

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapportnr. 678611002

Beoordeling van het gedrag
van bestrijdingsmiddelen in
oppervlaktewater in relatie tot
expositie van waterorganismen.

J.B.H.J. Linders, R. Luttik,
J.M. Knoop, D. van de Meent

mei 1990

43.

Deze studie werd uitgevoerd op verzoek en ten laste van de werkgroep "Gedrag in water", een werkgroep van de Steungroep Milieu van de Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen.

Verzendlijst

1	-	5	Leden werkgroep "Gedrag in water"
6	-	15	Leden Steungroep Milieu, Commissie Toelating Bestrijdingsmid- delen
16			Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
17			Directeur-Generaal Milieubeheer
18			Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
19			Bureau Bestrijdingsmiddelen, Wageningen
20			Depot van Nederlandse publicaties en Nederlandse bibliografie
21			dr. J.A. van Haasteren, DGM/SR
22			dr. T. Trouwborst, DGM/DWB/D
23	-	33	werkgroep WOMB, t.a.v. dr. A. Oudeman, DGM/SR
34			Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
35			Directeur Toxicologie, drs. C.A. van der Heijden
36			Directeur Bodem, Water en Afvalstoffenonderzoek, ir. F. Langeweg
37			Hoofd Adviescentrum Toxicologie, mw. drs. A.G.A.C. Knaap
38			Hoofd Laboratorium voor Ecotoxicologie, Milieuchemie en Drinkwater, dr. H.A.M. de Kruijf
39	-	42	auteurs
43			Projecten- en rapportenregistratie
44	-	45	Bibliotheek RIVM
46	-	75	Reserve exemplaren

INHOUDSOPGAVE

Verzendlijst	ii
Inhoudsopgave	iii
Voorwoord	iv
Summary	v
Samenvatting	1
1. Inleiding.	2
2. Modelbeschrijving.	4
2.1. De water/sediment studie.	4
2.2. Vereenvoudiging en schematisering	5
3. Deelprocessen.	7
3.1. Vervluchtiging.	7
3.2. Advectie.	7
3.3. Biodegradatie.	7
3.4. Sedimentatie.	8
3.5. Resuspensie.	8
4. Risico voor waterorganismen.	9
4.1. Inleiding.	9
4.2. Korte termijn blootstelling.	10
4.3. Lange termijn blootstelling.	11
4.4. PEC versus toxiciteit.	11
5. Slotbox.	13
6. Modelberekeningen.	14
7. Conclusies en aanbevelingen.	18
8. Literatuur.	20
Bijlage	
1. Gebruikershandleiding SLOOT.BOX	21

Voorwoord.

Deze studie werd uitgevoerd op initiatief van de werkgroep "Gedrag in water". De werkgroep heeft een ondersteunende taak voor de Steungroep M(ilieu) van de Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen.

In de werkgroep hadden zitting:

W.A. Bruggeman, DBW/Riza, Lelystad,

H. de Heer, PD, Wageningen,

J.A. Jobsen, PD, Wageningen,

J.B.H.J. Linders, RIVM-ACT, Bilthoven,

D. van de Meent, RIVM-EMD, Bilthoven.

Summary.

Due to drift during application of the pesticide a substantial amount may be emitted to surface waters. The evaluation in this situation concerns the possible effects of the substance under consideration for water organisms, i.e. algae, daphnids, and fish. The registration of pesticides in The Netherlands generally requires insight in the degradation behaviour of the substance in water/sediment systems.

In the underlying report a method is presented to explicate the data of this specific degradation study together with other relevant and available data for environmental evaluation purposes.

The Predicted Environmental Concentration (PEC) is calculated in time taking into account losses of the substance due to degradation, volatilization, advection, and sedimentation.

Distinction is being made between short and long term exposure of water organisms.

The model has been programmed in LOTUS 1-2-3TM and results in an estimation of environmental risk to water organisms.

Samenvatting.

Ten gevolge van drift tijdens toepassing van een bestrijdingsmiddel treedt emissie naar oppervlaktewater op. De evaluatie betreft in deze situatie de mogelijke risico's voor waterorganismen, zoals algen, kreeftachtigen en vissen. Op basis van de voor registratie van bestrijdingsmiddelen in Nederland in het algemeen noodzakelijk studie naar de omzetting van een stof in water/sediment systemen is een beoordelingsmethodiek ontwikkeld.

Het rapport beschrijft de methode hoe de resultaten van deze specifieke omzettingsstudie gebruikt kunnen worden samen met andere relevante en beschikbare gegevens voor de beoordeling van het gedrag en de effecten van een bestrijdingsmiddel.

De concentratie (PEC = predicted environmental concentration) in het oppervlaktewater neemt af in de tijd ten gevolge van diverse processen, zoals omzetting, vervluchtiging, stroming en sedimentatie.

Er wordt onderscheid gemaakt in korte en lange termijn blootstelling van waterorganismen.

Het model is geprogrammeerd in LOTUS 1-2-3TM en resulteert in een schatting van het milieurisico voor waterorganismen.

1. Inleiding.

Het doel van het onderzoek was een methodiek te ontwerpen voor de beoordeling van het gedrag van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater gebaseerd op de gegevens die met betrekking tot het milieucompartiment water beschikbaar mogen worden geacht volgens de toelichting op het aanvraagformulier voor de toelating van bestrijdingsmiddelen, zoals dat is vastgesteld door de Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen.

De gegevens hebben betrekking op:

- fysisch-chemische eigenschappen,
- omzettingroute en -snelheid in water/sediment systemen,
- hydrolyse en/of fotolyse,
- toxiciteit voor:
 - * algen,
 - * kreeftachtigen,
 - * vissen.

Momenteel wordt gebruik gemaakt van de onderstaande methode, de zogenaamde standaard overwaaiberekening, waarbij een bestrijdingsmiddel met een vaste fractie van de dosering die afhankelijk is van de toepassingswijze, naar het oppervlaktewater wordt geëmitteerd. Deze fractie is vastgesteld op basis van onderzoek van De Heer et al. (1985) en De Heer en Schut (1986) en berust alleen op het verschijnsel "drift". Met mogelijke andere contaminatieroutes van het oppervlaktewater, zoals afstroming en afvoer via drains wordt geen rekening gehouden. De concentratie bestrijdingsmiddel die veroorzaakt wordt in de standaardsloot met een diepte van 25 cm met de aanname van volledige momentane menging is bepalend voor de mogelijke acute effecten op de waterorganismen. Afname van de concentratie ten gevolge van omzetting wordt derhalve niet in rekening gebracht. In het onderstaande wordt een relatie gelegd tussen de omzettingssnelheid in een water/sediment systeem, sedimentatie, adsorptie, advectie en de effecten op waterorganismen. Voor sommige van deze processen worden aannamen gedaan op grond van de fysisch-chemische eigenschappen van de stof, terwijl andere gebaseerd zijn op de uitkomsten van het bioafbreekbaarheidsonderzoek volgens richtlijn G.2.1 van de toelichting op het aanvraagformulier.

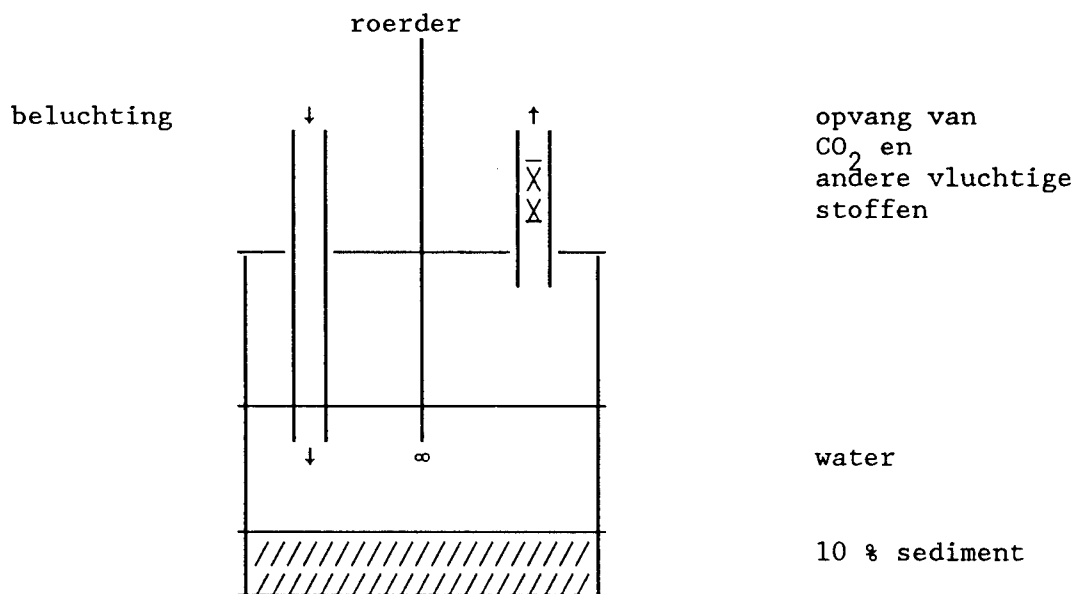
Met de beoordeling volgens onderstaand beschreven methode wordt bereikt dat voor alle middelen een consequente en consistente benadering wordt gebruikt zodat de beoordelingsresultaten onderling ook vergelijkbaar zijn.

In hoofdstuk 2 wordt de beoordelingsmethodiek besproken aan de hand van de modelbeschrijving, terwijl hoofdstuk 3 de schatting geeft van de verschillende relevant geachte deelprocessen. De wijze waarop het risico voor waterorganismen geschat wordt, wordt beschreven in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 bevat een beschrijving van de noodzakelijke configuratie nodig voor het gebruik van het model en de wijze waarop een verificatie van het model is uitgevoerd. In hoofdstuk 6 worden de resultaten van een modelberekening met een aantal stoffen gepresenteerd. Hoofdstuk 7 geeft de conclusies en aanbevelingen zoals die afgeleid kunnen worden uit het onderzoek voor de verdere ontwikkeling van het beoordelingssysteem van bestrijdingsmiddelen voor het compartiment water. In de bijlage tenslotte is een handleiding opgenomen voor het werken met de beoordelingsmethodiek.

2. Modelbeschrijving.

2.1. De water/sediment studie.

Globaal is de studie naar de omzetting in water/sediment systemen zoals voorgeschreven in de Nederlandse registratievoorwaarden voor bestrijdingsmiddelen weergegeven in de toelichting op onderdeel G.2.1 van het aanvraagformulier. Het type studie wordt eveneens beschreven door Houx en Dekker (1987). Het systeem voor de bepaling van de biologische omzetting ziet er b.v. als volgt uit, figuur 1.:



Figuur 1. Proefopzet biologische omzetting in water/slib systemen.

Een karakteristieke meetserie met bijbehorende percentages aan toegediende radioactiviteit in diverse componenten op de meettijdstippen wordt weergegeven in onderstaande tabel 1.

Tabel 1. Voorbeeld meetresultaten biologische omzetting in water/sediment systeem (percentage van de toegediende radioactiviteit).

t	CO ₂	C ₁ ^w	C ₂ ^w	C _n ^s	C _e ^s	C _{e,1} ^s	C _{e,2} ^s	C ^v	rec
1	0	100	0	0	0	0	0	0	100
2	5	30	10	40	10	5	5	5	100
3	10	15	15	33	17	10	7	10	100
4	15	0	20	25	25	15	10	15	100

In de tabel hebben de gebruikte symbolen de volgende betekenis:

- t = tijdstip van monstername,
- CO₂ = percentage kooldioxide ontwikkeling,
- C₁^w = restant actieve stof in de waterfase,
- C₂^w = metaboliet in de waterfase,
- C_n^s = sediment gebonden residu, niet-extraheerbaar
- C_n^{se} = sediment gebonden residu, extraheerbaar
- C_{e,1}^{se} = sediment gebonden residu, extraheerbaar, actieve stof
- C_{e,2}^{se} = sediment gebonden residu, extraheerbaar, metaboliet
- C^v = vervluchtiging actieve stof,
- rec = totale teruggevonden hoeveelheid radioactiviteit.

De volgende omzettingssnelheden kunnen gedefiniëerd worden als de massabalans kloppend is:

- mineralisatie actieve stof (T_{1/2}): gebaseerd op: 100 - CO₂
- verdwijning actieve stof (DT50): gebaseerd op: C₁^w
- omzetting actieve stof (DT_o50): gebaseerd op: 100 - CO₂ - C₂^w - C_n^s - C_{e,2}^s,
hetgeen gelijk hoort te zijn aan: C₁^w + C_{e,1}^s + C^v.

Hierbij wordt dus aangenomen, dat het bij C_{e,1}^s en C^v om niet omgezette actieve stof gaat.

De vervluchtiging C^v wordt alleen meegenomen in de berekening als er een gegeven over is, anders wordt per definitie C^v = 0 gesteld.

2.2. Vereenvoudiging en schematisatie.

Voor de beoordeling van het risico voor waterorganismen wordt uitgegaan van een standaard beoordelingssituatie, waarin onderscheid gemaakt is tussen korte en lange termijn blootstelling. De standaard beoordelingssituatie gaat uit van de volgende additionele aannamen:

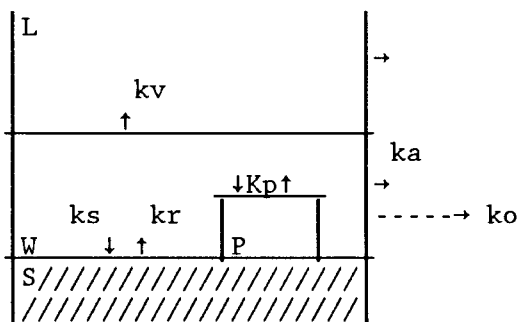
- diepte van de waterlaag: 0,25 m,
- hydraulische verblijftijd ten gevolge van advectie: 10 dagen,
- bruto valsnelheid van de zwevende deeltjes: 3 m/d,
- hoeveelheid zwevend materiaal in de waterfase: 50 g/m³,
- hoeveelheid droge stof per volume hoeveelheid sediment: 600 kg/m³,
- emissiepercentage afhankelijk van toepassing.

Onder korte termijn (gedacht wordt aan enkele dagen) wordt hier verstaan: de situatie, waarin zich nog geen noemenswaardige concentraties van de stof hebben opgebouwd in het sediment, zodat het stoftransport vanuit het sediment naar water (resuspensiesnelheid) verwaarloosbaar is; onder lange termijn

(gedacht wordt aan ca. 1 jaar) wordt verstaan: de situatie, waarin de concentraties in sediment zich hebben aangepast aan de in de waterfase heersende concentraties, zodat de snelheid van nalevering vanuit het sediment naar water constant is geworden, met andere woorden resuspensie is gelijk aan de sedimentatie.

In de te beschouwen situatie wordt dit verschil meegenomen door aanvankelijk in het geval van korte termijn blootstelling geen rekening te houden met de invloed van in het sediment aanwezige actieve stof of relevant geachte omzettingen en door in geval van lange termijn blootstelling wel rekening te houden met de invloed van het sediment.

Schematisch wordt dit weergegeven in de volgende situatietekening, figuur 2.:



Figuur 2. Te onderscheiden processen in de beoordeling.

In deze figuur is:

L = lucht

W = water

P = gesuspendeerde fase (partikeltjes)

S = sediment

k_v = verdwijnsnelheidsconstante t.g.v. vervluchtiging

k_a = verdwijnsnelheidsconstante t.g.v. waterversing (advectie)

k_o = reactiesnelheidsconstante t.g.v. omzetting

k_s = verdwijnsnelheidsconstante t.g.v. sedimentatie

k_r = resuspensiesnelheidsconstante t.g.v. teruglevering uit het sediment

K_p = verdelingscoëfficiënt tussen waterfase en gesuspendeerde fase.

De totale verwijderingssnelheidsconstante wordt bepaald door de som van de snelheidsconstantes:

$$k = (k_v + k_o + k_s - k_r) * f_w + k_a \quad [d^{-1}]$$

waarin:

$$f_w = \text{fractie opgelost.} \quad [-]$$

3. Deelprocessen

3.1. Vervluchtiging.

De schatting van de constante voor de vervluchtiging vindt als volgt plaats:

$$k_v = \frac{K_w}{z} \quad [d^{-1}]$$

waarin:

K_w = overall stofoverdrachtscoëfficiënt tussen gas- en waterfase

z = diepte van de waterlaag, i.c. 0,25 m.

K_w wordt gegeven door:

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{H' * k_g} \quad [d/m]$$

waarin:

$$k_w = 5 * 10^{-5} * \left(\frac{44}{M_w}\right)^{1/2} \quad (M_w = \text{molecuulgewicht van de stof}) \quad [m/d]$$

$$k_g = 8 * 10^{-3} * \left(\frac{18}{M_w}\right)^{1/2} \quad [m/d]$$

$$H' = \text{constante van Henry} \sim \frac{\text{dampdruk}}{\text{oplosbaarheid}} / (RT) \quad [-]$$

met dampdruk in Pa,

oplosbaarheid in mol/m³,

$R = 8,3 \text{ J/mol. } ^\circ\text{K}$,

$T = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$.

3.2. Advectie.

Voor de verdwijnsnelheidsconstante van de actieve stof ten gevolge van waterverversing (doorstroming of advectie) (k_a) wordt een waarde aangenomen overeenkomend met een hydraulische verblijftijd van 10 dagen. Voor k_a geldt dan:

$$k_a = \frac{\ln 2}{10} \quad [d^{-1}].$$

3.3. Biodegradatie.

De constante voor biodegradatie (k_o) wordt geschat op basis van de resultaten van het onderzoek naar de biologische omzetting in water/sediment systemen onder de aanname van eerste orde kinetiek. Bij deze eerste orde kinetiek wordt k_o bepaald door de be(re)kende DT_{50} :

$$k_o = \frac{\ln 2}{DT_{50}} \quad [d^{-1}].$$

3.4. Sedimentatie.

De sedimentatie constante wordt als volgt geschat:

$$k_s = \frac{V_s}{z} * (1 - f_w) / f_w \quad [d^{-1}]$$

waarin:

V_s = bruto valsnelheid van de zwevende deeltjes, i.c. 3 m/d,

z = diepte waterlaag, i.c. 0,25 m,

$$f_w = \frac{1}{1 + K_p * \text{susp} * 10^{-6}} \quad [-],$$

susp = hoeveelheid zwevend materiaal in water: gesteld op: 50 g/m³,

K_p = adsorptieconstante [dm³/kg],

waarvoor geldt:

$$1. \text{ bepaald in de bodemstudie: } K_p = K_{s/1} * \frac{f_{om}(\text{sed})}{f_{om}(\text{bodem})}$$

waarin:

$$f_{om}(\text{sed}) = 8,5 \cdot 10^{-2}$$

$f_{om}(\text{bodem})$ = org. stofgehalte uit
de bodemstudie;

2. geschat met:

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc} = f_{oc} \cdot 0,5 \cdot K_{ow} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot K_{ow}$$

waarin:

K_{oc} = partiticoëfficiënt op basis van
organisch koolstof,

$$f_{oc} = f_{om} / 1,7,$$

K_{ow} = octanol/water partiticoëfficiënt.

3.5. Resuspensie.

De resuspensie snelheidsconstante (k_r) wordt gedefiniëerd door:

$$k_r = \frac{V_r}{z} * \rho_s * C_s / C_{T,w} \quad [d^{-1}],$$

waarin:

V_r = resuspensiesnelheid in m_s/d (meter sediment per dag)

ρ = hoeveelheid droge stof per volume hoeveelheid sediment in
kg d.s./m_s³, i.c. 600,

C_s = concentratie in sediment in mg/kg droge stof,

$C_{T,w}$ = totale concentratie in de waterfase (opgelost + slibgebonden)
in mg/m³ water.

4. Risico voor waterorganismen.

4.1. Inleiding.

Bij de schatting van de blootstellingsconcentratie voor waterorganismen wordt onderscheid gemaakt in een korte en een lange termijn blootstelling. De korte termijn blootstelling is aan de orde gedurende ongeveer de eerste 4 dagen na de contaminatie van het oppervlaktewater met een bestrijdingsmiddel. Verondersteld wordt dat dan het proces resuspensie verwaarloosd mag worden omdat de concentratie in het sediment nog verwaarloosbaar klein is. Slechts acute effecten spelen dan een rol voor de blootgestelde waterorganismen. De lange termijn blootstelling, gepaard met chronische effecten op waterorganismen, wordt verondersteld vooral op een termijn van ca. 1 jaar van belang te zijn, gezien de tijd die nodig is om een significante concentratie in het sediment op te bouwen. Hoewel dit niet in overeenstemming is met de gebruikelijke tijdsduur van chronische toxiciteitsproeven, wordt dit gegeven als lange termijn blootstellingsschatting gebruikt. De overgangssituatie van korte naar lange termijn blootstelling, die principiëel met een niet evenwichtssituatie overeen komt, dient in een latere fase te worden uitgewerkt, als een uitbreiding van het expositieschattingsmodel.

Het ligt in de bedoeling in de naaste toekomst de overgangssituatie, waarin de processen sedimentatie en resuspensie niet tegen elkaar wegvallen nader uit te werken.

Dit kan als volgt aangetoond worden, waarbij aangenomen wordt dat er in het sediment geen omzetting plaatsvindt. Voor de lange termijn blootstelling kan kr als volgt worden benaderd:

$$C_s = K_p \cdot C_{o,w} = K_p \cdot C_{T,w} \cdot f_w \quad [\text{mg/l}],$$

omdat op termijn evenwicht tussen water en sediment wordt bereikt, d.w.z. netto transport tussen water en sediment ($V_n = 0$) en dus:

$$V_n = V_s \cdot \text{susp} / \rho_s - V_r = 0 \quad [\text{in } m_s/d].$$

Hieruit volgt:

$$V_r = V_s \cdot \text{susp} / \rho_s \quad \text{en} \\ kr = \frac{V_s \cdot \text{susp}}{z} \cdot K_p \cdot f_w = ks.$$

Voor de schatting van de concentratie, waaraan organismen blootgesteld worden, wordt uitgegaan van de opgeloste concentratie in de waterfase. Deze wordt bepaald door:

$$C_{o,w} = f_w \cdot C_{T,w} \quad [\text{mg/l}],$$

waarbij $C_{o,w}$ de te toetsen blootstellingsconcentratie voorstelt.

Immers, er geldt, dat altijd (ook bij korte termijn blootstelling) evenwicht heerst tussen water en zwevend slib.

Met behulp hiervan kan de blootstellingsconcentratie voor waterorganismen geschat worden, als de emissiefractie van de dosering bekend is. Deze emissiefractie is voor de genoemde gewassen gebaseerd op onderzoek van De Heer et al. (1985) en De Heer en Schut (1986); de andere berusten op expert judgement.

Voor verschillende gewashoogten wordt uitgegaan van de volgende hoeveelheden:

emissiefractie (ef) naar oppervlaktewater:

- vliegtuigtoepassingen:	1
- fruitteelt (appel en peer):	0,1
- spruiten e.d.:	0,05
- aardappelen, granen:	0,02
- kale grond:	0,01
- kassen:	0,001.

4.2. Korte termijn blootstelling.

Voor korte termijn blootstelling mag $C_s \approx 0$ worden verondersteld en dus:

$$kr \approx 0.$$

Ten gevolge van de verdwijnprocessen, die een rol spelen geldt:

$$C_{T,w} = C_{T,w}(t=0) * e^{-k \cdot t} \quad [\text{mg/l}]$$

Hierin beschrijft $C_{T,w}$ de totale concentratie in water (opgelost en gebonden aan zwevend slib), als functie van de tijd, na de laatste toediening van het middel.

$C_{T,w}(t=0)$ wordt als volgt bepaald:

$$C_{T,w}(t=0) = C_o * \underbrace{(\dots(e^{-kt_1} + 1) * e^{-kt_2} + 1)\dots}_{n-1} * e^{-kt_{n-1}} + 1) \quad [\text{mg/l}]$$

waarin:

n = toepassingsfrequentie per teeltseizoen,

$$C_o = ef * 10^2 * n * X / z,$$

met: X = dosering in kg a.s./ha (1 kg/ha = 100 mg/m²).

4.3. Lange termijn blootstelling.

Lange termijn blootstelling, waarbij tevens wordt veronderstelt dat de bovenstroomse waterhoeveelheden ook verontreinigd zijn:

$$C_{T,w}(t=\infty) = E / (k - k_a) \quad [\text{mg/l}]$$

waarin:

E = langjarig gemiddelde dosering per tijdseenheid [d] en per volume-eenheid water [m³], hetgeen overeenkomt met:

$$E = ef * 10^2 * n * X / (z * 365).$$

Andere factoren b.v. drainemissie kunnen nog aanvullend worden vastgesteld, waarbij als uitgangspunt geldt: goed landbouwkundig gebruik (GAP).

4.4. PEC versus toxiciteit.

De berekende Predicted Environmental concentration (PEC) uit de vorige paragraaf wordt voor de korte termijn blootstelling vergeleken met de acute toxiciteitsgegevens van het middel, zoals die bij de toelatingsaanvraag worden aangeleverd. Voor algen gaat het hier om een 96 uren NOEC, voor kreeftachtigen om een 48 uren EC50 en voor vissen om een 96 uren LC50. Voor de lange termijn blootstelling wordt een vergelijking gemaakt met chronische toxiciteitsgegevens als die voorhanden zijn. Voor algen is dat hetzelfde gegeven als voor de korte termijn blootstelling omdat de reproductiesnelheid van algen zo groot is dat na 96 uur al van eventuele chronische effecten kan worden gesproken. Voor kreeftachtigen kan een lange termijn blootstellingsconcentratie vergeleken worden met de 14 of 21 dagen NOEC voor reproductie. Voor vissen tenslotte vindt een vergelijking plaats van de lange termijn blootstellingsconcentratie met de 14- of 28-dagen toxiciteitstoets of de "early-life-stage"-toets (ELS) van 3 tot 5 weken. Soms worden nog langer durende chronische toetsen met vissen uitgevoerd.

De risicobeoordeling vindt plaats door de PEC te delen door het desbetreffende toxiciteitsgegeven. De ratio wordt vergeleken met de toetsingstabel voor waterorganismen (tabel 2). De bijbehorende risico-indicatie is dan van toepassing op het onderhavige middel.

Tabel 2. Risico voor waterorganismen.

	kans op effecten	PEC/L(E)C50 c.q. PEC/NEC(alg)	PEC/NEC

acuut	zeer groot	> 10	
(kreeftachtigen, vissen)	groot	1 - 10	
	aanwezig	0,1 - 1	
	klein	0,01 - 0,1	
	verwaarloosbaar	< 0,01	
chronisch	groot		> 1
(algen, vissen, kreeftachtigen)	aanwezig		0,1 - 1
	verwaarloosbaar		< 0,01

5. Sloopbox.

Het in de vorige paragraaf beschreven model-concept is in een geautomatiseerde berekeningsprocedure vastgelegd. Daarvoor is gebruik gemaakt van het spreadsheet programma Lotus 1-2-3TM (versie 2.01) op een IBM-compatible PC onder MS-DOS. De berekeningsprocedure heet SLOOT.BOX.

In de bijlage bij dit rapport is de gebruikershandleiding van het Sloopbox-model weergegeven. Met behulp van deze handleiding moet een met spreadsheet vertrouwde PC-gebruiker in staat worden geacht op eenvoudige wijze (gebruikersvriendelijk) met het model de modelberekeningen te kunnen uitvoeren en aldus een uitspraak te kunnen doen omtrent de risico's voor waterorganismen ten gevolge van het gebruik van bestrijdingsmiddelen.

Het model, SLOOT.BOX zelf is beschikbaar op een 5.25 of een 3.5 inch diskette en is op aanvraag bij het RIVM-ACT verkrijgbaar.

Met behulp van een drietal stoffen, waarvan toetsgegevens beschikbaar waren is een globale verificatie van het model uitgevoerd. Dit houdt in dat een vergelijking is uitgevoerd tussen de hoeveelheid van de stof die nog in de waterfase aanwezig is volgens de toetsresultaten en volgens de modelberekening. Het betrof de stoffen pyrazofos, propiconazool en monolinuron. In de modelberekeningen is de advectieterm buiten beschouwing gelaten omdat de proefopzet uitgaat van een statisch systeem zonder verversing.

De DT₅₀ voor de drie stoffen bedraagt resp. 9, 25 en 22 dagen.

De toetsresultaten geven voor pyrazofos na 16 dagen een afname tot 25,3% van de aanvangsconcentratie aan. De modelberekening leidt tot 23%. Voor propiconazool geldt na 70 dagen resp. 4 en 20% en voor monolinuron na 31 dagen resp. 35 en 30%. Ten aanzien van pyrazofos dient nog opgemerkt te worden dat de gemeten afname in de periode tot 8 dagen langzamer is dan de berekende en in de periode boven 16 dagen sneller is dan de berekende.

Hieruit blijkt dat de berekende resultaten redelijk overeenstemmen met de in de toetspraktijk gevonden waarden.

6. Modelberekeningen.

Ter verduidelijking van het model zijn zes bestrijdingsmiddelen uitgekozen waarmee de berekening zal worden uitgevoerd. Het betreft vier OP-esters (azinfos-methyl, diazinon, dimethoaat en methidathion), een dinitroaniline (pendimethalin) en een dithiocarbamaat (thiram).

In tabel 3. worden de fysisch/chemische parameters gegeven die nodig zijn om met het model te kunnen rekenen. Een Log Kow is niet noodzakelijk, maar kan gebruikt worden indien geen Ks/l en het daarbij horende percentage organisch materiaal (O.M.) beschikbaar zijn.

De gegevens zijn geput uit de milieufiches van de samenvattingen van de ten behoeve van de registratie beschikbaar gestelde onderzoeksrapporten (RIVM-gegevens). Bij meer dan 1 gegeven is de laagste waarde gekozen.

Tabel 3. Fysisch/chemische parameters van 6 bestrijdingsmiddelen.

stof	molecuul gewicht [g/mol]	dampdruk [Pa]	oplos- baarheid [mg/l]	DT50 [dag]	DT50 voor model	Ks/l [dm ³ /kg]	O.M. [%]	Log Kow
azinfos-methyl	317.33	<0.051	30	H 2-41	53 ¹	7.6	2.8	--
diazinon	304.35	0.006	40	W 7-15	10	6	2.5	3.95
dimethoaat	229.3	0.0011	25000	B 12*	12	0.06	1.5	--
methidathion	302.33	0.000132	240	W 6-7	7	2.35	2.2	--
pendimethalin	281.3	0.004	0.3	B >84	84	2.57	3.1	--
thiram	240.44	<0.0001	30	H 0.4	0.4	0.11	2.5	--

H = DT50-waarden gebaseerd op hydrolyse studies; W = DT50-waarden gebaseerd op omzettingsstudies in natuurlijk water; B = DT50-waarden gebaseerd op water/sediment studies; * = minder betrouwbare studie. ¹ = De hydrolysestudies van azinfos-methyl waren uitgevoerd bij 30 °C, de waarde die gebruikt wordt in het model is gecorrigeerd naar 20 °C.

Bij voorkeur worden DT50-waarden uit water/sediment studies gebruikt, in tweede instantie komen waarden uit studie met natuurlijk water in aanmerking en pas in derde instantie hydrolyse gegevens.

De gegevens waarmee de concentraties in het oppervlaktewater kunnen worden geschat staan vermeld in tabel 4.

Tabel 4. Gegevens met betrekking tot het emissie percentage, de dosering, de frequentie en het gebruiksinterval van zes bestrijdingsmiddelen.

bestrijdings- middel	emis- sie [%]	dosering [kg/ha]	frequentie	interval [dagen]
azinfos-methyl	2	0.232 - 0.696	1-2x	10
	10	0.475	1-2x	10
		0.325	1-3x	10
diazinon	0.1	3.4 - 5.1	1-2x	5
		0.18 - 0.27	1-3x	5
	1	1.65 - 5.5	1x	-
		0.05 - 3.6	1x	-
	5	0.035 - 5.4	1-2x	10
		0.18 - 0.27	1-3x	5
		0.135 - 0.18	1-3x	10
		0.36	1-4x	10
		0.135	1-6x	5
		0.18	1-3x	5
		0.18 - 0.27	1-3x	5
10	0.135 - 0.225	1-3x	10	
	0.1	1-3x	10	
dimethoaat	2	0.2 - 0.3	1-2x	10
	10	0.4 - 0.45	1-4x	10
methidathion	10	0.4 - 0.45	1-4x	10
pendimethalin	1	1.3 - 1.5	1	-
	2	1.0 - 2.0	1	-
	5	1.5	1	-
thiram	0.1	8	1	-
		2 - 10	1-2x	10
		2 - 4	2-3x	10
	2	2	±5x	7-10
		0.8 - 5.4	±8x	10
		2 - 6.4	1-2x	10
		2	3-4x	7
		1.6	5x	7
		2.1 - 4	±15x	10
		3	±15x	7-10
		2	±7x	7-10
5	2	±7x	7-10	
	10	1.6 - 3.2	2-3x	10
10	1 - 2	6-7x	7	

In tabel 5. worden de toxicologische gegevens van de zes bestrijdingsmiddelen weergegeven. Bij de modelberekening is uitgegaan van de laagst bekende L(E)C50- en NOEC-waarden.

Tabel 5. Toxicologische gegevens van zes bestrijdingsmiddelen (in mg/l).

stof	---- algen ----		kreeftachtigen		---- vissen ----	
	NOEC	EC50	NOEC	LC50	NOEC	LC50
	(3-5 d)	(3-5 d)	(20-21 d)	(48 u)	(28-295 d)	(96 u)
azinfos-methyl	1.8	--	0.0001	0.0011	0.00033	0.02
diazinon	10	--	0.0002	0.0009	<0.00055	0.13
dimethoaat	32	--	0.032	2.9	0.1	30
methidathion	<10	--	0.00051	0.0072	0.0061	0.0022
pendimethalin	0.0062	--	0.015	0.08	0.022	0.14
thiram	--	1.0	0.001	0.21	≤0.0032	0.27

De uitkomsten van de modelberekening worden gegeven in tabel 6. De geschatte concentratie kortdurend komt overeen met de hoogst mogelijke concentratie die afhankelijk van de dosering, de frequentie en het interval per toepassingsgebied kan voorkomen. De geschatte concentratie langdurend komt overeen met de gemiddelde concentratie over een periode van 365 dagen uitgaande van de geschatte concentratie kortdurend.

Tabel 6. Geschatte concentraties voor de korte en lange termijn in een 0,25 m diepe sloot en een risicoclassificatie voor algen, kreeftachtigen en vissen uitgesplitst naar toepassingsgebied (emissie percentage).

stof	emis- sie [%]	geschatte concentratie		geschatte concentratie		risico classificatie		
		kortdurend [mg/l]	langdurend [mg/l]	alg	kreeft	vis		
azinfos-methyl	2	0.0019	-0.0077			V	G	K-A
	2			0.00039	-0.0023	V	G	G
	10	0.013	-0.026			V-K	ZG	A-G
	10			0.0027	-0.0082	V	G	G
diazinon	0.1	0.000072	-0.003			V	K-G	V-K
	0.1			0.000002	-0.00016	V	V-A	V-A
	1	0.0066	-0.022			V	G-ZG	K-A
	1			0.00026	-0.00087	V	G	A-G
	2	0.00028	-0.052			V	A-ZG	V-A
	2			0.000011	-0.0034	V	V-G	V-G
	5	0.0036	-0.006			V	G	K
	5			0.00014	-0.00043	V	A-G	A
	10	0.0054	-0.018			V	G-ZG	K-A
	10			0.00021	-0.0013	V	G	A-G
dimethoaat	2	0.0008	-0.0043			V	V	V
	2			0.000037	-0.00046	V	V	V
	10	0.008	-0.016			V	V	V
	10			0.00038	-0.0017	V	V	V
methidathion	10	0.016	-0.022			V	G	G
	10			0.00044	-0.002	V	A-G	V-A
pendimethalin	1	0.0052	-0.006			A	K	K
	1			0.0017	-0.002	A	A	V
	2	0.008	-0.016			G	A	K-A
	2			0.0027	-0.0053	A	A	A
	5	0.03				G	A	A
thiram	5			0.01		G	A	A
	0.1	0.00032	-0.004			V	V-K	V-K
	0.1			0.000000	-0.000027	-	V	V
	2	0.013	-0.051			K	K-A	K-A
	2			0.00002	-0.00076	-	V-A	V-A
	5	0.04				K	A	A
	5			0.000063	-0.00044	-	V-A	V-A
10	0.04	-0.13			K-A	A	A	
10			0.000063	-0.00089	-	V-A	V-A	

V = verwaarloosbaar, K = klein, A = aanwezig, G = groot en ZG = zeer groot.

7. Conclusies en aanbevelingen.

Op basis van het rapport kunnen de volgende conclusies en aanbevelingen geformuleerd worden:

1. De in het rapport beschreven methodiek biedt een eerste aanzet tot een beoordeling van de effecten van bestrijdingsmiddelen bij de eventuele expositie van waterorganismen. De methodiek is afgeleid van de onderzoeken die ten behoeve van de toelating van het middel aan beoordelende instanties moeten worden aangeboden. De vereisten zijn vastgelegd in de toelichting op het aanvraagformulier bestrijdingsmiddelen onder de punten G.2.1 en H.2.
2. Bij de beoordeling is een onderscheid gemaakt in korte (enkele dagen) en lange (een jaar) termijn blootstelling. Dit is mogelijk omdat voor beide situaties bijzondere vereenvoudigingen van de theorie mogelijk zijn. De overgangssituatie van korte naar lange termijn blootstelling is nog niet verder uitgewerkt. Aanbevolen wordt dit in de tweede fase van de uitwerking van de beoordelingsmethodiek ter hand te nemen.
3. In het model wordt voor de korte termijn een hoogste concentratie berekend die afhankelijk van de dosering, de frequentie, het interval per toepassingsgebied en de verdwijntermen kan voorkomen. Voor de lange termijn wordt een concentratie na een jaar berekend. Aanbevolen wordt over beide perioden de gemiddelde concentratie te berekenen als blootstellingsconcentratie. Om een vergelijking mogelijk te maken met de tijdstippen waarop in het algemeen toxiciteitsstudies met waterorganismen zijn uitgevoerd, kan op relevante tijdstippen de blootstellingsconcentratie gemiddeld worden berekend, b.v. 4 dagen (acuut), 14 dagen (chronisch), 21 dagen (chronisch) of 3 tot 5 weken (ELS-toets).
4. Het model houdt alleen rekening met de emissie naar oppervlaktewater ten gevolge van drift. Andere routes blijven nog buiten beschouwing. Het verdient aanbeveling in de toekomst ook aandacht te besteden aan de afvoer van gedraineerde percelen en naar run-off.

5. De beoordeling is gebaseerd op de ter beschikking staande gegevens met gebruikmaking van de meest aanvaarde uitgangspunten en enkele vereenvoudigende veronderstellingen. Indien er zich ontwikkelingen voordoen in de internationale literatuur verdient het aanbeveling te bezien of aanpassing van het model-concept mogelijk en wenselijk is. Dit betekent een up-to-date houden van de methodiek volgens een tamelijk eenvoudige screeningstechniek. Daarnaast dient bezien te worden in hoeverre een meer geavanceerde beoordeling als tweede fase benadering noodzakelijk is.

6. Tenslotte wordt het noodzakelijk geoordeeld de hier ontwikkelde beoordelingsmethodiek af te stemmen op andere in ontwikkeling zijnde beoordelings-systemen.

8. Literatuur.

1. Heer, H. de; Schut, C.J.; Porskamp, H.A.J. en Lumkes, L.M. (1985).
Depositie- en driftmetingen bij conventionele en nieuwe typen spuitmachines op een tarwe-, spruitkool- en aardappelgewas.
Gewasbescherming, no 16 (6), p. 185-197.

2. Heer, H. de en Schut, C.J. (1986).
Depositie- en driftmetingen bij conventionele en nieuwe typen spuitmachines in de fruitteelt en in vollegrondsteelten.
Voordracht gehouden op 19 maart 1986 aan de Katholieke Universiteit Leuven
ISBN: D/1986/0277/02.

3. Houx, N.W.H. en Dekker, A. (1987)
A test system for the determining of the fate of pesticides in surface water
Intern.Journ.Environ.Anal.Chem. 29, pp. 37-59.

SLOOT.BOX
GEBRUIKERSHANDLEIDING

1. Installatie

Op het SLOOT-schijfje treft u een tweetal bestanden aan:

- install.bat
- sloot.wkl

Om het programma vanaf het schijfje op uw harde schijf te installeren zijn er twee mogelijkheden:

(Tussen < > staat wat u op uw toetsenbord moet intypen gevolgd door een RETURN)

1. de installeeroptie

- Ga naar de directory op uw harde schijf waar u het programma wilt hebben staan. (Deze moet op de C-schijf staan, anders moet u van de andere optie gebruik maken!)
- Activeer de diskdrive van waaraf u het programma wilt installeren (meestal A: of B:). Type bijvoorbeeld <A:> als u de A-drive gebruikt.
- Type <INSTALL>

De installatie zal nu vanzelf gebeuren.

2. de doe-het-zelf-optie

- Ga naar de directory op uw harde schijf waarop u het programma wilt hebben staan.
- Activeer de diskdrive van waaraf u het programma wilt installeren (meestal A: of B:). Type bijvoorbeeld <A:> als u de A-drive gebruikt.
- Type <copy sloot.* c:.> (in het geval uw harde schijf C: is).

- Ga terug naar uw harde schijf.

2. Hoe te beginnen

Het programma SLOOT.BOX is geschreven in de Lotus 1-2-3TM (versie 2.01) 'command language'. U hebt daarom Lotus 1-2-3TM nodig om dit programma te gebruiken. U kunt het programma zowel vanaf uw harde schijf als vanaf het SLOOT-schijfje draaien. Na 1-2-3TM te hebben opgestart moet u de directory activeren van waaraf u het programma wilt runnen (met </FD>).

U kunt dan het programma laden door </FR> in te typen, SLOOT te kiezen en op <RETURN> te drukken. Het programma start vanzelf op.

3. Het gebruik van SLOOT.BOX

Na het opstarten van het programma moet u eerst de naam van de stof intypen en op <RETURN> drukken. U komt dan in het **hoofdmenu** terecht en kunt kiezen uit de volgende mogelijkheden:

#0 INVOER alle gegevens stofeigenschappen, dosering en toxiciteit

U krijgt nu het eerste invoerscherm te zien waarin u de stofeigenschappen en proefomstandigheden moet invullen. Als de Henrycoëfficiënt niet is ingevuld, schat het programma deze zelf met behulp van de opgegeven waarden voor dampdruk en oplosbaarheid. Als de octanol-water-partitiecoëfficiënt niet is opgegeven gebruikt het model gegevens uit de bodemstudie samen met een aangenomen fractie organisch koolstof in de waterfase om de sediment-water-verdelingscoëfficiënt te berekenen. De Henrycoëfficiënt en de Kow hoeven dus niet te worden opgegeven. Na <ESCAPE> of na tweemaal achtereen <RETURN>, wordt eventueel de Henrycoëfficiënt berekend en ingevuld.

Na nogmaals op <RETURN> te hebben gedrukt komt u terecht bij het tweede invoerscherm waar allereerst gegevens omtrent de dosering moeten worden ingevuld, afgesloten met <ESCAPE> of tweemaal achtereen <RETURN>, waarna men de

wijze van toepassing of toediening kan selecteren. Uw keuze wordt vastgelegd door wederom op <RETURN> te drukken.

Tevens komt u dan bij het derde invoerscherm terecht, waarin u toxiciteitsgegevens kunt invullen. Als geen gegevens voorhanden zijn, dient ook niets te worden ingevuld. Indien voor algen geen EC50 wordt opgegeven, neemt het programma hiervoor de NOEC voor algen. Met <ESCAPE> of tweemaal achtereen <RETURN> komt u weer bij het hoofdmenu terecht.

#0 VERANDER

Deze optie leidt tot een submenu met de volgende keuzemogelijkheden:

#1 STOFNAAM, naam bestrijdingsmiddel

Hier kan de naam van de stof veranderd worden. Via <RETURN> komt u weer bij dit **verandermenu** terecht.

#1 STOFGEGEVENS

Hierbij komt u in het eerste invoerscherm terecht, waarin u gegevens kunt wijzigen. Als u gegevens wilt verwijderen (wissen) moet u een <SPATIE> intoetsen. Via driemaal achtereen <RETURN> of <ESCAPE> gevolgd door <RETURN> komt u weer in het **verandermenu** terecht.

#1 DOSERINGSGEGEVENS

U komt nu direct in het tweede invoerscherm terecht, waarbij u de doseringsgegevens kunt wijzigen. Na <ESCAPE> of tweemaal achtereen <RETURN> gaat de cursor naar de eerder door u gemaakte keuze voor de wijze van toepassing of toediening. U kunt nu eventueel een nieuwe keuze maken en vastleggen met een <RETURN>. Anders dient u direct met een <RETURN> naar het **verandermenu** terug te keren.

#1 TOXICITEITSGEGEVENS

U komt nu in het derde invoerscherm terecht, waarin u de opgegeven toxiciteitsgegevens kunt veranderen, aanvullen en/of weghalen. Na <ESCAPE> of tweemaal achtereen <RETURN> komt u weer terug in het **verandermenu**.

#1 BASISGEGEVENS

U komt nu in het scherm terecht waarin de omgevingsvariabelen met hun zogenaamde 'default'-waarden staan. U kunt hier wijzigingen in aanbrengen en via <ESCAPE> of tweemaal achtereen <RETURN> terugkeren bij het **verandermenu**.

#1 TERUG

Via deze optie keert u weer terug naar het **hoofdmenu**.

Vervolg opties hoofdmenu:

#0 REKEN, berekening korte en lange termijn blootstelling

Eerst komt u bij een scherm waarin diverse tussenberekeningen staan (met name de gebruikte reactiesnelheidscoëfficiënten) en na een <RETURN> komt u bij het scherm waarin de korte en de lange termijn blootstellingsconcentraties staan. Via <RETURN> komt u weer terug bij het **hoofdmenu**.

#0 PRINT

Bij deze optie worden de invoergegevens, de berekeningsgegevens en de conclusies (getrokken op basis van de diverse berekende PEC/NEC-ratio's) onder elkaar gezet en als printfile weggeschreven. U moet zelf een naam aan deze file toekennen. Na het opgeven van een naam komt u vanzelf weer bij het **hoofdmenu** terecht.

NB. De gekozen naam mag geen bestaande filenaam zijn. De oude file wordt niet overschreven. Na het opgeven van de naam komt u eveneens weer in het hoofdmenu terecht, maar is er geen printfile aangemaakt.

#0 OPNIEUW

Deze optie gebruikt u als u het programma nogmaals voor het doorrekenen van een nieuwe stof wilt gebruiken. Alle oude gegevens worden eerst verwijderd, waarna u weer bij het **hoofdmenu** terechtkomt en u opnieuw een invoer-reken-print-cyclus kunt uitvoeren.

#0 STOP

Maakt een eind aan de sessie met het programma en laat u alleen met een totaal blanco 'worksheet'.

4. Programmafouten

Het kan gebeuren dat het programma tegen een fout aanloopt en stopt. In de rechterbovenhoek knippert dan het woordje 'error'. U kunt het programma weer opstarten zonder uw gegevens te verliezen door de volgende toetscyclus uit te voeren:

- druk op <ESC>
- druk eerst op <ALT> en dan tegelijkertijd op <M> (ookwel <ALT-M> genaamd)

U komt nu weer in het **hoofdmenu** terecht en kunt uw exercitie voortzetten.