie van het gedrag in de bovengrond wordt verwacht dat de concentratie in het bovenste grondwater boven de te stellen grenswaarde ligt;
- alle stoffen die in de hierboven genoemde omzettingroute-studie(s) zijn waargenomen en waarvoor op grond van het vormingspercentage wordt berekend dat de te stellen grenswaarde kan worden overschreden.

De studies naar de omzettingssnelheid dienen te worden uitgevoerd met vier verschillende ondergrondmaterialen. Een aantal randvoorwaarden te stellen aan de ondergrondmaterialen is gegeven door Van den Berg *et al.* (1992); deze randvoorwaarden worden nog steeds onderschreven. Als aanvullende randvoorwaarden worden toegevoegd:

- tenminste twee ondergronden dienen een organische-stofgehalte beneden 0,5% te hebben (één grond voor de aërobe situatie en één grond voor de anaërobe situatie);
- de omzettingssnelheid wordt bepaald voor tenminste twee aërobe ondergrondmaterialen en voor tenminste twee anaërobe ondergrondmaterialen; de ondergrondmaterialen dienen representatief te zijn voor de te verwachten toepassingsgebieden en de redox-condities voor de anaërobe situatie dienen overeen te komen met de keuze die voor de omzettingroute is gemaakt. Ook hier geldt dat de keuze van de ondergrondmaterialen onderbouwd dient te zijn.

De studies hoeven niet te worden uitgevoerd als de stoffen krachtens de wet zijn uitgezonderd. [Bmb (1995)]

2.1 Randvoorwaarden en criteria

Door Van den Berg *et al.* (1992) worden randvoorwaarden gegeven voor studies naar de omzettingroute en omzettingssnelheid van stoffen in de verzadigde zone van de bodem. De randvoorwaarden voor:

- het uitvoeren van de studies conform GLP-richtlijnen,
 - het verzamelen van ondergrondmaterialen,
 - de uitvoering van de incubatiestudie,
 - de beginconcentraties en
 - de algemene voorwaarden gesteld aan incubatiesystemen
- blijven onverkort van kracht.

Studies naar de omzettingssnelheid en omzettingroute van stoffen in verzadigde ondergrond komen voor evaluatie in aanmerking als aan de door Van den Berg *et al.* (1992) genoemde randvoorwaarden

en onderstaande criteria is voldaan. Studies naar de omzettingroute moeten worden uitgevoerd met een gelabelde¹ verbinding. Bij studies naar de omzettingssnelheid kan het gebruik van radioactief gelabelde verbindingen voordelen bieden; het gebruik van gelabelde verbindingen wordt echter niet voorgeschreven. De werkgroep meent dat de omzettingssnelheid met voldoende zekerheid kan worden vastgesteld zonder gebruik te maken van een gelabelde verbinding als adequate extractie- en analysemethoden beschikbaar zijn. Daarentegen acht de werkgroep het op dit moment onmogelijk de omzettingroute vast te stellen zonder gebruik te maken van (radioactief) gelabelde verbindingen.

Criteria voor studies naar de omzettingssnelheid (de criteria zijn een bewerking van de criteria gegeven in Brouwer (1991), welke ook zijn opgenomen in de Ministeriële Regeling behorende bij het Bmb [Bmb (1995), zie ook: Brouwer *et al.* (1994)]:

- 1 De studie is uitgevoerd volgens GLP-richtlijnen.
- 2 Uit de verslaglegging van de monsterneming moet blijken dat de ondergrondmaterialen zijn verkregen op een manier waarbij verontreiniging van het monster met materiaal uit andere aardlagen en besmetting met micro-organismen is voorkomen en dat tijdens transport en eventuele (tussen)opslag de milieu-omstandigheden zoveel mogelijk zijn geconserveerd. Als voorbeeld van een geschikte monsternemingsmethode kan hier genoemd worden: het steken van een ongestoorde kolom in het veld (op de gewenste diepte), transport van deze grondkolom naar het laboratorium en vervolgens het steken van een kern uit de grondkolom, in een daartoe geëigende ruimte (bijvoorbeeld een anaërobe, laminar-flow kast). Voor de temperatuur geldt dat deze moet zijn gebracht op 10 ± 1 °C en dat deze temperatuur vervolgens is gehandhaafd. (Een temperatuurverhoging kan leiden tot een (gedeeltelijke) sterilisatie van het materiaal).
- 3 Via een historisch onderzoek moet aannemelijk zijn gemaakt dat het ondergrondmateriaal niet recent is blootgesteld aan de te onderzoeken stof of aan structuuranalogen. Bij voorkeur heeft helemaal geen blootstelling plaatsgevonden. Als eerdere blootstelling niet te vermijden is, moet aannemelijk worden gemaakt dat er tenminste een periode van 2 jaar is gelegen tussen de blootstelling en de monsterneming uit de betreffende laag.
- 4 De grondmaterialen mogen niet langer dan 3 maanden zijn opgeslagen; de condities van de opslag mogen niet afwijken van de hierboven gegeven condities.
- 5 De grondmaterialen mogen niet zijn voorzien van voedingsbronnen (koolstof- en energiebronnen) en nutriënten voor micro-organismen. Voor anaërobe experimenten is zeven van de materialen niet toegestaan. Achteraf mag gecorrigeerd worden voor eventueel ingesloten grind.
- 6 De gebruikte dosering is binnen een factor 2 van de in de evaluatie vastgestelde verwachte concentratie. Alleen bij goede motivering kan van deze eis worden afgeweken. Bij de toediening van de te onderzoeken stof moeten de condities gehandhaafd blijven (dit houdt o.a. in dat de temperatuur niet is opgelopen en dat bij anaërobe incubaties de toediening ook onder anaërobe condities heeft plaatsgevonden).
- 7 De studie is uitgevoerd bij 10 ± 1 °C.
- 8 De incubatie van de monsters heeft plaatsgevonden met uitsluiting van licht. Ook dient vervluchting van de te onderzoeken stoffen worden voorkomen.
- 9 Voor de analyse van stoffen is gebruik gemaakt van chemische analysetechnieken (geen biotoetsen) die specifiek zijn voor de te onderzoeken stof. De recovery van de gebruikte analysetechniek voor de te onderzoeken stof is tenminste 70%. Bij gebruik van een radioactief

¹ Onder gelabeld wordt hier verstaan dat op één of meer plaatsen in het molecuul een atoom is vervangen door

gelabelde verbinding dient de recovery van de totale radioactiviteit tenminste 90% te bedragen (gebruikmaking van gelabeld materiaal heeft de voorkeur).

- 10 Gedurende het experiment (bij voorbeeld op de bemonsteringstijdstippen) wordt gecontroleerd of incubatiecondities zoals pH en redox-potentiaal nog overeenkomen met de gewenste condities.
- 11 Het experiment wordt in het algemeen zodanig opgezet dat na een incubatietijd van 1 jaar een (tussentijdse) evaluatie kan worden uitgevoerd. Een experiment kan in ieder geval worden stopgezet als 90% van alle te onderzoeken stoffen is omgezet. In overleg met de beoordelende instantie kan de incubatieduur worden beperkt tot 50% van alle te onderzoeken stoffen is omgezet. De maximale incubatieduur is 4 jaar.

Aanvullende criteria voor een studie naar de omzettingroute:

- 1 De studie is uitgevoerd met (radioactief) gelabeld materiaal.
- 2 Op elk bemonsteringstijdstip is een volledige balans opgesteld; de balansposten omvatten minimaal: de toegediende stof, extraheerbare omzettingproducten, grondgebonden residu en vluchtige verbindingen. Op elk bemonsteringstijdstip moet tenminste 90% van het opgebrachte label zijn teruggevonden.
- 3 Zodra de fractie 'extraheerbare omzettingproducten' groter is dan 10%, dient nader onderzocht te worden wat de samenstellende componenten van deze fractie zijn. Indien volgens berekening een afzonderlijke component een concentratie van $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ te boven gaat dient voor deze component een omzettingssnelheid te worden vastgesteld. Zo mogelijk wordt deze component ook geïdentificeerd.

2.2 Evaluatie van experimenten

Voor alle te onderzoeken stoffen wordt nagegaan of de stof wordt omgezet onder de incubatie-omstandigheden. Hiervoor kunnen alle technieken worden gebruikt, die ook voor studies aan bovengrondmaterialen gebruikelijk zijn [zie bijvoorbeeld: Brouwer *et al.* (1994)]. In elk geval dient te worden nagegaan of de omzetting kan worden beschreven met behulp van de eerste-orde kinetiek.

Van elk van de studies die aan de criteria (gesteld in paragraaf 2.1) voldoen wordt een samenvatting opgesteld door het CTB. In de samenvatting worden naast de relevante omzettingsgegevens tevens de voor de incubatie karakteristieke omstandigheden vermeld. De gegevens worden vervolgens beknopt overgenomen in de beoordeling. In de beoordeling wordt vervolgens de te verwachten concentratie berekend bij een verblijftijd van het grondwater van 4 jaar in de verzadigde zone (voor verschillende milieuomstandigheden). De te hanteren berekeningswijze wordt gegeven in hoofdstuk 5 van dit rapport. De beoordeling maakt deel uit van de onderbouwing van het besluit tot toelating, en is beschikbaar bij het CTB.

3. Sorptie in de verzadigde zone

3.1 Inleiding

Bij het transport door de grondwaterzone kunnen bestrijdingsmiddelresiduen (moederstof en omzettingsproducten) worden gesorbeerd aan de vaste fase. De mate van sorptie hangt enerzijds af van de fysisch-chemische eigenschappen van de verbindingen. Anderzijds is de samenstelling van de vaste fase in de grondwaterzone van belang.

Gegevens over de sorptie van bestrijdingsmiddelen aan bovengrondmaterialen (bouwvoor) zijn vrijwel altijd beschikbaar. Onderzoek naar sorptie en beweeglijkheid in de bodem behoort tot het verplichte basisonderzoek in het kader van de toelatingsprocedure [CTB (1999a, 1999b)]. Gegevens over de sorptie van bestrijdingsmiddelen aan grondwaterzone-materialen zijn echter schaars.

De vraag rijst in hoeverre gegevens over de sorptie van bestrijdingsmiddelen aan bovengronden kunnen worden vertaald naar de sorptie aan grondwaterzone-materialen. Voor veel bestrijdingsmiddelen (wellicht omstreeks 80%) overheerst de sorptie aan de organische stof in de bodem. Voor deze middelen kan de sorptie worden vertaald op basis van het organische-stofgehalte van de bodemmaterialen en de sorptie van het middel aan organische stof [zie o.a. Hassett en Banwart (1989)]. Bij lage organische-stofgehalten kunnen echter ook andere sorptiemechanismen een rol gaan spelen, waardoor de sorptie niet goed meer kan worden benaderd.

In diverse gebieden met omvangrijke grondwaterwinningen is het organische-stofgehalte in de grondwaterzone zeer laag. Op basis daarvan kan men weinig sorptie in deze zone verwachten. Dit geldt des te meer voor de verbindingen die beweeglijk zijn in het bodemprofiel, waardoor er kans is op uitspoeling. De sorptie van deze groep verbindingen in de grondwaterzone kan op nul worden gesteld, tenzij het tegendeel blijkt uit metingen.

Ter illustratie kan de retardatiefactor voor een bestrijdingsmiddel in de grondwaterzone worden berekend. Stel een uitgespoelde stof met $K_{om} = 0,025 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (zie voetnoot ²) bevindt zich in een grondwaterzone met 0,1% organische stof. Dit geeft een sorptiecoëfficiënt $K_{S/L}$ van $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Bij een bulkdichtheid van 1400 kg m^{-3} en een watergevuuld poriënvolume van $0,40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ wordt een retardatiefactor berekend van 1,09. De retardatie van het middel t.o.v. de waterstroming is dan gering.

Voor een beperkte groep bestrijdingsmiddelen (wellicht omstreeks 20%) speelt de sorptie aan kleimineralen en andere anorganische bodembestanddelen een duidelijke rol. Voorbeelden zijn de sorptie van organische kationen aan kleimineralen en die van bepaalde P-verbindingen aan Fe- en Al-hydroxiden. De molecuulstructuur en de fysisch-chemische eigenschappen kunnen hiervoor aanwijzingen geven. In diverse gebieden met freatische grondwaterwinning is het lutum-gehalte in de watervoerende laag gering. De sorptie van bestrijdingsmiddelen die duidelijk aan kleimineralen sorberen kan op nul worden gesteld, tenzij het tegendeel blijkt uit metingen voor (zandige) ondergrondmaterialen. Ditzelfde geldt voor sorptie aan andere bodembestanddelen.

² In de Nederlandse toelatingsbeoordeling worden $K_{S/L}$ en K_{om} (zie ook hoofdstuk 5) veelal uitgedrukt in de eenheid $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$. In dit rapport is gekozen voor $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ omwille van consistente eenheden in de gebruikte vergelijkingen.

Voor bestrijdingsmiddelen die in principe kunnen sorberen aan veel voorkomende bestanddelen van grondwaterzonematerialen kan het raadzaam zijn sorptiemetingen met deze materialen uit te voeren.

Overeenkomstig het gestelde ten aanzien van de omzettingssnelheid wordt de sorptie gemeten voor vier grondwaterzonematerialen. Als besloten wordt om sorptieëxperimenten uit te voeren, dan dient dit te geschieden aan dezelfde ondergrondmaterialen (dezelfde locatie en dezelfde bodemlaag) waarmee omzettingsexperimenten worden uitgevoerd.

Indien geen experimentele gegevens over sorptie aan ondergrondmaterialen voorhanden zijn, wordt de sorptie per definitie op nul gesteld.

3.2 Methoden voor meting van de sorptie

Sorptiemetingen met materiaal uit de grondwaterzone kunnen in principe op dezelfde wijze worden uitgevoerd als de metingen met bovengrondmaterialen. De schudmethode [OECD (1999)] en de kolommethode komen het meest in aanmerking. Deze zijn vermeld in het Aanvraagformulier met bijbehorende Toelichting [CTB (1999a), Onderdeel G.1.2], gebruikt in de toelatingsprocedure voor bestrijdingsmiddelen.

Aan de uitvoering van de schudmethode dienen enkele voorwaarden te worden gesteld [Boesten (1990), Brouwer *et al.* (1994)]. De afname van de concentratie in de waterfase t.g.v. de sorptie dient minstens 10% te zijn om deze nauwkeurig te kunnen meten. Daarom moet men voor het meten van relatief zwakke sorptie de grond/water verhouding zo hoog mogelijk kiezen (bijv. 1/1) [Boesten (1990)]. Voor middelen die met redelijke snelheid worden omgezet dient de meting te worden bekort, zodat de omzetting tijdens het experiment beperkt blijft tot minder dan 3%. Indien de concentratie in de oplossing en het gehalte gesorbeerd beide worden gemeten bij "evenwicht", dan komen de bovenstaande voorwaarden te vervallen en kan wel een betrouwbare sorptiecoëfficiënt worden afgeleid.

Bij de kolommethode dienen de kolommen waterverzadigd te zijn en het watergevuuld poriënvolume bekend (na afloop van een experiment te bepalen). De kolom is veelal enkele decimeters lang. Waterstroming door de kolom van onder naar boven voorkomt problemen ten aanzien van gasinsluiting in het systeem. Een voorbeeld van zo'n kolomopstelling wordt beschreven door Beltman *et al.* (1996). De snelheid van de opwaartse waterstroming (gelijkmatig door de kolom) moet beperkt blijven tot minder dan 10 cm waterlaag per dag, om tijd voor evenwichtinstelling te verschaffen. De concentratie van het bestrijdingsmiddel in het effluent dient in diverse fracties te worden gemeten om de doorbraakcurve te kunnen construeren. Voor het meten van (zwakke) sorptie is het raadzaam om de doorbraakcurve van het bestrijdingsmiddel te vergelijken met die van een inerte merkstof (bijv. bromide-ion of getritieerd water). Indien er relatief weinig uitspoeling is, dan dient de kolom aan het einde van het experiment laagsgewijs te worden geanalyseerd om de verdeling in de kolom vast te stellen.

De grondlaag-methode is weinig geschikt voor het meten van sorptie omdat de tijd voor instelling van het evenwicht te beperkt is.

3.3 Gebruik van de metingen

Uit de schud- of kolomexperimenten worden sorptiecoëfficiënten $K_{S/L}$ afgeleid. De retardatiefactor R ten gevolge van de sorptie wordt berekend met:

$$R = \frac{\theta + \rho_b K_{S/L}}{\theta} \quad (1)$$

met: R de retardatiefactor (-)
θ volumefractie water (m³ m⁻³)
ρ_b droge bulkdichtheid (kg m⁻³)
K_{S/L} sorptiecoëfficiënt (m³ kg⁻¹)

Met retardatie wordt in de evaluatie rekening gehouden via een aanpassing van de reistijd van een stof: de reistijd van een stof is R maal de reistijd van het water.

4. De reistijden van het grondwater naar een diepte van 10 m onder maaiveld

4.1 Inleiding

Om het risico van de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen vanuit landbouwgronden in Nederland te beoordelen is het onder andere gewenst de reistijden van het grondwater naar een diepte van 10 m onder maaiveld te kennen. Een additionele vraag is of de reistijd op die diepte groter is dan 4 jaar. Als de reistijd naar een diepte van 10 m onder maaiveld kleiner is dan 4 jaar dan luidt de vraag op welke diepte de verblijftijd in de bodem dan wel 4 jaar is. De beantwoording van deze twee vragen hangt af van de lokale omstandigheden. Ten eerste moet onderscheid gemaakt worden tussen een min of meer natuurlijke situatie waar de patronen in de stroming hoofdzakelijk worden bepaald door de afvoer van het lokale neerslagoverschot en een situatie waar de stroming ook wordt beïnvloed door onttrekkingen. Verder kunnen ook in natuurlijke situaties grote verschillen optreden in de lokale aanvulling van het grondwater. Deze verschillen hebben direct gevolgen voor de verticale componenten van de stroming en daardoor op de reistijden van het grondwater.

De reistijden van het grondwater zijn in de zandgebieden, de leemgebieden en de klei- en veengebieden van Nederland duidelijk verschillend. In par. 4.2 wordt de situatie voor de zandgebieden beschouwd, in par. 4.3 voor de klei- en veengebieden en in par. 4.4 voor de leemgebieden. In par. 4.5 wordt nader ingegaan op situaties waarin onttrekkingen een rol spelen. Kunstmatige drainage is in alle gevallen buiten beschouwing gelaten; deze drainage leidt in alle gevallen tot een geringere aanvulling van het grondwater en derhalve tot langere verblijftijden van het grondwater in de beschouwde zone. Indien er sprake is van omzetting in de verzadigde zone, dan zal drainage een gunstig effect hebben op de te verwachten concentraties in het diepere grondwater.

In een aantal gebieden in Nederland (vooral de Veluwe en Zuid-Limburg) komt op een diepte van 10 m geen met grondwater verzadigde zone voor (de grondwaterspiegel ligt dieper dan 10 m beneden maaiveld). Ook zijn er gebieden waarin de verzadigde zone boven de grens van 10 m beneden maaiveld van beperkte dikte is. Voor deze gevallen kan gesteld worden dat de verblijftijd van het bodemvocht (resp. bodemvocht + grondwater) beneden de wortelzone, d.w.z. 1 m -maaiveld, tot een diepte van 10 m groter is of gelijk aan 4 jaar. Voor deze gevallen kan dan dezelfde berekeningswijze als gegeven in hoofdstuk 5 worden gehanteerd. In het algemeen zullen omzettingssnelheden voor aërobe ondergrondmaterialen moeten worden ingevoerd.

Paragrafen 4.2 tot en met 4.4 zijn gebaseerd op Meinardi (1994).

4.2 16De situatie in de zandgebieden zonder onttrekkingen op korte afstand

In de zandgebieden van Nederland wordt het grondwater aangevuld door de lokale neerslag. Het deel van de neerslag dat het grondwater bereikt is gelijk aan neerslag minus de actuele verdamping minus de oppervlakkig afgevoerde hoeveelheden water. De aanvulling van het grondwater en de daaruit volgende reistijden naar een diepte van 10 m kunnen worden afgeleid uit Meinardi (1994). In bijlage 2 is de waarde van de jaarlijkse aanvulling weergegeven en in bijlage 3 de reistijd van het grondwater vanaf de freatische grondwaterstand tot een diepte van 10 m daaronder. Dit geeft een goede indicatie van de reistijd van water in de bodem vanaf maaiveld tot een diepte van 10 m. Het uitgangspunt bij deze beschouwingen is wel dat de stroming van het grondwater homogeen is. Aan deze voorwaarde wordt in Nederland vrijwel altijd voldaan, zelfs al is de bodemopbouw sterk heterogeen. Bij de

beschouwingen is niet expliciet rekening gehouden met eventuele berekening, maar wel met het optreden van vochttekorten als gevolg van droogte. Aangenomen mag worden dat de toegepaste berekening niet veel groter zal zijn dan de optredende vochttekorten in de desbetreffende bodems. Dit houdt in dat het eventueel toepassen van berekening geen grote afwijkingen in de kaartbeelden zal veroorzaken. In gebieden met diepe grondwaterstanden kunnen wel afwijkingen optreden, maar dergelijke gebieden komen in Nederland vrijwel uitsluitend voor in de heuvels van Zuid-Limburg (leemgronden, zie par. 4.4) en op de Veluwe. De reistijd van water naar 10 m diepte in de heuvels op de Veluwe bedraagt naar schatting tussen 2 en 4 jaar. Aangezien dit voornamelijk in natuurgebied is wordt deze situatie niet representatief geacht. De conclusie is dat de reistijd van het grondwater naar een diepte van 10 m onder maaiveld in relevante zandgebieden tenminste 8 jaar bedraagt en in de meeste gevallen veel meer.

4.3 De situatie in de klei- en veengebieden zonder onttrekkingen op korte afstand

Voor zandgronden welke zijn ingesloten in de kleigebieden (bijvoorbeeld stroomruggronden) kan in het algemeen de benadering voor de zandgronden worden gehanteerd.

De reistijden van het grondwater in de bodem van de kleigebieden zullen over het algemeen (veel) groter zijn dan die in de zandgebieden. De reden daarvoor is dat het overschot aan neerslag in de kleigebieden voor een groot deel oppervlakkig wordt afgevoerd in de vorm van een stroming over of direct onder maaiveld of van een afvoer via drainbuizen. Een eventuele neerwaartse stroming van het grondwater zal in orde van grootte van ongeveer 10 mm a^{-1} bedragen en de daarmee samenhangende reistijden zullen (zeer) groot zijn. Hierbij moeten echter een aantal opmerkingen worden gemaakt.

1. Niet overal in de kleigebieden is een volledig kleiïge bodem aanwezig. Zowel in het rivierkleigebied, als in het zeekleigebied zijn zones met een geheel of een gedeeltelijk zandige bodem aanwezig, in de vorm van stroomruggronden en dergelijke. Hiervoor kan de benadering voor de zandgebieden worden gehanteerd.
2. Grondwater in de klei- en veengebieden wordt in bepaalde gebieden aangevuld vanuit het oppervlakte water; een uitgesproken voorbeeld zijn de Zuid-Hollandse polders naast de Grote Rivieren. De reistijden van het grondwater zijn in het algemeen relatief groot, tenminste in de orde van 10 jaar en meer.
3. Sommige kleigebieden zijn uitgesproken kwelgebieden, bijvoorbeeld de oude en de nieuwe droogmakerijen in Holland en Flevoland. In dergelijke gebieden is het water elders geïnfiltreerd; de situatie is niet relevant voor de beschouwde problematiek. Het water dat zich bevindt op een diepte van 10 m -maaiveld kan duizenden jaren oud zijn.

Voor de kleigebieden in Nederland bedraagt de transporttijd van het grondwater tot een diepte van 10 m -maaiveld derhalve altijd meer dan 4 jaar.

4.4 De situatie in de leemgebieden zonder onttrekkingen op korte afstand

Gebieden met een lemige bodem zijn in Nederland vooral in Zuid-Limburg aanwezig (löss). Deze lemige bodems worden overwegend voor de landbouw gebruikt. Ook langs de flanken van de Veluwe en van de heuvels van Nijmegen zijn incidenteel lemige bodems afgezet. De grondwaterspiegel onder de lemige bodems van Zuid-Limburg ligt in het algemeen meer dan 10 m onder maaiveld (in de lager gelegen beek- en rivierdalen zijn de leemgronden afwezig). Hoewel in de leemgronden van Zuid-Limburg dus in het algemeen geen grondwater wordt aangetroffen op een diepte van minder dan 10 m onder maaiveld kan toch een schatting worden gemaakt van de reistijd van het water tot die diepte. De aanvulling van het grondwater bedraagt bij benadering maximaal 300 mm a^{-1} ; veelal minder. Leemgronden staan bekend om hun goede waterhoudendheid, zodat mag worden aangehouden dat de

met water gevulde poriën in de onverzadigde leemlagen tenminste 20% van het totale volume innemen. Als verticale stroomsnelheid van het bodemwater volgt hieruit $1,50 \text{ m a}^{-1}$. Dit zou inhouden dat de reistijd ongeveer 6 jaar zal bedragen voordat het water een diepte van 10 m onder maaiveld bereikt. In het geval de grondwaterstanden hoger zijn kan dezelfde benadering als voor de kleigebieden worden gehanteerd.

Ook voor de leemgebieden bedraagt de transporttijd van het grondwater tot een diepte van 10 m - maaiveld altijd meer dan 4 jaar.

4.5 De situatie in de gebieden met onttrekkingen op korte afstand

Onttrekkingen van grondwater beïnvloeden de potentiaalverschillen in het grondwater, waardoor grotere stroomsnelheden ontstaan en ook de richting kan worden gewijzigd. De wijze van onttrekken is daarbij belangrijk. Onttrekkingen worden meestal gerealiseerd met behulp van geboorde putten. Dergelijke putten kunnen volkomen zijn, in de zin dat ze de volledige hoogte van het watervoerende pakket aftappen, maar vaker zijn ze onvolkomen als het pompfilter alleen maar in een deel van het pakket (meestal onderin) aanwezig is.

De verticale stroming van het grondwater naar volkomen putten is bij zeer goede benadering identiek aan de stroming naar natuurlijke drainagemiddelen [Van Ommen (1988)]. De horizontale stroming is uiteraard wel verschillend van het geval dat er geen putten zijn gemaakt. Dit betekent echter wel dat de reistijden nagenoeg dezelfde zullen zijn als weergegeven is in bijlage 3 voor de zandgebieden.

Bij onvolkomen putten treden in de naaste omgeving van de pompputten extra verticale stromingen op. De grootte van dergelijke componenten van de stroming is afhankelijk van de mate van onvolkomenheid en van de lokale geohydrologische situatie. Een bepaling van deze verticale stroming is daarmee sterk gebiedsafhangelijk. In het algemeen kan echter gesteld worden dat het effect van onvolkomenheid praktisch is uitgewerkt op een afstand van anderhalf maal de dikte van de watervoerende laag. In haast alle gevallen is die dikte minder dan 100 m en heel vaak zelfs minder dan 50 m. Dit houdt in dat in zeer beperkte gebieden naast een puttenveld nog een additionele verticale stroming kan optreden. Dit betreft echter ook de eerste beschermingszone van het puttenveld die eigendom is van de onttrekker. In dat gebied worden geen bestrijdingsmiddelen gebruikt. De verticale stroming zal niet groter zijn dan in het geval van stroming door de onverzadigde zone (situatie Veluwe en Zuid-Limburg). De totale verblijftijd zal in het algemeen dus niet korter zijn dan 6 jaar. Een aangenomen transporttijd van minimaal 4 jaar tot 10 m -maaiveld is dan ook een veilige aanname.

4.6 Conclusies met betrekking tot de verblijftijden

De reistijden van het grondwater tot een diepte van 10 m beneden maaiveld zijn in alle relevante gevallen groter dan 4 jaar. Voor relevante zandgebieden is de reistijd 8 jaar of langer en voor de leemgebieden 6 jaar of langer. In de kleigebieden treden zeer wisselende situaties op, maar naar alle waarschijnlijkheid zullen de reistijden 8 jaar of langer zijn. Met het optreden van extra verticale stromingen als gevolg van onttrekkingen hoeft in de praktijk alleen rekening te worden gehouden in de directe nabijheid van puttenvelden. De puttenvelden zullen in het algemeen niet met bestrijdingsmiddelen worden behandeld. In enkele zandgebieden (bijvoorbeeld op de Veluwe) is de reistijd mogelijk korter dan 4 jaar, maar deze gebieden worden hier niet relevant geacht.

5. Evaluatie van studies en berekening van te verwachten concentraties

Zoals in de wet [Bmb (1995)] is vastgelegd moet bij de beoordeling van het gedrag van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone rekening worden gehouden met omzetting. Onder bepaalde omstandigheden kan rekening worden gehouden met sorptie van stoffen aan de ondergrondmaterialen. Hoe omzetting en sorptie in de verzadigde zone kunnen worden vastgesteld en criteria waaraan omzettings- en sorptie-experimenten moeten voldoen is al beschreven in de hoofdstukken 2 resp. 3. In het onderstaande wordt ingegaan op de verwerking van de experimentele resultaten.

In dit hoofdstuk zijn de volgende referenties gebruikt voor het verkrijgen van een algemeen beeld: Peters (1985), Van Duijvenbooden en Breeuwsma (1987), VROM en LNV (1989), Van der Eem (1991, 1991a) en RIVM (1992). Deze referenties worden niet op specifieke punten aangehaald.

5.1 Sorptie

Mocht het optreden van sorptie van belang zijn, dan kan het effect als volgt worden beschreven.

De hoeveelheid gesorbeerd kan worden weergegeven als:

$$q = K_{S/L} \cdot c \quad (2)$$

Hierin is:

- q gehalte van de stof in de vaste fase (kg kg^{-1})
 c concentratie van de stof in de vloeistoffase (kg m^{-3})

Bij sorptie aan organisch materiaal wordt de sorptiecoëfficiënt bepaald door het gehalte organische stof en de sorptiecoëfficiënt op basis van organische stof:

$$K_{S/L} = f_{om} \cdot K_{om} \quad (3)$$

Hierin is:

- f_{om} gehalte organische stof van de bodem (kg kg^{-1})
 K_{om} sorptiecoëfficiënt op basis van organische stof ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)

Voor de omrekening van organisch koolstof naar organische stof wordt in het algemeen de factor 1,724 gebruikt.

De gemiddelde snelheid van een stof in de bodem kan worden berekend als:

$$v_p = \frac{v_w}{R} \quad (4)$$

Hierin is:

- v_p gemiddelde snelheid van de stof (m d^{-1})
 v_w gemiddelde snelheid van het water (m d^{-1})
 R de retardatiefactor (-) (zie vergelijking 1)

De retardatiefactor R geeft de verlenging van de transporttijd van de stof ten opzichte van de transporttijd van het water: de transporttijd wordt een factor R maal zo lang.

5.2 Omzetting

Vele omzettingen van bestrijdingsmiddelen treden op onder specifieke omstandigheden. Hierbij kan onder andere gedacht worden aan:

1. de aanwezigheid van micro-organismen;
2. de aanwezigheid van voedingsstoffen;
3. het redox-traject (pe-traject);
4. het zuurgraad traject (pH-traject);
5. de aanwezigheid van specifieke stoffen, bijvoorbeeld ijzer(II).

Voor een nadere beschouwing over mogelijke omzettingen wordt verwezen naar het rapport van Van den Berg *et al.* (1992). Hier wordt slechts op het redox-traject en de berekeningswijzen voor omzetting in de verzadigde zone ingegaan. Zoals in het MJP-G [MJP-G (1991)] is aangegeven moet worden uitgegaan van de eerste-orde kinetiek (de snelheid van de omzetting kan worden gekarakteriseerd met de halfwaardetijd DT_{50} geldend voor het beschouwde medium).

redox-traject

De redoxpotentiaal van de grondwaterzone neemt doorgaans af met toenemende diepte. Hierbij kunnen de volgende trajecten worden onderscheiden:

1. aëroob (aanwezigheid van zuurstof);
2. denitrificatie (omzetting van nitraat in stikstofgas);
3. het in oplossing gaan van mangaan(II);
4. nitraatreductie (omzetting van nitraat in ammonium);
5. het in oplossing gaan van ijzer(II);
6. gisting van organisch materiaal;
7. sulfaatreductie (omzetting van sulfaat in sulfide);
8. methaanvorming;
9. ammonificatie (vorming van ammonium uit stikstofgas) en
10. vorming van waterstofgas.

De redoxsequentie verloopt altijd in deze volgorde; de mate van gereduceerd zijn loopt voor de grondwaterzones echter sterk uiteen.

Voor het gedrag van bestrijdingsmiddelen worden alle redox-condities tot en met de methaanvormende omstandigheden relevant geacht. Voor het uitvoeren van de omzettingssnelheidsstudies wordt de voorkeur gegeven aan de redox-condities 1, 2, 7 en 8.

Om het effect van (bio)transformatie op de concentratie van bestrijdingsmiddelen, inclusief tussenproducten, in het grondwater te kunnen schatten dient dus de omzettingssnelheid voor deze redox-milieus beschikbaar te zijn.

In het veld kunnen verschillende situaties worden onderscheiden. Er komt gedurende een verblijftijd van 4 jaar (of tot 10 m minus maaiveld) slechts één redoxmilieu voor (bijvoorbeeld in de stuwwallen aëroob of in het veenweidegebied (vrijwel uitsluitend) methanogeen), of er zijn meerdere milieus aanwezig, met bijgevolg een kortere verblijftijd in elk afzonderlijk milieu. Het onderscheid tussen beide situaties kan grote consequenties hebben voor de te verwachten concentraties. Voor de beoordeling van het gedrag van de stoffen in de verzadigde zone wordt echter geen onderscheid

gemaakt. Door de eis [Bmb (1995)] dat omzetting onder alle relevante situaties voldoende snel moet zijn, is het onnodig het onderscheid te maken. De beslissing over toelaatbaarheid wordt genomen op basis van de resultaten voor omzetting in de meest ongunstige relevante situatie. Als voor elk van de onderscheiden, homogene redoxcondities een afzonderlijke berekening wordt gemaakt, dan kan, bij het voorkomen van meerdere redoxmilieus in de te beschouwen laag, de te verwachten concentratie slechts gelijk of lager zijn aan de concentratie berekend voor het homogene redox-profiel met de meest trage omzettingssnelheid. Er is dan voldoende informatie om een beslissing te onderbouwen.

Berekening

Bij de eerste-orde omzettingsskinetiek kan de concentratie van een stof als functie van de tijd en de omzettingssnelheid (voor de relevante redoxpotentiaal) als volgt worden weergegeven:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (5)$$

Hierin is:

c_t concentratie (kg m^{-3}) op tijdstip t

c_0 concentratie (kg m^{-3}) op tijdstip $t = 0$ (concentratie in het bovenste grondwater)

t tijd (d)

k de eerste-orde snelheidscoëfficiënt voor omzetting in respectievelijk aërobe, denitrificerende, sulfaatredurende of methanogene omstandigheden

De halfwaardetijd (DT_{50}) kan daarna worden berekend met:

$$DT_{50} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (6)$$

Conform het gestelde in het MJP-G [1991] mag de concentratie na een transporttijd van 4 jaar niet meer dan $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ ($= \mu\text{g dm}^{-3}$) bedragen. Voor de tijd in vergelijking 5 moet 1460 dagen (4 jaar) worden ingevuld; voor c_0 de berekende dan wel gemeten concentratie van de stof in het bovenste grondwater. In het geval van aangetoonde sorptie, moet de tijd in vergelijking 5 worden vermenigvuldigd met de retardatiefactor R . Vanwege de interactie tussen omzettingssnelheid en sorptie is het wel van belang dat beide aspecten aan materiaal van dezelfde locatie zijn bepaald.

Voor elk van de vier ondergrondmaterialen waarvoor de snelheidcoëfficiënten bepaald zijn wordt de berekening uitgevoerd. Voor elke relevante stof wordt berekend of de gestelde grenswaarde van $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ wordt gehaald. Voor eventuele omzettingssproducten, die in de zone beneden 1 m -maaiveld ontstaan en waarvoor de omzettingssnelheid is bepaald, wordt de berekening op dezelfde manier uitgevoerd. Aangenomen wordt dat ook voor deze stoffen een verblijftijd van 4 jaar geldt. De uitkomsten van de berekeningen worden gerapporteerd in het evaluatierapport voor de betreffende werkzame stof.

6. Conclusies

Dit rapport geeft een nadere uitwerking van randvoorwaarden voor het uitvoeren van onderzoek naar het gedrag van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone. Aanvullingen en wijzigingen betreffen vooral de keuze en behandeling van ondergrondmaterialen.

De criteria waaraan onderzoek naar het gedrag in de verzadigde zone moet voldoen om in aanmerking te komen voor een evaluatie zijn in de meeste gevallen gelijk aan de criteria die worden opgelegd aan studies met bovengrondmaterialen. Vooral op het gebied van de materiaalverzameling en handhaving van milieucondities zijn criteria nader geëxpliciteerd.

De reistijden van bodemvocht of grondwater tussen 1 m (bewortelingsdiepte) en 10 m -maaiveld bedragen bij afwezigheid van onttrekkingen:

- 8 jaar of langer in de zandgebieden;
- 6 jaar of langer in de leemgebieden met een dikke onverzadigde zone;
- 8 jaar of langer in de klei- en veengebieden.

Bij aanwezigheid van onttrekkingen via volkomen putten is er weinig invloed op de reistijd van het grondwater naar een diepte van 10 m -maaiveld. Bij aanwezigheid van onttrekkingen via onvolkomen putten kunnen extra verticale stromingen optreden tot op een afstand van ongeveer anderhalf maal de dikte van de watervoerende laag, dus tot maximaal ongeveer 150 m. Hier kan men echter aanhouden dat de reistijd tot een diepte van 10 m vergelijkbaar is met de reistijd in gebieden met een dikke onverzadigde zone. Aan de in het MJP-G gestelde transporttijd van 4 jaar (in de verzadigde zone) tot op een diepte van 10 m -maaiveld wordt derhalve overal voldaan, uitgezonderd mogelijk in de directe omgeving van een grondwateronttrekking (veelal minder dan 50 m).

Voor de beoordeling van het stofgedrag van bestrijdingsmiddelen in de verzadigde zone wordt uitgegaan van omzetting volgens de eerste-orde kinetiek. In de beoordelingsscenario's wordt alleen rekening gehouden met de laagste omzettingssnelheid onder homogene milieuomstandigheden. Voor heterogene milieuomstandigheden worden gelijke of lagere eindconcentraties verwacht als aan de voorwaarde voor voldoende omzetting in alle homogene situaties wordt voldaan. Voor omzettingsproducten, die in de verzadigde fase ontstaan, kan dezelfde berekeningsmethode worden toegepast.

Als voor een stof sorptie in de verzadigde bodemlaag wordt aangetoond dan kan hiermee rekening worden gehouden in de berekening van de te verwachten concentratie. Hierbij dient wel uitgegaan te worden van gelijke milieuomstandigheden aangezien de milieuomstandigheden naast de omzettingssnelheid ook de mate van sorptie kunnen bepalen. Sorptie heeft een verlenging van de verblijftijd in de beschouwde laag tot gevolg; de verlengingsfactor is gelijk aan de retardatiefactor.

De beoordelingsmethodiek sluit aan op de bestaande methodiek voor beoordeling van uitspoeling van bestrijdingsmiddelen en omzettingsproducten naar de verzadigde zone.

7. Aanbevelingen

Het verdient aanbeveling dat meer gegevens over de Nederlandse gronden tussen 1 en 10 m onder maaiveld worden bepaald. Dit geldt zowel ten aanzien van fysische en chemische parameters (o.a. textuur, hydrologische parameters, chemische samenstelling, zuurgraad en redoxpotentiaal), als ook voor biologische parameters (samenstelling, grootte en activiteit van de biomassa). Als deze gegevens beschikbaar zijn kunnen keuzen bij het onderzoek beter worden onderbouwd en kan de beoordeling van de resultaten worden verbeterd.

De kennis over het uitvoeren van omzettingsexperimenten met ondergrondmaterialen (vooral onder niet-aërobe condities) is nog zeer beperkt. Bij deze wordt de aanbeveling herhaald dat het verstandig is om de proefopzet voor te leggen aan de evaluerende instantie, om gebruik te kunnen maken van de nieuwste inzichten.

Het is wenselijk om systematisch onderzoek te starten naar de vergelijking van methoden voor de bestudering van de omzetting in de verzadigde zone. Hierbij moet een toetsing in het veld niet worden vergeten. Uit dit onderzoek zou onder andere de invloed van monsternemingstechnieken en -behandelingstechnieken naar voren moeten komen.

De homogeniteit van het transport van stoffen in de verzadigde zone dient nader te worden onderzocht. Het is niet bekend in hoeverre preferente stroombanen het transport van stoffen naar 10 m diepte versnellen.

De invloed van milieufactoren (bijv. redoxpotentiaal, zuurgraad, nutriëntentoestand, microbiële dichtheid en activiteit) op de omzettingen dient te worden onderzocht. Deze informatie is gewenst in verband met het vertalen van de onderzoeksresultaten naar ondergronden in andere gebieden.

Literatuur

Bmb (1995). Besluit van 23 januari 1995, houdende regelen als bedoeld in artikel 3a, eerste lid, van de Bestrijdingsmiddelenwet 1962 (Besluit milieutoelatingseisen bestrijdingsmiddelen). Staatsblad 1995, nr. 37.

Beltman W.H.J., M. Leistra, A.M. Matser (1996). Transformation of 3-chloroallyl alcohol in water-saturated subsoil studied with a column method. *Pesticide Science* 47, 299 - 307.

Boesten, J.J.T.I. (1990). Influence of soil/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil systems. *Pesticide Science* 30: 31-41.

Boesten J.J.T.I. and A.M.A. van der Linden (1991). Modelling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *J. Environ. Qual.* 20: 425-435.

Brouwer, W.W.M. (1991). Berekening van uitspoeling en accumulatie. Handleiding voor bediening van het CTB uitspoelingsmodel. Criteria voor de bruikbaarheid van omzettingssnelheids- en mobiliteitsstudies en regels voor het middelen van de resultaten van deze studies. Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen, 19 p.

Brouwer W.W.M., J.J.T.I. Boesten, J.B.H.J. Linders and A.M.A. van der Linden (1994). The behaviour of pesticides in soil: Dutch guidelines for laboratory studies and their evaluation. *Pesticide Outlook* 5, 23-28.

CTB (1999a). Formulier A. Aanvraag tot toelating van een bestrijdingsmiddel. Met Toelichting. Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen, Wageningen.

CTB (1999b). Handleiding toelating bestrijdingsmiddelen. College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen, Wageningen.

Hassett J.J. and W.L. Banwart (1989). The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: B.L. Sawhney and K. Brown (eds). *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. SSSA special publication 22. SSSA, Madison, Wisconsin, USA. ISBN 0-89118-788-X.

Meinardi, C.R. (1994). Groundwater recharge and travel times in the sandy regions of the Netherlands. RIVM report 715501004.

MJP-G (1991). Ministerie LNV. Meerjarenplan Gewasbescherming, Regeringsbeslissing, Tweede Kamer der Staten-Generaal 21677 nrs. 3-4.

OECD (1999). OECD guideline 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. OECD, Paris, France.

Peters, J.H. (1985). Pesticiden in waterwingebieden. Kiwa-Mededeling 95.

Richtlijn 80/778/EEG (1980). Richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd drinkwater. PB nr. L 299/II-29.

Richtlijn 91/414/EEG (1991). Richtlijn betreffende het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen. PB nr. L 230.

Richtlijn 94/43/EEG (1994). Richtlijn tot vaststelling van bijlage VI bij Richtlijn 91/414/EEG. PB nr. L 227.

Richtlijn 97/57/EEG (1997). Richtlijn tot vaststelling van bijlage VI bij richtlijn 91/414/EEG. PB nr. L 265.

RIVM (1992). Milieudiagnose 1991: I. Integrale rapportage Lucht-, Bodem- en Grondwaterkwaliteit. RIVM rapport 724801004.

Van den Berg R., A.M.A. van der Linden, M. Leistra, J.J.T.I. Boesten, C.G.E.M. van Beek en L.M. Puijker (1992). Discussienota ten aanzien van de omzetting van bestrijdingsmiddelen in de waterverzadigde ondergrond. Richtlijnen voor het onderzoek. RIVM rapport 725801007.

Van der Eem, J.P. (1991). Gewasbeschermingsmiddelen en freatische grondwaterwinningen; hydrologie, waterkwaliteit en normen. Kiwa-SWO 90.312.

Van der Eem, J.P. (1991a). Beschouwingen over de uitgangspunten in Kiwa-rapport SWO 90.312 Gewasbeschermingsmiddelen en freatische grondwaterwinningen. Kiwa-SWI 91.163.

Van der Linden A.M.A., J.J.T.I. Boesten (1989). Berekening van de mate van uitspoeling en accumulatie van bestrijdingsmiddelen als functie van hun sorptiecoëfficiënt en omzettingssnelheid in bouwvoormateriaal. RIVM rapport 728800003.

Van Duijvenbooden W., J. Taat, L.F.L. Gast (1984). Eindrapport inrichting landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. RIVM rapport 840382001.

Van Duijvenbooden W. en A. Breeuwsma (1987). Kwetsbaarheid van het grondwater; kartering van kenmerken van de Nederlandse bodem in relatie tot de kwetsbaarheid van het grondwater voor verontreiniging. Bodembescherming 65, Ministerie VROM.

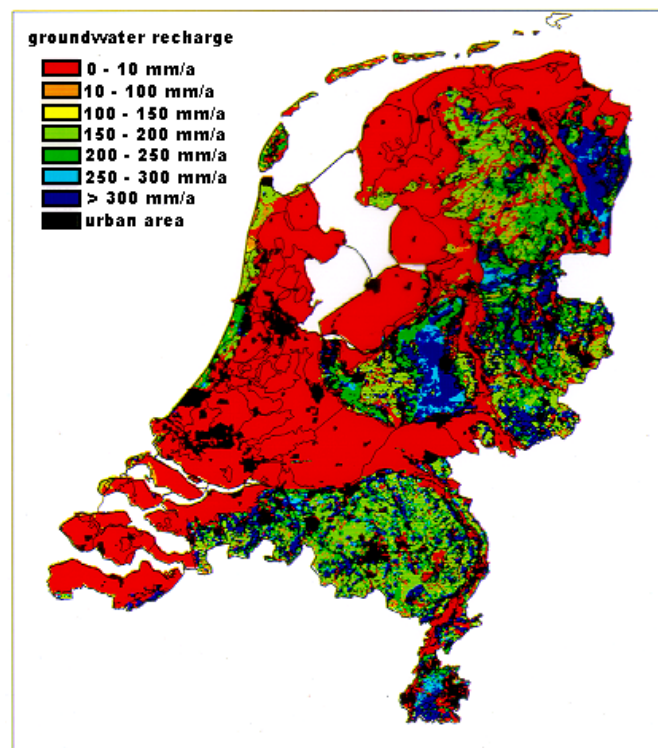
Van Ommen H.C. (1988). Transport from diffuse sources of contamination and its application to a coupled saturated-unsaturated system. Ph.D Thesis. Agricultural University, Wageningen.

VROM en LNV (1989). Ministerie van VROM en Ministerie van LNV. Milieucriteria ten aanzien van stoffen ter bescherming van bodem en grondwater. Tweede Kamer der Staten-Generaal 21012 nr.1.

Bijlage 1 Verzendlijst

- 1 - 2 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Drinkwater, Water, Landbouw
- 3 - 4 Ministerie van LNV, Directie Landbouw, Afdeling Gewasbescherming
 - 5 Plv. Directeur-Generaal VROM, dr ir BCJ Zoeteman
 - 6 drs MA van der Gaag (VROM/DGM/DWL)
 - 7 dr ir HE van de Baan (LNV, Directie Landbouw, afdeling Gewasbescherming)
 - 8 ir HTJ Peelen (LNV, Directie Landbouw, Afdeling Gewasbescherming)
 - 9 dr ir H de Heer (LNV, Directie Landbouw, Afdeling Gewasbescherming)
- 10 College Toelating Bestrijdingsmiddelen (Wageningen)
- 11 dr ir MC Lans (CTB, Wageningen)
- 12 ir WWM Brouwer (Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen)
- 13 Directie SC-DLO (Wageningen)
- 14 Directie Kiwa NV. Onderzoek en Advies (Nieuwegein)
- 15 ir MEA van Gijsen (SC-DLO, Wageningen)
- 16 ing R Faasen (RIZA, Lelystad)
- 17 VEWIN
- 18 Nefyto (mr M van Assen, Den Haag)
- 19 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 20 Bibliotheek Staringgebouw, Wageningen
- 21 Bibliotheek Kiwa NV
- 22 Directie RIVM
- 23 Directeur sector Milieuonderzoek RIVM
- 24 Directeur sector Stoffen en Volksgezondheid RIVM
- 25 ir R van den Berg (hoofd RIVM/LBG)
- 26 ir AHM Bresser (hoofd RIVM/LWD)
- 27 prof dr HJP Eijsackers (hoofd RIVM/ECO)
- 28 dr WH Könemann (hoofd RIVM/CSR)
- 29 ing AC Cornelese (RIVM/LBG)
- 30 ir M Hof (RIVM/CSR)
- 31 prof dr CJ van Leeuwen (RIVM/CSR)
- 32 ir JBHJ Linders (RIVM/CSR)
- 33 drs M Montforts (RIVM/CSR)
- 34 ir AJ Verschoor (RIVM/LBG)
- 35 drs WJ Willems (RIVM/LBG)
- 36 – 47 Auteurs
 - 48 SBD/Voorlichting & Public Relations RIVM
 - 49 Bureau en Rapportenregistratie
 - 50 Bibliotheek RIVM
- 51 – 60 Bureau Rapportenbeheer
- 61 - 75 Reserve

Bijlage 2 Gemiddelde jaarlijkse aanvulling van het grondwater



Bijlage 3 Gemiddelde reistijd van het grondwater op een diepte van 10 m beneden maaiveld

