

## RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU

RIVM rapport nr. 725801009 (herziene uitgave)

### **Voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de bodem. Een eerste inventarisatie.**

R. Koops, A.M.A. van der Linden en  
R. van den Berg

oktober 1996

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Drinkwater, Water, Landbouw, in het kader van het project 'Verspreiding Bestrijdingsmiddelen'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,  
tel: 030 - 274 91 11, fax: 030 - 274 29 71

**Verzendlijst**

- 1 - 2 Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Drinkwater, Water, Landbouw
- 3 dr.ir. B.C.J. Zoeteman (Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer)
- 4 College Toelating Bestrijdingsmiddelen
- 5 Drs. M.A. van der Gaag (VROM-DGM)
- 6 Dr.ir. H.E. van de Baan (LNV)
- 7 - 15 Beheerders en eigenaren van proefpercelen
- 16 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 17 Directie RIVM
- 18 ir. F. Langeweg (directeur sector milieuonderzoek RIVM)
- 19 ir. R. van den Berg (hoofd RIVM/LBG)
- 20 dr. W.H. Könemann (hoofd RIVM/ACT)
- 21 dr. H.A. van 't Klooster (hoofd RIVM/LOC)
- 22 drs. W.J. Willems (RIVM/LBG)
- 23 dr. J.J.B. Bronswijk (RIVM/LBG)
- 24 dr. P. van Zoonen (RIVM/LOC)
- 25 dr. B.A. Baumann (RIVM/LOC)
- 26 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations - Mevr. A. Lijdsman
- 27 - 32 Auteurs
- 33 - 34 Bibliotheek RIVM
- 35 Bureau Rapportenregistratie
- 36 - 56 Bureau Rapportenbeheer
- 57-65 Reserve

**Inhoudsopgave**

Verzendlijst	2
Inhoudsopgave	3
Summary	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
2. Materiaal en methoden	8
2.1. Selectie van bestrijdingsmiddelen	8
2.1.1 Resultaten literatuuronderzoek	8
2.1.2 Resultaten selectieprocedure	10
2.1.3 Keuze van bestrijdingsmiddelen	11
2.2. Keuze van de lokaties	11
2.3. Monsterneming	13
2.3.1 Uitvoering van de bemonstering	13
2.3.2 Mengprocedure	14
2.4 Analyse	14
3. Resultaten	15
3.1 Paraquat	15
3.2 Pirimicarb	16
3.3 Pencycuron	16
3.4 Fenpropimorf	17
3.5 Parathion	18
3.6 Atrazin en simazin	18
4. Discussie	21
5. Conclusies en aanbevelingen	25
6. Literatuur	27

## Summary

A preliminary investigation was conducted on the occurrence of particular pesticides in the soil. The aim was to gain insight into the appearance and behaviour of pesticides in soil from the plough layer in order to support the admission policy. Seven pesticides were chosen for determination on basis of their accumulation properties and their market share. Soil from the plough layer was sampled in spring and autumn on a number of plots on which these pesticides were applied.

Four pesticides were found in the plough layer: atrazine, fenpropimorph, parathion and simazine. The amounts measured did hardly exceed the detection limit, with the exception of atrazine which showed relatively high levels for a number of plots. The autumn sampling gave approximately the same results, except for atrazine. A clear decline in atrazine levels was observed. Paraquat, pencycuron and pirimicarb could not be detected in any of the plots. The measured amounts correspond reasonably well with the amounts calculated with the simulation model PESTLA.

The soil target values stated in a memorandum of the Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment were exceeded for atrazine, parathion and simazine. The limited number of observations and the pilot character of the study make it impossible to predict the significance of these crossings of the threshold levels.

For future research it is recommended to repeat this kind of investigation but using strict criteria, to investigate the extraction efficiency, also in relation to soil-bound residues, and to study the ecological implication of these concentrations. The criteria for conducting similar research should be concerned with which pesticides should be sampled and analyzed (only potentially highly accumulating), when this should take place (the concentration should be significantly higher than the detection limit) and where it should take place (at representative sites). The frequency of the use of the pesticide in one cultivation and repetition of its use in a crop rotation scheme should also be considered. The decline of pesticide levels after cessation of their use also deserves attention.

## Samenvatting

Een eerste inventariserend onderzoek is verricht om een globaal inzicht te verkrijgen in het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de bodem. Nevendoelstelling van het onderzoek was inzicht te verkrijgen in het gedrag (en eventueel de beschikbaarheid) van bestrijdingsmiddelen in de bovengrond. Het onderzoek werd uitgevoerd ter ondersteuning van het toelatingsbeleid. Het onderzoek begon met een inventarisatie van de accumulerende eigenschappen van bestrijdingsmiddelen en hun gebruiksvolume. Daarna is een selectie gemaakt van een zevental potentieel accumulerende en frequent toegepaste bestrijdingsmiddelen. Vervolgens werden percelen gezocht waarop deze bestrijdingsmiddelen werden of worden toegepast. Hierbij werd zoveel mogelijk aangesloten bij lopend onderzoek. De bovenlaag van de percelen werd in het voorjaar en soms voor een tweede maal in het najaar bemonsterd.

Een viertal bestrijdingsmiddelen kon worden aangetoond: atrazin, fenpropimorf, parathion en simazin. De bepaalde gehalten lagen niet ver boven het detectieniveau. Uitzonderingen hierop waren de atrazingehalten welke voor een aantal percelen relatief hoog waren. De tweede bemonstering leverde ongeveer hetzelfde beeld op met opnieuw uitzonderingen voor atrazin. In de atrazingehalten was wel een duidelijke afname te zien. De stoffen paraquat, pencycuron en pirimicarb werden in geen enkel monster aangetroffen. De gemeten bestrijdingsmiddelgehalten komen redelijk goed overeen met de berekende gehalten uit het simulatiemodel PESTLA.

Voor zowel atrazin, parathion als simazin werden de streefwaarden overschreden. De betekenis van deze gehalten en overschrijdingen kan op basis van de beperkte gegevens en het inventariserende karakter van de studie nog niet worden vastgesteld, mede omdat gegevens over het gebruik in het verleden zeer onvolledig zijn.

Aanbevelingen voor nader onderzoek betreffen herhaling onder strenge criteria van dit onderzoek, onderzoek naar extractierementen, mede in relatie tot grondgebonden-residuvorming, en onderzoek naar de ecologische betekenis van deze gehalten. Bij de uitvoering van gelijksoortig onderzoek zal aandacht moeten worden besteed aan welke middelen (alleen potentieel sterk accumulerende), wanneer (gehalte significant hoger dan detectiegrens) moeten worden gemeten. Van belang hierbij is de frequentie van het gebruik van een middel in een teelt en het eventuele meerjarige gebruik van een middel op hetzelfde perceel. Ook representativiteit van bemonsteringslokatie speelt een rol. Aanbevelingen voor aanvullend onderzoek betreffen onderzoek naar het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit de bodem nadat een middel niet meer wordt toegepast (niet meer is toegestaan).

## 1. Inleiding

Naast het risico van uitspoeling van bestrijdingsmiddelen naar het grondwater kan accumulatie van bestrijdingsmiddelen in de bovenlaag van de bodem problemen opleveren. Daar waar gedurende een aantal jaren achtereen bestrijdingsmiddelen worden gebruikt kunnen residuen van bestrijdingsmiddelen accumuleren in de bovengrond en mogelijk normen overschrijden. De geaccumuleerde stoffen kunnen effecten hebben op het ecosysteem of tot gevolg hebben dat bepaalde gewassen groeiremming of achteruitgang van kwaliteit ondervinden. In extreme vorm zou er zelfs sprake kunnen zijn van risico's voor de volksgezondheid.

De mate van accumulatie van een bestrijdingsmiddel wordt bepaald door stofeigenschappen, het bodemtype, de toepassingsfrequentie en de tijdsduur sinds toepassing. Belangrijke bodemeigenschappen die residuvorming bepalen zijn het organische-stof- en het lutumgehalte. De mate van sorptie voor bestrijdingsmiddelen met hydrofobe bindingsinteractie kan in het algemeen goed in afhankelijkheid van het organische-stofgehalte beschreven worden (Chiou, 1989). Het lutumgehalte is belangrijk bij middelen die geen hydrofobe interactie, maar bijvoorbeeld ladingsinteractie vertonen (geladen en polaire bestrijdingsmiddelen, bv. paraquat, glyfosaat en glufosinaat).

Naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in grondwater is reeds veel onderzoek gedaan (o.a. Lagas et al., 1989 en 1991; Cornelese en Van Maaren, 1992). Over de mate waarin accumulatie in de bodem optreedt en wat de effecten hiervan zijn, is veel minder bekend.

In opdracht van DGM/DWL/afdeling bestrijdingsmiddelen is een onderzoek gestart naar het voorkomen, gedrag en de beschikbaarheid van bestrijdingsmiddelen in de bovengrond, waarbij de resultaten een bijdrage dienen te leveren aan de volgende items:

- inzicht verschaffen met betrekking tot het aspect accumulatie van bestrijdingsmiddelen in de bodem;
- de validatie van het model PESTLA, dat wordt gebruikt bij de toelatingsbeoordeling van bestrijdingsmiddelen; het PESTLA-model is een simulatiemodel waarmee de accumulatie en uitspoeling van bestrijdingsmiddelen in de bodem kan worden berekend;
- gegevens met betrekking tot het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de Nederlandse bodem (ondermeer ten behoeve van de milieubalans);
- de problematiek van de beschikbaarheid van stoffen, die aan de grond zijn gebonden, in het kader van normstelling.

Na een literatuurinventarisatie naar het voorkomen van accumulerende bestrijdingsmiddelen in de bodem, is op basis van een aantal criteria zoals potentie van accumulatie, gebruiksvolume en beschikbaarheid van geschikte analysemethoden een selectie van bestrijdingsmiddelen gemaakt. In eerste instantie werden uit de bekende lokaties van het zogenaamde 'Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen' lokaties voor bemonstering van de bodem geselecteerd. Op lokaties waar deze bestrijdingsmiddelen in het verleden zijn toegepast, zijn monsters genomen en geanalyseerd. Gegevens over het gebruik van de middelen op onderzochte percelen in het verleden zijn slechts beperkt beschikbaar; vaak zijn deze gegevens alleen kwalitatief. Om een eventuele trend vast te kunnen stellen, is de bemonstering zowel in het voorjaar als in het najaar uitgevoerd.

Dit rapport geeft de resultaten van het onderzoek. Hoofdstuk 2 geeft de selectie van de onderzochte bestrijdingsmiddelen, de selectie van de onderzochte percelen, de bemonsteringsprocedure en de analysemethoden. Hoofdstuk 3 geeft de gevonden gehalten van de geselecteerde bestrijdingsmiddelen. In hoofdstuk 4 worden de resultaten besproken en in hoofdstuk 5 worden conclusies en aanbevelingen gegeven.

## **2. Materiaal en methoden**

### **2.1. Selectie van bestrijdingsmiddelen**

Een aantal bestrijdingsmiddelen is geselecteerd op basis van literatuurgegevens en berekeningen met het simulatiemodel PESTLA (Van der Linden en Boesten, 1989). Daarnaast bepaalde de mate en de frequentie van het gebruik en de analytische mogelijkheden of de bestrijdingsmiddelen binnen de doelstellingen van het accumulatieonderzoek geschikt zijn.

#### **2.1.1 Resultaten literatuuronderzoek**

Er zijn relatief weinig literatuurgegevens over het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de bodem. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van gevonden gehalten van bestrijdingsmiddelen in de bodem. De meeste literatuur heeft betrekking op het voorkomen van de triazines (atrazin en simazin). Uit onderzoek van Grübner (1983) volgt dat een half jaar na toepassing van de wettelijk maximaal toegestane dosis triazineverbindingen de gehalten veelal niet hoger zijn dan 0,1 mg/kg. Uit ander onderzoek blijkt dat er ook hogere gehalten worden teruggevonden. De gevonden gehalten variëren van 0,15 tot 0,78 mg/kg afhankelijk van de totale dosering en de frequentie van toediening (Cotterill, 1980; Smith, 1981). Over het voorkomen van andere bestrijdingsmiddelen in de bodem is met uitzondering van de organochloorverbindingen (Greve, et al., 1989; Heida, et al., 1986; Steinwandter, 1987) veel minder bekend. Door het RIVM (1991) zijn in aansluiting op de analyse van een grote verscheidenheid aan stoffen in de bodem bij de inrichtingsfase van het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (Greve, et al., 1989) geselecteerde bodemmonsters geanalyseerd op het voorkomen van organofosfor- en triazine-verbindingen. Deze gegevens zijn voor zover relevant hier opgenomen.

De meeste literatuurreferenties richten zich specifiek op de bepaling van de irreversibel gebonden bestrijdingsmiddelen of metabolieten met behulp van radioactief gelabelde bestrijdingsmiddelen. Uit deze studies blijkt dat hoge percentages (tot 90 %) gebonden bestrijdingsmiddel, het "grondgebonden-residu", kunnen voorkomen, afhankelijk van de chemische structuur van het bestrijdingsmiddel en het bodemtype (Calderbank, 1989). Grondgebonden-residuen zijn gedefinieerd als "het niet-extraheerbare en chemisch niet-identificeerbare bestrijdingsmiddelresidu dat in het bodemmateriaal overblijft na uitputtende sequentiële extracties met niet-polaire organische en polaire oplosmiddelen" (Kaufman, 1976).



Tabel 1 Literatuurgegevens over het voorkomen van potentieel accumulerende bestrijdingsmiddelen in grond

bestrijdingsmiddel	toepassing (kg/ha)	n (aantal pos.) totaal N <sup>1)</sup>	inwerk- periode <sup>2)</sup>	land	diepte (cm)	gehalte (mg/kg)	ref.
aldrin		3/320		Ned		max. 0.006	Greve (1989)
simazin			3 mnd	UK	0-15	0.42-0.78	Cotterill (1980)
simazin	1		7.5 mnd	DDR	0-10	0.05-0.20	Grübner (1983)
atrazin	1		1 jr	Canada	0-5	0.15-0.43	Smith (1981)
atrazin		6.12 5.5		Ned		max. 0.047	RIVM (1991)
chloorfenvinvos		1/12		Ned		max. 0.008	RIVM (1991)
parathion				USA	0-6.3	0.01-0.12	Carey (1980)
parathion		2/12		Ned		max. 0.100	RIVM (1991)
dieldrin		123/320		Ned		max. 0.03	Greve (1989)
$\alpha$ -endosulfan $\beta$ -endosulfan		35/320 112/320		Ned		max. 0.03 max. 0.150	Greve (1989)
endrin		18/320		Ned		max. 0.036	Greve (1989)
HCB		157/320		Ned		max. 0.016	Greve (1989)
HCB	veront- reiniging			Ned	4 top- lagen	0.02-0.50	Heida (1986)
lindaan ( $\gamma$ -HCH)	1.12 3.36		16 mnd 1 x toegep.	Canada	0-15	0.23-0.60 <sup>3)</sup> 1.11-1.82 <sup>3)</sup>	Westcott (1985)
$\alpha$ -HCH $\beta$ -HCH $\gamma$ -HCH $\delta$ -HCH $\epsilon$ -HCH						0.007-0.028 0.112-0.162 0.036-0.100 0.063-0.138 0.013-0.028	Steinwandter (1987)
$\alpha$ -HCH $\beta$ -HCH $\delta$ -HCH		8/320 50/320 100/320		Ned		max. 0.001 0.004 0.004	Greve (1989)
heptachloor		86/320		Ned		max. 0.009	Greve (1989)
pirimifos-methyl		1/12		Ned		max. 0.005	RIVM (1991)
terbutryn		1/12		Ned		max. 0.004	RIVM (1991)
pp-DDE TDE op-DDT pp-DDT		247/320 200/320 173/320 204/320		Ned		max. 0.940 0.200 0.210 1.700	Greve (1989)

1) aantal monsters met een aantoonbaar gehalte t.o.v. het totaal aantal bepaalde monsters

2) tijdsduur tussen bemonstering en toepassing op het perceel; indien niets gegeven staat onbekend

3) verschillende extractiemethoden

## 2.1.2 Resultaten selectieprocedure

Met behulp van het PESTLA-model (Van der Linden en Boesten, 1989) zijn berekeningen uitgevoerd naar de hoeveelheden extraheerbaar residu van bestrijdingsmiddelen. In Tabel 2 is een samenvatting gegeven van de berekeningsresultaten met betrekking tot de residuvorming voor een aantal bestrijdingsmiddelen. De berekeningen zijn uitgevoerd voor een standaardbodem met een Ap-horizont (0 - 30 cm) bestaande uit 4,7 % organische stof, 3 % lutum en een  $pH_{(KCl)}$  van 4,7. Andere belangrijke parameters voor de berekening met het PESTLA-model zijn de stofconstanten  $K_{om}$  (sorptiecoëfficiënt) en de  $DT_{50}$  (omzettingconstante - tijd benodigd voor 50% omzetting). Voor de twee laatstgenoemde parameters zijn gegevens gebruikt zoals vermeld in de zogenaamde "milieufiches" (zie 2.1.3).

De bestrijdingsmiddelen zijn geselecteerd op residuvorming en op een minimale jaaromzet van 50.000 kg. Door tevens het criterium van een minimale jaaromzet mee te nemen in de selectie is er gekozen voor veel toegepaste bestrijdingsmiddelen. De onderliggende reden hiervoor is dat de keuze van lokaties hierdoor vereenvoudigd zou worden.

Tabel 2 Berekend percentage residu in grond (1 jaar na toepassing) van een aantal bestrijdingsmiddelen en hun jaaromzet m.b.v. PESTLA-model (Van der Linden en Boesten, 1989)

Bestrijdingsmiddel	Residu (%) in het voorjaar	Omzet in 1990 10 (kg)
paraquat	90	75 - 100
methabenzthiazuron	40	100 - 150
pirimicarb	28	50 - 75
penycuron	15	50 - 75
fenpropimorf	12	75 - 100
parathion	8	100 - 150
simazin	8	50 - 75
atrazin	5	150 - 200
chloridazon	2	75 - 100
dinoseb	2	150 - 200
isoproturon	1,5	50 - 75
ethopfos	1	75 - 100
metamitron	0,9	150 - 200
carbendazim	0,5	50 - 75
chloorthalonil	0,5	50 - 75
bentazon	0,02	150 - 200

### 2.1.3 Keuze van bestrijdingsmiddelen

De in Tabel 2 genoemde bestrijdingsmiddelen worden veelvuldig toegepast in diverse teelten, waaronder maïs, aardappel, graan en bloembollen (Geel, 1991).

Met betrekking tot het onderzoek zijn de acht potentieel sterkst accumulerende verbindingen uit Tabel 2 geselecteerd. Tevens is nagegaan of voor deze middelen goede analysemethoden beschikbaar waren, met naar verwachting voldoende lage detectiegrenzen (Tabel 5).

In Tabel 3 is een overzicht gegeven van de toepassingsgebieden en de doseringen in kg per hectare van deze bestrijdingsmiddelen. Helaas bleek het niet mogelijk om aan gegevens te komen over percelen waar methabenzthiazuron frequent werd gebruikt. Het onderzoek richt zich dan ook op de bestrijdingsmiddelen vermeld in Tabel 3 met uitzondering van methabenzthiazuron.

Voor verdere beschrijving en toepassing van de middelen zie milieufiches (Fraters en Linders, 1989; Van de Plassche en Linders, 1990; Panman en Linders, 1991; Luttk en Linders, 1990; Hormann en Linders, 1990; Mensink en Linders, 1991; De Jong, 1989).

Tabel 3 Toepassing en dosering van de geselecteerde bestrijdingsmiddelen in diverse teelten

Bestrijdingsmiddel	Toepassing	Dosering kg/ha
Paraquat	aardappel-, fruit-, asperge- en maisteelt	1
Methabenzthiazuron	tarwe-, erwten- en bieslookteelt	2
Pirimicarb	fruit-, groente-, granen-, aardappelteelt	0,5
Pencycuron	aardappelteelt	6
Fenpropimorf	gerst-, tarwe- en haverteelt	0,75
Parathion	groente-, fruit-, gras- en aardappelteelt	1
Simazin	fruit-, rogge-, tarwe-, mais- en uienteelt	2,5
Atrazin	maisteelt, aspergeteelt	0,5 - 1,2

### 2.2. Keuze van de lokaties

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van een aantal lokaties in Nederland (Bergeijk, Peel, Laren, Borgerswold, Hillegom en Schiphorst) waar de bovenstaande bestrijdingsmiddelen met enige regelmaat worden toegepast. Uit praktische overwegingen

is in de eerste fase gekozen voor lokaties die ook binnen het deelproject "Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen" (onderzoek naar voorkomen in grondwater) bemonsterd worden. De monsters zijn geanalyseerd op het desbetreffende bestrijdingsmiddel en de volgende parameters:  $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ,  $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ , carbonaatgehalte, totaal koolstof, CEC en lutum (Tabel 4).

Tabel 4 Bodemchemische en -fysische karakterisering van de lokaties

Plaats	putcode	Bodem classificatie	Analyseresultaten					
			pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	CaC O <sub>3</sub> %	Totaal C %	CEC mmol/kg	Lutum %
			SOP 205	SOP 205	SOP 102	SOP 206	SOP 103	SOP 207
Bergeijk	3,1	gooreerd	5,8	5,0	-	1,88	69,9	1,8
Bergeijk	3,2	veldpodsol	5,9	5,1	-	2,16	74,2	1,4
Bergeijk	3,3	gooreerd	6,8	5,9	0,06	1,63	54,9	1,9
Bergeijk	3,5	veldpodsol	6,1	5,4	-	2,58	92,6	2,0
Peel	7,1	gooreerd	5,4	4,8	-	3,13	90,5	1,9
Peel	7,2	gooreerd	5,5	4,8	-	3,48	93,1	1,6
Laren	8,1	gooreerd	6,0	5,1	-	1,98	69,5	3,7 <sup>#</sup>
Laren	8,3/8,4	veldpodsol	6,4	5,4	-	2,31	77,1	1,9
Veenendaal	11,3	vlakvaag	7,6	6,6	0,25	1,11	45,2	1,5
Hillegom	1,16	duinvaag	7,8	7,1	5,81	1,50	26,8	1,0
Hillegom	1,17	duinvaag	7,8	7,0	5,66	1,39	29,3	0,9
Hillegom	1,21	duinvaag	7,7	7,0	1,90	1,07	43,3	1,3
Schipborg	6,1	veldpodsol	5,7	4,7	-	2,85	62,3	1,8
Borgerswold	5,1	veldpodsol	6,0	5,1	-	3,04	88,5	1,5
Borgerswold	5,7	veldpodsol	5,9	4,9	-	5,04	128,9	1,9
Borgerswold	5,9	veldpodsol	5,7	4,8	-	5,03	159,2	2,7

<sup>#</sup> minder betrouwbare waarde

Het gehalte aan organische koolstof is voor de meeste lokaties lager dan 3,5 % met uitzondering van Borgerswold 5.7 en 5.9 met ongeveer 5 % org. C. De pH-KCl is voor de meeste lokaties nagenoeg gelijk (pH-range 4,8 - 5,9), alleen de lokaties in Hillegom en Veenendaal hebben een hogere pH van circa 7. Laatstgenoemde lokaties bevatten ook

carbonaten. De spreiding in de lutumgehalten is maximaal een factor 3 (tussen 0,9 - 2,7 %). De bepaalde CEC's van de gronden komen redelijk overeen met de berekende CEC's (op basis van lutum- en organische-stofgehalte). Alleen de lokatie Borgerswold (putcode 5.9) vertoont een verschil van ongeveer 20 % tussen de berekende en bepaalde CEC, waarbij laatstgenoemde hoger is. Waarschijnlijk berust dit verschil op een toevallig foutieve meting van lutum- of organische-stofgehalte of van de CEC, daar voor andere lokaties - inclusief de andere lokaties te Borgerswold (5.1 en 5.7) - geldt dat de berekende en de bepaalde CEC redelijk overeenkomen (correlatiecoëfficiënt 0,92).

### **2.3. Monsterneming**

De eerste bemonstering heeft plaatsgevonden in juni '91 volgens de bemonsterings- en mengprocedure zoals gegeven in volgende paragrafen (2.3.1 en 2.3.2). Daarna zijn de monsters naar de analyserende laboratoria verstuurd.

De lokaties waarin de bestrijdingsmiddelen in juni '91 aangetoond konden worden en die waarvan nog geen analyseresultaten beschikbaar waren, zijn in oktober '91 opnieuw bemonsterd.

#### **2.3.1 Uitvoering van de bemonstering**

De bemonstering is als volgt:

- Per veld worden 30-40 steken genomen met een gutsboor van 2 cm diameter op een diepte van 0 - 20 cm.
- Er wordt zoveel mogelijk in diagonalen bemonsterd over een zo groot mogelijk gedeelte van het perceel. Waar dit om praktische redenen niet mogelijk is, wordt dit in de specifieke bemonstering aangegeven.
- Om te voorkomen dat een verhoogd gehalte aanwezig is door behandeling kort voor de monsterneming wordt de bovenste cm uit de steek weggegooid.
- De monsters worden in 3 of 4 potten verzameld. Van de monsters wordt later een mengmonster gemaakt (zie mengprocedure 2.3.2).
- De grondmonsters worden bewaard in glazen potten met een inhoud van 800 ml.
- Bewaaromstandigheden: in het donker bij een temperatuur van 3-4 °C.
- De monsters worden aangeleverd aan CIVO-TNO, RIVM/LOC en RIVM/LBG-MM.
- Door CIVO-TNO worden de bestrijdingsmiddelen paraquat, pirimicarb, parathion, simazin en atrazin geanalyseerd.
- Door RIVM/LOC worden de bestrijdingsmiddelen pencycuron en fenpropimorf geanalyseerd.
- Door de afd. Meetmethoden (MM) van RIVM-LBG worden de volgende parameters geanalyseerd: org. C, pH, vochtgehalte, kalkgehalte, CEC en lutum.

### 2.3.2 Mengprocedure

De mengprocedure was als volgt:

- 1) Elk individueel monster wordt in de monsterpot gemengd met behulp van een lepel.
- 2) Elke monsterpot wordt in een grote plastic bak gelijkmatig uitgestort.
- 3) Punt 1) en 2) worden herhaald voor andere monsters van hetzelfde perceel.
- 4) De monsters worden gemengd en uitgesplitst in 4 kwadranten.
- 5) De kwadranten 1 en 3 worden gemengd en opnieuw uitgesplitst.
- 6) De kwadranten 2 en 4 worden gemengd en opnieuw uitgesplitst.
- 7) Punt 5) en 6) worden herhaald, maar nu met de combinaties 1 en 2, resp. 3 en 4.
- 8) Elk kwadrant wordt in een afzonderlijke monsterpot geschept.
- 9) De mengbak wordt schoongemaakt door achtereenvolgens te spoelen met leidingwater, naspoelen met demiwater, druppels afschudden en eventueel drogen met tissuepapier.

### 2.4 Analyse

Voor de meeste bestrijdingsmiddelen waren gaschromatografische analysetechnieken beschikbaar. Voor pencycuron en fenpropimorf is een analysemethode ontwikkeld door het Laboratorium voor Organisch-analytische Chemie (van het RIVM).

In onderstaande tabel is een opsomming gegeven van de analysetechnieken van de bestrijdingsmiddelen en de bijbehorende detectiegrenzen.

Tabel 5 Overzicht bestrijdingsmiddelen, analysetechnieken en detectiegrenzen.

bestrijdingsmiddel	analysetechniek	detectiegrens mg/kg grond
paraquat	Spectrofotometer	0,1
methabenzthiazuron	GC/NPD-detectie	0,05
pirimicarb	GC/NPD-detectie	0,01-0,05
pencycuron	GC/NPD-detectie	0,02-0,05
fenpropimorf	GC/NPD-detectie	0,02-0,05
parathion	GC/NPD-detectie	0,002-0,01
simazin	GC/NPD-detectie	0,002-0,005
atrazin	GC/NPD-detectie	0,002-0,005

De detectiegrenzen variëren van 0,002 tot 0,1 mg/kg. Met name bij de relatief hoge detectiegrenzen zoals bij methabenzthiazuron en paraquat kan dit een probleem geven bij de aantoonbaarheid van het residu.

### 3. Resultaten

In onderstaande tabellen worden per stof de gevonden gehalten gegeven en tevens de percelen, de putcodes en de jaren van toepassing. Indien duplo-bepalingen werden verricht zijn de afzonderlijke waarnemingen weergegeven in de tabellen. De putcodes komen overeen met de codes die gebruikt zijn voor het onderzoek naar uitspoeling van bestrijdingsmiddelen (zie o.a. Comelese, 1992); de rapportage van dat onderzoek geeft achtergrondinformatie over de betreffende percelen.

Tevens zijn in de onderstaande paragrafen de berekende residugehalten van de desbetreffende bestrijdingsmiddelen (1 of 2 jaar na toepassing) vermeld. De berekeningen zijn gebaseerd op het scenario dat standaard wordt gebruikt voor de toelatingsbeoordeling en uit de milieufiches verkregen gemiddelde stofconstanten ( $K_{om}$  en  $DT_{50}$ ). Qua dosering is uitgegaan van een gemiddelde waarde in kg/ha voor verschillende gewassen (zie Tabel 3) en een spuitverlies van 20 %. De gegeven percentages en/of gehalten gaan uit van een homogene verdeling over de eerste 20 cm van de bodem.

In het PESTLA-model is de vorming van gebonden residuen ondergebracht in de omzettingsconstante; gebonden residuen worden als verdwenen beschouwd. Daarom zou de extraheerbare hoeveelheid in het veld overeen moeten stemmen met de door PESTLA berekende residugehalten.

Alleen die percelen met bestrijdingsmiddelen die in juni '91 aangetoond werden, zijn opnieuw in oktober bemonsterd. De enige uitzonderingen hierop zijn de fenpropimorf- en pencycuronpercelen welke een tweede keer zijn bemonsterd, zonder dat bekend was of de eerste resultaten positief waren.

#### 3.1 Paraquat

In Tabel 6 zijn de resultaten vermeld van drie percelen die op paraquat zijn onderzocht. Het was niet mogelijk om paraquatresiduen aan te tonen. Hierbij moet worden vermeld dat detectiegrens van de analysetechniek (0,1 mg/kg) relatief hoog is. De detectiegrens is echter laag genoeg ten opzichte van het niveau waarop effecten worden verwacht op planten; effecten kunnen optreden vanaf ongeveer 10 mg/kg (Denier van der Gon, Van den Berg en Van der Linden, 1991)

Tabel 6 Overzicht van paraquatgehalten

paraquat				
Plaats	putcode	toepassing	gehalte (mg/kg)	
			juni '91	oktober '91
Hillegom	1.16	89-90	<0,1-<0,1	niet bemonsterd
Hillegom	1.17	89-90	<0,1-<0,1	niet bemonsterd
Hillegom	1.21	89-90	<0,1-<0,1	niet bemonsterd

### 3.2 Pirimicarb

In Tabel 7 is het resultaat van de pirimicarbanalyse van het perceel Peel vermeld. Ook dit bestrijdingsmiddel kon niet aangetoond worden. Hierbij moet vermeld worden dat de laatste dosering in 1989 werd toegepast. Uitgaande van een dosering van 0,5 kg/ha en 20 % spuitverlies kan berekend worden dat er 2 jaar na toepassing circa 0,01 mg/kg pirimicarb als residu aanwezig zou zijn, hetgeen precies op de detectiegrens ligt.

Tabel 7 Overzicht van pirimicarbgehalten

pirimicarb				
Plaats	putcode	toepassing	gehalte (mg/kg)	
			juni 91	oktober 91
Peel	7.1	89	<0,01-<0,01	niet bemonsterd

### 3.3 Pencycuron

De resultaten van de pencycuronanalyses van drie percelen zijn vermeld in Tabel 8. Op geen van de percelen was het mogelijk om pencycuron aan te tonen. Pencycuron was voor het laatst toegepast in 1989. Momenteel wordt de analysemethode verder ontwikkeld met mogelijk een betere extractiemethode en detectiegrens als resultaat. Het berekende pencycuronresidugehalte 2 jaar na toepassing bedraagt circa 0,04 mg/kg, hetgeen opnieuw dicht in de buurt van de detectiegrens ligt.



Tabel 8 Overzicht van pencycurongehalten

pencycuron				
Plaats	putcode	toepassing	gehalte (mg/kg)	
			juni 91	oktober 91
Borgerswold	5.1	89	<0,02-<0,02	<0,02
Borgerswold	5.7	89	<0,02-<0,02	<0,02
Borgerswold	5.9	89	<0,02-<0,02	<0,02

### 3.4 Fenpropimorf

De resultaten van de fenpropimorfanalyses van de vier percelen zijn vermeld in Tabel 9. Op twee percelen was het mogelijk om fenpropimorf aan te tonen. Opmerkelijk is dat op perceel Schipborg waar vrij recent fenpropimorf was toegepast geen residu aangetoond kon worden. De analyseresultaten voor oktober 1991 zijn bevestigd met behulp van een GC-MS methode.

De berekende fenpropimorf-residugehalten 1 en 2 jaar na toepassing bedragen respectievelijk 0,03 en <0,01 mg/kg; dus dicht in de buurt van de detectiegrens.

Tabel 9 Overzicht van fenpropimorfgehalten

fenpropimorf				
plaats	putcode	toepassing	gehalte (mg/kg)	
			juni '91	oktober '91
Borgerswold	5.7	90	0,03	0,022
Borgerswold	5.9	90-91	0,056	0,052
Schipborg	6.1	89-91	<0,02-<0,02	<0,02
Peel	7.1	89	<0,02-<0,02	<0,02

### 3.5 Parathion

In Tabel 10 zijn de resultaten vermeld van de drie percelen die op parathion zijn onderzocht.

Het was slechts op één perceel mogelijk om een residu van parathion aan te tonen. Op dit perceel was het bestrijdingsmiddel parathion het meest recent toegepast. De berekende parathion-residugehalten 1 en 2 jaar na toepassing bedragen respectievelijk 0,02 en <0,005 mg/kg.

Tabel 10 Overzicht van parathiongehalten

parathion				
plaats	putcode	toepassing	gehalte (mg/kg)	
			juni '91	oktober '91
Bergeijk	3.1	89	<0,005-0,005	niet gemeten
Bergeijk	3.2	89	<0,005-0,005	niet gemeten
Borgerswold	5.1	90	0,007-0,007	0,004-0,002

### 3.6 Atrazin en simazin

In Tabel 11 zijn de resultaten vermeld van de acht percelen die op triazines zijn geanalyseerd.

Op het enige perceel dat op simazin werd onderzocht, Veenendaal, werd een simazingehalte aangetroffen dat net boven de detectiegrens lag. Uitgaande van een gemiddelde dosering van 2,5 kg/ha is berekend dat het simazin-residugehalte na 2 jaar circa 0,005 mg/kg bedraagt.

Op een aantal percelen werden in juni relatief hoge gehalten aan atrazin gevonden, als gevolg van vrij recente toepassingen van het bestrijdingsmiddel.

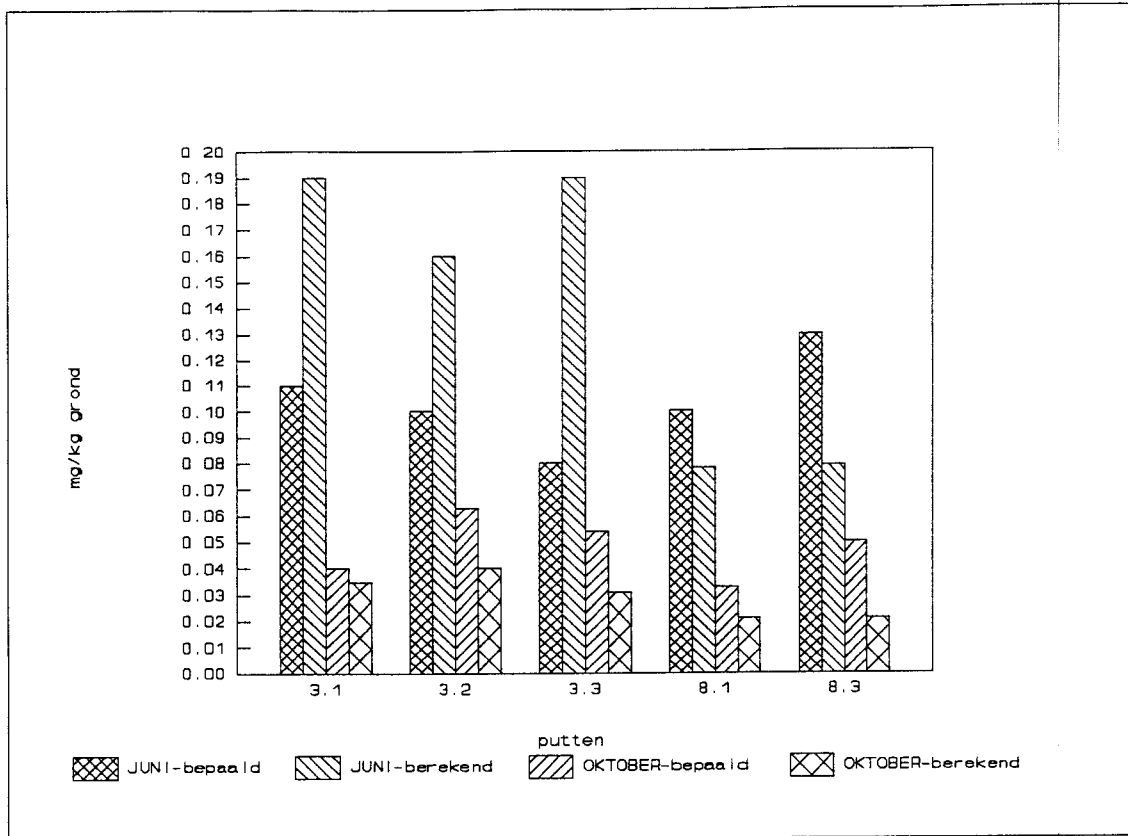
Met name de Bergeijk- en Larenmonsters geven duidelijk positieve uitkomsten. Bij monster Bergeijk putcode 3.5 werden grote verschillen in de duplobepalingen en relatief lage gehalten geconstateerd. Op het perceel Peel werd slechts een kleine hoeveelheid teruggevonden. Op dit perceel is in 1990 voor het laatst atrazin toegepast. Het berekende residugehalte 1 jaar na toepassing bedraagt circa 0,011 mg/kg.

Tabel 11 Overzicht van atrazin- en simazingehalten in 1991.

Plaats	putcode	toepassing	atrazingehalte (mg/kg)		simazingehalte (mg/kg)	
			juni	oktober	juni	oktober
Bergeijk	3.1	89-90-91	0,11	0,034-0,046		
Bergeijk	3.2	89-90-91	0,10	0,060-0,066		
Bergeijk	3.3	89-90-91	0,08	0,048-0,059		
Bergeijk	3.5	89-90-91	0,01	0,006-0,070		
Peel	7.2	90	0,009	0,002-0,004		
Laren	8.1	89-90-91	0,10	0,032-0,034		
Laren	8.3/8.4	89-90-91	0,13	0,047-0,052		
V'daal	11.3	89			0,003-0,003	0,003-0,004

Een eenduidige relatie tussen de atrazingehalten en de organisch-koolstofgehalten van de verschillende lokaties blijkt niet aanwezig. Een atrazin praktijkdosering van 0,7 kg/hectare komt overeen met een initieel gehalte van 0,22 mg/kg grond (inclusief spuitverlies). Gebaseerd hierop wordt het bestrijdingsmiddel in juni in Bergeijk en Laren voor ongeveer 50 % teruggevonden. Ook 4 - 5 maanden (oktober 1991) na de dosering is nog een aanzienlijk deel ( $\pm 20$  %) van de atrazin aanwezig in de bouwvoor. In figuur 1 zijn ter vergelijking voor een aantal putten zowel de atrazingehalten zoals vastgesteld na analyse als de met het PESTLA-model berekende waarden uitgezet. Bij de berekening met het PESTLA-model is uitgegaan van een voor de betreffende lokatie bepaalde  $K_{om}$  en van een in de literatuur vermelde  $DT_{50}$  (omzettingsconstante) van 38 dagen. De  $K_{om}$ 's voor de putten 3.1, 3.2, 3.3, 8.1 en 8.3 zijn bepaald in laboratoriumexperimenten en bedragen respectievelijk 46, 54, 74, 94 en 57  $dm^3/kg$  (Malkoç, et al., 1995).

Figuur 1 Atrazinegehalten bepaald en berekend voor een tweetal tijdstippen, voor een aantal lokaties en putten.



#### 4. Discussie

In Tabel 12 is een overzicht gegeven van berekende en gemeten gehalten en detectiegrenzen per onderzocht bestrijdingsmiddel.

Uit de resultaten blijkt dat slechts vier van de zeven onderzochte bestrijdingsmiddelen in de bodem kunnen worden aangetoond. De stoffen paraquat, pencycuron en pirimicarb werden niet aangetroffen. Simazin, fenpropimorf en parathion konden in gehalten van respectievelijk maximaal 4 µg/kg, 56 µg/kg en 7 µg/kg worden aangetoond. Simazin werd slechts op één perceel onderzocht. Op twee van de vier fenpropimorfpercelen kon het bestrijdingsmiddel worden aangetoond. Opmerkelijk is dat in het Schipborgperceel vlak na toepassing geen fenpropimorf kon worden aangetoond. De toediening van fenpropimorf was slechts 9 dagen voor de bemonstering. Mogelijk was fenpropimorf nog niet verder dan 1 cm de grond ingedrongen; de bovenste cm is niet in de analyse meegenomen. Echter ook in de monsters van oktober kon geen fenpropimorf worden aangetoond. Op één van de drie onderzochte parathionpercelen kon parathion aangetoond worden.

Tabel 12 Overzicht per bestrijdingsmiddel van berekende en gemeten gehalten en detectiegrenzen.

bestrijdingsmiddel	met PESTLA berekend gehalte (mg/kg grond)		gemeten gehalte (mg/kg grond)		detectiegrens (mg/kg grond)
	na 1 jaar	na 2 jaar	na 1 jaar	na 2 jaar	
paraquat	0,27	0,24	< 0,1		0,1
pirimicarb	0,04	0,01		< 0,01	0,01-0,05
pencycuron	0,28	0,04		< 0,02	0,02-0,05
fenpropimorf	0,03	< 0,01	<0,02-0,056	< 0,02	0,02-0,05
parathion	0,02	<0,005	0,007	0,002-0,004	0,002-0,01
simazin	0,06	0,005		0,003-0,004	0,002-0,005
atrazin	0,01	< 0,001	0,002-0,009		0,002-0,005

Atrazin werd in alle zeven geselecteerde percelen teruggevonden. Met uitzondering van Bergeijk 3.5 (slechte duplo-resultaten) en Peel 7.2 (laatste bestrijdingsmiddeldosering 1990) werden gehalten gedetecteerd van circa 100 µg/kg. Het maximale gehalte aan atrazin

bedroeg 130 µg/kg. Na vijf maanden kon nog 20 % van de oorspronkelijke dosering aangetoond worden.

Voor parathion, simazin en atrazin zijn gegevens over twee bemonsteringen beschikbaar. Voor simazin zijn de gehalten ongeveer gelijk, voor parathion en atrazin lager, in overeenstemming met de modelvoorspellingen. Voor atrazin is in de korte periode van vijf maanden na toepassing sprake van een significante reductie van de gehalten, welke waarschijnlijk aan omzetting toegeschreven kan worden.

Indien de berekende gehalten met de gemeten gehalten vergeleken worden, kunnen de volgende opmerkingen gemaakt worden. Voor pencycuron en pirimicarb geldt dat de laatste toepassing in 1989 heeft plaatsgevonden en dat de berekende gehalten na 2 jaar qua orde van grootte op of net iets boven de detectiegrens liggen (Tabel 12). Een berekening voor paraquat gebaseerd op een  $DT_{50}$  van ca. 7 jaar, een zeer hoge sorptiecoëfficiënt (geen uitspoeling uit de bovenlaag), een dosering van 1 kg/ha, een homogene verdeling van de stof over de bovenste 20 cm (bouwvoor) en een spuitverlies van 20% levert, ook na 2 jaar, een hoog residugehalte, hetgeen niet bevestigd wordt door analyseresultaten. Mogelijk bereikt slechts een deel van de dosering de grond en/of wordt op de betreffende percelen dieper geploegd. Beide processen leiden tot lagere gehalten in de bodem; mogelijk tot gehalten beneden de detectielimiet. Een andere mogelijkheid is dat, indien de grond na bespuiting juist niet gemengd is (door ploegen of iets dergelijks), verwacht wordt dat de gehele (effectieve) dosering zich, vanwege de zeer hoge sorptieconstante van paraquat, in de bovenste centimeter van het profiel bevindt. En juist deze bovenste laag is bij bemonstering verwijderd. De extractieprocedure voor paraquat kan geen verklaring vormen omdat deze koken met zwavelzuur omvat en dus verwacht mag worden dat vrijwel al het paraquat van het bodemmateriaal is vrijgemaakt.

Voor stoffen die wel kunnen worden aangetoond, geldt dat de na één of twee jaar berekende gehalten, op één uitzondering na (fenpropimorf) hoger liggen (tot een factor tien) dan de gemeten gehalten. Op de mogelijke oorzaken van de verschillen tussen modelberekeningen en veldmetingen wordt verderop ingegaan.

Voor atrazin zijn meer gegevens en ook van wat kortere termijn beschikbaar. In dit geval worden verschillen vastgesteld voor de berekende en gemeten gehalten, kort na toepassing en vijf maanden na toepassing. Uit Figuur 1, waarin de gemeten gehalten evenals de met het PESTLA-model berekende residuen van atrazin zijn uitgezet voor een aantal veldexperimenten, blijkt dat de berekende waarden met het PESTLA-model t.o.v het analyseresultaat in juni maximaal een factor 2 hoger zijn voor put 3.1, 3.2 en 3.3. Dit verschil is kleiner voor de putten 8.1 en 8.3. In oktober zijn de verschillen berekend versus bepaald in absolute zin kleiner geworden; echter nu wordt voor alle percelen het gehalte

enigszins onderschat. Een verklaring voor de overschatting in juni kan zijn dat de bovenste cm van de toplaag bij de bemonstering is verwijderd. Daar er korte tijd na de toediening bemonsterd is, is het aannemelijk dat er zich nog atrazin in de toplaag bevindt. Een andere verklaring zou kunnen zijn dat er een onderschatting is van het deel van de dosering dat de bodem bereikt. Bij de bemonstering in het najaar zijn de verschillen tussen het model en de bepaalde concentraties in absolute zin kleiner maar relatief niet. De invloed van het verwijderen van de eerste cm van de toplaag is hier naar verwachting ook kleiner; aangenomen mag worden dat het restant bestrijdingsmiddel zich in de tussenliggende tijd verplaatst heeft naar diepere lagen. Ook is als gevolg van oogstwerkzaamheden verstoring van de bovenlaag opgetreden. Uit Figuur 1 zou kunnen worden afgeleid dat de omzettingssnelheid van atrazin voor de percelen is overschat. Er zijn echter onvoldoende gegevens om hierover iets te kunnen zeggen. De berekeningen zijn uitgevoerd met een literatuurwaarde voor de  $DT_{50}$ , terwijl ook specifieke klimaatgegevens en de dosering voor de betreffende percelen niet voorhanden waren. De berekeningen zijn dus slechts indicatief.

Uit Tabel 12 blijkt dat in het tweede jaar na toepassing (of in sommige gevallen reeds na één jaar) de op basis van het PESTLA-model berekende gehalten qua orde van grootte lager zijn dan de detectiegrenzen. Met name geldt dit voor de bestrijdingsmiddelen pirimicarb, fenpropimorf, parathion en atrazin. Alleen voor paraquat en pencycuron (na één jaar) liggen de berekende gehalten duidelijk boven de detectiegrens. Dit betekent dat bij de keuze van wanneer, welke middelen bemonsterd moeten worden duidelijk rekening gehouden moet worden met de detectiegrenzen.

Een mogelijkheid om de betekenis van de aangetroffen gehalten te beschrijven, betreft de toetsing aan streefwaarden en andere normen. In de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water (VROM, 1992) zijn voor atrazin, simazin en parathion streefwaarden gegeven. De streefwaarden zijn afhankelijk van het organische-stofgehalte van de bodem en bedragen voor een standaardbodem (25% lutum en 10% organische stof) 0,05 µg/kg voor atrazin, 10 µg/kg voor parathion en de detectiegrens (ca. 5 µg/kg) voor simazin. Met waargenomen gehalten van maximaal 130, 7 en 4 µg/kg voor resp. atrazin, parathion en simazin, worden na correctie voor de lagere organische-stofgehalten op de lokaties deze streefwaarden overschreden. Met name voor atrazin zou dit betekenen dat op de lokaties ernstige verstoringen van het ecosysteem kunnen optreden. Hierbij kunnen twee kanttekeningen gemaakt worden. Ten eerste zijn de gehalten zes en twaalf maanden na toepassing al weer sterk gedaald, maar nog steeds boven de streefwaarde. Berekening laat zien dat twee jaar na de toepassing de streefwaarde van atrazin niet meer wordt overschreden. Ten tweede wordt op de lokaties natuurlijk bewust een bestrijdingsmiddel toegepast. Bepaalde effecten dienen op te treden. Indien deze effecten meegewogen zijn bij de vaststelling van de streefwaarde op basis van een risico-evaluatie, is het optreden

van effecten een logisch gevolg. Na het beëindigen van het onderzoek werd het 'Besluit milieutoelatingseisen bestrijdingsmiddelen' (Staatsblad 1995, nr. 37) van kracht. Dit besluit, dat een nadere invulling geeft aan artikel 3a, eerste lid, van de Bestrijdingsmiddelenwet 1962, geeft aan dat residu-gehalten van bestrijdingsmiddelen op het tijdstip van 2 jaar na de laatste toepassing beneden het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR) moeten liggen. De indicatieve berekeningen voor atrazin, parathion en simazin geven aan dat residu-gehalten op het tijdstip van 2 jaar na de laatste toepassing beneden het MTR zullen liggen. Er zijn geen bemonsteringen uitgevoerd om de berekeningen te controleren. In toekomstig onderzoek zou hiermee rekening gehouden kunnen worden.



## 5. Conclusies en aanbevelingen

Van de zeven onderzochte bestrijdingsmiddelen zijn er vier in de bovenste bodemlaag (0-20 cm) aangetroffen. Atrazin werd in alle geselecteerde percelen gevonden. Het maximale gehalte aan atrazin bedroeg 130 µg/kg. Eén jaar na de laatste toepassing werd in één perceel een residugehalte aangetroffen van 9 µg/kg. Daarnaast zijn simazin, fenpropimorf en parathion in maximale gehalten van respectievelijk 4, 56 en 7 µg/kg aangetoond. De stoffen paraquat, pencycuron en pirimicarb zijn niet aangetroffen.

De gevonden waarden voor atrazin zijn meestal vele malen groter dan de streefwaarde welke 0,05 µg/kg d.s bedraagt. Zowel voor simazin als voor parathion geldt dat de streefwaarde wordt overschreden. Bij de tweede bemonsteringsronde in oktober, vijf maanden na de eerste bemonstering, werd de streefwaarde voor parathion niet meer overschreden. Voor fenpropimorf is geen streefwaarde gedefinieerd. De betekenis van deze gehalten en overschrijdingen kan op basis van de beperkte gegevens en de beperkte proefopzet niet worden vastgesteld. Het aspect 'bedoeld gebruik' zou daarin meegewogen moeten worden.

Voor alle onderzochte stoffen, behalve paraquat, geldt dat de residuberekeningen met het simulatiemodel PESTLA redelijk overeenkomen met de bepaalde gehalten. De atrazingehalten vlak na toediening lagen over het algemeen een factor twee lager dan werd verwacht op grond van de berekeningen m.b.v. het model. Een mogelijke verklaring voor dit verschil is dat de bovenste cm van de bodemlaag verwijderd werd bij de bemonstering. Voor paraquat geldt dat de berekende gehalten hoger zijn dan gemeten gehalten (paraquat werd niet aangetoond). Hiervoor kan geen duidelijke verklaring worden gegeven. Opgemerkt dient te worden dat 'validatie van PESTLA' niet de doelstelling van het onderzoek was en de proefopzet daartoe beslist ontoereikend was. Zo was bijvoorbeeld geen perceelsspecifieke informatie beschikbaar.

Vergelijking van gemeten en berekende gehalten met de detectiegrenzen leert dat de detectiegrenzen relatief hoog zijn en dat het niet aantonen van een stof niet betekent dat er geen residuen van het bestrijdingsmiddel in de grond zijn achtergebleven. Ze zijn alleen niet aantoonbaar. Bij zowel de keuze van de middelen als het tijdstip van bemonstering dient hiermee rekening gehouden te worden. Bovendien toont dit onderzoek aan dat voor de meeste onderzochte stoffen de detectie verbetering behoeft. Mogelijk zijn ook de extractierementen niet optimaal, nog afgezien van grondgebonden-residuvorming. Studies met gelabelde bestrijdingsmiddelen kunnen hierbij behulpzaam zijn.

Over accumulatie kunnen pas uitspraken gedaan worden als metingen over langere perioden met meervoudige toepassingen beschikbaar zijn. Opmerkelijk is in ieder geval

wel dat de gemeten gehalten niet boven de berekende gehalten uitkomen, hetgeen niet wijst op een ophoping van extraheerbare hoeveelheden bestrijdingsmiddel in de bodem, daar de middelen reeds gedurende langere periode zijn of werden toegepast op de percelen. Echter, preciese gegevens over het gebruik in het verleden ontbreken veelal, hetgeen een juiste interpretatie van de gegevens bemoeilijkt. Voor atrazin geldt bovendien voor de onderzochte percelen dat een jaarlijkse toepassing - volgens berekening met PESTLA - niet zou leiden tot meetbare verschillen ongeveer één jaar na de laatste toepassing. Kennelijk hebben toevallige combinaties van toepassingsfrequentie en plaats- en stofgebonden sorptie- en omzettingsconstanten van de onderzochte stoffen geen aanleiding gegeven tot ophoping van residuen.

De gekozen proefopzet is te beperkt om vergaande conclusies te trekken ten aanzien van accumulatie van bestrijdingsmiddelresiduen in de grond. Voor de onderzochte middelen lijkt, gezien de resultaten, dat ophoping in de bodem geen belangrijk probleem is in de bestudeerde situaties. De geselecteerde middelen worden veel toegepast en kunnen tot een behoorlijk residu leiden, maar kunnen ten opzichte van eenmalige toepassing niet in verhoogde gehalten worden aangetoond. De keuze van de onderzochte percelen was echter voornamelijk pragmatisch (aansluiting bij lopend onderzoek); niet gericht op (maximale) accumulatie van de onderzochte middelen. Een bijkomend probleem was dat slechts in enkele gevallen iets over het gebruik van het betreffende middel in het verleden bekend was. Bij toekomstig onderzoek zal meer met deze aspecten rekening gehouden moeten worden. Of eventuele gehalten onder de detectiegrens toch tot effecten kunnen leiden, zal nader dienen te worden vastgesteld. Zulk onderzoek gaat achter ver buiten de doelstelling van dit onderzoek. Een nog niet onderzocht probleem is de vorming van niet-extraheerbare (grondgebonden) residuen en de effecten daarvan.

Gezien de beperkte opzet van dit inventariserend onderzoek, verdient het aanbeveling dit onderzoek gericht voort te zetten. Aandacht dient te worden besteed aan:

- representativiteit; voor elk bestrijdingsmiddel moeten meerdere percelen (ook met hoge organische-stofgehalten) bemonsterd worden;
- het potentieel accumulerend vermogen van de bestrijdingsmiddelen; in eerste instantie is alleen voortzetting met de potentieel sterkst accumulerende middelen zinvol; hierbij hoeft het criterium voor het gebruiksvolume (minimale omzet > 50.000 kg/jaar) geen rol meer te spelen;
- het herhaald toepassen van (potentieel accumulerende) bestrijdingsmiddelen, zowel binnen een groeiseizoen als ook over een reeks van jaren; (In een gedetailleerde proefopzet zou aandacht besteed kunnen worden aan opbouw van gehalten als gevolg van meerdere toepassingen in de tijd.)
- het probleem van de detectiegrens; de te verwachten gehalten en bemonsteringstijdstippen dienen in relatie tot de detectiegrenzen gewogen te worden.

## 6. Literatuur

Calderbank, A., The Occurrence and Significance of Bound Pesticide Residues in Soil, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, vol. 108, p. 71-103.

Carey, A.E. et al., Residual Concentrations of Propanil, TCAB, and other Pesticides in Rice-Growing Soils in the United States, 1972, *Pestic. Monit. J.*, 1980, vol. 14, p. 23-25.

Chiou, C.T., Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: B.L. Sawhney and K. Brown, Reactions and movement of organic chemicals in soils. *SSSA Special Publication Number 22*. Madison, WI, USA, 1989, p. 1-30.

Cornelese, A.A. en H.L.J. van Maaren, Veldonderzoek bestrijdingsmiddelen; resultaten 1990. RIVM-rapportnr. 725803005 (1992).

Cotterill, E.G., The Efficiency of Methanol for the Extraction of Some Herbicide Residues from Soil, *Pestic. Sci.*, 1980, vol. 11, p. 23-28.

Denier van der Gon, H.A.C., S. van den Berg en A.M.A. van der Linden, Een onderzoek naar de beschikbaarheid van paraquat in vijf kwetsbare Nederlandse bodemtypen. RIVM-rapportnr. 725801004 (1991).

Fraters, B. en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/110*, pirimicarb, milieufiche, RIVM/ACT, 1989.

Geel, W.C.A. van, *Gewasbeschermingsgids*, Handboek voor de bestrijding van ziekten, plagen en onkruiden en de toepassing van groeiregulatoren in de akkerbouw, veehouderij, tuinbouw en het openbaar groen, 12<sup>e</sup> druk, IKC-AT/PD, Wageningen, 1991.

Greve, P.A., H.A.G. Heusinkveld, R. Hoogerbrugge, A.P.J.M. de Jong, G.A.L. de Korte, A.K.D. Liem en P. van Zoonen, Organochloorbestrijdingsmiddelen en PCB's in bodemmonsters, RIVM-rapportnr. 728709001 (1989).

Grübner, P., Ergebnisse zum Vorkommen persistenter Herbizide in Böden aus der Praxis und ihre Bedeutung, *Nachrichtenbl. Pflanzenschutz DDR*, 1983, vol. 37, p. 145-149.

Heida, H., K. Olie and E. Prins, Selective accumulation of chlorobenzenes, polychlorinated dibenzofurans and 2,3,7,8-TCDD in wildlife of the Volgermeerpolder, Amsterdam, Holland, *Chemosphere*, 1986, vol. 25, p. 1995-2000.

Hormann M. en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/165*, atrazin, milieufiche, RIVM/ACT., 1990.

Jong, P.J.M. de, *Adviesrapport*, pencycuron, samenvatting, PD, 1989.

Kaufman, D.D., In: D.D. Kaufman, G.G. Still, G.D. Paulson, and S.K. Bandal (Eds.), Bound and conjugated pesticide residues, ACS Symp. Serv., 29, 1976, 1-10.

Lagas, P., B. Verdam en J.P.G. Loch, Bedreiging van de grondwaterkwaliteit door bestrijdingsmiddelen, *H<sub>2</sub>O* 14, 1989, 422-427.

Lagas, P., H.L.J. van Maaren, P. van Zoonen, R.A. Baumann en H.A.G. Heusinkveld, Onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater in Nederland. RIVM-rapportnr. 725803003 (1991).

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

Luttik R. en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/012*, parathion, milieufiche, RIVM/ACT, 1990.

Malkoç, N., A.A. Cornelese, F.A. Swartjes en A.M.A. van der Linden, Vergelijking van berekende en gemeten uitspoeling en accumulatie van atrazin, RIVM-rapport nr: 725801008 (1995) (in voorbereiding).

Mensink, H., en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/087*, methabenzthiazuron, milieufiche, RIVM/ACT, 1991.

Panman, E. en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/094*, fenpropimorf, milieufiche, RIVM/ACT, 1991.

Plassche, E. van de, en J.B.H.J. Linders, *Adviesrapport 88/678801/166*, simazin, milieufiche, RIVM/ACT, 1990.

RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne), Nationale Milieuverkenning 2: 1990-2010, 1991.

Smith, A.E., Comparison of Solvent Systems for the Extraction of Atrazin, Benzoylprop, Flamprop, and Trifluralin from weathered field soils, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, vol. 29, p. 111-115.

Steinwandter, H., Contributions to residue analysis in soils. I. Comments on pesticide extraction, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1987, vol. 327, p. 309-311.

Stevenson, F.J., *Organic Matter Reactions Involving Pesticides in Soil*, In: Kaufman, D.D. e.a. (ed), Bound and Conjugated Pesticide Residues, ACS Symp. Series 29, 1976, p. 180-207.

VROM (Ministerie van Volkhuysvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer), Milieukwaliteitsdoelstelling bodem en water, Tweede Kamer, vergaderjaar 1990-1991, 21 990, nr. 1.

Westcott, N.D. and Worobey, B.L., Novel solvent of Lindane from Soil, *J. Agric. Food Chem.*, 1985, vol. 33, p. 58-60.29