

Bronnenonderzoek dinoterb

Een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse



Bronnenonderzoek dinoterb

Een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse

Auteur(s)

Imke Falkena

Rianne van den Meiracker

Kees Wesdorp

Bronnenonderzoek dinoterb

Een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse

Opdrachtgever	Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Contactpersoon	mevrouw E. Velema
Referenties	DO-24-04369
Trefwoorden	Dinoterb

Documentgegevens

Versie	1.0
Datum	26-09-2024
Projectnummer	11210817-002
Document ID	11210817-002-BGS-0004
Pagina's	77
Classificatie	
Status	definitief

Auteur(s)

	Imke Falkena	
	Rianne van den Meiracker	
	Kees Wesdorp	

Verschillende organisaties hebben een bijdrage aan het rapport geleverd: dan wel tijdens een korte werksessie over het gepresenteerde conceptueel model (Roel Kruijne (Wageningen Environmental Research), Joost Lahr (RIVM), Werner Pol (Ctgb)) dan wel het leveren van commentaar op de concept rapportage (Joost Lahr (RIVM), Els Smit (RIVM), Marco Visser (CML – Leiden Universiteit), Maarten van 't Zelfde (CML – Leiden Universiteit), de Inspectie Leefomgeving en Transport). Het rapport is geschreven door Deltares. De partijen uit de werksessie en klankbordgroep hebben niet meegeschreven aan dit rapport en zijn niet verantwoordelijk voor de uitkomsten en conclusies opgenomen in dit rapport.

Managementsamenvatting

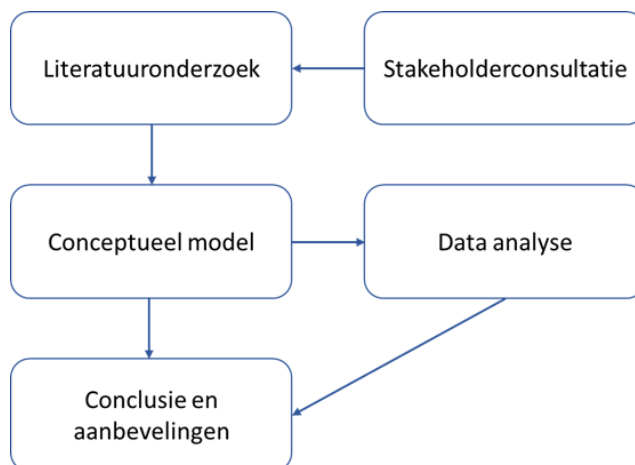
Aanleiding en doel van het onderzoek

In recente jaren is op enkele locaties in Noord-Holland de stof dinoterb aangetroffen in het oppervlaktewater. Dinoterb is in het verleden gebruikt als herbicide (onkruidverdelger) in de landbouw, maar sinds de jaren 90 is de stof verboden. Het recente aantreffen van de stof, waarbij op sommige locaties de geldende milieukwaliteitsnormen werden overschreden, heeft geleid tot discussie over de mogelijke bronnen van dinoterb in het oppervlaktewater. In opdracht van het Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK) heeft Deltares onderzoek gedaan naar mogelijke verklaringen voor de recent aangetroffen verhoogde waarden van dinoterb in de periode van 2021-2023 en waar de stof vandaan zou kunnen komen. Het doel van het onderzoek was om antwoord te geven op de volgende vragen:

- Wat kunnen mogelijke verklaringen zijn voor de aangetroffen verhoogde waarden van dinoterb?
- Wat zijn mogelijke bronnen van dinoterb binnen het beheergebied van het HHNK?

Aanpak van het onderzoek

Om antwoord te geven op de onderzoeksvragen is een uitgebreid literatuuronderzoek gedaan en hebben er verschillende gesprekken plaatsgevonden met betrokken partijen en experts (stakeholder consultatie). Deze gesprekken waren enerzijds gericht op het vergaren van kennis over het gebruik van dinoterb in het verleden en anderzijds gericht op verduidelijking en kennis over mogelijke emissieroutes en oorzaken van verspreiding van de stof. Deze informatie is gecombineerd in een conceptueel model, een dwarsdoorsnede van een generiek bodem-watersysteem met daarin mogelijke verspreidingsroutes van dinoterb op basis van stoffeigenschappen, gebruiksinformatie en monitoringsresultaten. Naast literatuuronderzoek en een stakeholderconsultatie zijn de beschikbare dinoterb-gegevens in het beheergebied van HHNK geanalyseerd. Dit is gedaan om het conceptueel verder te onderzoeken en te kijken naar specifieke patronen of situaties die de overschrijdingen van de normen in het oppervlaktewater kunnen verhelderen. Het rapport is afgesloten met een korte conclusie en een set aan aanbevelingen voor vervolgonderzoek. In de figuur hieronder is de aanpak van het onderzoek samengevat.



Overzicht dinoterb

Dinoterb is in het verleden als herbicide toegepast in de landbouw voor de bestrijding van o.a. onkruid. Dinoterb behoort tot de groep van de dinitrofenolen, stoffen bestaande uit een benzeenring, waarvan een waterstofatoom uit de benzeenring is vervangen voor een OH groep (fenol) en twee waterstofatomen uit de benzeenring vervangen zijn voor een NO₂ groep (di-nitro). Dinoterb is vluchtig, slecht oplosbaar in water en de stof bindt sterk aan bodemdeeltjes of zwevend stof (Tabel 2.1). In contact met zuurstof kan de stof relatief snel afbreken in zowel de bodem als in het watersysteem. Dinoterb is nooit in Nederland geproduceerd. Dinoterb kan mogelijk ontstaan uit dinoterb acetaat (een middel met dezelfde toepassing als dinoterb) en musk ambrette (een stof in parfum), maar het ontstaan van dinoterb uit andere gewasbeschermingsmiddelen zoals pendimetalin en dinocap is onwaarschijnlijk. Er is weinig bekend over mogelijke metabolieten van dinoterb.

Mogelijke bronnen van dinoterb

Op basis van de in dit rapport geraadpleegde literatuur zijn verschillende mogelijke bronnen van dinoterb in kaart gebracht. Daarbij is geen documentatie gevonden waaruit blijkt dat dinoterb recent nog gebruikt is als herbicide. Wel is gebleken dat contaminatie van glaswerk met dinoterb recent heeft geleid tot het afkeuren van dinoterb metingen in grondwater. De exacte oorzaak is nog onduidelijk, maar de contaminatie zou veroorzaakt kunnen zijn door het gebruik van dinoterb als polymerisatie-remmer. Voor meer informatie over deze contaminatie en het gebruik van dinoterb als polymerisatie-remmer wordt verwezen naar paragraaf 2.3. Er zijn geen aanwijzingen voor het gebruik van dinoterb voor andere doeleinden dan hierboven genoemd. Hieronder worden de mogelijke bronnen van dinoterb, zoals uitgebreider toegelicht in de paragrafen 2.2 en 2.4, kort samengevat:

- Landbouw:
 - Verleden: tot 1998 toegelaten bij de teelt van granen, graszaad, aardappelen, bonen en erwten;
- Industriële toepassing:
 - Polymerisatie-remmer: uit onderzoek naar de grondwaterkwaliteit in Flevoland is gebleken dat dinoterb vals positieve waarnemingen gaf vanwege contaminatie van het glaswerk. In de verklaring van deze waarnemingen wordt het gebruik van dinoterb als polymerisatie-remmer genoemd. Onduidelijk of en op welke schaal dinoterb als polymerisatie-remmer gebruikt wordt.
- Humaan gebruik:
 - Musk ambrette: gebruikt in parfum, sinds 2000 verboden in de EU, maar voor particulieren nog verkrijgbaar. Op basis van structuurformule kan musk ambrette afbreken tot dinoterb. Het is onduidelijk op welke schaal musk ambrette daadwerkelijk gebruikt wordt door particulieren

Mogelijke emissieroutes van dinoterb naar het milieu

Op basis van het (historisch) gebruik van dinoterb in de landbouw zijn verschillende verspreidingsroutes denkbaar. Uit gegevens van de NVWA blijken geen aanwijzingen van recent gebruik, daarom is in onderstaande routes enkel rekening gehouden met historisch gebruik van dinoterb in de landbouw:

- Drift: bij toepassing door spuiten kon een deel van de spuitnevel met dinoterb enkele meters verplaatst worden.
- Atmosferisch transport: door middel van spuiten is dinoterb in het verleden toegepast op verschillende gewassen, waarbij een deel van de stof waarschijnlijk ook direct op de bodem is terechtgekomen. Via verdamping vanaf het gewas of de bodem kan dinoterb in de lucht terechtkomen. Vanwege de halfwaardetijd van enkele dagen is het mogelijk dat dinoterb over grotere afstanden verspreid is.
- Uitspoeling: via bijvoorbeeld regenwater kan dinoterb uitspoelen in de bodem. Gezien de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden van dinoterb in de

zuurstofrijke (aerobe) bovenste bodemlagen wordt er nu geen dinoterb meer in de aerobe bodem verwacht. Op basis van recente dinoterb metingen in het diepe grondwater blijkt echter dat de stof wel degelijk in het diepe grondwater aanwezig is;

- Afspoeling: bij de toepassing van dinoterb in het verleden in de landbouw kon de stof via de plant, direct via de bodem of via het erf afspoelen naar nabijgelegen sloten. Via afspoeling kon de stof dus direct in het oppervlaktewater terecht komen. Gezien de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden van dinoterb in het zuurstofrijke bodem-sediment systeem wordt hier nu geen dinoterb meer verwacht;
- Oppervlakkige afspoeling en verwaaien van bodemdeeltjes: bodemdeeltjes met daaraan dinoterb gebonden kunnen via oppervlakkige afspoeling in het waterbodemsysteem terecht komen. Deze deeltjes kunnen via de wind ook op nabijgelegen percelen en sloten terecht komen. Vanwege de relatief korte halfwaardetijd van dinoterb in de zuurstofrijke bodem en het zuurstofrijke water-sediment systeem wordt hier geen dinoterb meer verwacht;
- Nalevering vanuit de waterbodem: dinoterb bindt waarschijnlijk sterk aan organisch materiaal, zoals zwevend stof in oppervlaktewater, dat kan bezinken en daarna deel uitmaken van de waterbodem. Omdat de waterbodem grotendeels anaeroob is en er weinig bekend is over de afbraak van dinoterb in anaerobe omstandigheden is het denkbaar dat dinoterb mogelijk in de anaerobe waterbodem worden opgeslagen. Via verstoring kan de waterbodem opgewoeld worden wat mogelijk tot nalevering van dinoterb aan het oppervlaktewater kan leiden.

Een andere route die is onderzocht is die via RWZI's: uit onderzoek in Athene blijkt dat dinoterb is aangetroffen in het influent van een RWZI waar primair stedelijk water wordt gezuiverd. Dat zou kunnen betekenen dat dinoterb in stedelijk afvalwater aanwezig is, wat op een mogelijke huidige bron vanuit huishoudelijk afvalwater kan wijzen. Om welke mogelijke bron het hier kan gaan is vooralsnog onduidelijk. Er zijn aanwijzingen dat dinoterb gebruikt wordt als polymerisatie-remmer. Het is denkbaar dat dinoterb via deze industriële toepassing via productieprocessen ook in industrieel afvalwater terecht komt, hoewel het onwaarschijnlijk is dat het om grote hoeveelheden gaat. Afvalwater wordt vervolgens verzameld in verzamelleidingen en via RWZI's, na zuivering, geloosd op het oppervlaktewater.

Data-analyse

Op basis van de data-analyse is er geen duidelijke individuele bron van dinoterb geïdentificeerd die de recente normoverschrijdingen kan verklaren.

Uit de data-analyse blijkt dat de recente normoverschrijdingen van stof dinoterb bij HHNK niet uniek zijn. In eerdere periodes (2011-2013) werden vergelijkbare normoverschrijdingen in het beheergebied en bij andere waterschappen aangetroffen. Zelfs in rijkswateren met groot watervolume kwamen tot 2017 normoverschrijdende concentraties van dinoterb voor.

Uit de data-analyse blijkt dat dinoterb op verschillende locaties in het beheergebied van HHNK is aangetroffen, maar normoverschrijdende concentraties kwamen recentelijk slechts sporadisch voor (één of twee metingen per locatie). Daarnaast werden normoverschrijdende concentraties alleen gemeten in de jaren 2011-2013 en 2021-2023, wat erop wijst dat er geen structurele bron of route is waardoor dinoterb in het milieu komt. Hierdoor zijn veel van de uitgezochte bronnen en verspreidingsroutes minder aannemelijk, omdat deze tot structurele emissies van dinoterb zouden leiden.

Conclusie en aanbevelingen

In de studie zijn verschillende mogelijke bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb in het milieu onderzocht, zowel via literatuuronderzoek en stakeholderconsultatie als via metingen. Op basis van de voor deze rapportage geraadpleegde bronnen is er geen duidelijk bewijs gevonden dat een van deze routes dé oorzaak is van verhoogde dinoterb waarden in het beheergebied van HHNK.

Het is denkbaar dat dinoterb nog aanwezig is in de zuurstofarme (anaerobe) waterbodem, via verstoring en opwoeling van de waterbodem kan eventueel aanwezig dinoterb opnieuw in het

oppervlaktewater terechtkomen en tijdelijk verhoogde concentraties dinoterb veroorzaken. Daarom wordt aanbevolen om te onderzoeken of dinoterb vrij kan komen vanuit nalevering van de waterbodem door waterbodem mengmonsters nabij normoverschrijdende oppervlaktewaterlocaties van de bovenste 25-30 cm te nemen en te analyseren op dinoterb. Verstoringen in de waterbodem kunnen verschillende oorzaken hebben, maar geplande werkzaamheden zoals baggeren zijn goed te monitoren. Het wordt daarom aanbevolen om oppervlaktewatermonsters te nemen enkele dagen voor, tijdens en direct na baggerwerkzaamheden en deze te analyseren op dinoterb.

Daarnaast wordt aanbevolen om de mogelijke route van dinoterb in afvalwater beter uit te zoeken door middel van metingen in het in- en effluent van RWZI's (zowel van stedelijk afvalwater als industrieel afvalwater). Dit kan bijvoorbeeld met behulp van passieve sampling om te voorkomen dat eventuele pieken van de stof in het afvalwater gemist worden. Meten van dinoterb met behulp van passieve sampling zou goed gecombineerd kunnen worden met het doen van een bredere screening van stoffen rondom RWZI's.

Dinoterb is vaak onderdeel van een multi-componenten analyse, waarbij tientallen verschillende stoffen worden gemeten in één analyse. Deze techniek is vaak sneller en in staat meer stoffen te meten, maar de impact op de meetnauwkeurigheid van individuele stoffen kan variëren. Elke analysetechniek gaat gepaard met enige meetonzekerheid, de grootte van de onzekerheidsmarge van de metingen van dinoterb is onbekend. De waterkwaliteitsnorm van dinoterb (0,03 µg/l) ligt dicht bij de rapportagegrenzen van de afgelopen 25 jaar, waardoor concentraties rond de norm mogelijk niet goed zijn opgemerkt. Uit de data-analyse van dinoterb metingen in oppervlaktewater blijken geen fouten in de analyse, maar worden wel mogelijke contaminatie en matrixeffecten gesignaleerd waarvan de invloed op de meetbetrouwbaarheid en nauwkeurigheid destijds niet verder is onderzocht.

Om de kwaliteit van metingen en analyses van dinoterb in het oppervlaktewater te waarborgen, wordt aanbevolen om bij het aantreffen van dinoterb in reguliere bemonstering een extra analyse van de individuele stof uit te voeren. Hiervoor moeten twee monsterflessen worden verzameld: één voor reguliere analyse en één voor opslag en heranalyse indien nodig. Daarnaast wordt geadviseerd extra watermonsters te nemen en deze te gebruiken voor ringonderzoek, waarbij meerdere laboratoria hetzelfde monster analyseren op dinoterb.

Inhoud

	Managementsamenvatting	4
1	Inleiding	11
1.1	Aanleiding en doel van het onderzoek	11
1.2	Aanpak	11
2	Overzicht Dinoterb	13
2.1	Eigenschappen	13
2.1.1	Productieproces (Ordelman et al., 1994)	14
2.1.2	Voorlopers (precursor)	14
2.1.3	Omzettingsproducten (metabolieten)	15
2.1.4	Natuurlijk voorkomen	15
2.2	Gebruik in de landbouw (historisch)	15
2.2.1	Toepassing	16
2.2.2	Toelating en gebruik	17
2.2.3	Toelating en gebruik internationaal	18
2.2.4	Markt	18
2.2.5	Beschikbaarheid dinoterb	19
2.3	Andere toepassingen dinoterb	20
2.4	Gebruik dinitrofenolen	20
2.5	Meetbaarheid	22
2.6	Metingen	23
2.6.1	Oppervlaktewater ten tijde van gebruik dinoterb (t/m 1998)	23
2.6.2	Oppervlaktewater na verbod dinoterb (vanaf 1998)	24
2.6.3	Grondwater ten tijde van gebruik dinoterb (t/m 1998)	24
2.6.4	Grondwater na verbod dinoterb (vanaf 1998)	24
2.6.5	RWZI	25
2.6.6	Samenvattend	25
3	Conceptueel model	27
3.1	Mogelijke bronnen dinoterb	27
3.2	Mogelijke verspreidingsroutes	28
3.2.1	Drift	28
3.2.2	Atmosferisch transport	28
3.2.3	Afspoeling	29
3.2.4	Uitspoeling	29
3.2.5	Oppervlakkige afspoeling en verwaaiing van bodemdeeltjes	31
3.2.6	Nalevering vanuit de waterbodem	31
3.2.7	Routes via RWZI	32
3.3	Conceptueel model	33
4	Analyse metingen dinoterb 2019-2023	34
4.1	Interpretatie oppervlaktewatermonitoringsgegevens HHNK	35

4.1.1	Meetnauwkeurigheid	37
4.1.2	Meetfrequentie & meetdagen	40
4.2	Oppervlaktewatermetingen alle waterschappen en RWS	43
4.3	Andere opvallendheden in de nabijheid van normoverschrijdende locaties HHNK	46
4.3.1	Landgebruik rondom overschrijdingen, heden en verleden	47
4.3.2	Windrichting	50
4.3.3	Stromingsrichting	52
4.3.4	RWZI	53
4.3.5	Baggerlocaties	54
4.4	Samenvattend	56
5	Conclusies	57
6	Aanbevelingen	60
7	Referenties	62
A.1	Meetlocaties HHNK en meetfrequentie	66
A.2	Overzicht alle meetlocaties dinoterb beheergebied HHNK 1999-2023	70
A.3	Frequentie normoverschrijdende concentraties per meetlocatie	72
A.4	Windrozen alle normoverschrijdende meetlocaties	73
A.5	Windrozen van bollenstreek en Hoorn – Enkhuizen HHNK normoverschrijdende meetlocaties	74
A.6	Stromingsrichtingen	75

Begrippenlijst

Aeroob: zuurstofrijk

Anaeroob: zuurstofarm

Metabool: chemische stof die uit een andere stof wordt gevormd

Multi-componenten analyse: laboratorium analyse waarbij meerdere (vaak tientallen) stoffen in één keer geanalyseerd worden

Matrixstoring: storende factor tijdens analyse en identificatie van stoffen

Contaminatie: vervuiling

Precursor: stof die tijdens een reactie wordt omgezet in een andere stof, ofwel voorloper van een andere stof

Polymerisatie-remmer: voor het voorkomen dat moleculen samenvoegen tot langere ketens (polymerisatie)

Chromatografie: laboratoriumtechniek om stoffen in mengsel van elkaar te scheiden

Chromatogram: visualisatie van de verdeling van de stoffen in het monster in afzonderlijke pieken met behulp van chromatografie

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doel van het onderzoek

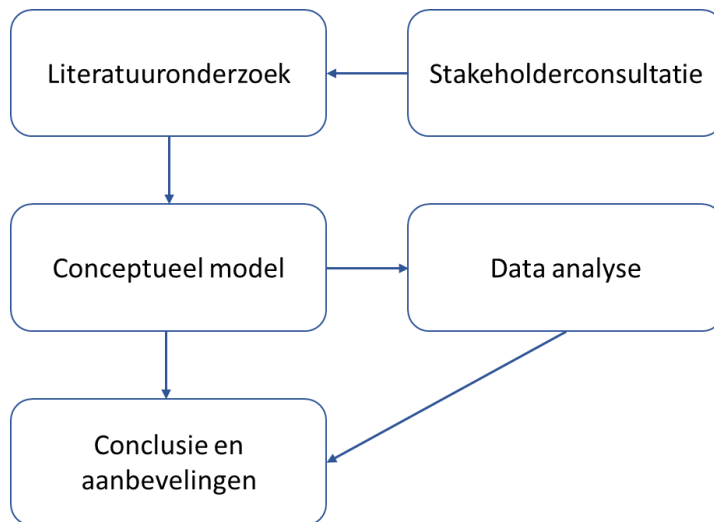
In recente jaren (2021-2023) is op enkele locaties in Noord-Holland de stof dinoterb aangetroffen in het oppervlaktewater. Dinoterb is in het verleden gebruikt als herbicide (onkruidverdelger) in de landbouw, maar sinds de jaren 90 is de stof in Nederland verboden. Het recente aantreffen van de stof, waarbij op sommige locaties de geldende milieukwaliteitsnormen werden overschreden, heeft geleid tot discussie over de mogelijke bronnen van dinoterb in het oppervlaktewater. In opdracht van het Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK) heeft Deltares onderzoek gedaan naar mogelijke verklaringen voor de recent aangetroffen verhoogde waarden van dinoterb in de periode van 2021-2023 en waar de stof vandaan zou kunnen komen. Het doel van het onderzoek is om antwoord te geven op de volgende vragen:

- Wat zijn mogelijke bronnen van dinoterb binnen het beheergebied van het HHNK?
- Wat kunnen mogelijke verklaringen zijn voor de aangetroffen verhoogde waarden van dinoterb?

Het is belangrijk op te merken dat de huidige studie een verkennend onderzoek betreft waarbij gepoogd is om een zo volledig mogelijk beeld van potentiële bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb in kaart te brengen. Er zijn in het kader van de huidige studie geen aanvullende metingen uitgevoerd en alle informatie in dit rapport is afkomstig van reeds beschikbare literatuur en metingen.

1.2 Aanpak

Om antwoord te geven op bovenstaande vragen is een uitgebreid literatuuronderzoek gedaan. Daarnaast heeft een stakeholderconsultatie plaatsgevonden, bestaande uit verschillende gesprekken met betrokken partijen en experts. Deze gesprekken waren enerzijds gericht op het vergaren van kennis over het gebruik van dinoterb in het verleden en anderzijds gericht op verduidelijking en kennis over mogelijke emissieroutes en oorzaken van verspreiding van de stof. De tijdens deze gesprekken opgedane kennis is, waar verifieerbaar, gebruikt als input voor het literatuuronderzoek. Omwille van de privacy is er geen verslaglegging van de gesprekken opgenomen in deze rapportage. Op basis van het literatuuronderzoek zijn enkele hypothetisch mogelijke bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb in kaart gebracht. Deze mogelijke verspreidingsroutes van dinoterb vormen de basis van een conceptueel model, een dwarsdoorsnede van een generiek bodem-watersysteem op basis van stoffeigenschappen, gebruiksinformatie en monitoringsresultaten. Dit conceptueel model is in een werksessie besproken met verschillende organisaties, waarin deze organisaties feedback hebben kunnen leveren. Naast het literatuuronderzoek is er ook een analyse van de beschikbare recente meetgegevens uitgevoerd ter ondersteuning van het conceptueel model. Op basis van het (hypothetische) conceptueel model worden aanbevelingen gedaan voor vervolgonderzoek met als doel het toetsen van het conceptueel model aan de hand van aanvullende metingen. Aanbevelingen voor andere onderzoeksrichtingen zijn ook uitgewerkt en opgenomen in deze rapportage. In Figuur 1.1 hieronder is de aanpak van het onderzoek samengevat. Deze rapportage is door een externe klankbordgroep voorzien van feedback.



Figuur 1.1: Overzicht aanpak van het onderzoek naar bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb.

2 Overzicht Dinoterb

Dinoterb is in het verleden als herbicide toegepast in de landbouw voor de bestrijding van o.a. onkruid. In dit hoofdstuk wordt een toelichting gegeven op de eigenschappen van de stof dinoterb, het gebruik van de stof in de landbouw, andere mogelijke toepassingen van dinoterb, het gebruik van vergelijkbare stoffen, meetbaarheid en aantreffen van de stof in het milieu.

2.1 Eigenschappen

Dinoterb behoort tot de groep van de dinitrofenolen, stoffen bestaande uit een benzeenring, waarvan een waterstofatoom uit de benzeenring is vervangen voor een OH groep (fenol) en twee waterstofatomen uit de benzeenring vervangen zijn voor een NO₂ groep (di-nitro). In Tabel 2.1 is een overzicht gegeven van eigenschappen van dinoterb met betrekking tot het gedrag in het milieu. Een belangrijke kanttekening bij deze tabel is dat de waarden uit de literatuur soms flink verschillen, wat leidt tot onzekerheden in deze gegevens.

Uit de gegevens in Tabel 2.1 komt naar voren dat dinoterb onder aerobe (zuurstofrijke) omstandigheden relatief snel afbreekt¹, slecht oplosbaar is in water en sterk bindt aan bodemdeeltjes of zwevend stof (Tabel 2.1). Volgens Doelman, Fredrix en Schmiermann (1987) adsorbeert dinoterb tot wel 70% aan bodemdeeltjes in zand en leemgrond na 30-60 dagen. Ook stelt Doelman et al. (1987) dat dinoseb, een stof die ook behoort tot de groep van dinitrofenolen, microbiëel kan worden afgebroken en dat gezien de gelijkenis tussen dinoseb en dinoterb het aannemelijk is dat dinoterb ook microbiëel kan worden afgebroken. Dat dinoterb microbiëel afgebroken kan worden wordt ondersteund door Perchet et al. (2008). Er is geen informatie gevonden waarin de afbraak van dinoterb onder anaerobe omstandigheden (zoals in de waterbodem en het grondwater) wordt toegelicht, daarom is deze informatie niet opgenomen in onderstaande tabel.

Tabel 2.1: Eigenschappen betreffende het gedrag van dinoterb in het milieu.

Parameter	Waarde	Opmerking
Halfwaardetijd aerobe bodem	10 dagen (PPDB, 2024) 46 dagen (PubChem: dinoterb, 2024)	
Halfwaardetijd water-sediment	94 dagen (PPDB, 2024) 68 dagen (PubChem: dinoterb, 2024)	
Halfwaardetijd atmosfeer	8 dagen (EPI Suite, 2024)	
Dampspanning (bij 20°C)	20 mPa, bij 20°C (PPDB, 2024) 0,15 mPa bij 25°C (PubChem: dinoterb, 2024) 0,16 mPa bij 25°C (EPI Suite, 2024)	Vluchtig (mPa > 10) Niet vluchtig (mPa < 5)
Oplosbaarheid in water (bij 20°C)	4,5 mg/l (PubChem: dinoterb, 2024) 21 mg/l (EPI Suite, 2024)	Slecht oplosbaar
Log K_{oc}² (geschat)	3,75 (Schmidt et al., 2002) 3,51 (EPI Suite, 2024)	Weinig mobiel

¹ Belangrijke kanttekening is dat halfwaardetijden voor afbraak van stoffen vaak worden bepaald onder zeer gunstige labomstandigheden. Dit betekent dat halfwaardetijden in de natuur enigszins af kunnen wijken van de waarden in Tabel 2.1.

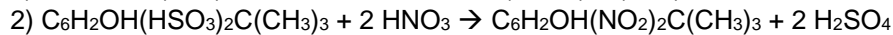
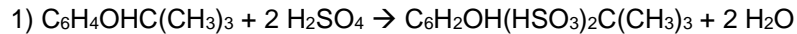
² Hogere log K_{oc}- waarden karakteriseren minder mobiele organische chemicaliën die de neiging hebben om aan de bodem te adsorberen, terwijl lagere log K_{oc}- waarden meer mobiele chemicaliën karakteriseren.

De uitgebreidere implicaties van de eigenschappen van dinoterb voor de verspreiding van dinoterb in het milieu zal worden besproken in paragraaf 3.2.

Naar de mogelijke schadelijkheid van dinoterb of metabolieten is in deze studie niet gekeken.

2.1.1 Productieproces (Ordelman et al., 1994)

De uitgangsstof voor de productie van dinoterb is o-iso-propylfenol. In de eerste productiestap wordt hier zwavelzuur aan toegevoegd en ontstaat er disulfofenol. In de tweede productiestap wordt disulfofenol opgelost in water waar salpeterzuur aan is toegevoegd. Bij deze reactie wordt dinoterb gevormd. Dinoterb wordt vervolgens middels extractie gewonnen.



Dinoterb is nooit in Nederland geproduceerd. Van de overige dinitrofenolen is alleen de stof 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC) in het verleden in Nederland geproduceerd in Rotterdam.

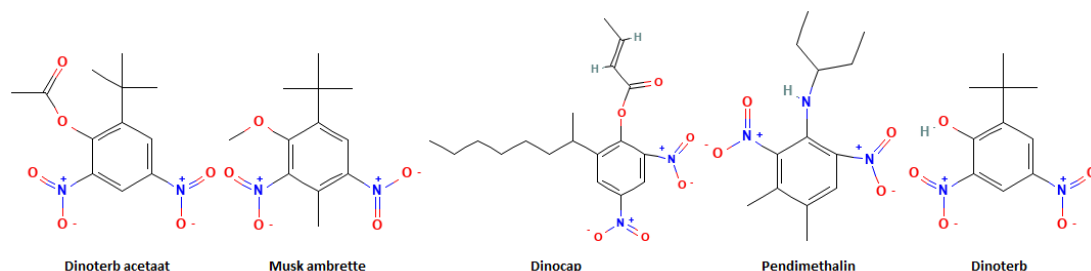
2.1.2 Voorlopers (precursor)

In de pesticide property database wordt dinoterb genoemd als een metaboliet van dinoterb acetaat in de bodem (PPDB, 2024). In de EchaChem database is niets te vinden over dinoterb acetaat. Er zijn dus geen indicaties dat dinoterb acetaat nog geproduceerd of geïmporteerd wordt in de EU. Het is waarschijnlijk dat het gebruik van dinoterb acetaat vergelijkbaar is met het gebruik van dinoterb (PubChem, 2024).

Een andere mogelijke voorloper (ook wel precursor genoemd) van dinoterb is musk ambrette. Dit is een stof die gebruikt werd in parfum. In 2000 was musk ambrette al verboden in de EU (SCCNFP, 2000). De International Fragrance Association heeft het gebruik van musk ambrette in parfum verboden in 2006 (IFRA, 2024). Musk ambrette is toegestaan voor eigen gebruik en is nog steeds te verkrijgen voor particulieren. Het is onduidelijk op welke schaal musk ambrette daadwerkelijk gebruikt wordt door particulieren, maar de verwachting is niet dat het gebruik van musk ambrette tot verhoogde concentraties van dinoterb in oppervlaktewater zal leiden. Op basis van de structuurformule van musk ambrette is het aannemelijk dat deze stof kan afbreken tot dinoterb (Figuur 2.1).

Daarnaast wordt in het rapport van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM, 2003) gewezen naar dinocap als stof die mogelijk afbreekt tot dinoterb. Deze link wordt gelegd omdat dinocap in België destijds toegelaten was voor gebruik bij appelbomen en aardbeien en de verhoogde dinoterb concentraties voornamelijk werden aangetroffen in de Haspengouwse fruitstreek (VMM, 2003). Gebruik als gewasbeschermingsmiddel van de stof dinocap is op Europees niveau sinds 2009 niet langer goedgekeurd (EU Pesticide Database, 2024). De link tussen dinoterb en fruitteelt wordt ook gelegd in het onderzoek van Sweco (2023) op basis van verhoogde dinoterb concentraties in het grondwater van Utrecht in 2023. Gezien de structuurformule van dinocap is het niet direct aannemelijk dat dinocap afbreekt tot dinoterb. Dit komt omdat er bij het eerste koolstofatoom van de koolstofketen van dinocap een extra koolstofatoom zou moeten binden, alsmede dat de lange koolstofketen omgezet moet worden tot een tert-butyl groep (Figuur 2.1). Het is niet aannemelijk dat deze omzetting plaats zou vinden. Op basis van de literatuurstudie naar gebruiksmogelijkheden van dinoterb (paragraaf 2.2 en 2.3) zijn er geen indicaties gevonden dat dinoterb toegepast werd bij de fruitteelt. Er zijn daarom ook geen indicaties dat de hierboven genoemde correlatie verklaard kan worden door toepassing van dinoterb bij fruitteelt.

Uit gesprekken gevoerd in het kader van het huidige onderzoek kwamen geluiden dat pendimethalin mogelijk afgebroken kan worden tot dinoterb. Pendimethalin wordt gebruikt voor onkruidbestrijding en is toegestaan voor een grote verscheidenheid aan teelten, waaronder de teelt van bloembollen. Zowel dinoterb als pendimethalin bevatten twee nitro-groepen en een benzeenring (Figuur 2.1). Er zijn echter geen overeenkomsten tussen de overige groepen aan de benzeenring van pendimethalin en dinoterb, daarom is het onwaarschijnlijk dat pendimethalin afbreekt tot dinoterb.



Figuur 2.1 Structuurformules van dinoterb acetaat, musk ambrette, dinocap, pendimethalin en dinoterb (PubChem).

2.1.3 Omzettingsproducten (metaboliëten)

Inzicht in metaboliëten van dinoterb kan aanvullende informatie verschaffen in de verspreiding van de stof, met name omdat dinoterb de afgelopen jaren slechts beperkt gemeten is in Nederland. Er is echter weinig bekend over mogelijke metaboliëten van dinoterb. In het Handboek bestrijdingsmiddelen, gebruik & milieu-effecten (van Rijn, van Straalen en Willems, 1995) wordt 2-(2-hydroxy-3,5-dinitrofenyl)-2-methylpropionzuur genoemd als omzettingsproduct van dinoterb. Er is geen informatie over het voorkomen van deze stof in Nederland. Op basis van informatie over omzettingsproducten van dinoseb is het aannemelijk dat bij afbraak van dinoterb de zuurstofatomen van de dinitro-groepen worden vervangen door waterstofatomen (HSDB, 2024). In paragraaf 2.4 en Tabel 2.6 wordt dinoseb uitgebreider besproken.

2.1.4 Natuurlijk voorkomen

Uit gesprekken gevoerd in het kader van het huidige onderzoek kwamen geluiden dat dinoterb eventueel kan voorkomen in aloë vera. Dit is vermoedelijk gebaseerd op een onderzoek van Huda (2023). In dit onderzoek is HPLC/ UHD Accurate-Mass Q-TOF/MS analyse gebruikt om verschillende stoffen in aloë vera schillen te identificeren (Huda, 2023). De aloë vera schillen voor het onderzoek waren afkomstig van een biologische kwekerij in Texas (Huda, 2023) dat wordt omringd door andere boerenbedrijven. Om met zekerheid te kunnen stellen dat dinoterb van nature voorkomt in de aloë vera schillen is het nodig om meer zicht te hebben op verspreidingsroutes van dinoterb. Zo kan worden vastgesteld of uitgesloten dat dinoterb via atmosferische depositie, of restverontreiniging van de bodem in de aloë vera schillen terecht is gekomen. Onbekend is of dinoterb ook in aloë vera sap voorkomt en op die manier eventueel in verzorgingsproducten terecht kan komen. Er zijn geen bedrijven bekend die op industriële schaal verzorgingsproducten met aloë vera maken in Noord-Holland. Het verder onderzoek doen naar het voorkomen van dinoterb in aloë vera dient dan ook niet de aanbeveling.

2.2 Gebruik in de landbouw (historisch)

Dinoterb is een herbicide welke in het verleden is toegepast als onkruidbestrijdingsmiddel in de landbouw. Op basis van toelatingendatabank van het Ctgb zijn drie middelen met dinoterb als werkzame stof geïdentificeerd: Herbogil, Tolkán S, en DM88 (Ctgb, 2024), zie ook Tabel 2.2. Bij Herbogil was dinoterb de enige werkzame stof, terwijl bij Tolkán S en DM88 dinoterb

gecombineerd werd met respectievelijk isoproturon en mecoprop-P (Tabel 2.2). Over gebruik van dinoterb in andere middelen is via de toelatingendatabank van het Ctgb geen informatie meer te vinden. Dinoterb is een gele stof en stond waarschijnlijk ook wel bekend als kleurstof, al is hier niet uit te sluiten dat hier DNOC werd bedoeld. Bij gebruik van dinoterb (of DNOC) als middel werd naar verluid alles geel; van het veld en de gebruikte spuit, tot de spuiters aan toe. In april 1998 is de toelating van dinoterb op Europees niveau ingetrokken.³

Tabel 2.2: Alle middelen die dinoterb bevatten en in Nederland toegelaten zijn geweest voor gebruik als bestrijdingsmiddel volgens de database van het Ctgb (geraadpleegd op 30 juli 2024).

Middel	Herbogil	Tolkan S		DM88
Toelatingshouder	Rhone-Poulenc Agro b.v.	Rhone-Poulenc Agro b.v.	R. van Wesemael b.v.	Rhone-Poulenc Agro b.v.
Werkzame stof(fen)	Dinoterb 250 g/l.	Isoproturon 210 g/l en dinoterb 190 g/l.	Isoproturon 210 g/l en dinoterb 190 g/l.	Dinoterb 180 g/l en mecoprop-P 190 g/l.
Periode van toelating	18-10-1987 tot 1-7-1998. Opgebruiktermijn van 1 jaar (tot 1-7-1999).	14-1-1990 tot 1-1-1996. Opgebruiktermijn van 2 jaar (tot 1-1-1998).	26-2-1985 tot 26-2-1995. Geen informatie over eventueel opgebruiktermijn	2-2-1989 tot 15-9-1995. Opgebruiktermijn van 2 jaar (tot 1-1-1997).
Gewassen van toelating	Winter- en zomergranen, graszaad, aardappelen, stam- en stamslabonen, tuinbonen, veldbonen, en erwten.	Onbekend	Onbekend	Onbekend
Dosering	Gemiddeld 4-6 l/ha. Laagste dosering is 2 l/ha bij erwten na opkomst en hoogste dosering is 6-8 l/ha bij graszaad.	Onbekend	Onbekend	Onbekend

2.2.1 Toepassing

Dinoterb is een contactherbicide en werd primair gebruikt als middel voor onkruidbestrijding van sommige onkruiden (eenjarige tweezaadlobbigen), zoals bijvoorbeeld kleeftkruid, kamille of gele ganzenbloem (de Visser, 1985a). Meerjarige onkruiden en eenjarige grassen zijn meestal niet gevoelig voor dinoterb (de Visser, 1985b). Dinoterb werkt in op de bovengrondse delen van een plant (de Visser, 1985a). Het heeft dus geen direct effect op de wortels. Een symptoom van de werking van dinoterb is bladverbranding. Uit gesprekken gevoerd in het kader van het huidige onderzoek kwamen geluiden dat dinoterb mogelijk gebruikt zou zijn voor de bestrijding van Japanse duizendknoop of bramen. Ondanks dat dit beiden tweezaadlobbige planten zijn, is het niet aannemelijk dat dinoterb functioneert als middel tegen Japanse duizendknoop of bramen. Dit komt omdat zowel de Japanse duizendknoop als de braam een plant is die woekert middels de wortels ondergrond. Middelen met dinoterb werden voor opkomst van het gewas gebruikt (De Visser, 1985a). Dit was van belang om te voorkomen dat het gewas zou beschadigen. Bij aardappelen en stambonen kon dinoterb ook na opkomst worden toegepast, mits er gebruik werd gemaakt van speciaal daarvoor ingerichte rijenspuit-apparatuur met beschermkappen (de Visser, 1985a; de Visser, 1985b). De precieze gebruikperiode was afhankelijk van het gewas, maar was meestal in de periode februari tot juli (Tabel 2.3). Uitzondering hierop was graszaad, waarbij dinoterb eenmalig werd gespoten rond september-oktober (Tabel 2.3).

³ Zie intrekbesluit: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/NL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998D0269>.

Middelen met dinoterb hadden een nawerking van 2-4 weken en hadden geen invloed op eventuele volggewassen (de Visser, 1985a). In het geval van Herbogil, een middel met een 250 g/l dinoterb, was de gebruikshoeveelheid rond de 4-6 liter/ha, wat overeenkomt met ongeveer 1 – 1,5 kg dinoterb/ha. Het middel kostte in de jaren '80 rond de 75 gulden per hectare (Oedzes, 1983). Inclusief de kosten voor spuiten met werveldop kwam het totaal uit op ca. 105-130 gulden (Oedzes, 1983). Deze kosten zijn vergelijkbaar met de kosten voor de meeste bestrijdingsmiddelen besproken door Oedzes (1983).

Tabel 2.3. Periode van gebruik en aantal bespuitingen per gewas (Ordelman et al., 1994)

Gewas	Periode en aantal malen gebruik
Wintergranen	Eenmalig rond februari-april
Zomergranen	Eenmalig in april
Graszaad	Eenmalig rond september-oktober
Aardappelen en erwten	Een à twee keer in mei
Tuin-, veld-, en stambonen	Eenmalig rond maart-juli

2.2.2 Toelating en gebruik

Op basis van de gegevens van het Ctgb waren bestrijdingsmiddelen met dinoterb toegelaten tussen 1985 en 1998. Belangrijk om te vermelden is dat de gegevens met betrekking tot de toelating van middelen met dinoterb slechts beperkt beschikbaar zijn bij het Ctgb. Dit komt omdat de stof al ruim 25 jaar verboden is en de documentatie die er is niet goed beschikbaar is.

Er zijn bronnen die verwijzen naar eerder gebruik van dinoterb dan 1985 in Nederland. Zo wordt er door de Vries (1983) gesproken over lozingen van de herbicide Tolkan S en wordt in het rapport van Visser (1985a) al gesproken over de toepassing van Herbogil, terwijl volgens het Ctgb zowel Herbogil als Tolkan S rond die tijd nog niet waren toegelaten. In Smits (1979) wordt gesproken over de toepassing van een nieuw middel dat dinoterb en isoproturon bevat genaamd Tolkan V. Volgens Kruijne en Ickenroth (2020) was de startdatum van de eerste toelating van dinoterb 5 februari 1974.

Naast de onduidelijkheid omtrent de periode dat dinoterb toegelaten was, zijn er ook onzekerheden met betrekking tot de gewassen waarvoor dinoterb werd gebruikt. Zo wordt er door het Ctgb alleen gesproken over toelating van dinoterb voor verschillende graansoorten, graszaad, aardappelen en verschillende soorten bonen. Echter wordt in het rapport van Van Meerendonk et al. (1994) gesproken over het gebruik van dinoterb in combinatie met fenitrothion voor stalbehandeling. In het rapport van Notenboom et al. (1999) wordt dinoterb benoemd als middel dat gebruikt wordt bij aardappelen en bieten. In het rapport van Kuijper (1996) worden dinitrofenolen, waaronder dinoterb, benoemd als loofdodingsmiddelen. Op basis van de rapporten van Kruijne en Ickenroth (2020) en Teunissen-Ordelman en Schrap (1996) zijn er ook aanwijzingen voor het gebruik van dinoterb in de bloembollenteelt, hoewel de stof daar volgens de beschikbare informatie van het Ctgb nooit toegelaten is geweest.

Er is geen documentatie gevonden van het gebruik van dinoterb in Nederland sinds het verbod eind jaren '90. De Nederlandse Voedsel en Warenautoriteit heeft zowel in 2014 als 2018 inspecties uitgevoerd bij verschillende bloembollenbedrijven in Nederland, waarbij op een groot deel van de locaties ook gewas- en/of grondmonsters genomen zijn (Adema, 2024). Daarnaast worden jaarlijks inspecties uitgevoerd bij andere teelten. Bij deze inspecties is geen dinoterb aangetroffen (Adema, 2024). Ook blijkt uit voor de NVWA beschikbare informatie niet dat handel in dinoterb is vastgesteld (Adema, 2024). Dit beeld wordt bevestigd door het ontbreken van dinoterb in de EchaChem database van de EU van geregistreerde productie of import van stoffen.

2.2.3 Toelating en gebruik internationaal

Door de EU en Thailand is via de Rotterdam conventie een aanvraag gedaan voor een algeheel verbod op het gebruik van dinoterb in 2002 (UN, 2002). Hier is destijds geen gehoor aan gegeven. Op basis van de regelmaat waarmee dinoterb wordt aangetroffen in oppervlakte- en grondwater in Paraguay en Brazilië en het gegeven dat dinoterb in deze landen niet gereguleerd is, kan worden aangenomen dat in de desbetreffende landen dinoterb nog wordt toegepast als herbicide (Becker et al., 2021; Becker et al., 2023). Daarnaast blijkt uit de FAO (2015) dat in 2015 dinoterb was toegestaan in verscheidene landen in Azië⁴. Aangezien dinoterb in de gehele EU verboden is voor gebruik in gewasbeschermingsmiddelen is het in eerste instantie niet aannemelijk dat de verklaring voor de hoge metingen dinoterb in het beheergebied van HHNK te wijten is aan illegaal gebruik in het buitenland. Buitenlandse aanvoer van dinoterb naar Nederland via de grote rivieren kwam naar alle waarschijnlijkheid ten tijde van het toegelaten gebruik van dinoterb wel voor. Dit blijkt uit de verhoogde metingen in de periode 1988-1992 op locaties waar rivieren Nederland binnenstromen zoals bijvoorbeeld Lobith (Rijn), Eijsden (Maas), en Schaar van Ouden Doel (Westerschelde) (Ordelman et al., 1994). Op deze drie locaties is sinds 1999 alleen dinoterb aangetroffen in normoverschrijdende concentraties bij Lobith en Schaar van Ouden Doel in 2016⁵. Op basis van gegevens in de Bestrijdingsmiddelenatlas blijkt dat in 2022 in Noord-Brabant in wateren die gevoed worden vanuit België norm overschrijdende concentraties dinoterb zijn aangetroffen (Bestrijdingsmiddelenatlas, 2024). Op basis van deze metingen lijkt het voor te kunnen komen dat dinoterb vanuit het buitenland aangevoerd kan worden naar Nederland. Echter zou dit geen aannemelijke verklaring zijn voor de verhoogde concentraties in het beheergebied van Hollands Noorderkwartier aangezien er geen grote rivieren door het beheergebied lopen, alsmede dat het beheergebied niet grenst aan het buitenland.

2.2.4 Markt

Het is onbekend hoe groot de markt voor dinoterb was toen het middel toegelaten was. In absolute hoeveelheden gebruik wisselen de cijfers. Zo wordt er in Teunissen-Ordelman en Schap (1996) gesproken van 33.000 kg dinoterb in 1985, 31.000 kg in 1988, en 79.000 kg in 1991 op basis van de omzetcijfers van Nefyto. Volgens Kuiper (1996) werd er in 1990 12.581 kg dinoterb gebruikt. Er wordt geen bron gegeven van de gebruikscijfers van Kuiper (1996). Op basis van gegevens van het CBS werd in 1995 in totaal 22.241 kg dinoterb gebruikt en in 1998 11.612 kg (CBS, 2016). In geen van de drie bronnen wordt gespecificeerd of het hier om de hoeveelheid werkzame stof of de hoeveelheid geformuleerd product gaat. In Tabel 2.4 zijn de gebruiksgegevens van dinoterb samengevat. Opvallend is de lage hoeveelheid gebruik van 12,5 ton in 1990 volgens Kuiper (1996), aangezien er volgens Teunissen-Ordelman en Schap (1996) in 1988 31 ton werd gebruikt en in 1991 79 ton. De verhoogde gebruikscijfers van dinoterb in 1991 kunnen mogelijk verklaard worden door het verbod op de verwante stof dinoseb in 1990 (Ordelman et al., 1994).

Tabel 2.4: Gebruiksgegevens dinoterb per bron per jaar.

Bron	1985	1988	1990	1991	1995	1998
Teunissen-Ordelman en Schap (1996)	33.000 kg	31.000 kg		79.000 kg		
Kuiper (1996)			12.581 kg			
CBS					22.241 kg	11.612 kg

⁴ Landen waar dinoterb was toegelaten in Azië in 2015 op basis van FAO (2015) zijn: Bangladesh, China, Noord Korea, India, Japan, Laos, Maleisië, Myanmar, Nepal, Pakistan, Sri Lanka, en Vietnam. Dinoterb was verboden in Cambodja en Thailand.

⁵ RWS dataset: <https://waterinfo.rws.nl/#/nav/expert>

Volgens Kruijne en Ickenroth (2020) werd in 1998 naar volume 32% van de dinoterb gebruikt bij aardappel, 24% bij graan, 14% bij vollegrond groenteteelt, 2% bij bloembollenteelt en 24% bij overige akkerbouw. Volgens Ordelman et al. (1994) werd in 1988 18% van de dinoterb gebruikt voor consumptieaardappelen, 10% bij wintergerst, 43% bij wintertarwe en 29% bij zomergerst. De belangrijkste toepassingsregio's voor dinoterb waren in Groningen en Zeeland (Ordelman et al., 1994). In het rapport van Teunissen-Ordelman en Schrap (1996) wordt het gebruik van dinoterb echter volledig toegeschreven aan de bloembollenteelt. In de meeste rapportages wordt niet verder toegelicht waar de cijfers op zijn gebaseerd. Gezien de grote verschillen tussen rapporten is niet met zekerheid vast te stellen of dinoterb voor andere teelten werd gebruikt dan degene waarvoor het volgens de data van het Ctgb was toegelaten, en zo ja, voor welke teelten. Dit geldt ook voor de verhouding tussen de teelten met betrekking tot het gebruik van dinoterb.

Van de hectares aan landbouwgrond waar gebruikt werd gemaakt van middelen tegen onkruid werd in 1995 op 3,7% en in 1998 op 2,1% van de oppervlaktes dinoterb toegepast (CBS, 2016). Met deze percentages valt dinoterb in 1995 net buiten de top 20 van bestrijdingsmiddelen die het meest werden gebruikt op het totale oppervlakte aan landbouwgrond en in 1998 net in de top 40 (CBS, 2016). Verscheidene stoffen, waaronder bijvoorbeeld atrazine (resp. 25,2% en 23,6%), bentazon (resp. 21,4% en 13,4%) en MCPA (resp. 15,1% en 14,5%) werden veel wijdverbreider gebruikt. Deze cijfers lijken er op te wijzen dat zelfs toen dinoterb nog legaal was het middel in ieder geval in 1995 en 1998 geen gemeengoed was.

2.2.5 Beschikbaarheid dinoterb

Sinds 2008 organiseert CLM in samenwerking met waterschappen, provincies en leveranciers acties onder de noemer 'bezem door de middelenkast' waarbij agrariërs middelen kunnen inleveren die niet meer toegelaten, verouderd of ongewenst zijn (bezem door de middelenkast, 2024). Op basis van resultaten van de actie 'bezem door de middelenkast' komt naar voren dat er agrariërs waren die in het bezit zijn geweest van middelen met dinoterb terwijl de toelating al was verlopen en deze hebben ingeleverd. In Tabel 2.5 is een overzicht gegeven van een vijftal rapportages van 'bezem door de middelenkast' acties. Hieruit komt naar voren dat er tijdens 'bezem door de middelenkast' acties middelen zijn ingeleverd die dinoterb bevatten, zoals Herbogil en DM88. In de rapportage van HHNK wordt niet vermeld dat er middelen met dinoterb zijn ingeleverd (Hoftijser en Veenbos, 2018). Dat er tijdens 'bezem door de middelenkast' acties middelen zijn ingeleverd die dinoterb bevatten geeft aan dat er een mogelijkheid is dat er agrariërs zijn die mogelijk in het bezit zijn van middelen die dinoterb bevatten ondanks dat deze al sinds 1998 verboden zijn.

Gebied	Periode	Middel	Hoeveelheid	Bron
Noord-Brabant	2010-2013	Herbogil vloeibaar	65 kg	Gooijer et al., 2015
Noord-Brabant	2019-2021	Herbogil vloeibaar	136 kg	Gommer, Blok en Keuper, 2021
Drenthe	2015-2016	DM88	-	Lommen, Gooijer en Hoftijser, 2016
Hoogheemraadschap Rijnland	2019	Herbogil vloeibaar	14 kg	Gommer en Hoftijser, 2019
Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier	2017-2018	-	-	Hoftijser en Veenbos, 2018

Tabel 2.5. Overzicht van hoeveelheden ingeleverde middelen met dinoterb als werkzame stof in het kader van de actie 'actie door de middelenkast'.

Op basis van de gegevens van de 'bezem door de middenkast' is niet in kaart te brengen hoe de ingeleverde middelen met dinoterb verkregen zijn. Een eerste optie is dat de middelen restanten zijn uit de periode dat middelen met dinoterb nog wel toegelaten waren. Daarnaast is dinoterb verkrijgbaar voor onderzoeksdoeleinden bij Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, 2024). Een laatste optie zou zijn dat dinoterb via illegale handel verkregen zou kunnen zijn, alhoewel deze route onwaarschijnlijk lijkt gezien er bij de NVWA geen indicaties zijn voor illegale handel in middelen die dinoterb bevatten.

2.3 Andere toepassingen dinoterb

Bij onderzoek naar de grondwaterkwaliteit van Flevoland heeft dinoterb vals positieve waarnemingen gegeven. De waarnemingen van dinoterb boven de rapportagegrens zijn vervolgens verwijderd uit de geanalyseerde dataset, waardoor alleen metingen onder de rapportagegrens over zijn gebleven (Verhagen et al., 2020). De vals positieve waarnemingen werden verklaard door contaminatie van de monsters bij het lab door het gebruik van bepaald glaswerk (provincie Flevoland, 2024). De mate van vervuiling varieerde over tijd waardoor er geen correctie voor de contaminatie op de gemeten dinoterb concentraties kon worden uitgevoerd (provincie Flevoland, 2024).

De dinoterb contaminatie was onderdeel van het glaswerk en kwam dus niet door bijvoorbeeld contact met een ander monster met dinoterb (provincie Flevoland, 2024). In het lab wat de analyses uitgevoerd heeft (AGROLAB Labor GmbH) werden twee type wegwerp glazen flessen gebruikt: kleine flesjes voor het uitvoeren van de analyse en grotere flesjes voor het bewaren van monsters (retainers). De contaminatie van dinoterb bleek in deze retainers te zitten (en niet in het verpakkingsmateriaal) en werd ontdekt omdat dinoterb tijdens de dagelijkse interne controles werd aangetroffen in de blanco's van een partij kleine flesjes. Vervolgens is systematisch uitgezocht wat de potentiële bron van deze vervuilde blanco's kon zijn. Hieruit bleek dat het om de retainerflessen ging. Dinoterb werd met name verhoogd aangetroffen in de monsters die opnieuw geanalyseerd of verdund waren vanuit de gecontamineerde retainers. Monsters die direct waren geanalyseerd vanuit de fles waarmee het verzameld was, lieten geen dinoterb contaminatie zien. Het controleren van de retainerflessen zat niet in de dagelijkse kwaliteit controles (inmiddels wel). Na contact met de leverancier van het glaswerk werd duidelijk dat het glaswerk dat geleverd was (per ongeluk) van mindere kwaliteit was. Het is niet duidelijk wat 'van mindere kwaliteit' hier inhield en wat de oorzaak van de contaminatie is, want ook voor de producent van het glaswerk was het niet logisch dat dinoterb in wegwerpglaswerk werd aangetroffen. In het statement van AGROLAB wordt het gebruik van dinoterb als polymerisatie-remmer (voor het voorkomen dat moleculen samenvoegen tot langere ketens) genoemd en dat het mogelijk afkomstig kan zijn van plastic dat tijdens productieprocessen wordt gebruikt (Provincie Flevoland, 2024). Polymerisatie-remmers worden gebruikt om te voorkomen dat moleculen samenvoegen tot langere ketens en kunnen voor dat doeleinde ook gebruikt worden in plastics. Het is onduidelijk of en voor welke doeleinden dinoterb als polymerisatie-remmer gebruikt is. Het gebruik van dinoterb als polymerisatie-remmer kan een mogelijke bron zijn van verspreiding van de stof naar het milieu.

2.4 Gebruik dinitrofenolen

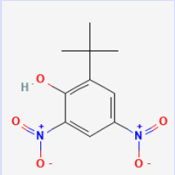
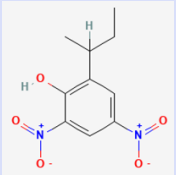
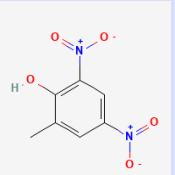
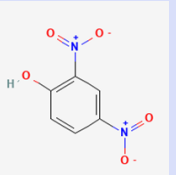
Dinitrofenolen zoals dinoterb, dinoseb, en DNOC hebben een vergelijkbare toepassing en zijn alle drie al verboden sinds de jaren '90 van de vorige eeuw als werkzame stof in bestrijdingsmiddelen. Waarschijnlijk draagt deze verwantschap eraan bij dat de middelen nogal eens door elkaar worden gehaald, zoals ook is gebleken uit de stakeholderconsultatie. Om verwarring rondom de toepassing van verschillende dinitrofenolen met dinoterb te voorkomen is in deze paragraaf aandacht besteed aan het gebruik van overige dinitrofenolen.

De middelen dinoseb, DNOC, en 2,4-dinitrofenol zijn structureel verwant aan dinoterb en zijn geschikt voor vrij vergelijkbare toepassingen. Zo worden zowel dinoterb, dinoseb, als DNOC als herbicide gebruikt, zijn zowel DNOC en 2,4-dinitrofenol toepasbaar in verf en explosieven, en kunnen dinoterb, dinoseb, DNOC, en 2,4-dinitrofenol alle vier gebruikt worden als polymerisatie remmer (Tabel 2.6). 2,4-dinitrophenol is vroeger gebruikt in impregneermiddelen voor hout (Takahashi et al., 2004). 2,4-dinitrophenol was onderdeel van een middel genaamd FCAP, wat sinds 1986 verboden is in de VS (Wolman salts, 2024). FCAP is een middel wat goed oplost in water en is daardoor alleen geschikt voor hout wat op droge locaties wordt toegepast (Prestemon, 1994). Er is geen bewijs gevonden dat FCAP, of andere impregneermiddelen die dinitrofenolen bevatten, gebruikt worden of in het verleden gebruikt zijn in Nederland.

Ondanks de vergelijkbare gebruikstoepassingen, zijn er ook verschillen tussen de dinitrofenolen. Deze verschillen zitten in het moleculair gewicht en de oplosbaarheid in water. Zo hebben DNOC en 2,4-dinitrofenol een lager moleculair gewicht en een hogere oplosbaarheid in water. Dinoseb heeft dezelfde molecuulformule als dinoterb en dus ook hetzelfde moleculaire gewicht, de structuur van de stoffen is echter anders, zie Tabel 2.5. Ook verschilt de oplosbaarheid van beide stoffen, zo is de oplosbaarheid van dinoseb ongeveer een factor 10 hoger (Tabel 2.6).

Op dit moment is er op basis van de gegevens in de EchaChem database van de EU geen geregistreerde productie of import van dinoterb (Echa, 2024). Op dit moment heeft Nufarm GmbH & Co.KG wel een toelating voor de productie/import van dinoseb (Tabel 2.6). Nufarm is een bedrijf in de gewasbeschermingsmiddelen sector met een werkgebied wat tot ver buiten de EU strekt. Dinoseb is verboden voor gebruik in gewasbeschermingsmiddelen in de EU. Dat dinoseb door een bedrijf actief in de gewasbeschermingsmiddelen geproduceerd en/of geïmporteerd mag worden in de EU, betekent niet dat de stof ook gebruikt wordt in gewasbeschermingsmiddelen in de EU. Voor de productie/import van DNOC is er een toelating voor Explosia a.s., een bedrijf dat explosieven produceert (Tabel 2.6). Voor 2,4-dinitrofenol is er een toelating voor de import/productie voor Dystar Colours Distribution GmbH en REACH&Colours Kft (Tabel 2.6). Dystar Colours Distribution GmbH is een bedrijf wat verf gerelateerde producten levert waaronder kleurstoffen en andere hulpstoffen voor verf. REACH&Colours Kft is een consortium van bedrijven op het gebied van organische kleurstoffen voor verf. Er zijn geen indicaties dat er industrie aanwezig is in Noord-Holland die vergelijkbaar is met de drie hiervoor besproken industrieën waar nog dinitrofenolen voor worden geproduceerd/geïmporteerd in de EU. Bovendien zijn er geen aanwijzingen dat dinoterb in deze industrieën gebruikt is.

Tabel 2.6: Vergelijking tussen dinoterb, dinoseb, DNOC, en 2,4-dinitrofenol. Molecuulformule, structuurformule, moleculair gewicht en oplosbaarheid in water van dinoterb, dinoseb, DNOC, en 2,4-dinitrofenol (PubChem)..

Stof	Dinoterb	Dinoseb	DNOC	2,4-dinitrofenol
Molecuulformule	$C_{10}H_{12}N_2O_5$	$C_{10}H_{12}N_2O_5$	$C_7H_6N_2O_5$	$C_6H_4N_2O_5$
Structuurformule				
Moleculair gewicht	240,21 g/mol	240,21 g/mol	198,13 g/mol	184,11 g/mol

Oplosbaarheid water (mg/l)	4,5	52	130	2790
Toepassing	Herbicide. Consumptie-aardappelen, wintergerst, winterarwe, zomergerst. (Ctgb, 2024), Polymerisatiemmer (Provincie Flevoland, 2024)	Herbicide. Consumptie-aardappelen, erwten, fabrieksaardappelen, pootaardappelen, veldbonen (Visser et al., 1985a; 1985 b). Polymerisation inhibitor styreen (Maafa, 2023)	Insecticide, herbicide. Consumptieaardappelen, erwten, stambonen, veldbonen, bloembollen, vlas, bessen, bramen, frambozen, boomgaarden (Visser et al., 1985a; 1985 b; Ordelman et al., 1994; Goddrie, 1965). Textiel verven, Polymerisation inhibitor styreen (Maafa, 2023), explosieven (EchaChem: DNOC)	Impregneermiddel voor hout, foto ontwikkel vloeistof (Baten et al., 2022), explosieven, pesticide, afslankmiddelen (NVWA, 2021), Polymerisation inhibitor styreen (Maafa, 2023), textiel verf (Leuco Sulfur Black 1) (EchaChem: 2,4-dinitrophenol)
Huidige productie/import in de EU	-	Productie/import geregistreerd voor Nufarm GmbH & Co.KG OR in Oostenrijk. (EchaChem: Dinoseb)	Productie/import geregistreerd voor Explosia a.s. in Tsjechië. (EchaChem: DNOC)	Productie/import geregistreerd voor DyStar Colours Distribution GmbH in Duitsland, en REACH&Colours Kft in Budapest en Csomád, Hongarije. (EchaChem: 2,4-dinitrophenol)

2.5 Meetbaarheid

Dinoterb wordt tegenwoordig meestal gemeten met LC-MS (Liquid Chromatography–Mass Spectrometry), een methode om te bepalen welke stoffen in een monster aanwezig zijn op basis van fragmentatie van stoffen. Voor het gebruik van LC-MS worden de stoffen in een monster eerst opgelost in een oplosmiddel en daarna van elkaar gescheiden. Vervolgens worden de gescheiden stoffen geïoniseerd (waarbij niet geladen stoffen geladen worden) en gefragmenteerd (waarbij stoffen in kleinere stukken worden gebroken). De gefragmenteerde stoffen worden door middel van hun gewicht van elkaar gescheiden, waarna bepaald kan worden welke gewichten overeenkomen met welke stoffen. Interne standaarden worden gebruikt voor het kwantificeren van de data en om te controleren of er geen verstoringseffecten optreden tijdens de meting. In een chromatogram wordt de verdeling van de stoffen in het monsters in afzonderlijke pieken weergegeven (op basis van gewicht).

Wanneer op het chromatogram een interne standaard niet overeen komt met het verwachte beeld (op basis van gewicht en de daarbij verwachte retentietijd: het tijdsverschil tussen het moment van injecteren en het moment dat de hoogste concentratie van de piek de detector passeert) dan kan het zijn dat het monster beïnvloed wordt door een storende factor. Zo'n storende factor wordt ook wel een matrix storing genoemd. Matrix effecten kunnen van invloed zijn op de kolomscheiding (piekoverlap) of de detectie (vanwege bijvoorbeeld onvolledige ionisatie / onvoldoende unieke componenten voor match). In het geval van matrix effecten wordt een monster vaak verdund en vervolgens opnieuw gemeten. Zo'n verdunding zorgt ervoor dat de detectiegrens minder nauwkeurig wordt waardoor de rapportagegrens van een stof hoger wordt. Dit verklaart (deels) waarom rapportagegrenzen niet altijd hetzelfde zijn voor dezelfde stof. Rapportagegrenzen van stoffen worden ook beïnvloed door de analyse waarmee een stof wordt bepaald. Metingen gaan altijd gepaard met enige meetonzekerheid, de grootte van de onzekerheidsmarge van de metingen van dinoterb is

onbekend. Matrixeffecten/verstoringen kunnen invloed hebben op de onzekerheidsmarge van een meting.

Dinoterb is vaak onderdeel van een multi-componenten analyse, waarbij tientallen verschillende stoffen worden gemeten in één analyse. Deze techniek is vaak sneller en in staat meer stoffen te meten, maar individuele stoffen worden niet altijd nauwkeuriger gemeten. Dat resulteert er in de nauwkeurigheid van de analyse omlaag kan gaan ten opzichte van verschillende aparte (stofspectifieke) analysegangen waarin de methodes per stof zijn geoptimaliseerd. Omwille van tijd (en geld) wordt vaak gekozen voor deze multi-componenten, omdat er meer stoffen gemeten kunnen worden in minder tijd.

Vanwege de overstap op andere (nieuwe) meetmethoden wisselen de rapportagegrenzen van stoffen vaak over de tijd. Het is belangrijk om veranderingen in de rapportagegrens (b.v. door andere meettechniek, matrix effecten en afwijkingen in interne standaarden (recovery) en blanco's (contaminatie) mee te nemen in de interpretatie van metingen, omdat deze factoren een effect kunnen hebben op de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van de meting. Ook de onzekerheidsmarge kan beïnvloed worden door genoemde factoren.

Factoren zoals de wijze van sample neming (type flessen, spoelen, aanzuren, licht, temperatuur, conserveringsmethode, opslag, etc.) kunnen ook een rol spelen in de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van metingen.

Data van verschillende laboratoria is, ondanks de juiste accreditatie en certificering, niet altijd een op een vergelijkbaar. Dit kan ook binnen een lab gelden voor verschillende series op verschillende tijdstippen. Het uitvoeren van metingen in duplo kan meer inzicht bieden in de betrouwbaarheid van waarnemingen. Daarbij kan het gebruik van verschillende analysetechnieken meer zekerheid bieden in het voorkomen van vals positieve of vals negatieve waarnemingen. Het uitvoeren van ringonderzoek, waarbij meerdere laboratoria hetzelfde monster meten, kan ook meer inzicht bieden in de betrouwbaarheid van metingen. Voor dinoterb geldt dat de stof makkelijk kan binden aan organisch materiaal ($\log K_{oc}$ van 3,51-3,75), het is daarom van belang om naast dinoterb ook o.a. de hoeveelheid zwevend stof en turbiditeit (NTU) te meten, omdat deze parameters mogelijk invloed hebben op de analyse van dinoterb in watermonsters. Dit heeft ermee te maken dat de meeste stoffen, waaronder bestrijdingsmiddelen zoals dinoterb, niet worden gefilterd voor de analyse. Dat betekent dat eventueel aan zwevend stof gevonden dinoterb ook wordt gemeten, waardoor onduidelijk is in welke fase dinoterb aanwezig is (water of zwevend stof).

In de vorige paragraaf zijn de overeenkomsten, maar ook verschillen in eigenschappen tussen verschillende dinitrofenolen toegelicht. De verschillen in eigenschappen resulteren erin dat de verschillende dinitrofenolen over het algemeen goed te onderscheiden zijn op een LC-MS. Dit is temeer een onderbouwing dat op dinoterb lijkende stoffen waarschijnlijk niet zullen resulteren in het meten van dinoterb.

2.6 Metingen

2.6.1 Oppervlaktewater ten tijde van gebruik dinoterb (t/m 1998)

Om de recent gemeten concentraties dinoterb in context te plaatsen is gepoogd een overzicht te vergaren van metingen van dinoterb in oppervlaktewater ten tijde van het gebruik en tot enkele jaren na het verbod van dinoterb.

Tussen 1988 en 1992 zijn meerdere metingen uitgevoerd van dinoterb in Rijkswateren. Bij deze metingen waren 10% (45/438) van de metingen boven de detectiegrens (Ordelman et al., 1994). Gemiddelde concentraties per meetpunt varieerden tussen de 0,03 en 0,24 $\mu\text{g/l}$ (Ordelman et al., 1994). De maximaal gemeten waarde was 0,8 $\mu\text{g/l}$. Deze hoge waarde is gemeten in het beheergebied van het waterschap Rijnland in 1991 (Ordelman et al., 1994). In zout oppervlaktewater kwamen 2 van de 33 metingen van dinoterb boven de detectiegrens uit in 1991 en 1992 (Ordelman et al., 1994). De maximaal gemeten concentratie was 0,07 $\mu\text{g/l}$ bij de Noordzeekust (locaties Hoek van Holland en Ter Heijde) (Ordelman et al., 1994).

In het rapport van Van Meerendonk et al. (1994) zijn metingen van dinoterb in Rijkswateren per datum aangegeven. De metingen zijn enkel uitgevoerd in de maanden april, juni, augustus, en oktober. Ondanks dat deze metingen enkel in het voorjaar, de zomer, en de herfst zijn gedaan, is er geen patroon zichtbaar van bepaalde maanden waar regelmatig metingen boven de rapportagegrens worden gedaan (van Meerendonk et al., 1994). Rond 1982/1983 is er in het kader van een onderzoek naar vissterfte in de regio Hardenberg een meting uitgevoerd naar de concentratie dinoterb in het oppervlaktewater bij een vermoedelijke lozingslocatie (de Vries, 1983). Hier werd een concentratie gemeten van 600 µg/l (de Vries, 1983).

2.6.2 Oppervlaktewater na verbod dinoterb (vanaf 1998)

In Vlaanderen nam de gemiddelde gemeten concentratie dinoterb in oppervlaktewateren gestaag af van 0,020 µg/l in 2001 tot 0,006 µg/l in 2005 (Claeys et al., 2007). Ook nam het aandeel van de locaties waar een positieve meting werd gedaan geleidelijk af van 45% in 2001 naar 31% in 2005 (Claeys et al., 2007). Dinoterb is na 1998 op verschillende plekken in Nederland gemeten in het oppervlaktewater en daarbij ook sporadisch in normoverschrijdende concentraties. Dinoterb werd in recente jaren door een beperkt aantal waterbeheerders gemeten in het oppervlaktewater. Concentraties dinoterb in oppervlaktewater in Noord-Holland (beheergebied HHNK en focus van dit onderzoek) na 2010 liggen in de ordegrootte van 0,03-0,5 µg/l (bestrijdingsmiddelenatlas, 2024). Dit is vergelijkbaar met wat er ten tijde van gebruik werd aangetroffen in oppervlaktewateren (2.6.1). Een uitgebreide analyse van de huidige metingen dinoterb in oppervlaktewater is te vinden in hoofdstuk 4.

2.6.3 Grondwater ten tijde van gebruik dinoterb (t/m 1998)

Bij metingen gedaan aan het grondwater in Zuid-Holland, Noord-Brabant, en Drenthe eind jaren '80 en begin jaren '90 is geen dinoterb aangetroffen (Ordelman et al., 1994). Ook bij metingen in 1998 aan het grondwater in het Maasstroomgebied is dinoterb niet aangetroffen (Kruijne en Ickenroth, 2020). Aangezien de betreffende rapportagegrens in het rapport niet wordt benoemd, is niet bekend of dit mogelijk aan hoge rapportagegrenzen kan liggen. Het rapport van Notenboom et al. (1999) bundelt grondwatermetingen die tussen pakweg 1988 en 1995 in het kader van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit zijn gedaan in de provincie Noord-Brabant, in de provincie Groningen, in de Noordoostpolder, grondwaterwinningen bij Helden (Limburg) en Valtherbos (Drenthe) en bij een boerderij in Rolde (Drenthe). In het ondiepe grondwater (0-10 m beneden maaiveld) zijn in deze onderzoeken 47 metingen gedaan naar dinoterb waarbij in 2 gevallen ook dinoterb is aangetroffen (beide op dezelfde locatie) (Notenboom et al., 1999). Op drinkwaterwinlocaties is bij metingen in grondwater dieper dan 10 meter beneden maaiveld bij 181 metingen dinoterb meegenomen en is dinoterb 1 keer aangetroffen. Bij zowel de metingen in het diepe als het ondiepe grondwater betreft de maximaal gemeten concentratie dinoterb 0,05 µg/l (Notenboom et al., 1999). Het aantreffen van dinoterb in het diepe grondwater is opvallend gezien de verwachte lage mobiliteit van dinoterb in de bodem.

2.6.4 Grondwater na verbod dinoterb (vanaf 1998)

Ook na het verbod op het gebruik van dinoterb als gewasbeschermingsmiddel is dinoterb aangetroffen in het grondwater. In grondwater in het Maasstroomgebied is in 2007 in 25,4% (48/189) van de metingen dinoterb aangetroffen en in 2016 in 5,9% (14/279) van de metingen (Kruijne en Ickenroth, 2020). In 2012 was dinoterb ook onderdeel van het analysepakket, maar is dinoterb niet aangetroffen (Kruijne en Ickenroth, 2020). Deze frequenties zijn hoger dan wat er in de vorige paragraaf is gerapporteerd over de periode dat dinoterb nog was toegestaan. De reden voor de hogere frequentie is onbekend, mogelijk dat verblijftijd van dinoterb in het grondwater hierbij een rol speelt. Daarnaast is niet uit te sluiten dat verschillen in rapportagegrens hier een rol spelen aangezien in het rapport van Kruijne en

Ickenroth (2020) niet wordt benoemd wat de rapportagegrenzen van de dinoterb metingen zijn.

Op basis van het rapport grondwaterkwaliteit Nederland (van Loon et al., 2020) is tussen 2015 en 2019 dinoterb in 7 metingen (0,7%) van het totaal aangetroffen, met een gemiddelde concentratie van 0,04 µg/l. Dit betrof 3 metingen in ondiep grondwater en 3 metingen in diep grondwater (van Loon et al., 2020). In het gebied van de grondwaterwinning bij Onnen en de Punt (Groningen) zijn tussen 2009 en 2017 tweemaal meetbare concentraties dinoterb aangetroffen die beiden lager waren dan 0,075 µg/l (Steinweg et al., 2018). Van de 215 door Swartjes et al. (2016) beschouwde drinkwaterwinningen tussen 2010 en 2014 is dinoterb eenmaal aangetroffen als probleemstof (>0,1 µg/l). Dit betrof een winning van freatisch grondwater (Swartjes et al., 2016). In de provincie Utrecht is dinoterb in 2017 vier keer aangetroffen in grondwater, en in 2023 zeven keer (Sweco, 2023). De gemeten concentraties in 2023 lagen tussen de 0,09 en 0,25 µg/l, met een gemiddelde concentratie van 0,18 µg/l (Sweco, 2023). Op basis van de grondwateratlas zijn er in totaal 38 normoverschrijdende concentraties van dinoterb, dat wil zeggen concentraties boven de 0,03 µg/l, gemeten in grondwater tussen 2001 en 2016. Dit betrof concentraties tussen de 0,03 en 0,18 µg/l verspreid over het land (Grondwateratlas, 2023).

In het Verenigd Koninkrijk is tussen 1992 en 2009 8 keer dinoterb aangetroffen in grondwater op 8 verschillende locaties met een maximale concentratie van 0,45 µg/l (Stuart et al., 2011). Het is onduidelijk of dinoterb is aangetroffen in grondwater ten tijde van het gebruik of pas later. In het rapport wordt niet besproken bij hoeveel metingen het grondwater wel op dinoterb is geanalyseerd, maar niet is aangetroffen (Stuart et al., 2011). Ook wordt er niet aangegeven of de metingen dateren van de periode dat het gebruik nog toegelaten was, of van daarna (Stuart et al., 2011).

2.6.5 RWZI

In de Watson database⁶ met meetgegevens van het effluent van rioolwaterzuiveringen (RWZI's) is in totaal vier keer dinoterb gedetecteerd. Dit betrof drie metingen in 2016 waarvan twee bij Weert (gemiddeld 0,039 µg/l) en een bij Venlo (0,4356 µg/l). Daarnaast is er een in 2007 een keer dinoterb gedetecteerd bij Capelle aan de IJssel/Kralingen (0,01 µg/l). Omdat dinoterb in Nederland niet gelijktijdig is gemeten in zowel het influent als het effluent, kan niet worden vastgesteld of dinoterb in het effluent van RWZI's terecht is gekomen via het riool of dat het als afbraakproduct in de RWZI is ontstaan.

In Athene is in het influent van een RWZI waar primair stedelijk water wordt gezuiverd dinoterb aangetroffen (Alygizakis et al., 2021). In 2019 betrof het een gemiddelde hoeveelheid van 1245 gram per dag en in 2020 495 gram per dag (Alygizakis et al., 2021). Er wordt in Alygizakis et al. (2021) niet besproken op hoeveel metingen deze hoeveelheden dinoterb per dag zijn gebaseerd of om wat voor concentraties het ging. Desalniettemin laat dit zien dat dinoterb in hoge hoeveelheden bij de inlaat van RWZI's kan worden aangetroffen. Aangezien er in Nederland geen metingen zijn aan het influent van RWZI's dient het de aanbeveling om dit verder te onderzoeken.

2.6.6 Samenvattend

Op basis van de hierboven besproken cijfers met betrekking tot de concentraties dinoterb in grondwater, oppervlaktewater en RWZI's kan geconcludeerd worden dat dinoterb met enige regelmaat wordt aangetroffen. De gemeten concentraties van dinoterb in het verleden wijken niet wezenlijk af van huidige concentraties. Er is zowel ruimtelijke als temporele variatie in de metingen, waardoor er zowel ten tijde van het gebruik als nu geen sprake lijkt van structurele concentraties boven de rapportagegrens of de norm (in vergelijking met de huidige norm voor maximaal toelaatbaar risico van 0,03 µg/l). Echter dient hierbij wel de kanttekening gemaakt te worden dat dinoterb slechts in uitzonderlijke gevallen onderdeel is van het analysepakket.

⁶ <https://www.emissieregistratie.nl/data/watson-rwzi-emissiedata/watson-database>

In theorie is het dus mogelijk dat dinoterb met grotere regelmaat voorkomt dan wat er nu naar voren komt uit de beperkte meetresultaten. In hoofdstuk 3 wordt dieper ingegaan op de meetgegevens in oppervlaktewater van dinoterb in het beheergebied van HHNK.

3 Conceptueel model

Op basis van het literatuuronderzoek zijn enkele potentiële bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb in kaart gebracht welke samen het conceptueel model vormen wat in dit hoofdstuk wordt toegelicht. Het conceptueel model zoals weergegeven in Figuur 3.2 bestaat uit een dwarsdoorsnede van een generiek bodem-watersysteem met daarin mogelijke bronnen en mogelijke verspreidingsroutes van dinoterb op basis van stofeigenschappen, gebruiksinformatie en monitoringsresultaten.

3.1 Mogelijke bronnen dinoterb

Hieronder worden de mogelijke bronnen van dinoterb, zoals toegelicht in het vorige hoofdstuk, kort samengevat. Deze bronnen zijn ook weergegeven in het conceptueel model in Figuur 3.2.

De volgende mogelijke bronnen van dinoterb naar het milieu zijn in deze studie in kaart gebracht:

- Landbouw:
 - Verleden: toelating als herbicide in de teelt van granen, aardappelen, grassen, bonen, erwten. Verboden sinds 1998;
 - Heden: geen aanwijzingen voor recent gebruik uit documentatie van de NVWA.
- Industriële toepassing:
 - Polymerisatie-remmer: onduidelijk of en op welke schaal dinoterb als polymerisatie-remmer gebruikt wordt. Daarnaast zal dit eerder een probleem met analyse opleveren dan verklaring van de normoverschrijdingen in oppervlaktewater HHNK;
 - Geen aanwijzingen voor overige toepassingen, zowel in het verleden als heden.
- Humaan gebruik:
 - Parfums: musk ambrette, precursor dinoterb, verboden in de EU sinds 2000, wel toegestaan voor persoonlijk gebruik en nog steeds verkrijgbaar voor particulieren. Niet aannemelijk dat musk ambrette de oorzaak is van de normoverschrijdingen in oppervlaktewater in het beheergebied van HHNK.

Daarnaast blijkt uit (recente) metingen van dinoterb in het milieu dat de stof wordt aangetroffen in zowel oppervlaktewater, grondwater (ondiep en diep) en bij RWZI's.

In de volgende paragraaf worden op basis van bovengenoemde mogelijke bronnen de belangrijkste verspreidingsroutes van dinoterb naar het milieu toegelicht.

Mogelijke andere verklaringen voor het aantreffen van dinoterb zijn:

- Omzetting vanuit andere stoffen: onwaarschijnlijk op basis van de onderzochte stoffen en structuurformules.
- Kwaliteit metingen:
 - Wisselende rapportagegrenzen over de tijd vanwege de overstap op andere meetmethoden;
 - Onderdeel van multi-componenten analyse waardoor niet alle stoffen even nauwkeurig bepaald kunnen worden;
 - Wisselende rapportagegrenzen door matrixstoring of contaminatie.

3.2 Mogelijke verspreidingsroutes

In deze paragraaf worden de verschillende verspreidingsroutes van dinoterb naar het milieu in meer detail besproken. Voor een overzicht van deze verspreidingsroutes en de mogelijke bron wordt verwezen naar het conceptueel model in Figuur 3.2. In de verspreidingsroutes vanuit de landbouw is enkel rekening gehouden met gebruik in het verleden, omdat er geen aanwijzingen zijn voor recent gebruik van dinoterb als herbicide in de landbouw. In deze paragraaf worden enkele berekeningen gedaan op basis van onder andere eigenschappen van dinoterb. Een belangrijke kanttekening bij deze berekeningen is dat de waarden van eigenschappen van dinoterb uit de literatuur soms flink verschillen, wat leidt tot onzekerheden in deze gegevens. De berekeningen in deze paragraaf zijn afhankelijk van deze gegevens. Daarnaast wordt in deze berekeningen geen rekening gehouden met de complexiteit van het water-bodemsysteem door het gebruik van versimpelde berekeningen uitgaande van indicatieve waarden voor bijvoorbeeld grondwatersnelheid. De berekeningen in deze paragraaf zijn daarom indicatief en geven onvoldoende inzicht in lokale omstandigheden.

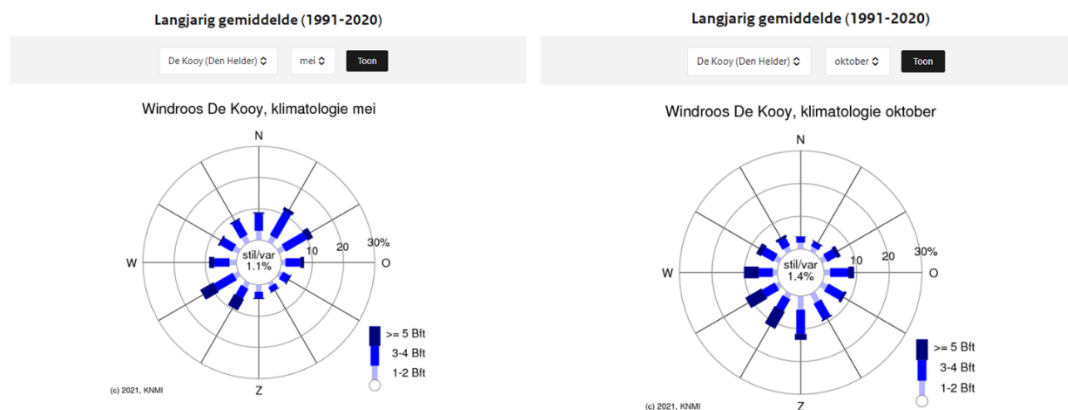
3.2.1 Drift

Wanneer gewasbeschermingsmiddelen door middel van spuiten worden toegepast kan een deel van de spuitnevel bestaande uit druppels door de wind verplaatst worden, het gaat daarbij vaak om een verplaatsing van enkele meters. Dinoterb werd in het verleden gebruikt door middel van spuiten, daarom bestond er dus een risico op drift. Tegenwoordig worden er vaak maatregelen genomen om drift te beperken. De richting van drift is afhankelijk van de windrichting, maar vanwege de beperkte afstand waarop de druppels zich kunnen verspreiden is het onwaarschijnlijk dat drift de oorzaak is van verspreiding van dinoterb ver buiten het toegepaste gebied. Om die reden wordt er in dit hoofdstuk meer aandacht besteed aan atmosferisch transport over langere afstanden, zie de volgende sectie.

3.2.2 Atmosferisch transport

Door middel van spuiten is dinoterb in het verleden toegepast op verschillende gewassen, waarbij een deel van de stof waarschijnlijk ook direct op de bodem is terechtgekomen. Via verdamping vanaf het gewas of de bodem kan dinoterb in de lucht terechtkomen. Ook transport via deeltjes of aerosolen is denkbaar. Omdat dinoterb mogelijk vluchtig is, is het denkbaar dat de stof bij industriële toepassingen ook vrij kan komen via de lucht. Over deze route is niks bekend.

Uit onderzoek van Mayer et al. (2024) blijkt dat middelen met een halfwaardetijd korter dan 2 dagen al over lange afstanden door de atmosfeer verplaatst kunnen worden. Gezien de geschatte halfwaardetijd in de atmosfeer voor dinoterb van 8 dagen (Tabel 2.1) is het aannemelijk dat dinoterb over lange afstanden verplaatst kan worden door de atmosfeer. De richting van atmosferisch transport is onder andere afhankelijk van de windrichting. Afhankelijk van de teelt waarin dinoterb werd gebruikt werd de stof in het voorjaar of juist in het najaar gebruikt (Tabel 2.3). In het najaar (oktober) is een zuidwestelijke wind dominant, in het voorjaar (mei) komt de wind daarnaast ook regelmatig uit het noordoosten (Figuur 3.1). Verspreiding van dinoterb door middel van atmosferische depositie na gebruik in de landbouw was dus met name in zuidwestelijke richting te verwachten, maar ook in noordoostelijke richting kan verspreiding via de lucht plaatsgevonden hebben. Dinoterb is onder andere in kustgebieden aangetroffen, waaronder in het hoger in de duinen gelegen Zwanenwater. Het is dus denkbaar dat in het verleden via atmosferisch transport vanuit het noordoostelijk gelegen landbouwgebied dinoterb verspreid is richting het Zwanenwater. Door dinoterb te meten in bodemonsters genomen in de buurt van normoverschrijdende oppervlaktewater locaties zou meer inzicht verkregen kunnen worden in de mogelijke route van dinoterb via atmosferisch transport naar het oppervlaktewater.



Figuur 3.1: gemiddelde windrichting op KNMI-locatie De Kooy (Den Helder) in de periode van 1991-2020 (KNMI, 2024).

3.2.3 Afspoeling

Bij de toepassing van dinoterb in het verleden in de landbouw kon de stof via de plant, direct via de bodem of via het erf afspoelen naar nabijgelegen sloten. Via afspoeling kon de stof dus direct in het oppervlaktewater terecht komen. In een aerob water-bodemsysteem heeft dinoterb een halfwaardetijd van 68 tot 94 dagen. Hieronder is met behulp van een simpele inschatting van het gebruik van dinoterb ingeschat hoeveel van de werkzame stof er na 25 jaar (sinds het verbod) nog over zou kunnen zijn in het aerobe water-bodemsysteem.

Op basis van de toegestane toepassing van dinoterb in het verleden kan een simpele inschatting gemaakt worden van de hoeveelheid dinoterb die toegepast kon worden per perceel. Uitgaande van een perceel van 100 bij 400 meter (40 000 m² ofwel 4 ha), de hoogste toepasbare hoeveelheid gewasbeschermingsmiddel van 8 l/ha (Herbogill, zie Tabel 2.2) en de hoogste concentratie werkzame stof (in dit geval dinoterb) van 250 g/l (Herbogill, zie Tabel 2.2) kan een totale hoeveelheid werkzame stof per perceel berekend worden van 8 kg dinoterb. Dinoterb mocht in verleden in sommige teelten twee keer gebruikt worden (Tabel 2.3), in totaal gaat het dus om een maximale hoeveelheid van 16 kg dinoterb per perceel (hierbij is geen rekening gehouden met afbraak in de tussentijd). Op basis van een halfwaardetijd van 94 dagen in een aerob water-bodemsysteem (langste halfwaardetijd, zie Tabel 2.1) blijft er dan na 25 jaar (sinds het verbod op het middel) slechts 9.6E-29 kg dinoterb over (ervan uitgaande dat 100% van de gebruikte hoeveelheid dinoterb in het water terecht komt). Dit is zo weinig dat het verwaarloosbaar is.

Een alternatieve berekening op basis van dezelfde gebruiksgegevens geeft inzicht in de verwachte concentratie van dinoterb in water: uitgaande van een toegepaste hoeveelheid gewasbeschermingsmiddel (Herbogill) van 8 l/ha en de hoogste concentratie van de werkzame stof dinoterb van 250 g/l (Herbogill) en een dubbele toepassing is het gebruik van dinoterb 4 kg/ha ofwel 4E-4 kg/m². Stel dat 100% van de stof in een nabijgelegen kavelsloot komt met een diepte van 30 cm dan geldt dat de concentratie in dat water als volgt berekend kan worden $4E-4/0.3 = 1,333E-3 \text{ kg/m}^3 = 1333 \text{ } \mu\text{g/L}$. Uitgaande van een halfwaardetijd van 94 dagen (langste halfwaardetijd) dan blijft er na 25 jaar nog een verwachte concentratie (PEC = Predicted Environmental Concentration) van 8,0E-27 $\mu\text{g/l}$ over, deze concentratie is zo laag dat het zowel verwaarloosbaar als niet meetbaar is.

3.2.4 Uitspoeling

Bij de toepassing van dinoterb in de landbouw kan de stof via de plant of direct via de bodem uitspoelen naar diepere bodemlagen. Gezien de geschatte log K_{oc} van dinoterb (Tabel 2.1) en de relatief korte halfwaardetijd onder aerobe omstandigheden lijkt de kans klein dat dinoterb via uitspoeling in diepere bodemlagen en in het (diepe) grondwater terecht komt.

In de vorige paragraaf is een inschatting gemaakt met behulp van de halfwaardetijd van dinoterb hoeveel van de stof er na 25 jaar (sinds het verbod) nog over zou kunnen zijn in het aerobe water-bodemsysteem. Op een vergelijkbare manier kan ook een inschatting gemaakt worden hoeveel van de stof na 25 jaar nog over zou kunnen zijn in de aerobe bodem. Uitgaande van een halfwaardetijd van 46 dagen (langste halfwaardetijd, zie Tabel 2.1) en een toegepaste hoeveelheid dinoterb per perceel van 16 kg dan blijft er na 25 jaar nog 3,1E-59 kg dinoterb over in de aerobe bodem. Dit is zo weinig, dat er op basis van gebruik van dinoterb in het verleden geen dinoterb in de aerobe bodem meer wordt verwacht. Ook hier is niet gecorrigeerd voor de werkelijke verdeling over de verschillende compartimenten (water, bodem, lucht) en de afbraak tussen 2 toepassingen in.

Op basis van een simpele berekening is een indicatieve inschatting gemaakt van de verplaatsingssnelheid van dinoterb in de bodem. De formules en tabel met parameters voor een voorbeeldberekening op basis van klei, veen en zandige klei zijn afkomstig van het rapport Bepaling actueel risico van verspreiding via grondwater (RIZA, 2002).

$$R = 1 + K_{oc} * f_{oc} * \rho / \theta$$

waarin:

- R = retardatiefactor [-]
- K_{oc} = verdelingscoëfficiënt [l/kg_{oc}]
- ρ = bulkdichtheid [kg/l]
- θ = porositeit [-]
- f_{oc} = fractie organisch koolstof [%/100]

$$V_{stof} = V_{gw} / R_{stof}$$

waarin:

- V_{stf} = verplaatsingssnelheid van de verontreiniging [m/jaar]
- V_{gw} = grondwatersnelheid [m/jaar]
- R_{stof} = retardatiefactor in watervoerend pakket

Bodemtype	k_v [m/dag]	ρ [kg/l]	θ [-]	f_{oc} [-]	R [-]
klei	0,001	1,5	0,4	0,01	76
veen	0,005	0,83	0,67	0,4	990
zandige klei	0,01	1,0	0,6	0,01	34

Voor deze berekening is gebruik gemaakt van de gemiddelde verticale grondwaterstroomsnelheid van het 1e watervoerende pakket onder het baggerdepot bij Hollandsch Diep van 3,2 m/jaar (Visser, 2024). Deze waarde is gebruikt ter indicatie, omdat lokale grondwatersnelheden onbekend zijn. Voor deze berekening is daarnaast gebruikt gemaakt van een horizontale grondwaterstroomsnelheid van 0,30 m/jaar (gebaseerd op een gemiddeld neerslagoverschot van 300mm per jaar). Met behulp van de horizontale en verticale grondwaterstroomsnelheid kan de verplaatsingssnelheid van dinoterb worden berekend. Op basis van een geschatte log K_{oc} van 3,75 (zie Tabel 2.1) is een horizontale verplaatsingssnelheid van dinoterb in klei, veen en zandige klei berekend van respectievelijk 1,5 cm/jaar, 0,11 cm/jaar en 3,78 cm/jaar. Op basis van een log K_{oc} van 3,75 is een verticale verplaatsingssnelheid van dinoterb in klei, veen en zandige klei berekend van respectievelijk 0,14 cm/jaar, 0,011 cm/jaar en 0,32 cm/jaar. Volgens Kruijne en Ickenroth (2020) was de eerste toelating van dinoterb in 1974, dat is inmiddels 50 jaar geleden. In 50 jaar tijd kan dinoterb op basis van de hierboven berekende verplaatsingssnelheid in horizontale richting 75 cm verplaatst zijn in klei, 5,7 cm verplaatst zijn in veen en 168 cm verplaatst zijn in zandige klei. In verticale richting kan dinoterb in 50 jaar tijd op basis van de hierboven berekende verplaatsingssnelheid 7,1 cm verplaatst zijn in klei, 0,53 cm verplaatst zijn in veen en 15,8 cm verplaatst zijn in zandige klei. Het is op basis van deze berekeningen onwaarschijnlijk dat dinoterb via uitspoeling in diepere bodemlagen en diep grondwater is terechtgekomen.

Echter blijkt uit metingen van dinoterb in zowel het ondiepe als diepe grondwater dat de stof wel degelijk wordt aangetroffen (paragraaf 2.6.3 en 2.6.4). De oorzaak van het tegen de verwachting in aantreffen van dinoterb in het grondwater is onbekend. Een mogelijke verklaring van de dinoterbmetingen in het diepe grondwater zou kunnen zijn dat er een verontreiniging via de peilbuis heeft plaatsgevonden of door ander menselijk ingrijpen. Een belangrijk voorbeeld van ander menselijk ingrijpen is het onttrekken van grondwater voor bijvoorbeeld drinkwater of het beregening. In Noord-Holland wordt slechts (zeer) beperkt grondwater onttrokken voor de productie van drinkwater, op de PWN drinkwaterproductiebedrijven binnen het beheergebied van HHNK wordt namelijk oppervlaktewater (o.a. IJsselmeer en Lek) gebruikt voor drinkwaterwinning en geen grondwater (PWN, 2024). De mate waarin grondwater wordt onttrokken via beregening is onduidelijk. Om na te gaan in welke concentraties dinoterb in het grondwater in Noord-Holland aanwezig is en mogelijke bronnen van dinoterb in het grondwater beter in kaart te brengen kunnen aanvullende metingen in het grondwater gedaan worden.

3.2.5 Oppervlakkige afspoeling en verwaaiing van bodemdeeltjes

Bij de toepassing van dinoterb in de landbouw kan de stof via de plant of direct op de bodem terecht komen. Dinoterb adsorbeert sterk aan bodemdeeltjes in zand en leemgrond en kan op die manier vastgelegd worden in de bodem (Doelman et al., 1987). Via oppervlakkige afspoeling kunnen bodemdeeltjes met daaraan dinoterb gebonden in het water terecht komen. Via de verandering in omstandigheden is het mogelijk dat dinoterb daarbij weer vrijkomt in het oppervlaktewater. Dinoterb zal vervolgens binnen enkele maanden afbreken, zie sectie 3.2.3 voor meer informatie over de halfwaardetijd van dinoterb in het aerobe water-sediment systeem.

Via de wind kunnen bodemdeeltjes ook verspreid worden naar nabijgelegen percelen of wateren. Dinoterb zal vervolgens binnen enkele maanden afbreken, zie sectie 3.2.3 voor meer informatie over de halfwaardetijd van dinoterb in de aerobe bodem en het aerobe water-sediment systeem.

3.2.6 Nalevering vanuit de waterbodem

Op basis van de geschatte log K_{oc} (3,51-3,75) bindt dinoterb waarschijnlijk sterk aan organisch materiaal, wat betekent dat de stof ook zal binden aan zwevend stof in het oppervlaktewater. Wanneer zwevend stof bezinkt kan het onderdeel worden van de waterbodem. Indien het oppervlaktewater zuurstofrijk is dan is het bovenste laagje van de waterbodem soms ook aerob, de waterbodem is echter grotendeels anaerob. Er is weinig bekend over de afbraak van dinoterb in anaerobe omstandigheden, maar de verwachting is dat de afbraak in anaerobe omstandigheden lager zal liggen dan in aerobe omstandigheden, omdat er geen zuurstof beschikbaar is voor het afbraakproces. Dinoterb kan in anaerobe omstandigheden mogelijk 'opgeslagen' worden in de waterbodem.

Het is denkbaar dat dinoterb via het opwervelen van de waterbodem als gevolg van verstoring zou kunnen leiden tot het opnieuw vrijkomen van dinoterb die vastgelegd lag in de (anaerobe) waterbodem.

De halfwaardetijd in een aerob water-bodemsysteem is 94 dagen, dus in aerobe omstandigheden zal dinoterb binnen enkele maanden worden. Na 25 jaar wordt er daarom geen dinoterb meer verwacht in aerobe omstandigheden.

Een voorbeeld van verstoring van de waterbodem is baggeren. Wanneer de waterbodem wordt gebaggerd dan kan er door opwerveling van waterbodemdeeltjes mogelijk weer zuurstof bij de opgewervelde waterbodem komen waardoor dinoterb weer deels vrij kan komen uit de bodem. Het is dus denkbaar dat baggerwerkzaamheden tot tijdelijk verhoogde dinoterb concentraties kunnen leiden. Andere voorbeelden van verstoringen van de waterbodem zijn verstoring door dieren (zoals vissen, welke de bodem kunnen omwoelen) of

weersextremen (zoals grote hoeveelheden neerslag in een keer, waardoor de waterbodem opgewerveld kan worden).

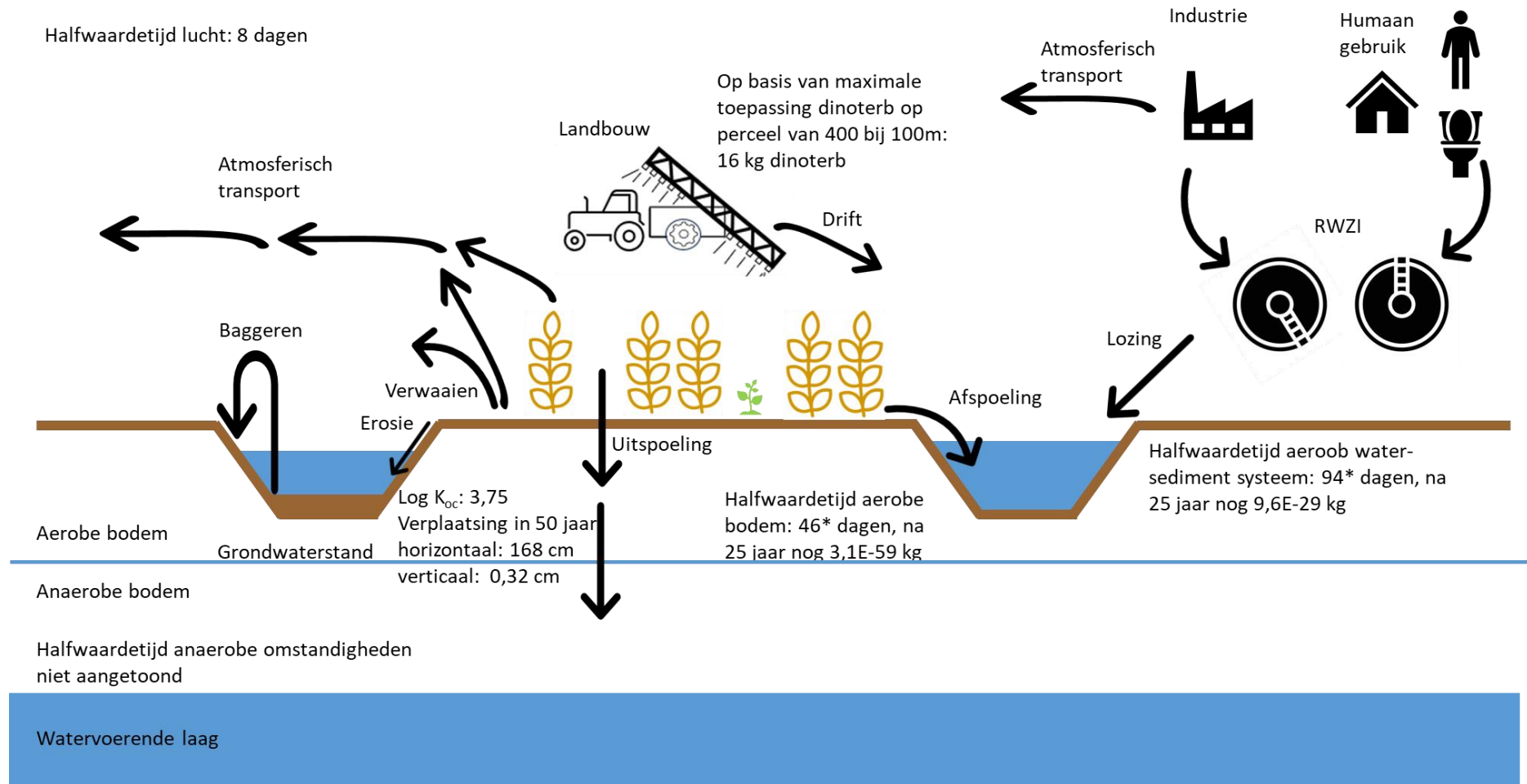
Bagger kan vervolgens op de slootkant (of bijvoorbeeld op weilanddepots) aangebracht worden, waar het ook in contact kan komen met zuurstof. Via afspoeling kan dinoterb vervolgens weer uit de bagger gespoeld worden, terug het water-bodemsysteem in. Blootstelling aan zuurstof zal, gezien de halfwaardetijd in het water-sediment systeem van 68-94 dagen vervolgens leiden tot afbraak van dinoterb in enkele maanden tijd.

In een bassin waar afvalwater van een productielocatie waar dinitrofenolen, waaronder dinoterb, werd opgeslagen, is ca. 20 jaar na het einde van de productie nog dinoterb aangetroffen in de waterbodem (Perchet et al., 2008). Dit wijst erop dat dinoterb onder bepaalde omstandigheden persistent kan zijn in de waterbodem. Echter, er zijn waarschijnlijk veel grotere hoeveelheden dinoterb in het bassin van de productielocatie terechtgekomen dan aannemelijk is voor het natuurlijke watersysteem bij gebruik van dinoterb. Ook is de verontreiniging met dinitrofenolen bij de productielocatie sterker dan die in het natuurlijke watersysteem verwacht kan worden. Dat dinoterb in de waterbodem van een bassin bij een productielocatie is aangetroffen betekent dus niet automatisch dat het waarschijnlijk is dat dinoterb ook persistent is in de waterbodem van het natuurlijk watersysteem.

3.2.7 Routes via RWZI

In de secties hiervoor is met name ingegaan op de verschillende routes van dinoterb via de landbouw (gebruikt in het verleden). Uit onderzoek in Athene blijkt dat dinoterb is aangetroffen in het influent van een RWZI waar primair stedelijk water wordt gezuiverd. Dat zou kunnen betekenen dat dinoterb in stedelijk afvalwater aanwezig is, wat op een mogelijke huidige bron vanuit huishoudelijk afvalwater kan wijzen. Om welke mogelijke bron het hier kan gaan is vooralsnog onduidelijk. Er zijn aanwijzingen dat dinoterb gebruikt wordt als polymerisatie-remmer. Het is denkbaar dat dinoterb via deze industriële toepassing ook in industrieel afvalwater terechtkomt. Afvalwater wordt vervolgens verzameld in verzamelleidingen en via RWZI's, na zuivering, geloosd op het oppervlaktewater. Er is slechts zeer beperkte informatie beschikbaar over het aantreffen van dinoterb in RWZI's in Nederland, de stof maakt bij RWZI's zelden deel uit van het analysepakket omdat er niet specifiek naar wordt gezocht (zie paragraaf 2.6.5), daarom is er over deze route van dinoterb naar het milieu vrijwel niks bekend. Aanvullende metingen bij RWZI's kunnen meer inzicht bieden in de mogelijke bron van dinoterb vanuit afvalwater.

3.3 Conceptueel model



Figuur 3.2: Conceptueel model: in deze schets zijn de denkbare bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb naar het milieu samengevat. * in de berekening van de halfwaardetijden zijn de langste halfwaardetijden gebruikt, zie ook secties 3.2.3 en 3.2.4. In de berekeningen van de hoeveelheid dinoterb na 25 jaar is gerekend met een toegepaste hoeveelheid dinoterb van 16 kg, zie ook secties 3.2.3 en 3.2.4.

4 Analyse metingen dinoterb 2019-2023

In dit hoofdstuk van het rapport zijn de beschikbare dinoterb-gegevens voor oppervlaktewater in het beheergebied van HHNK geanalyseerd. Deze analyse is uitgevoerd ter ondersteuning van het conceptueel model. De focus ligt in dit hoofdstuk op de data in de periode van 2019-2023, omdat in deze periode veel normoverschrijdende concentraties van dinoterb zijn aangetroffen. In dit rapport wordt met een normoverschrijdende concentratie een concentratie boven de huidige oppervlaktewater norm voor dinoterb bedoeld, in dit geval is dat de nationale norm voor Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) voor landoppervlaktewater van 0,03 µg/L⁷. Het MTR geldt voor langdurige (chronische) blootstelling en is voornamelijk gebaseerd op ecotoxicologische gegevens. Indien er in dit hoofdstuk wordt gesproken over normoverschrijdende concentraties wordt daarmee dus niet een toetsing aan de norm bedoeld, het MTR wordt namelijk getoetst aan het 90ste percentiel van alle gemeten concentraties op één locatie (in één jaar) en dus niet door te kijken naar individuele metingen. De analyses in dit hoofdstuk zijn gedaan om te onderzoeken of er specifieke patronen of situaties aan het licht komen die de waargenomen overschrijdingen van de MTR-norm in het oppervlaktewater zouden kunnen verhelderen.

In onderstaande paragrafen wordt o.a. aandacht besteed aan de volgende vragen:

- Komen hoge waarden voor dinoterb vaker voor?
- Wanneer komen deze hoge waarden voor? Waar komen deze hoge waarden voor? Wat is het landgebruik op deze locaties? Zijn er andere opvallendheden in de nabijheid van deze locaties?
- Hoe verhouden de recentere metingen van normoverschrijdende concentraties (2019-2023) zich ten opzichte van eerdere normoverschrijdende concentraties in het gebied en normoverschrijdende concentraties in nabijgelegen wateren?
- Hoe vaak is de stof meetbaar boven de geldende milieukwaliteitsnorm⁸ van 0,03 µg/L (ook wel toetsbaar genoemd)? Indien dinoterb niet toetsbaar was, wat was de rapportagegrens van deze meting en verhoud deze zich tot andere, toetsbare, metingen?

De gegevens van de dinoterb oppervlaktewater metingen voor HHNK vanaf 1999 tot en met 2023 zijn opgehaald uit Aquadesk, een platform waar o.a. monitoringsgegevens voor waterkwaliteit en gewasbeschermingsmiddelen van HHNK beschikbaar worden gesteld. Daarnaast zijn ook alle beschikbare monitoringsgegevens vanaf 1999 van dinoterb van de andere waterschappen opgehaald uit het Waterkwaliteitsportaal van het Informatiehuis Water, deze meetgegevens zijn tot en met 2022 zijn beschikbaar. Voor de rijkswateren zijn alle beschikbare actuele en historische meetgegevens vanaf 1999 over dinoterb opgevraagd via het portaal van Rijkswaterstaat, ook deze gegevens zijn beschikbaar tot en met 2022. Een overzicht van de gebruikte bronnen voor dinoterb meetgegevens is weergegeven in Tabel 4.1

Tabel 4.1 Overzicht van gebruikte dinoterb meetgegevens.

Waterbeheerder	Periode van meetgegevens beschikbaar	geraadpleegd op:	Bron	Link bron
----------------	--------------------------------------	------------------	------	-----------

⁷ zie <https://rvs.rivm.nl/onderwerpen/normen/milieu/oppervlaktewater>.

HHNK	1999 – 31 dec 2023	22-07-2024	Aquadesk	https://live.aquadesk.nl/viewer/2
Overige waterschappen	1999 – 2022	15-07-2024	Informatiehuis Water	https://www.waterkwaliteitsportaal.nl/oppervlaktewaterkwaliteit
Rijkswateren	1999 – 2022	23-07-2024	Waterinfo (RWS)	https://waterinfo.rws.nl/#/nav/expert

Naast dinoterb-meetgegevens zijn, voor zover beschikbaar, ook andere bronnen geraadpleegd, waaronder:

- KNMI voor historische gegevens van windrichting;
- Waterproef (het lab dat de metingen en labanalyses voor waterschap HHNK heeft uitgevoerd) voor PDFs over de analyses van specifieke oppervlaktewatermetingen;
- HHNK voor beschikbare informatie of stromingsrichtingen van het oppervlaktewater binnen het beheergebied;
- HHNK voor informatie over het baggeren van verschillende wateren waar normoverschrijdingen zijn aangetroffen;
- Landelijk Grondgebruik Nederland (LGN) voor een overzicht van het historisch (1995-1997) en actueel (2022) landgebruik binnen het beheergebied van HHNK.

4.1 Interpretatie oppervlaktewatermonitoringsgegevens HHNK

Dinoterb zit niet in het standaard meetpakket voor KRW stoffen of gewasbeschermingsmiddelen en is in de afgelopen 24 jaar met name op projectbasis of als bijproduct van een bepaald stoffenanalysepakket gemeten. Binnen het Landelijk Meetnet Gewasbeschermingsmiddelen Land en Tuinbouw (LM-GBM) dat in 2013 is opgezet valt dinoterb buiten de scope voor HHNK. In het kader van het LM-GBM worden stoffen gemeten welke op basis van gebruik (heden of verleden) gekoppeld zijn aan een bepaalde teelt. Binnen het beheergebied van HHNK zijn alleen de locaties met bloembollenteelt opgenomen in het LM-GBM. Dinoterb was voor zover bekend niet toegestaan in de teelt van bloembollen (al zijn er in het verleden wel aanwijzingen voor, zie paragraaf 2.2.2) en staat zodoende niet op de lijst van te meten gewasbeschermingsmiddelen bij bloembollenteelt. Desondanks is dinoterb gemeten op locaties van het LM-GBM. Daarnaast is dinoterb ook gemeten op KRW-locaties (zowel voor chemie als op toestand en trend locaties). In 2018 heeft Ecofide onderzoek gedaan naar het optimaliseren van de chemische monitoring van HHNK, waarbij er geadviseerd werd om dinoterb weer in het meetpakket op te nemen in verband met de hogere concentraties in het verleden. Dit heeft ertoe geleid dat dinoterb is opgenomen in het huidige analysepakket. In het beheergebied van HHNK zijn tussen januari 1999 en 31 december 2023, 2825 oppervlaktewatermetingen uitgevoerd waarbij (ook) dinoterb concentraties zijn geanalyseerd. Niet op alle meetlocaties wordt elk jaar gemeten, waardoor continue meetreeksen soms niet beschikbaar zijn. De metingen zijn uitgevoerd op in totaal 113 verschillende locaties verspreid over het gehele beheergebied. Gemiddeld zijn er in een periode van 24 jaar zo'n 25 metingen per locatie uitgevoerd. In de praktijk is echter een deel van locaties vaker bemonsterd dan anderen, de mediaan van het aantal metingen per locatie is 15. Voor meer informatie over het aantal metingen per individuele locatie, zie bijlage A.1, voor de locaties op de kaart zie bijlage A.2.

Op 46 (41%) van de locaties is in de afgelopen 24 jaar één of meerdere malen een normoverschrijdende concentratie van dinoterb geconstateerd, Tabel 4.2. Met normoverschrijdende concentratie wordt bedoeld dat de gemeten dinoterb concentratie hoger is dan de geldende milieukwaliteitsnorm (MTR) van 0,03 µg/L voor oppervlaktewater.

Over de gehele periode zijn er 43 metingen waar dinoterb is aangetroffen boven de rapportagegrens⁹, maar onder de MTR-norm. De overige metingen zijn allemaal onder de rapportagegrens gemeten. In de recentere periode van 2021-2023 zijn er geen metingen boven de rapportagegrens gemeten, die onder de norm zijn omdat de rapportagegrens in die periode gelijk is aan de norm. Elke bepaling van dinoterb concentraties boven de rapportagegrens ligt daarmee ook gelijk boven de MTR-norm.

Tabel 4.2 Overzicht van het aantal MTR-normoverschrijdende concentraties, normoverschrijdende locaties en meetdagen voor de gehele dataset vanaf het verbod op dinoterb en voor de recentere periode van 2021 - 2023.

Periode	Omschrijving	% (aantal van totaal)
1999 - 2023	Percentage gemeten normoverschrijdende concentraties	3% (93 van 2825)
	Percentage unieke <u>meetlocaties</u> met 1 of meer normoverschrijdingen	41% (46 van 113)
	Percentage unieke <u>meetdagen</u> met 1 of meer normoverschrijding	6% (33 van 566)
	Percentage metingen waar dinoterb boven rapportagegrens is aangetroffen, maar onder norm.	2% (43 van 2825)
2021 - 2023	Percentage gemeten normoverschrijdende concentraties	8% (33 van 430)
	Percentage unieke <u>meetlocaties</u> met 1 of meer normoverschrijdende concentraties	42% (31 van 73)
	Percentage unieke <u>meetdagen</u> met 1 of meer normoverschrijdende concentratie	14% (21 van 154)
	Percentage metingen waar dinoterb boven rapportagegrens is aangetroffen, maar onder norm.	0% (0 van 430) – want rapportagegrens is gelijk aan norm

In bijlage A.1 zijn alle meetlocaties voor HNK weergegeven waarbij dinoterb is gemeten. Ook is aangegeven hoe vaak er in totaal analyses van dinoterb concentraties zijn uitgevoerd en hoe vaak deze concentraties normoverschrijdend zijn.

In Figuur 4.1 zijn de concentraties van dinoterb getoond voor de periode van 1999 tot en met 2023. Meetwaarden onder de rapportagegrens zijn weergegeven als vierkantjes. Meetwaarden gelijk of boven de rapportagegrens zijn aangeduid met een cirkel en worden verder in dit rapport 'meetwaarden' genoemd. De zwarte stippellijn geeft de MTR-norm voor dinoterb van 0,03 µg/l weer. De verschillende kleuren van de punten geven individuele meetlocaties weer, deze staan vanwege de grote hoeveelheid locaties niet in de legenda, maar laten wel zien dat de normoverschrijdende concentraties (alle meetwaarden boven de norm) op verschillende locaties plaatsvinden.

Er vinden normoverschrijdende concentraties van dinoterb plaats in 2011, 2012, 2013, 2021, 2022, 2023. De meest recente normoverschrijdende concentratie heeft in 2023 op 15 december plaatsgevonden, dit was tevens ook meteen de hoogste concentratie dinoterb die is gemeten en bedraagt 0,44 µg/l, ongeveer 15x hoger dan de MTR-norm. Deze normoverschrijdende concentratie werd gemeten in een wegsloot langs de Waterweg nabij Heemskerk (meetpunt naam GPU011, zie ook rode stip 2023 in Figuur 4.2). Dit betreft een uitschieter ten opzichte van de overige normoverschrijdende concentraties. Het gemiddelde

⁹ De rapportagegrens is de door het uitvoerende laboratorium met de opdrachtgever afgesproken kleinste waarde van het gemeten gehalte of de waargenomen waarde van de parameter in een monster, die wordt gerapporteerd aan de opdrachtgever (definitie volgens Aquo standaard). De detectiegrens is de laagste waarde van de grootheid waarvan de aanwezigheid met een bepaalde nauwkeurigheid kan worden vastgesteld (definitie volgens Aquo standaard).

van de 93 normoverschrijdende concentraties ligt namelijk op de 0,05 µg/l (mediaan = 0,04 µg/l).

Figuur 4.2 laat een ruimtelijk beeld van dezelfde metingen uitgesplitst per jaar zien. Let op, niet alle metingen zijn zichtbaar omdat metingen in hetzelfde jaar en locatie over elkaar heen liggen. Metingen met de hoogste normoverschrijdende concentratie liggen daarbij bovenop. Uit het figuur is af te leiden dat de locaties waar normoverschrijdende concentraties optreden in de jaren 2011-2013 & 2021-2023 verspreid liggen door het beheergebied van HHNK.

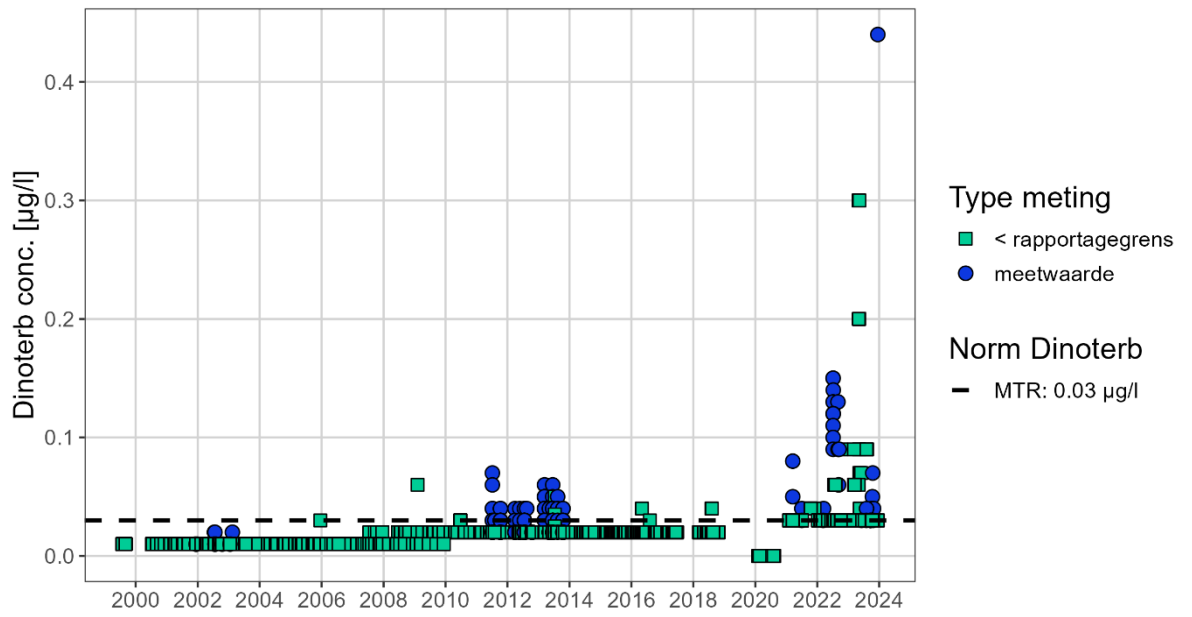
4.1.1 Meetnauwkeurigheid

Wat opvalt in de meetreeks in Figuur 4.1 is dat de rapportagegrens door de jaren heen omhoog schuift. De rapportagegrens gaat van 0,01 µg/l in 2000-2008 naar 0,02 µg/l in 2008 – 2019 tot 0,03 µg/l in de huidige metingen (zie reeks van vierkanten in Figuur 4.1). Het verschuiven van deze grens komt door veranderingen in meettechnieken/apparatuur door de jaren heen. Vanaf de metingen in 2020 wordt er gebruik gemaakt van nieuwe meetapparatuur. Het aantal te meten stoffen en de meetfrequentie groeit met de jaren. De nieuwere technieken kunnen een steeds breder pakket aan stoffen met een hogere snelheid analyseren, maar een concessie daarbij is wel dat de meetnauwkeurigheid voor sommige stoffen kan afnemen. Voor dinoterb is de rapportagegrens momenteel gelijk aan de MTR-norm van 0,03 µg/l. Dit betekent dat normoverschrijdende concentraties bepaald kunnen worden, maar daarbij wel direct op de detectiegrens zitten, waardoor concentraties rond de norm wellicht niet goed worden opgemerkt.

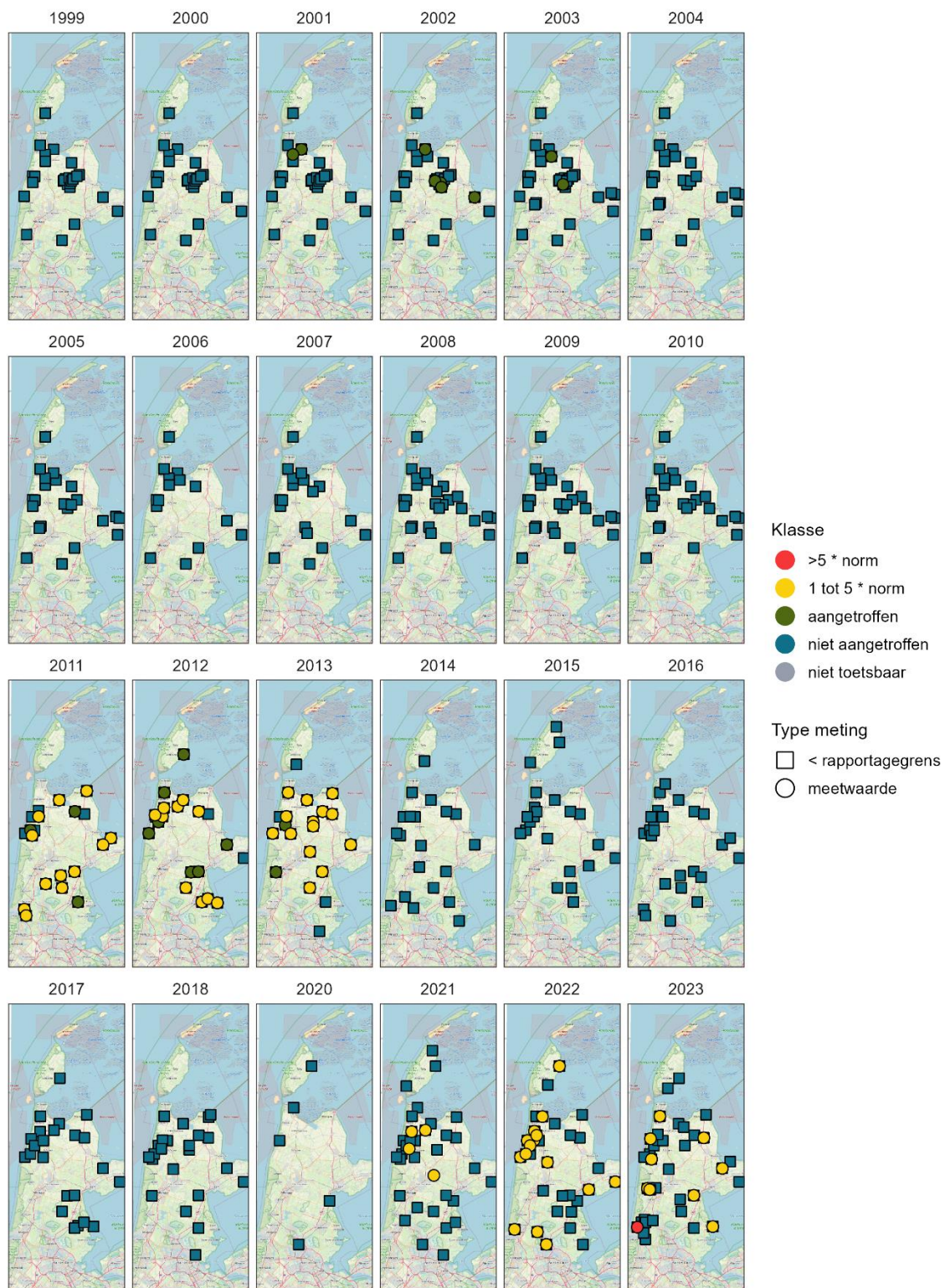
Daarnaast zijn er ook enkele verhoogde rapportagegrenzen (tot boven de norm) in Figuur 4.1 zichtbaar. Dit is niet uniek voor dinoterb en komt vaker voor bij waterkwaliteitsmetingen. De rapportagegrenzen zijn voor dinoterb o.a. verhoogd omdat de monsters verdund moesten worden. De reden hiervoor is het optreden van matrix effecten/storingen tijdens de meting en bij enkele gevallen vanwege contaminatie. Dit laatste geldt specifiek voor de hoge rapportagegrenzen in mei 2023 (rond 0,3 µg/l). Bij deze gevallen werden in de nulcalibratie (nulmeting) van de meting ook hoge waarden voor dinoterb aangetroffen, wat aangaf dat er ergens contaminatie was opgetreden. De reden van deze contaminatie is toen niet uitgezocht, maar zou in de toekomst wel meer inzicht kunnen bieden.

Om de mogelijkheid van contaminatie uit labmateriaal te onderzoeken en uit te sluiten heeft Waterproef afgelopen voorjaar al hun materialen grondig gereinigd en stap voor stap opnieuw in gebruik genomen. Dat leverde toen geen informatie over een contaminatie op. Zij willen dit opnieuw onderzoeken, o.a. naar aanleiding van de Statenvragen bij de Provincie Flevoland (Provincie Flevoland, 2024) en willen daarbij gebruik maken van externe deskundigheid. Hierbij proberen ze ook beschikking te krijgen over de rapportages vanuit Al-West (zoals besproken in paragraaf 2.3) (en wellicht aanvullende informatie van RHDHV, zie Verhagen et al., 2020), wat zoekwerk in het lab kan schelen.

Dinoterb metingen Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier 1999 t/m 2023



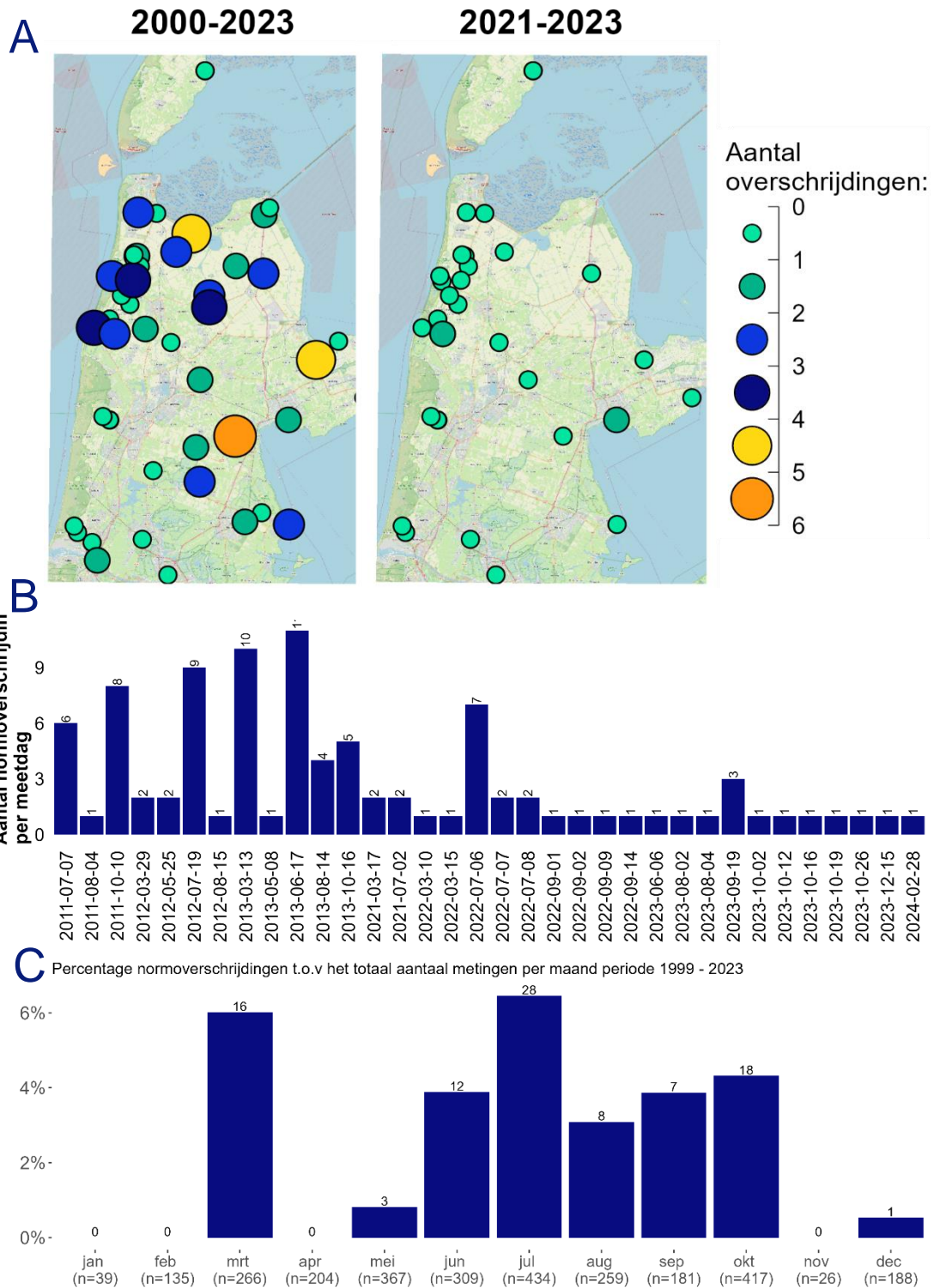
Figuur 4.1 De concentraties van dinoterb binnen het beheergebied van HHNK voor de periode 1999-2023. Metingen onder de rapportagegrens zijn als groen vierkant weergegeven en metingen boven de rapportagegrens als blauwe cirkels. De zwarte stippellijn geeft de MTR-norm voor dinoterb van 0.03 µg/l weer.



Figuur 4.2 Ruimtelijke verdeling van monitoringsgegevens dinoterb 1999 tot en met 2023. De kleur toont de mate van overschrijding per meetpunt: >5x boven norm, 1 t/m 5 keer boven de norm, aangetroffen (boven de RG, maar onder norm), niet aangetroffen (onder RG, waarbij RG lager is dan norm). Niet toetsbaar (RG van meting ligt hoger dan norm, waardoor onduidelijk is of norm wordt overschreden). Per meetlocatie is de hoogst gemeten mate van overschrijding van dat jaar weergegeven (uitgedrukt in overschrijding van 0.03 norm).

4.1.2 Meetfrequentie & meetdagen

Voor het achterhalen van de oorzaak van de dinoterb normoverschrijdende concentraties kunnen de meetfrequentie en de dagen waarop de normen worden overschreden mogelijk inzicht geven. Mogelijke vaste periodes en locaties van normoverschrijdende concentraties kunnen namelijk helpen om een bron van dinoterb te achterhalen. In Figuur 4.3A is het aantal normoverschrijdende concentraties per meetlocatie ruimtelijk weergegeven voor de gehele periode (links) en voor de recente overschrijdingen (rechts). De top drie locaties met het hoogste aantal normoverschrijdende concentraties voor de periode van 1999 - 2023 zijn: GBM047 - bij een duiker in de Braken nabij Avenhorn (6 overschrijdingen), GBM032 – Breezand 1, voor krooshek gemaal Balgdijk (5 overschrijdingen) en GBM050 – Wervershoof bij duiker in Molenweg (5 overschrijdingen). De exacte meetfrequenties van normoverschrijdende concentraties bij de overige locaties zijn weergegeven in Bijlage A.3. Opvallend is dat er in de recente periode (2021-2023) maar twee locaties (GBM030 & GBM046) zijn waar meer dan 1x een normoverschrijdende concentratie is opgetreden. Deze locaties liggen relatief ver uit elkaar (zo'n 30 km). Dit maakt het eventueel recent (illegaal) gebruik van dinoterb als gewasbeschermingsmiddel niet aannemelijk als oorzaak voor de normoverschrijdende concentraties omdat dan de verwachting zou zijn dat de normoverschrijdende locaties zouden clusteren (tenzij het op product op grotere schaal verspreid gebruikt wordt ondanks dat het niet door NVWA-inspecties wordt aangetroffen, Adema, 2024).



Figuur 4.3. A: ruimtelijk overzicht van het aantal normoverschrijdende concentraties per locaties voor de gehele meetperiode (links) en periode 2021-2023 (rechts). **B:** Het aantal normoverschrijdende concentraties per meetdag. **C:** Percentage normoverschrijdende concentraties t.o.v. het totaal aantal metingen per maand voor de gehele meetperiode (getallen boven de kolommen geven het absoluut aantal metingen met normoverschrijdende concentraties weer).

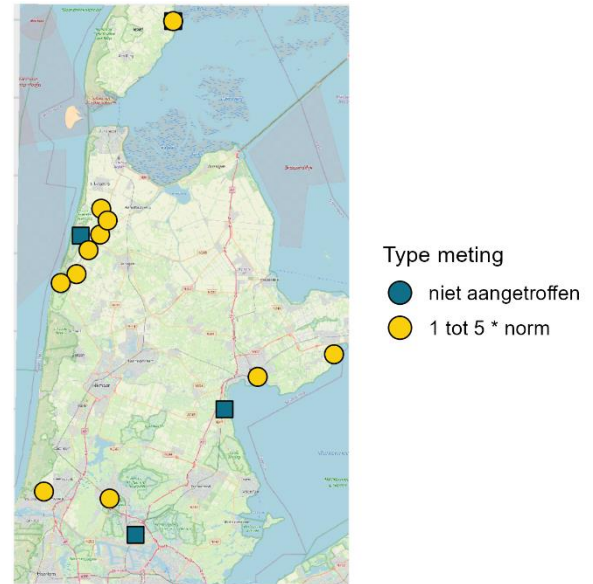
Qua meetperiode zijn er met name in 2011-2013 verschillende dagen aan te wijzen waar op een relatief groot aantal locaties normoverschrijdende concentraties zijn gemeten, Figuur 4.3B. Het maximum aantal normoverschrijdende concentraties op één dag was 11 locaties, namelijk op 17 juni 2013. Dit vertegenwoordigde 58% (totaal = 19) van alle locaties die op die dag bemonsterd werden voor dinoterb.

De meeste normoverschrijdende concentraties zijn gemeten in de maanden maart, juni, juli en oktober, zowel percentueel t.o.v. het totaal aantal metingen als absoluut gezien, zie Figuur 4.3C.

In de recentere periode (2021-2023) vallen de metingen van 6-8 juli 2022 op, zie Figuur 4.3. Hier worden in een korte periode van enkele dagen in totaal 11 normoverschrijdende concentraties geconstateerd, wat overeenkomt met 73% van de dinoterbmetingen op die dag en met 32% van alle gemeten normoverschrijdende concentraties door dinoterb in de afgelopen 3 jaar.

Een oorzaak voor dit relatief hoge aantal overschrijdingen in zo'n korte tijd is onduidelijk. De meetanalyse-rapporten van die dagen laten geen bijzonderheden zien, in alle gevallen is geen sprake geweest van verdunning van het monster, was de rapportagegrens 30 ng/l (0,03 µg/l) en zijn de monsters genomen door verschillende monsternemers.

Qua ruimtelijk beeld van die 3 dagen liggen de normoverschrijdende monsters ook niet allemaal in hetzelfde gebied, zie Figuur 4.4. Er ligt een cluster normoverschrijdende concentraties in het noordwesten van Noord-Holland, maar er zijn tegelijkertijd ook normoverschrijdende concentraties geconstateerd in hele andere gebieden, waaronder op Texel.



Figuur 4.4 Overzicht van de dinoterb meetlocaties op 6-8 juli 2022. Gele meetpunten geven normoverschrijding van dinoterb weer, blauwe meetpunten zijn locaties waar de stof niet is aangetroffen (< rapportage grens van 0.03 µg/l).

4.2 Oppervlaktewatermetingen alle waterschappen en RWS

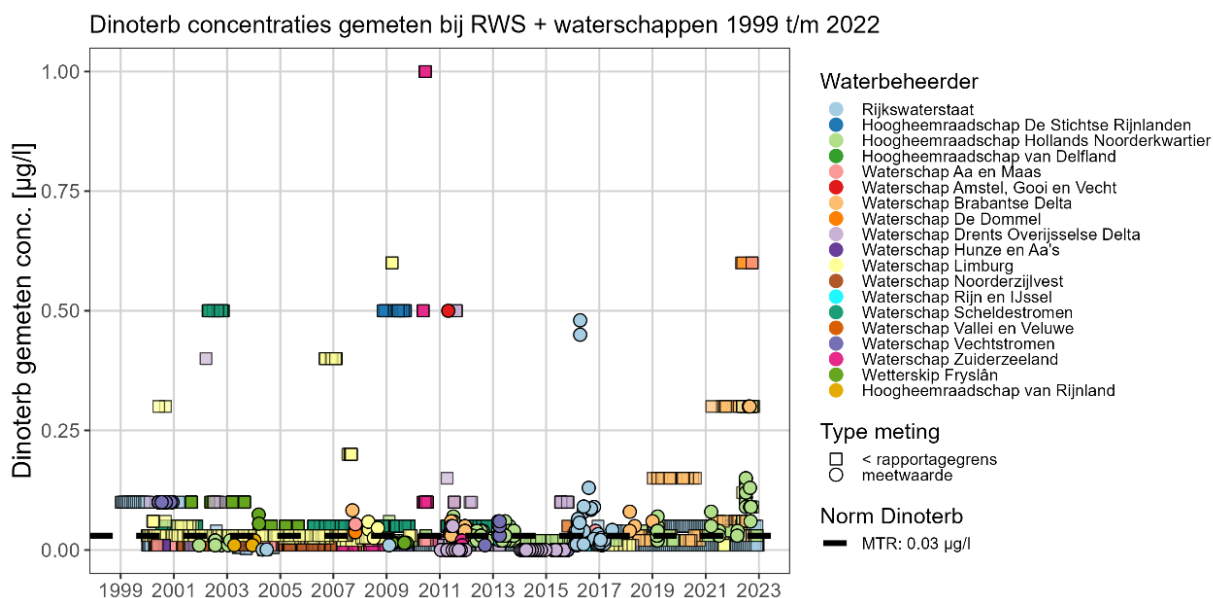
In de vorige paragraaf is ingezoomd op de dinoterb metingen van HHNK. In deze paragraaf wordt gekeken hoe de HHNK-metingen zich verhouden t.o.v. de metingen van de dinoterb van andere waterschappen en Rijkswaterstaat

Op vergelijkbare wijze als in hoofdstuk 4.1 zijn alle beschikbare concentratiemetingen van dinoterb uitgezet tegen de meetdatum (vanaf 1999 tot 2022) (zie Figuur 4.5). De metingen van HHNK zijn in deze figuur groen. Data voor 2023 voor alle waterschappen en RWS zijn momenteel nog niet beschikbaar bij het Waterkwaliteitsportaal van Informatiehuis Water, zie Tabel 4.1 voor de link.

In de dataset vallen verschillende dingen op. Bij de overige waterschappen en in de rijkswateren traden in het verleden ook normoverschrijdende concentraties van dinoterb op. Deze normoverschrijdende concentraties zijn van dezelfde orde grootte als die van HHNK. Daarnaast is ook te zien dat het aantal waterbeheerders dat dinoterb meet, in de recentere jaren afneemt. In laatste twee jaar van de dataset (2021-2022) meten de volgende waterbeheerders nog dinoterb:

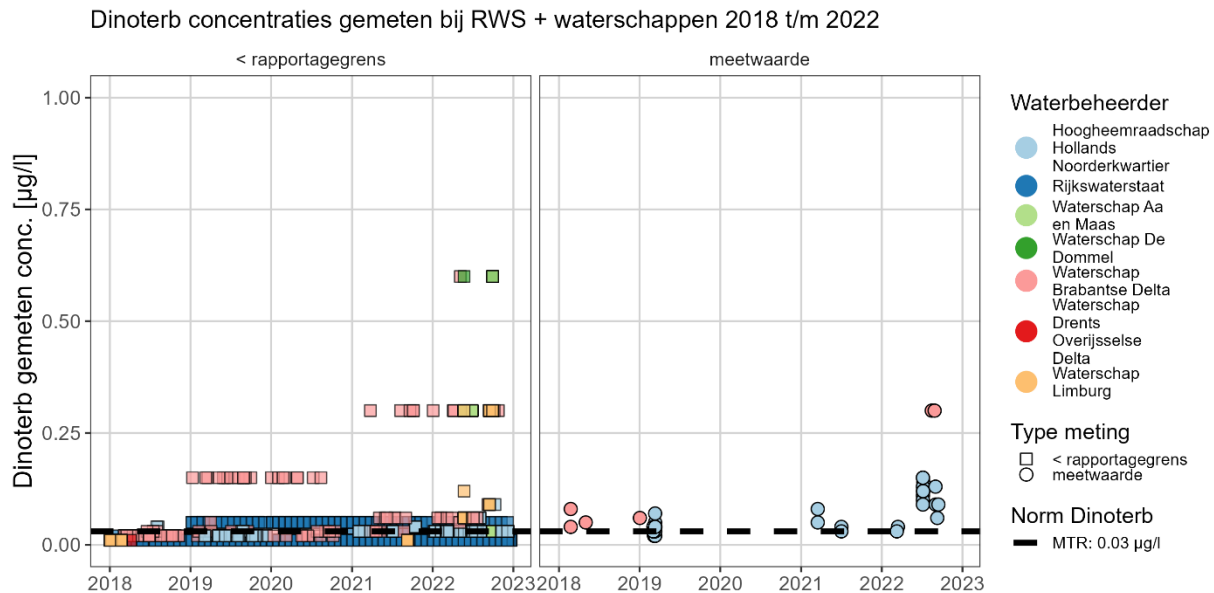
- HHNK (244 metingen)
- Waterschap Brabantse Delta (88 metingen)
- Waterschap De Dommel (64 metingen)
- Waterschap Aa en Maas (56 metingen)
- Waterschap Limburg (37 metingen)
- Rijkswaterstaat (704 metingen).

Voor de leesbaarheid zijn in Figuur 4.5 vier hoge normoverschrijdende waarden van Waterschap Amstel, Gooi en Vecht uit 2011 niet weergegeven, dit betreffen meetwaarden van 1,7; 2,8; 6,3 en 65,0 $\mu\text{g/l}$ (Figuur 4.7). Het is onduidelijk of deze waarden daadwerkelijk gemeten zijn of dat het hier een conversiefout van eenheden betreft (bijv. nanogram naar microgram).



Figuur 4.5 De concentraties van dinoterb voor de periode 1999-2022. Metingen onder de rapportagegrens zijn als vierkant weergegeven en metingen boven de rapportagegrens als cirkel. De zwarte stippellijn geeft de MTR-norm voor dinoterb van 0.03 $\mu\text{g/l}$ weer. De verschillende kleuren van de punten geven waterbeheerders van de meetpunten weer.

In Figuur 4.6 is de recente periode (2019-2022) weergegeven. Met name in Noord-Brabant bij Waterschap Brabantse Delta worden in deze jaren ook normoverschrijdende concentraties van dinoterb aangetroffen, waarbij de maximale overschrijding 0,3 $\mu\text{g/l}$ bedraagt (10x hoger dan de norm). Deze overschrijdingen zijn waargenomen op twee verschillende locaties, beide nabij de grens met België. In de rijkswateren zijn na 2017 geen normoverschrijdende concentraties meer voor dinoterb aangetroffen, al zijn er in de periode wel een aantal metingen (107/1709) waarbij de rapportagegrens met 0,05 $\mu\text{g/l}$ boven de norm lag waardoor deze metingen niet toetsbaar waren op normoverschrijdende concentraties, zie donkerblauwe vierkanten in het linker paneel van Figuur 4.6.

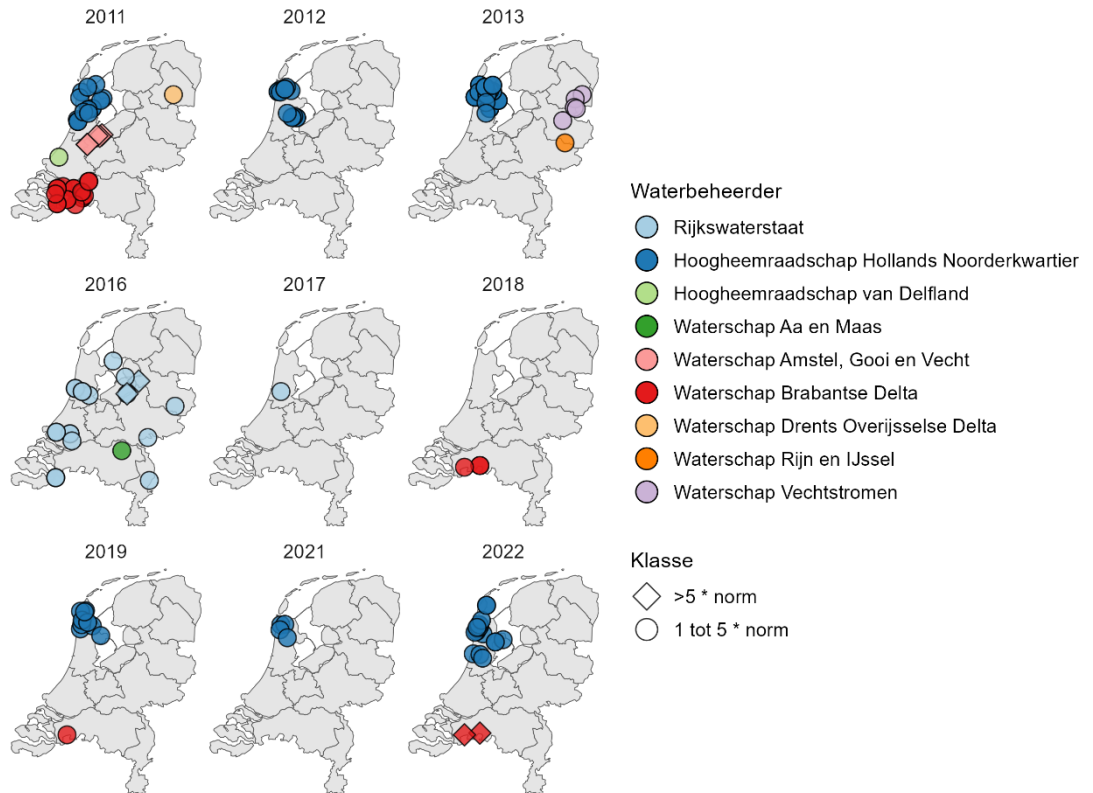


Figuur 4.6 De concentraties van dinoterb voor de periode 2018-2022. Metingen onder de rapportagegrens zijn als vierkant weergegeven rechts en metingen boven de rapportagegrens links als cirkels. De zwarte stippellijn geeft de MTR-norm voor dinoterb van 0.03 $\mu\text{g/l}$ weer. De verschillende kleuren van de punten geven waterbeheerders van de meetpunten weer. Let op kleuren verschillen met waterbeheerders in het voorgaande figuur.

Om de normoverschrijdende concentraties van HHNK in context te kunnen plaatsen met de overige metingen zijn in Figuur 4.7 alle locaties in Nederland weergegeven waar normoverschrijdende concentraties van dinoterb zijn gemeten vanaf 2011 (het moment dat er in HHNK de eerste normoverschrijdende concentraties zijn waargenomen, zie Figuur 4.2). In 2011 werden naast de normoverschrijdende concentraties van HHNK ook meerdere normoverschrijdende concentraties van dinoterb waargenomen bij, met name, Waterschap Brabantse Delta (rode bollen, 2011, Figuur 4.7). In dat gebied betrof het in 2011, 37,5% (18/48) van de metingen.

Daarnaast zijn met name de normoverschrijdende concentraties van dinoterb bij rijkswateren in 2016 opvallend. Hier worden 20 normoverschrijdende concentraties gemeten (7% van totaal metingen dat jaar) op 14 verschillende locaties en 16 verschillende meetdagen verspreid over het hele jaar. Op de meetlocaties Kampen, midden in Veluwemeer en bij Schaar van Oude Doel (grens met België), worden hoogste waarden van respectievelijk 0,48 (16 keer de norm); 0,45 en 0,13 $\mu\text{g/l}$ gemeten. Ook bij sterk stromende locaties zoals Lobith (meting in de Rijn op de grens met Duitsland) is in 2016 een enkele keer een normoverschrijdende concentratie (0,032 $\mu\text{g/l}$, RG was 0,01 $\mu\text{g/l}$) van dinoterb gemeten. Zelfs in een groot waterlichaam als het IJsselmeer worden dat jaar bij de meetlocatie

Vrouwenzand (VROUWZD) normoverschrijdende concentraties ($0,087 \mu\text{g/l} = 3 \times \text{de norm}$) gemeten, terwijl er bij waterschappen in dat jaar geen overschrijdingen worden geconstateerd. De gemiddelde stroomsnelheid van de bemonsterde locaties is verder niet meegenomen in de onderzoek, maar dit kan mogelijk in de toekomst uitgezocht worden omdat dit meer inzicht kan bieden in bepaalde mogelijke verspreidingsroutes.



Figuur 4.7. Overzicht van locaties waar normoverschrijdende concentraties van dinoterb zijn gemeten vanaf 2011 tot 2022

4.3 Andere opvallendheden in de nabijheid van normoverschrijdende locaties HHNK

In deze paragraaf is gekeken naar opvallendheden/opmerkelijkheden of omstandigheden in de nabijheid van de normoverschrijdende locaties ten tijde van de dinoterb normoverschrijdende concentraties. Mogelijke overeenkomende omstandigheden tussen normoverschrijdende concentraties kunnen inzicht geven over de bron van de gemeten overschrijdingen.

Naast de dinoterbmetingen zijn vanuit Aquadesk ook andere parameters opgevraagd op de locaties waar dinoterb gemeten is in de periode van 1999-2023. De opgevraagde parameters zijn geleidbaarheid, geur, hardheid, ph temperatuur, zicht, troebelheid. Gezien de hoge log K_{oc} van dinoterb en daarmee zijn affiniteit om te binden aan organische deeltjes zou vooral de troebelheid of het zwevende stofgehalte van de metingen inzicht kunnen geven. Op basis van de opgevraagde meetgegevens is echter geen goede koppeling tussen de verschillende parameters en normoverschrijdende concentraties te maken omdat er maar op weinig meetpunten extra informatie beschikbaar is. Tabel 4.3 geeft het aantal locaties waar normoverschrijdende concentraties zijn geconstateerd en ook metingen van andere parameters beschikbaar zijn. Op de vier locaties (135701, 158202, 24002 & 803016) waar met enige regelmaat ook andere parameters gemeten worden is slechts 1 normoverschrijdende concentratie waargenomen waardoor het lastig wordt iets te zeggen over eventuele correlaties tussen normoverschrijdende concentraties en water parameters. Extra metingen waarbij ook waterparameters (zoals turbiditeit/troebelheid, DOC/zwevend stof, korrelgrootte, EC, pH, zuurstof/redox, etc.) worden gemeten kunnen meer inzicht geven in de analyseresultaten van dinoterb en eventueel mogelijke versturende factoren van de metingen.

*Tabel 4.3 Aantal metingen van andere parameters uit Aquadesk op de locaties waar normoverschrijdende concentraties hebben plaatsgevonden. Bij overige normoverschrijdende locaties zijn geen gegevens beschikbaar. CONCTTE = totaal aantal concentratie metingen dinoterb. DIEPTE = dieptemeting, GELDHD = geleidbaarheid water, GEUR = Geurmeting water, HH = hardheid van het water, PH = pH van het water, T = temperatuur van het water. ZICHT = Doorzicht van het water (cm). TROEBHD = Troebelheid van het water (FTU). **LET OP:** De getallen hieronder staan voor het aantal metingen van een bepaalde parameter, dus niet voor gemiddelde meetwaarde van de desbetreffende parameter*

Meetlocatie	Aantal overschrijdingen	CONCTTE dinoterb	DIEPTE	GELDHD	GEUR	HH	PH	T	ZICHT	TROEBHD
135701	1	12	294	357	201	12	392	418	393	
158202	1	28	88	202		47	197	216	190	
204002	1	53	93	191		35	203	203	210	
803016	1	15	37	214		24	231	231	150	35
BER002	1	5		12			12	12	12	
BER003	1	4		6			6	6	6	
BER004	1	4		6			6	6	6	
GBM025	2	58		1			1	1	1	
GBM032	5	57		1			1	1	1	

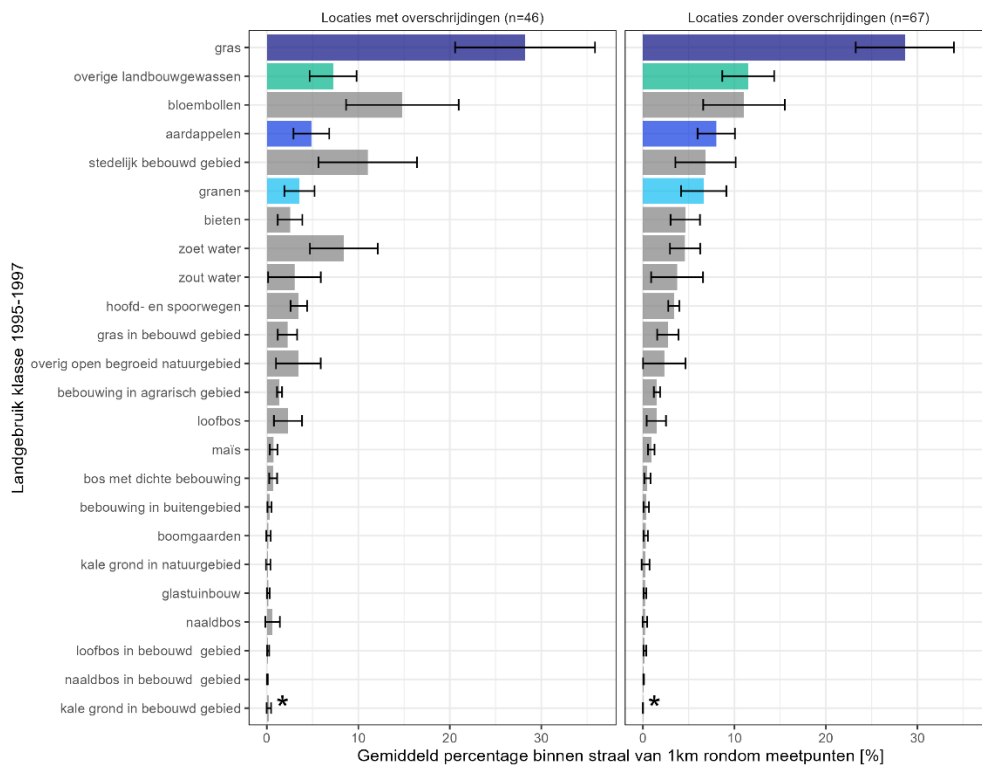
4.3.1 Landgebruik rondom overschrijdingen, heden en verleden

Met behulp van het Landelijk Grondgebruiksbestand Nederland (<https://lgn.nl/>) is in kaart gebracht wat het grondgebruik rondom de normoverschrijdende meetlocaties is op dit moment en wat het in het verleden is geweest. Het is denkbaar dat historisch gebruik van dinoterb via nalevering de normoverschrijdende concentraties verklaren. De landelijkgrondgebruik kaart van 1995 – 1997 (LGN3) geeft op basis van o.a. Landsat-TM-satellietbeelden uit 1995 en 1997 een goed beeld over het grondgebruik in de periode dat dinoterb nog wel toegestaan was in Nederland. In die periode is dinoterb toegestaan bij verschillende graansoorten, graszaad, aardappelen en verschillende soorten bonen, zie hoofdstuk 2.2.2. Tegelijkertijd kan de kaart van 2022 inzicht geven in het huidige grondgebruik (LGN2022) rondom de normoverschrijdende locaties.

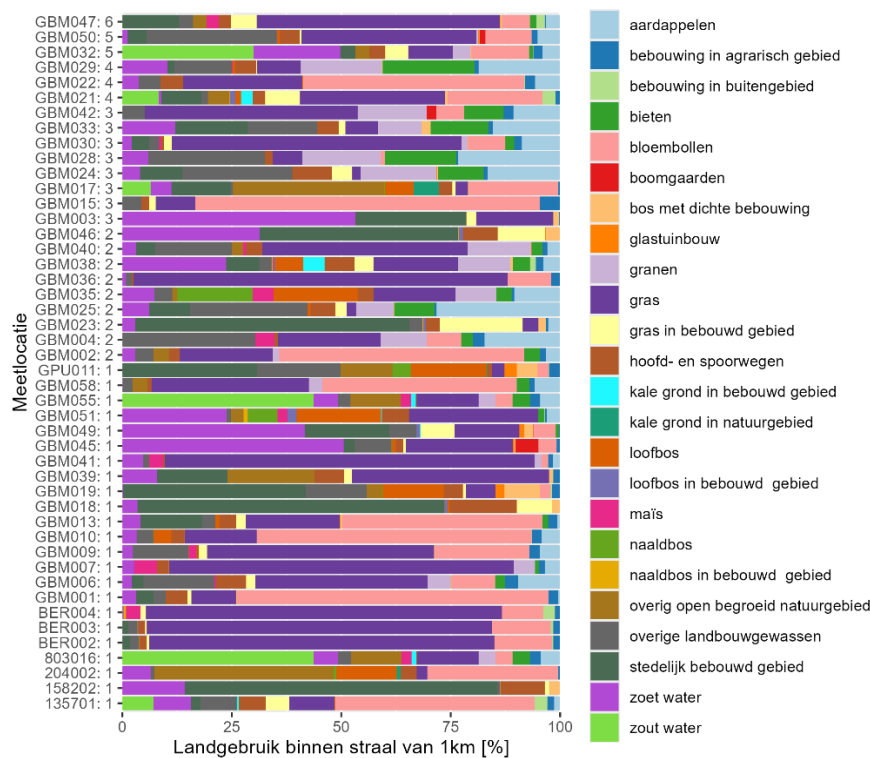
Op basis van de historische landgebruikkaart (LGN3) is het landgebruik in de periode dat dinoterb nog was toegestaan in de landbouw in kaart gebracht in een straal 1 km rondom alle huidige HHNK-meetpunten (113) waar dinoterbmetingen zijn uitgevoerd. De meetlocaties zijn onderverdeeld in twee groepen: locaties waar wel 1 of meer normoverschrijdende concentraties dinoterb zijn gemeten (n=46) in de periode 1999-2023 en concentraties waar dit niet het geval is (n=67). Voor beide groepen is het gemiddelde percentage landgebruik per landgebruiksklasse bepaald, zie Figuur 4.8. De klassen landgebruik waarvan bekend was dat het gebruik van dinoterb destijds was toegestaan, zie Tabel 2.2, zijn in kleur in het figuur weergegeven en betreffen: gras, overig landgebouwgewassen, aardappelen en granen.

Op basis van de huidige meetpunten is er geen significant verschil in % landoppervlak tussen deze vier klassen voor locaties met of zonder normoverschrijdende concentraties (Wilcoxon test, $p > 0,05$ in alle vier de gevallen – $p = 0,64; 0,12; 0,06; 0,14$ respectievelijk), mede omdat de spreiding tussen de onderlinge locaties binnen een groep relatief groot is. De enige klasse waarvan het gemiddelde significant lager was bij locaties zonder normoverschrijdende concentraties is “kale grond in bebouwd gebied”, maar dit komt omdat deze categorie zo goed als afwezig is bij locaties zonder normoverschrijdende concentraties (gemiddeld 0,01%) en slechts zeer beperkt bij locaties met normoverschrijdende concentraties (gemiddeld 0,24%). Opvallend is dat landgebruik klasse gras voor beide groepen locaties (met en zonder dinoterb normoverschrijdende concentraties) goed vertegenwoordigd is. Het gebruik van dinoterb was ook toegestaan voor graszaad. Bij LGN3 omvat deze klasse naast landbouwgras echter ook oppervlaktes zoals erven van boerderijen en gras op dijken en daarom dient dit getal met voorzichtigheid te worden geïnterpreteerd. In het vervaardigingsrapport (LGN3) wordt aangegeven dat gemiddeld genomen LGN3 18% meer landbouwgras omvat dan de CBS-landbouwstatistieken.

In de buurt van locaties zoals GPU011 (locatie bij Heemskerk waar de hoogste overschrijding in 2023 is gemeten, zie Figuur 4.2) en 158202 (een locatie midden in Zaandam) zijn (bijna) geen landgebruiksklassen aanwezig waar ooit dinoterb is toegestaan, zie Figuur 4.9.

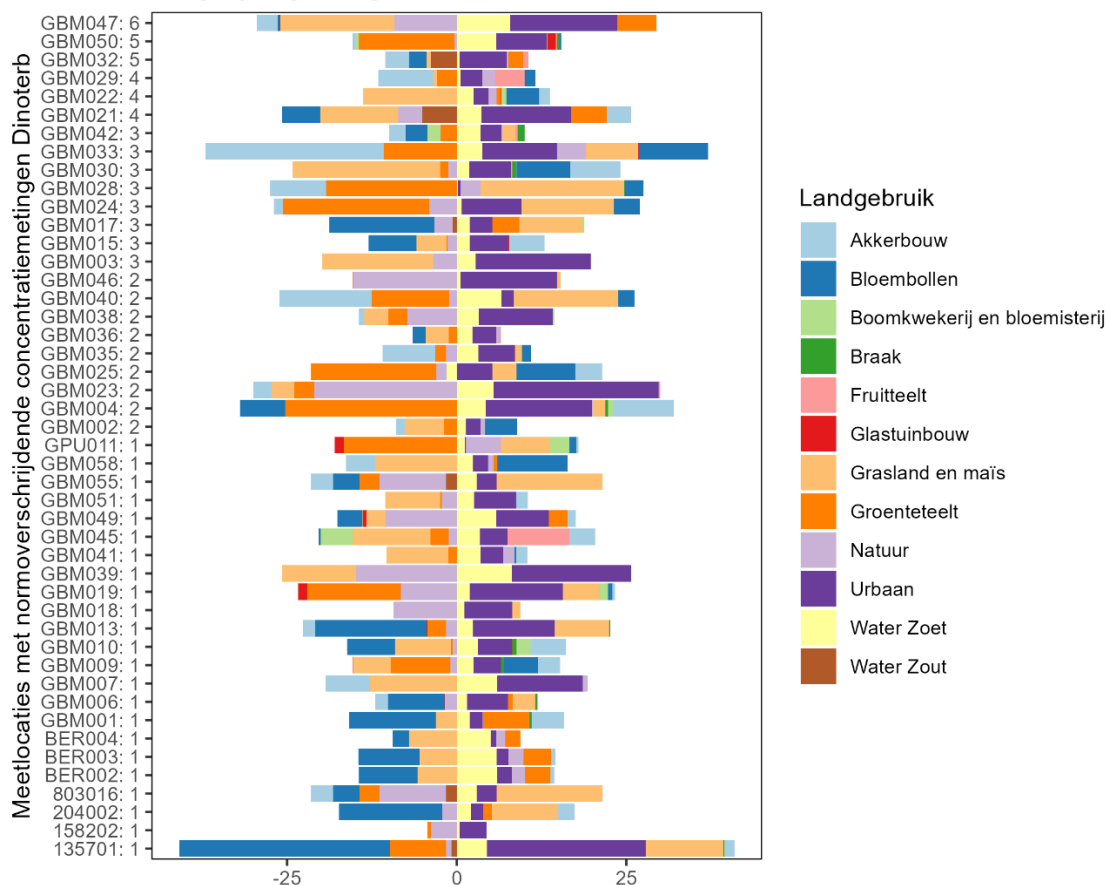


Figuur 4.8 Gemiddeld percentage historisch landgebruik (LGN3: 1995-1997) in een straal van 1 km rondom de locaties waar wel (links) en geen (rechts) normoverschrijdende concentraties dinoterb zijn gemeten in periode 1999-2023. Errorbars geven de 95%-betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde weer. * geeft aan of het gemiddelde van beide groepen significant van elkaar verschilt volgens Wilcoxon test.



Figuur 4.9: Percentage landgebruik in 1995 -1997 binnen een straal van 1 km rondom de 46 normoverschrijdende meetpunten voor dinoterb (meetperiode 1999-2023). Meetpunten zijn van hoog naar laag gesorteerd op aantal normoverschrijdende concentraties, bij GBM047 heeft er 6 in de periode 1999-2023. Landgebruik is afkomstig van de LGN3..

Vergelijking landgebruik 1995-1997 t.o.v. 2022



Toename/afname landgebruik periode 1995-1997 t.o.v. 2022 [%-punt], 1 km radius

Figuur 4.10 De toe/afname per landgebruik in 2022 (LGN2022) t.o.v. 1995 -1997 (LGN3) binnen een straal van 1 km rondom de 46 normoverschrijdende meetpunten voor dinoterb. Toe/afname is weergegeven in %-punten. Omdat per LGN-versie de gebruikte klassen kunnen verschillen zijn deze aggregaat in groepen ter bevordering van de vergelijking tussen de twee tijdspannen. Meetlocaties zijn van hoog naar laag gesorteerd op aantal normoverschrijdende concentraties.

Ter vergelijking met het huidige landgebruik rondom de 46 meetpunten waar 1 of meer keer normoverschrijdende concentraties van dinoterb in 1999-2023 zijn aangetroffen is in Figuur 4.10 de toe/afname per landsgebruik klasse per meetpunt weergegeven. Hierbij betekent een positieve waarde dat de desbetreffende landgebruiksklasse is toegenomen in %-punten in 2022 t.o.v. 1995-1997 en een negatieve waarde dat deze klasse is afgenomen in %-punten. Omdat per LGN-versie de gebruikte klassen verschillen zijn deze geaggregeerd in groepen ter bevordering van de vergelijking tussen de twee tijdspannen. Hieruit is af te leiden dat in de laatste 24 jaar met name het stedelijk gebied (weergegeven als urbaan, paars) is gegroeid. Het percentage groenteteelt (oranje), natuur (lichtpaars) en bloembollen (donkerblauw) zijn over het algemeen afgenomen.

4.3.2 Windrichting

Een mogelijkheid voor de verspreiding van dinoterb is dat het via atmosferisch transport in het oppervlaktewater terecht komt. Dinoterb adsorbeert sterk aan bodemdeeltjes in zand en leemgrond en kan op die manier vastgelegd worden in de bodem (Doelman et al., 1987). Via de wind kunnen bodemdeeltjes vervolgens verspreid worden naar nabijgelegen percelen of wateren. Vanwege deze mogelijke verspreidingsroutes is gekeken of met behulp van de windrichting en windsnelheid ten tijde van de bemonsteringen inzichten over de dinoterbronnen konden worden vergaard.

Hierbij dient de kanttekening genoemd te worden dat windrichtingen/snelheid slechts een deel van het verhaal zijn voor atmosferisch transport. Depositie is een tweede cruciale factor. De factoren die bijdragen aan de "neerslag" van vluchtige chemicaliën zijn bijvoorbeeld afkoeling van de lucht, hoge luchtvochtigheid, en de aanwezigheid van aerosoldeeltjes als nucleatieplaatsen. Daarnaast spelen atmosferische drukveranderingen en natte neerslagprocessen zoals regen en sneeuw ook een cruciale rol in de depositiesnelheid. Deze factoren worden echter buiten beschouwing gelaten in huidige analyse, hoewel het moeilijk is om harde conclusies te trekken op basis van windrichtingen alleen, zijn deze mogelijk wel relevant zijn voor de verspreiding van stoffen door de lucht. Het verdient de aanbeveling om andere factoren zoals neerslag mee te nemen bij eventuele vervolgstudies naar atmosferisch transport.

Aangezien de dominante windrichting in Nederland uit het zuidwesten komt zijn met name de locaties langs de kust opvallend, want er zijn geen redenen om aan te nemen dat dinoterb ooit in de duingebieden of op zee is gebruikt. Via het KNMI zijn de windrichting en windsnelheid van meetstations De Kooy en Berkhout opgehaald voor de recente periode dat er normoverschrijdende concentraties bij HHNK hebben plaatsgevonden (2021- 2024), zie bijlage A.4 voor locatie van de meetstations. Beide meetstations hebben een lange reeks uurlijkse windgegevens.

Per meetlocatie is een windroos gemaakt op basis van de windgegevens van 10 dagen vóór de normoverschrijdende meting (halfwaardetijd van dinoterb in aerobe landbodems is 10-46 dagen). De windgegevens per locatie zijn afkomstig van het dichtstbijzijnde KNMI-meetstation (de Kooy of Berkhout). Niet alle 31 locaties waar in de afgelopen drie jaar normoverschrijdende concentraties van dinoterb zijn gemeten worden in het rapport behandeld, alleen enkele opvallende gevallen. De overige windrozen zijn wel weergegeven in A.4.

Figuur 4.11 geeft de beschikbare windrozen weer van meetlocaties waar dinoterb normoverschrijdende concentraties zijn gemeten rondom het natuurgebied Zwanenwater aan de westkust van Noord-Holland. In dit gebied is bij locatie 204002 (Callantsoog bij een afwateringsloot) op 1 september 2022 een concentratie van 0,13 µg/l (>4 * norm) gemeten. Ten tijde van deze meting kwam de wind niet uit het natuurgebied ten zuidwesten, maar hoofdzakelijk uit het noordoosten, waar landbouwgronden liggen en waar de mogelijkheid bestaat dat dinoterb in het verleden de mogelijk bestaat dat dinoterb gebruikt is. Uit de landgebruikkaart van 1995-1997 (LGN3) blijkt echter dat ten noordoosten hoofdzakelijk bloembollenteelt is geweest en slechts enkele velden met aardappelen (waar dinoterb destijds voor was toegestaan).

Twee andere opvallende locaties zijn GPU011 en GBM019, zie Figuur 4.12. Hier zijn namelijk de nummer 1 en nummer vier, respectievelijk 0,444 µg/l en 0,135 µg/l, van de hoogste normoverschrijdende concentraties van dinoterb in het beheergebied van HHNK gemeten. Beide locaties hadden ten tijde van meting van de normoverschrijdende concentratie (15-12-2023 voor GPU011 & 08-07-2022 voor GBM019) een windrichting die niet afkomstig is van een landbouwgebied, maar van het zuidwestelijk gelegen industriegebied. Het is onduidelijk of het bij deze locaties om incidentele normoverschrijdende concentraties gaat of niet. GPU011 is pas vanaf 2023 gemeten en GBM019 is alleen gemeten in de jaren 2014 (toen geen normoverschrijdende concentraties) en 2022.



Figuur 4.11 Windrozen van meetlocaties waar dinoterb normoverschrijdende concentraties zijn gemeten rondom het natuurgebied Zwanenwater aan de westkust van Noord-Holland. Datum van overschrijding: GBM017 (2023-07-06), 204002 (2022-09-01), GBM022 (2022-07-06), GBM010 (2022-07-06), GBM009 (2021-03-17). De windrozen zijn gebaseerd op uurlijkse data van KNMI-meetstation de Kooy, 10 dagen voordat de normoverschrijdende concentratie is gemeten.



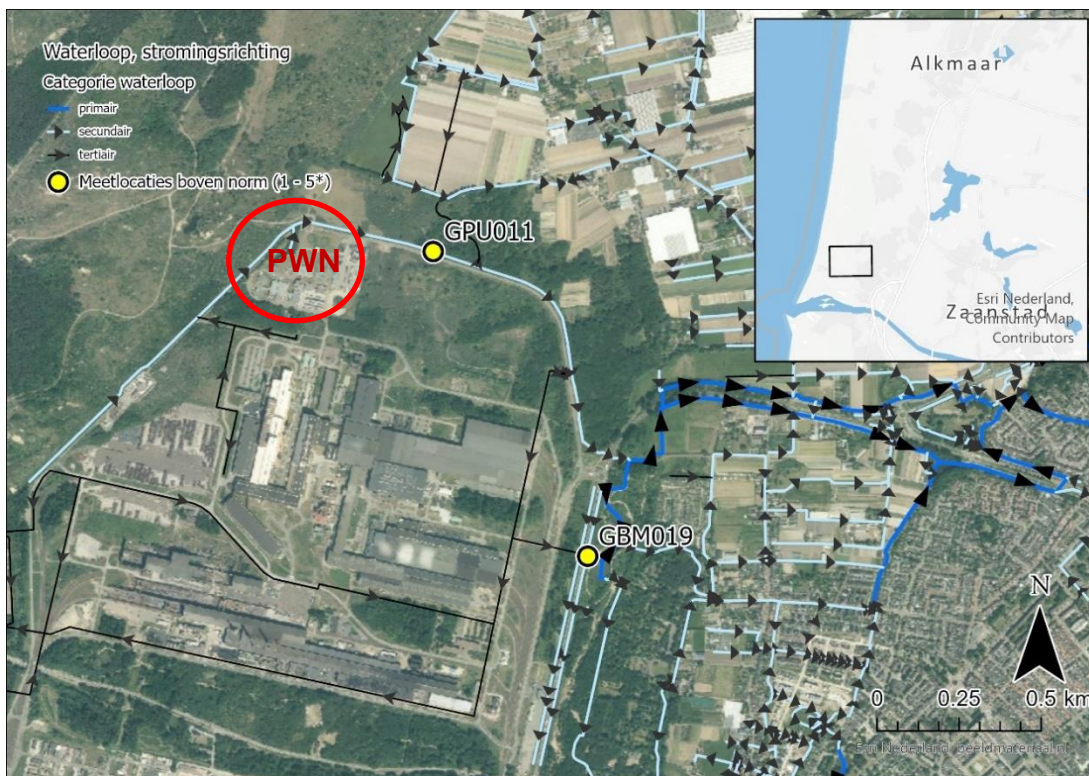
Figuur 4.12 Windrozen van meetlocaties GPU011 & GBM019 waar dinoterb normoverschrijdingen zijn gemeten, respectievelijk op 15-12-2023 en 08-07-2022, ten westen van Heemskerk. De windrozen zijn

4.3.3 Stromingsrichting

Naast de windrichting is per locatie ook gekeken naar de stromingsrichting van het oppervlaktewater. Deze stromingsrichtingen zijn aangeleverd door HHNK en met 3DI model berekend. Hierbij wordt een algemeen beeld van de stromingsrichting gegeven. De modelberekeningen kunnen echter soms wel eens verschillen met de werkelijkheid. Dit geldt met name voor de kleinere stromen (secundaire en tertiaire waterlopen), omdat de gehele waterloop een miniem verschil in hoogte heeft of doordat er aan de andere kant een watergang ligt met minder weerstand.

In Figuur 4.13 is de stromingsrichting van het oppervlaktewater rondom de meetpunten GPU011 en GBM019 weergegeven. Met name opvallend is dat locatie GPU011 (de locatie waar de hoogste normoverschrijdende concentratie gemeten is), benedenstrooms ligt van een industriegebied en van een drinkwaterproductielocatie van PWN (rode cirkel). Er zijn geen oppervlaktewatermeetgegevens van de desbetreffende PWN drinkwaterproductielocatie (Jan Lagrand) in die periode beschikbaar. Wel wordt geïnfiltreerd grondwater in gemeten door PWN nabij het pompstation Mensink gelegen in de duinen ten westen van de huidige locatie. Hier is gedurende de periode van 2004-2024 in 2016 1x dinoterb aangetroffen in een concentratie van 0,06 µg/l (2x de MTR norm). De gehanteerde rapportagegrens van de PWN-metingen is 0,05 µg/l (sinds 2014, eerder was deze rapportagegrens 0,03 µg/l), dus eventuele lagere normoverschrijdende concentraties kunnen hiermee gemist zijn. Het water dat in dit Noordhollands Duinreservaat (NHD) in de bodem geïnfiltreerd wordt is afkomstig van oppervlaktewater bij Andijk uit het IJsselmeer en bij Nieuwegein uit de Lek. Eventuele verontreiniging afkomstig van deze oppervlaktelocaties is niet aannemelijk omdat het water eerst nog via een productielocatie in Heemskerk wordt behandeld met waterstofperoxide en ultraviolet specifiek om o.a. organische microverontreiniging (waaronder bestrijdingsmiddelen te verwijderen) alvorens het naar het duinreservaat wordt gepompt (KWR 2019). De metingen in het duinreservaat zijn afkomstig van een open infiltratiesysteem in de duinen, relatief ver van de landbouw af en dichtbij de kust. Omdat ze open zijn, zijn verspreiding via de atmosfeer hier wel nog denkbaar. Vanwege de dominante windrichting uit het zuidwesten is het denkbaar dat een zelfde bron van dinoterb mogelijk ook de GPU011 en GBM019 locaties kan beïnvloeden.

In Bijlage A.6 zijn andere voorbeelden van meetpunten (bij Zwanewater en Volendam) weergegeven waar de stromingsrichtingen niet afkomstig zijn van (historische) landbouw. Bij de meetlocatie van Volendam is het water met name afkomstig vanuit het stedelijk gebied.

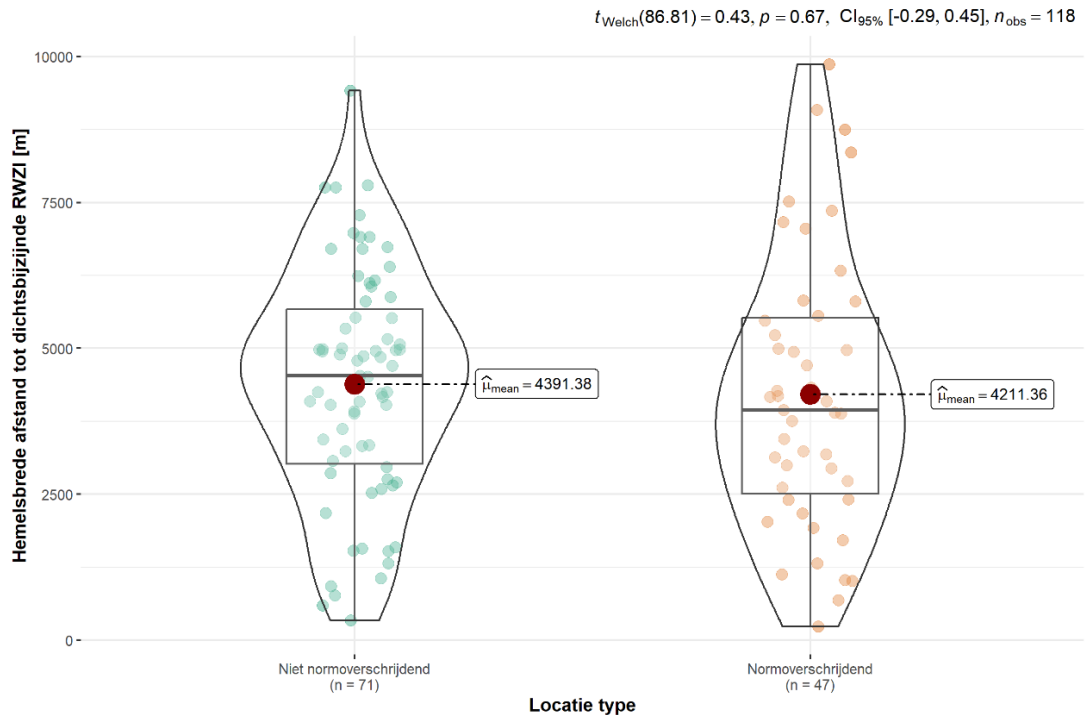


Figuur 4.13 Stromingsrichting van het oppervlaktewater rondom de meetlocaties GPU011 & GBM019 ten zuidwesten van Heemskerk. Primaire wateren zijn aangegeven met een blauwe lijn, secundair met lichtblauwe lijn en tertiair (de kleinste wateren) met een zwarte lijn. De pijlen op de lijnen geven de stromingsrichting weer. De rode cirkel geeft de locatie van het PWN drinkwaterproductiebedrijf weer,

4.3.4 RWZI

Uit onderzoek blijkt dat dinoterb aangetroffen is in het influent van een RWZI waar primair stedelijk water wordt gezuiverd in Athene, in Nederland is echter weinig bekend over het voorkomen van dinoterb in het influent van RWZI's. Dinoterb is wel enkele keren in 2016 aangetroffen in het effluent van RWZI's Weert en Venlo in normoverschrijdende concentraties, zie paragraaf 2.6.5.

Om meer inzicht te krijgen in een mogelijke relatie tussen dinoterb en RWZI's is in dit rapport een verkennende analyse uitgevoerd om te achterhalen of locaties waar normoverschrijdende concentraties zijn geconstateerd dichterbij RWZI's liggen dan locaties waar dit niet het geval is. In Figuur 4.14 is met behulp van een boxplot in combinatie met een 'violin' plot (breedte van de lijn geeft aan hoeveel meetpunten er relatief in het gedeelte van het figuur liggen) de hemelsbrede afstand tot een RWZI van elk meetpunt weergegeven. Hierbij zijn de locaties opgesplitst in de groep waar minstens 1x in de afgelopen 25 jaar een normoverschrijdende concentratie is geconstateerd (n = 71) en een groep waar dit niet het geval is geweest (n = 47).



Figuur 4.14 Boxplot i.c.m. 'violinplot' van de hemelsbrede afstand tot de dichtstbijzijnde RWZI van een meetpunt. De meetpunten zijn onderverdeeld in twee categorieën: locaties waar in de afgelopen 25 jaar (1999-2023) geen normoverschrijdende concentraties voor dinoterb zijn geconstateerd (groen) en locaties waar dit wel het geval is (oranje).

Er is geen significant verschil ($p=0,67$, Welch's t-test) tussen de hemelsbrede afstand van de locaties waar in de afgelopen 24 jaar geen normoverschrijdende concentraties zijn gemeten (gemiddeld 4391 meter, $n = 78$) t.o.v. de locaties waar in de afgelopen jaar 1 of meerdere dinoterb normoverschrijdende concentraties zijn gemeten (gemiddeld 4211 meter, $n = 48$). Een grote kanttekening bij deze berekening is dat het om een eerste indicatie gaat voor een mogelijke relatie met RWZI's, er is namelijk geen rekening gehouden met het waternetwerk en de stromingsrichting van het water. Extra metingen voor dinoterb, benedenstrooms van de RWZI's kunnen hier in de toekomst mogelijk meer inzicht geven.

4.3.5 Baggerlocaties

Tot slot is er ook naar de baggerwerkzaamheden in het verleden gekeken. Er is weinig bekend over de afbraak van dinoterb onder anaërobe (zuurstofarme) omstandigheden. Het is denkbaar dat dinoterb uit het verleden mogelijk door binding met organische deeltjes 'opgeslagen' kan worden in de waterbodem onder anaerobe omstandigheden. Wanneer de waterbodem vervolgens wordt verstoord kan opwerveling van de waterbodem plaatsvinden en dit kan mogelijk voor nalevering uit de waterbodem zorgen. Baggeren is een van de activiteiten die tot verstoring van de waterbodem kan leiden. Het is denkbaar dat baggeren via deze route voor toevoer van dinoterb uit de waterbodem kan zorgen, zie hoofdstuk 3.2.6 voor meer detail.

Voor de normoverschrijdende metingen in 2022 is door HHNK uitgezocht wanneer er in die desbetreffende sloot of nabijgelegen wateren van HHNK is gebaggerd. Dit is gedaan door te kijken naar baggerwerkzaamheden in de betreffende baggerblokken (baggerwerkzaamheden van Natuurmonumenten zijn hierbij niet meegenomen, maar toegevoegd indien bekend). Het resultaat is weergegeven in Tabel 4.4. Er zijn enkele locaties waar in hetzelfde jaar zowel een normoverschrijdende concentratie is gemeten als baggerwerkzaamheden hebben

plaatsgevonden, zoals GBM006 en GBM046. Hierbij geldt voor GBM006 dat in dezelfde maand gebaggerd is als dat de normoverschrijdende concentratie is geconstateerd. Echter, voor het grootste deel van de locaties met normoverschrijdende concentraties geldt dat er meer dan 5 jaar geleden voor het laatst gebaggerd is. Voor locaties van normoverschrijdende concentraties in 2022 is alleen gekeken naar baggerlocaties direct in de buurt van het punt, er is niet gekeken naar eventuele bovenstroomse baggerlocaties (dus waar eventuele verspreiding van dinoterb weer via het stromende water afkomstig kan zijn).

Tabel 4.4 Overzicht van meetlocaties waar in 2022 normoverschrijdende concentraties hebben plaatsgevonden en waar baggergegevens voor zijn uitgezocht door HHNK.

Meet locatie	Norm-Overschrijdende concentratie	Conc. dinoterb	Baggerlocatie	Bagger-blok	Vershil Baggeren en meting (in jaren)
204002	1-9-2022	0.127	Zwanenwater Calantssoog	763	13 jaar geleden door Natuurmonument en
GBM006	15-3-2022	0.04	Slootgaardweg Waarland	243	0 jaar (maart 2022 gebaggerd)
GBM013	6-7-2022	0.1	Konningwillem II weg 't Zand	220	7 jaar
GBM019	8-7-2022	0.135	Westelijke randweg Beverwijk	521	onbekend
GBM021	6-7-2022	0.149	Westerduinweg Petten	216	minstens 6 jaar
GBM022	6-7-2022	0.133	Langs N9 't Zand	220	7 jaar
GBM022	6-7-2022	0.133	Langs N9 de Stolpen	216	minstens 6 jaar
GBM039	8-7-2022	0.123	Gemaal Pietengel NNvaart Assendelft	318	4 - 5 jaar
GBM045	7-7-2022	0.125	Drieban Venhuizen	248	5 jaar
GBM046	10-3-2022	0.035	Oosterpolder Hoorn	466	0-1(in nabijheid gebaggerd in 2022)
GBM055	14-9-2022	0.09	Krassekeet Texel	201	5 jaar later
GPU011	15-12-2023	0.444	Waterweg Heemskerk		Onbekend (sloot van derden)

4.4 Samenvattend

Op basis van de uitgevoerde analyses met betrekking tot de concentraties dinoterb in oppervlaktewater kan geconcludeerd worden dat de recente normoverschrijdingen bij HHNK niet uniek zijn. In eerdere periodes (2011-2013) zijn in het beheergebied ook in vergelijkbare mate normoverschrijdende concentraties aangetroffen. Ook bij andere waterschappen zijn in die periode normoverschrijdende concentraties van dinoterb aangetroffen. Zelfs in rijkswateren met relatief groot watervolume werden tot 2017 normoverschrijdende concentraties van dinoterb aangetroffen.

Door de wisselende detectiegrenzen, het verschil in aantal meetlocaties en de variabele meetfrequenties is niet te zeggen of het aandeel dinoterb normoverschrijdende concentraties bij HHNK nu relatief groter is dan bij de andere waterbeheerders. Daarnaast is er sinds 2016-2017 niet meer breed naar deze stof gezocht met uitzondering van Rijkswaterstaat.

Normoverschrijdende concentraties zijn verspreid over het gehele beheergebied van HHNK, vaak één of hooguit twee normoverschrijdende concentraties gemeten per locatie in de periode van 1999-2023.

Er zijn verschillende mogelijke verspreidingsroutes van dinoterb naar het milieu onderzocht.

Op basis van de voor deze rapportage geraadpleegde data is er geen duidelijk direct bewijs gevonden dat een van deze routes dé oorzaak is van verhoogde dinoterb waarden in het beheergebied van HHNK. Emissieroutes, wellicht in combinatie, waaronder atmosferisch transport, erosie, baggeren of lozing via RWZI zijn niet uit te sluiten. Vanwege het niet aantreffen van structurele normoverschrijdende concentraties in tijd en ruimte bieden de meeste verspreidingsroutes echter een onwaarschijnlijke verklaring van de incidentele normoverschrijdende concentraties. Daarbij moet wel opgemerkt worden dat vanaf 2019 de rapportagegrens gelijk is aan waterkwaliteitsnorm voor oppervlaktewater (0,03 µg/l), waardoor concentraties rond de norm wellicht niet goed worden opgemerkt

Daarnaast zijn er ook opvallendheden geconstateerd, zoals mogelijke contaminatie van monsters en matrix effecten. Dit is in het verleden niet altijd uitgezocht, maar zou in de toekomst wel verder uitgezocht dienen te worden. Het is onduidelijk wat mogelijke contaminatie van monsters en matrixeffecten kunnen hebben op de betrouwbaarheid en nauwkeurigheid van metingen.

5 Conclusies

In deze studie is gepoogd om mogelijke bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb in kaart te brengen. Daarbij zijn de volgende vragen leidend geweest:

- Wat zijn mogelijke bronnen van dinoterb binnen het beheergebied van het HHNK?
- Wat kunnen mogelijke verklaringen zijn voor de aangetroffen verhoogde waarden van dinoterb?

Verschillende mogelijke bronnen van dinoterb naar het milieu zijn in deze studie onderzocht, enerzijds vanuit het literatuuronderzoek en de stakeholderconsultatie, maar anderzijds ook vanuit metingen van dinoterb in het milieu. Op basis van de voor deze rapportage geraadpleegde bronnen is er geen duidelijk bewijs gevonden dat een van deze routes de oorzaak is van verhoogde dinoterb waarden in het beheergebied van HHNK.

Uit de data-analyse blijkt dat de recente normoverschrijdingen van stof dinoterb bij HHNK niet uniek zijn. In eerdere periodes (2011-2013) werden vergelijkbare normoverschrijdingen in het beheergebied en bij andere waterschappen aangetroffen. Zelfs in rijkswateren met groot watervolume kwamen tot 2017 normoverschrijdende concentraties van dinoterb voor.

Uit de data-analyse van de gemeten normoverschrijdende concentraties in het beheergebied van HHNK blijkt dat dinoterb aangetroffen wordt op veel verschillende plekken in het beheergebied van HHNK, daarbij gaat het in recente jaren vaak om één of hooguit twee normoverschrijdende metingen per locatie. Normoverschrijdende concentraties van dinoterb werden daarnaast niet structureel in de tijd gemeten, namelijk alleen in de jaren 2011-2013 en 2021-2023. Het is daarom niet aannemelijk is dat dinoterb via een structurele bron/verspreidingsroute in het milieu terecht komt. In onderstaande tabel zijn de verschillende bronnen en verspreidingsroutes op een rij gezet. Daarbij is per bron en verspreidingsroute aangegeven of deze een mogelijke verklaring kunnen bieden voor het incidenteel aantreffen van normoverschrijdende concentraties van dinoterb in het oppervlaktewater binnen het beheergebied van HHNK.

Tabel 5.1: Mogelijke bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb en toelichting of deze een mogelijke verklaring voor de incidentele normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater van HHNK kunnen bieden.

Bron	Verspreidingsroute	Mogelijke verklaring incidentele normoverschrijdende concentraties in oppervlaktewater HHNK?
Dinoterb gebruikt als herbicide tot verbod in 1998	Drift	Vanwege de beperkte reikwijdte van drift is het onwaarschijnlijk dat drift de oorzaak is van verspreiding van dinoterb ver buiten het toegepaste gebied. Daarnaast is het vanwege de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden onder aerobe omstandigheden (grond, water-sediment en atmosfeer) is het onwaarschijnlijk dat dinoterb via deze route nog tot incidentele normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater leidt.
	Atmosferisch transport	Dinoterb is mogelijk vluchtig en op basis van de halfwaardetijd van dinoterb in lucht is het mogelijk dat de stof via atmosferisch transport over langere afstanden is verspreid. Vanwege de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden onder aerobe omstandigheden (grond, water-sediment en atmosfeer) is het onwaarschijnlijk dat dinoterb via deze route nog tot incidentele normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater leidt.
	Afspoeling	Vanwege de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden van dinoterb in een aerob water-sediment systeem is de kans nihil dat dinoterb via afspoeling 25 jaar na gebruik nog in het aerobe water-

		sediment systeem aanwezig is. Het is daarmee niet aannemelijk dat dinoterb via deze route nog tot incidentele normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater leidt.
	Uitspoeling	Vanwege de relatief korte halfwaardetijd van dinoterb onder aerobe omstandigheden in de bodem lijkt de kans klein dat dinoterb via uitspoeling in diepere bodemlagen en in het (diepe) grondwater terecht is gekomen. Uit metingen in zowel het ondiepe als diepe grondwater blijkt daarentegen dat dinoterb wel wordt aangetroffen. Het is echter onwaarschijnlijk dat dinoterb via deze route kan leiden tot incidentele normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater.
	Oppervlakkige afspoeling en verwaaiing van bodemdeeltjes	Indien dinoterb via oppervlakkige afspoeling en verwaaiing van bodemdeeltjes verspreid zou zijn dan is de verwachting dat de stof, gezien de relatief korte halfwaardetijd van enkele maanden, al geruime tijd geleden is afgebroken. Het is onwaarschijnlijk dat dinoterb via deze route kan leiden tot normoverschrijdende concentraties in het oppervlaktewater.
	Verstoring van de waterbodem, zoals door baggeren	Op basis van de log Koc is het waarschijnlijk dat dinoterb sterk bindt aan organisch materiaal, dat zou betekenen dat via bezinking aan zwevend stof gebonden dinoterb op de waterbodem terechtgekomen kan zijn. Er is weinig bekend over de afbraak in de anaerobe waterbodem, maar het is denkbaar dat dinoterb daar slechts beperkt afbreekt. Door verstoring van de waterbodem kan opwerveling van de waterbodem plaatsvinden, waarbij het denkbaar is dat verstoring tot tijdelijk verhoogde dinoterb concentraties kan leiden.
Polymerisatierekker	Via contaminatie tijdens een van de stappen in het analyseproces	Dinoterb is aangetroffen op glaswerk gebruikt in de analyse van oppervlaktewater monsters. Door het laboratorium wat deze analyses heeft uitgevoerd wordt het gebruik van dinoterb als polymerisatierekker genoemd en dat het mogelijk afkomstig kan zijn van plastic dat tijdens productieprocessen wordt gebruikt. Het is onduidelijk of en voor welke doeleinden dinoterb als polymerisatierekker gebruikt is. Daarnaast is de verwachting dat dinoterb als polymerisatierekker eerder tot problemen met de analyse leidt dan tot normoverschrijdende concentraties in oppervlaktewater HHNK.
	Industrieel afvalwater via RWZI	Indien dinoterb gebruikt is als polymerisatierekker bij industriële toepassingen (zoals in plastic) is het denkbaar dat residu van de stof via het industriële afvalwater afgevoerd kan worden naar een RWZI. Het is onduidelijk wat de afbraak van dinoterb in RWZI's is. Het is echter niet aannemelijk dat mogelijk gebruik van dinoterb als polymerisatierekker verhoogde concentraties van dinoterb in het oppervlaktewater kan leiden.
Musk ambrette	Huishoudelijk afvalwater via RWZI	Musk ambrette werd gebruikt in parfums, maar het gebruik is sinds 2000 verboden. De stof kan door particulieren nog wel aangeschaft worden, het is echter onduidelijk hoe groot het gebruik van musk ambrette in werkelijkheid is. Op basis van de structuurformule van dinoterb is het aannemelijk dat musk ambrette af kan breken tot dinoterb. Indien musk ambrette werkelijk omgezet wordt tot dinoterb dan is de verwachting dat deze stof bij mogelijk gebruik door particulieren ook in het huishoudelijk afvalwater terecht kan komen en vervolgens ook bij de aangesloten RWZI. Het is onduidelijk wat de afbraak van dinoterb in RWZI's is. Het is echter niet aannemelijk dat mogelijk gebruik van musk ambrette door particulieren tot verhoogde concentraties van dinoterb in het oppervlaktewater kan leiden.
Huishoudelijk afvalwater	RWZI	Het is onbekend welke bron(nen) voor dinoterb in huishoudelijk afvalwater kan(kunnen) leiden. Uit data uit het buitenland blijkt echter dat dinoterb is aangetroffen in het influent van een RWZI waar voornamelijk stedelijk water wordt gezuiverd, waardoor het aannemelijk is dat dinoterb ook in het stedelijke afvalwater aanwezig was. In Nederland is nauwelijks data beschikbaar van metingen in RWZI's, daarom is het niet mogelijk om deze route te verifiëren.

Op basis van de in deze studie geraadpleegde literatuur is er geen bewijs voor recent gebruik van dinoterb in de landbouw, daarom is deze bron niet opgenomen in bovenstaande tabel.

Dinoterb is vaak onderdeel van een multi-componenten analyse, waarbij tientallen verschillende stoffen worden gemeten in één analyse. Deze techniek is vaak sneller en in staat meer stoffen te meten, maar de impact op de meetnauwkeurigheid van individuele stoffen kan variëren. Elke analysetechniek gaat gepaard met enige meetonzekerheid, de grootte van de onzekerheidsmarge van de metingen van dinoterb is onbekend. Verschillende factoren kunnen invloed hebben op de betrouwbaarheid van een meting (matrixeffecten/verstoringen, contaminatie, etc.). Van belang daarbij is dat de norm van dinoterb (MTR van 0,03 µg/l) erg dicht bij de rapportagegrenzen van dinoterb van de afgelopen 25 jaar ligt (0,01 µg/l van 2000-2008, 0,02 µg/l van 2008 – 2019 tot 0,03 µg/l van 2019-huidig), waardoor concentraties rond de norm wellicht niet goed opgemerkt zijn. Daarnaast is ook onderzoek gedaan naar de beschikbare dinoterb metingen en de nauwkeurigheid van de data door middel van een data-analyse. Uit deze data-analyse blijken geen duidelijke fouten in de data, wel zijn enkele opvallendheden, zoals mogelijke contaminatie van monsters en matrix effecten, gesignaleerd. Dit is destijds niet verder uitgezocht. Het is onduidelijk wat mogelijke contaminatie van monsters en matrixeffecten kunnen hebben op de betrouwbaarheid en nauwkeurigheid van metingen.

Verder moet opgemerkt dat het aantal metingen van dinoterb, zowel in Nederland, maar ook in Noord-Holland, beperkt is, er is namelijk:

- Vrijwel geen data beschikbaar van in- en uitlaat RWZI;
- Slechts een beperkt aantal locaties met meerjarige meetreeksen in zowel grond- als oppervlaktewater (er zijn wel enkele meerjarige meetreeksen beschikbaar in oppervlaktewater, met name in Noord-Holland. Deze data is gebruikt in de data-analyse);
- Slechts een beperkt aantal locaties met meerdere metingen per jaar.

Daarnaast wordt dinoterb slechts door een beperkt aantal waterschappen en Rijkswaterstaat gemeten in het oppervlaktewater, waardoor er geen land dekkend beeld is van het voorkomen van dinoterb in oppervlaktewater.

6 Aanbevelingen

In het vorige hoofdstuk zijn verschillende bronnen en verspreidingsroutes van dinoterb toegelicht. Daarbij is aangegeven welke bronnen en verspreidingsroutes mogelijk tot de incidenteel waargenomen normoverschrijdende concentraties van dinoterb in het oppervlaktewater kunnen leiden.

Om meer inzicht te krijgen in de mogelijke nalevering van dinoterb vanuit de waterbodem wordt het aanbevolen om mengmonsters van de bovenste 25-30 cm van de waterbodem nabij normoverschrijdende oppervlaktewaterlocaties te nemen en te analyseren op dinoterb (bijvoorbeeld door middel van schudproeven). Metingen aan de bovenste 25-30 cm van de waterbodem geeft inzicht in het deel van de waterbodem wat door middel van verstoring mogelijk opgewoeld kan worden.

Verstoringen in de waterbodem kunnen verschillende oorzaken hebben, sommige daarvan zijn moeilijk te controleren, maar geplande werkzaamheden aan de waterbodem, zoals baggeren kunnen makkelijker in beeld gebracht worden. Daarom wordt het nemen van oppervlaktewatermonsters enkele dagen voorafgaand, tijdens en direct na baggerwerkzaamheden aanbevolen. Deze monsters dienen vervolgens geanalyseerd te worden op dinoterb.

Daarnaast is het denkbaar dat incidentele lozingen op het afvalwater (stedelijk of industrieel) terecht kunnen komen bij een RWZI. Omdat er weinig bekend is over het voorkomen van dinoterb bij RWZI's kunnen de volgende acties aanvullend ook gedaan worden:

- Meten van dinoterb in het in- en effluent van een RWZI aangesloten op een huishoudelijke afvalwaterstroom om meer inzicht te krijgen in mogelijk humaan gebruik van dinoterb;
- Meten in het in- en effluent van een RWZI aangesloten op een industriële afvalwaterstroom om meer inzicht te krijgen in mogelijke industriële toepassingen van dinoterb.

Om te voorkomen dat eventuele pieken van dinoterb in het afvalwater gemist worden wordt het doen van een continue meting aangeraden. Dit zou bijvoorbeeld gedaan kunnen worden met behulp van passive sampling, een monitoringstechniek waarbij gedurende een langere periode water bemonsterd en vervolgens geanalyseerd kan worden. De adsorptie coëfficiënt voor dinoterb op een passive sampler is in het verleden bepaald, maar eventuele factoren welke factoren van invloed kunnen zijn op het meten van dinoterb met passive sampling, zoals de afbraaksnelheid, zijn nog onbekend. Dit dient voorafgaand aan mogelijk vervolgonderzoek uitgezocht te worden. Het meten van dinoterb met behulp van passive sampling zou gecombineerd kunnen worden met een brede screening van stoffen in het in- en effluent van RWZI's.

Om de robuustheid van metingen en analyses van dinoterb in het bestaande oppervlaktewater meetnet te onderzoeken wordt aangeraden om bij het aantreffen van dinoterb in reguliere bemonstering een extra analyse van de individuele stof uit te voeren (hiervoor kan een interne standaard voor dinoterb gebruikt worden). Hiervoor dienen bij de monsternamen in het veld twee monsterflessen bemonsterd te worden, één voor reguliere bemonstering, één om opgeslagen te worden en te gebruiken voor heranalyse wanneer dinoterb in de reguliere bemonstering wordt aangetroffen. Daarnaast wordt aanbevolen opnieuw het veld in te gaan en extra watermonsters te nemen, deze dienen opnieuw geanalyseerd te worden en kunnen ook gebruikt worden in ringonderzoek, waarbij meerdere laboratoria hetzelfde (extra genomen) monster analyseren op dinoterb.

Daarnaast wordt aanbevolen om bij opvallendheden in de analyseresultaten (matrix storingen, contaminatie, e.d.) uit te zoeken waardoor deze precies veroorzaakt worden. Dit kan inzicht geven in mogelijke versturende factoren bij de analyse van dinoterb. Ook het meten en analyseren van andere parameters in monsters die op dinoterb geanalyseerd worden (o.a. turbiditeit/troebelheid, DOC/zwevend stof, korrelgrootte, EC, pH, zuurstof/redox, etc.) kan meer inzicht geven bij de interpretatie van in de analyseresultaten van dinoterb en mogelijke versturende factoren van de metingen.

Met betrekking tot dinoterb kunnen de volgende algemene aanbevelingen gedaan worden:

- Meten in regio's waar in het verleden veel dinoterb is gebruikt kan meer inzicht bieden in een mogelijke relatie tussen historisch gebruik en huidig voorkomen van dinoterb;
- Het opnieuw meten van locaties waar eerder dinoterb is aangetroffen gedurende een langere periode kan meer inzicht geven in jaarlijkse fluctuaties in het voorkomen van de stof, daarbij zou mogelijk passieve sampling ingezet kunnen worden om gedurende een langere periode te kunnen meten zonder eventuele pieken te missen.

Op basis van het huidige onderzoek naar dinoterb worden ook twee algemene aanbevelingen gedaan:

- Er zijn veel regionale verschillen in meetpakketten (bijvoorbeeld tussen waterschappen), om naar eventuele landelijke trends in het voorkomen van stoffen te kunnen kijken is het aan te bevelen om meetpakketten beter te streamlijnen;
- Multicomponenten analyses worden vrijwel overal gebruikt. Het is aan te bevelen om na te denken over de afweging tussen meer meten van stoffen ten opzichte van de nauwkeurigheid van metingen.

7 Referenties

Adema, P., 2024: Gewasbeschermingsbeleid [kamerbrief]. [vmcgyajmkzy.pdf \(eerstekamer.nl\)](#).

Alygizakis, N., et al., 2021: Change in the chemical content of untreated wastewater of Athens, Greece under COVID-19 pandemic. *Science of the total environment* 199: 149230.

Baten, A. et al., 2022: Monografie: DNP, versie 2. Toxicologie.org.

Becker, R.W., et al., 2021: Pesticides in surface water from Brazil and Paraguay cross-border region: Screening using LC-QTOF MS and correlation with land use and occupation through multivariate analysis. *Microchemical Journal*, 168: 106502.

Becker, R.W., et al., 2023: Classifying micropollutants by environmental risk in groundwater using screening analysis associated to a hybrid multicriteria method combining (Q)SAR tools, fuzzy AHP and ELECTRE. *Science of the Total Environment*, 892: 164588.

Bestrijdingsmiddelenatlas. [Atlas Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater \(bestrijdingsmiddelenatlas.nl\)](#). Geraadpleegd op 11 september 2024.

Bezem door de middelenkast. [Bezem door de middelenkast](#). Geraadpleegd op 10 september 2024.

CBS, 2016: Gebruik gewasbeschermingsmiddelen landbouw; werkzame stof, toepassing '95-'12. [StatLine - Gebruik gewasbeschermingsmiddelen landbouw;werkzame stof,toepassing '95-'12 \(cbs.nl\)](#).

Ctgb: Toelatingen database gezocht op werkzame stof dinoterb. <https://toelatingen.ctgb.nl/nl/authorisations>. Geraadpleegd op 5 augustus 2024.

Claeys, S., et al., 2007: Milieurapport Vlaanderen MIRA, achtergronddocument thema verspreiding van bestrijdingsmiddelen.

De Visser, C.L.M., 1985a: Chemische onkruidbestrijding in de teelt van aardappelen. Verslag nr. 33.

De Visser, C.L.M., 1985b: Chemische onkruidbestrijding in de teelt van erwten, stambonen en veldbonen. Verslag nr. 44.

De Vries, A. 1983: Vissterfte te Hardenberg (april 1983) veroorzaakt door "Tolkan S" lozing. RIVO rapport CA 83-11.

Doelman, P., M. Fredrix, en H. Schmiermann, 1987: Microbiologische afbraakprocessen als saneringsmethode van met bestrijdingsmiddelen verontreinigde gronden. RIN-rapport 87/10.

EchaChem: 2,4-dinitrophenol. [2,4-dinitrophenol 100.000.080 | Overview - ECHA CHEM \(europa.eu\)](#). Geraadpleegd op 5 augustus 2024.

EchaChem: Dinoseb. [Dinoseb 100.001.692 | Overview - ECHA CHEM \(europa.eu\)](#). Geraadpleegd op 5 augustus 2024.

EchaChem: DNOC. [2-methyl-4,6-dinitro-phenol 100.007.821 | Overview - ECHA CHEM \(europa.eu\)](#). Geraadpleegd op 5 augustus 2024.

EPI Suite. Dinoterb. [EPI Suite™](#). Geraadpleegd op 11 september 2024.

Eu pesticide database [EU Pesticides Database - Active substances - Active substance details \(europa.eu\)](#). Geraadpleegd op 11 september 2024.

FAO, 2015. Progress in pesticide risk assessment and phasing-out of highly hazardous pesticides in Asia. ISBN 978-92-5-108709-1, Rap. publication 2015/01.

Goddrie, P.D., 1965: Chemische onkruidbestrijding in de fruitteelt.

Gommer, R.J., en G.W. Hoftijser, 2019. Bezem door de middelenkast: Hoogheemraadschap van Rijnland 2019. CLM 1000.

Gommer, R., A. Blok en D. Keuper, 2021. Bezem door de middelenkast Noord-Brabant: 2019 – 2021. CLM-1068.

Gooijer, Y.M., et al., 2015. Schoon Water voor Brabant Rapportage 2010-2013. CLM 867-2015.

Grondwateratlas, 2023. WUR. [Groundwater Atlas downloads | Pesticidemodels.eu](#).
Hoftijser, E., en M. Veenenbos, 2018. Bezem door de middelenkast Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier 2017-2018. CLM 960.

HSDB: Hazardous substances data bank: dinoseb. [Hazardous Substances Data Bank \(HSDB\): 1445 - PubChem \(nih.gov\)](#). Geraadpleegd op 30 juli 2024

Huda, N., 2023: Chemical Investigation of Dichloromethane Extract of Aloe Vera Peels: An Agricultural Waste. Theses from the university of Texas Rio Grande Valley.

IFRA, 2024: The complete IFRA Standards, up to and including the 51th amendment.

KNMI, 2014. <https://www.knmi.nl/nederland-nu/klimatologie/grafieken/maand/windrozen>. Geraadpleegd op 24 juli 2024.

Kruijne, R. en P.S.G. Ickenroth, 2020: Aanpak bestrijdingsmiddelen in het grondwater van het Maasstroomgebied. WUR rapport 3000.

Kuiper, P.J.C., 1996: Gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten in het uitslagwater van Oostelijk en Zuidelijk Flevoland. RIZA nota nr. 96.029.

KWR 2019: BTO Rapport Buffercapaciteit drinkwatervoorziening Nederland. BTO 2019.024 juli 2019.

LGN2022: DOI: [10.4121/688363cc-8c79-439f-bb0e-fe5d0deb3161.v1](https://doi.org/10.4121/688363cc-8c79-439f-bb0e-fe5d0deb3161.v1)

LGN3: [Vervaardiging en nauwkeurigheid van het LGN3-grondgebruiksbestand](#).

Wit, A.J.W. de, Heijden, Th.G.C. van der en H.A.M. Thunnissen, 1999. Wageningen, DLO-Starin Staring Centrum, Rapport 663.

Lommen J., Y. Gooijer en E. Hoftijser, 2016. Bezem door de middelenkast Drenthe 2015 – 2016. CLM-911.

Maafa, I.M., 2023: Inhibition of free radical polymerization: A review. *Polymers*, 15:488.

Mayer, L. et al., 2024. Widespread Pesticide Distribution in the European Atmosphere Questions their Degradability in Air. *Environmental Science and Technology*, 58: 3342-3352.

Notenboom, J., et al., 1999: Pesticides in ground water: occurrence and ecological impacts. RIVM report 601506002.

NVWA, 2021: NVWA waarschuwt opnieuw voor schadelijke stof DNP. [NVWA waarschuwt opnieuw voor schadelijke stof DNP | Nieuwsbericht | NVWA](#).

Oedzes, B., 1983: *Gewasbescherming 1982*.

Ordelman, H.G.K., et al., 1994: Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, Fenolherbiciden dinoseb dinoterb DNOC. RIZA nota 94.004.

Perchet, G., et al., 2008: Microbial population changes during bioremediation of nitroaromatic- and nitramine-contaminated lagoon. *International Biodeterioration & biodegradation* 61: 304-312.

PPDB: Pesticide Properties DataBase, 2024: Dinoterb (Ref: LS 63133). [Dinoterb \(Ref: LS 63133\) \(herts.ac.uk\)](#). Geraadpleegd op 30 juli 2024.

Prestemon, R., 1994. Selection and use of preservative-treated wood. Iowa State University.

Provincie Flevoland, 2024: Schriftelijke Statenvragen van de Statenfractie van de PvdD over normoverschrijding dinoterb, ingediend op 5 juni 2024, en de antwoorden daarop van het college van Gedeputeerde Staten zoals vastgesteld op 2 juli 2024 (3278217).

PubChem: dinoterb. [Dinoterb | C10H12N2O5 | CID 14994 - PubChem \(nih.gov\)](#). Geraadpleegd op 30 juli 2024.

PWN, 2024. <https://www.pwn.nl/hier-zuiveren-wij-uw-water>. Geraadpleegd op 02-08-2024.

SCCNFP, 2000: Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers concerning an initial list of perfumery materials which must not form part of fragrances compounds used in cosmetic products. SCCNFP/0320/00.

Schmidt, C.A., et al., 2002: Bepaling actueel risico van verspreiding via grondwater. RIZA rapport nr. 2002.025.

Smits, W.R., 1979: *Gewasbescherming 1978*.

Steinweg, C., A. Holsteijn, en C. van den Brink, 2018: Gebiedsdossier grondwaterwinning Onnen – de Punt. WATBF9270R001F01WM.

Stuart, M.E., et al., 2011: Emerging contaminants in groundwater.

Swartjes, F.A., A.M.A. van der Linden, N.G.F.M. van der Aa, 2016. Bestrijdingsmiddelen in grondwater bij drinkwaterwinningen: huidige belasting en mogelijke maatregelen. RIVM rapport 2016-0083.

- Sweco, 2023: Meetronde freatische grondwaterkwaliteit Provincie Utrecht 2023. 51016742.
- Takahshi, K.L., et al., 2004. Comparative studies on the spermatotoxic effects of dinoseb and its structurally related chemicals. *Reproductive toxicology*, 18, 4: 581-588.
- Teunissen-Ordelman, H.G.K., en Schrap, S.M., 1996: Bestrijdingsmiddelen: watersysteemverkenningen 1996: een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. Nota nr. 96.040.
- RIZA, 2002: Bepaling actueel risico van verspreiding via grondwater. RIZA rapport 2002.025.
- UN, 2002: REPORT OF THE INTERIM CHEMICAL REVIEW COMMITTEE ON THE WORK OF ITS THIRD SESSION. [lcrc3-19 \(pic.int\)](https://www.pic.int/)
- Van de Meent, D., de Zwart, D. en Posthuma, L., 2020: Screening-Level Estimates of Environmental Release Rates, Predicted Exposures, and Toxic Pressures of Currently Used Chemicals. <https://doi.org/10.1002/etc.4801>
- Van Loon, A., et al., 2020: Grondwaterkwaliteit Nederland 2020. KWR 2020.067.
- Van Meerendonk, J.H., et al., 1994: Speuren naar sporen II: Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. RIKZ rapport RIKZ-94.007.
- Van Rijn, J.P., N.M. van Straalen, en J. Willems, 1995: Handboek bestrijdingsmiddelen, gebruik & milieu-effecten.
- Verhagen, Kleingeld en Avis, 2020: Grondwaterkwaliteit provincie Flevoland. RHDHV: BG8779.
- Visser, P., 2024: Stoftransportberekeningen depot Hollandsch diep. KEXDKFZFSUAN-1071886725-6152:1.
- VMM, 2003: Waterkwaliteit – Lozingen in het water 2002.
- Wolman Salts. [Wolman Salts Fcap, Wood Preservative pesticide information \(pomerix.com\)](https://www.pomerix.com/). Geraadpleegd op 23 augustus 2024.

A.1 Meetlocaties HHNK en meetfrequentie

Overzicht van alle meetlocaties en meetfrequenties binnen het beheergebied van HHNK waar dinoterb is gemeten.

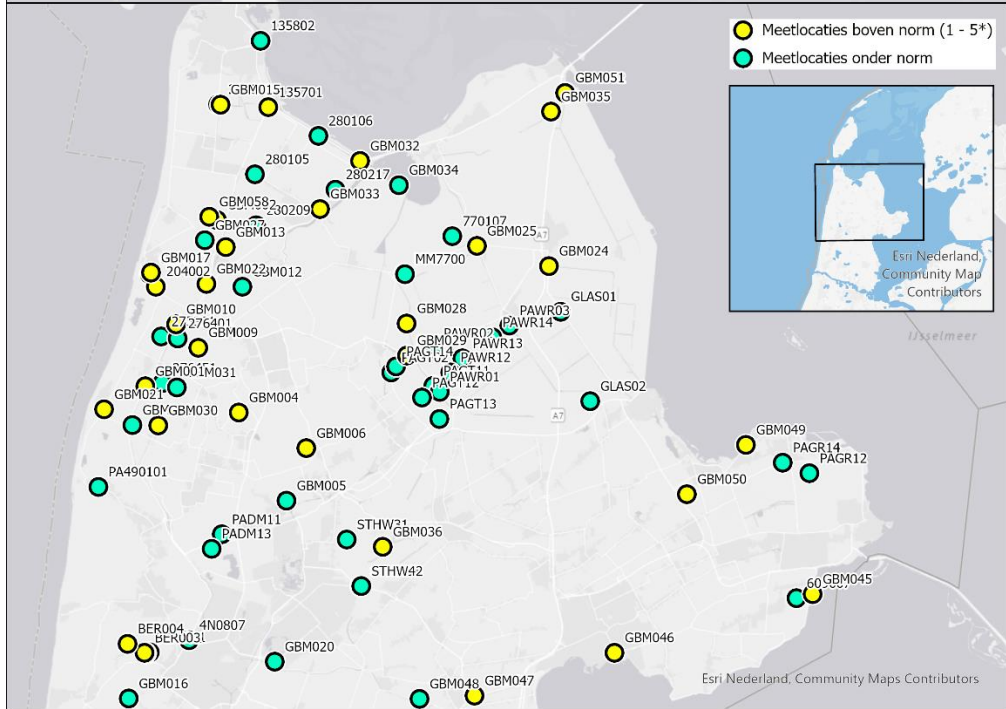
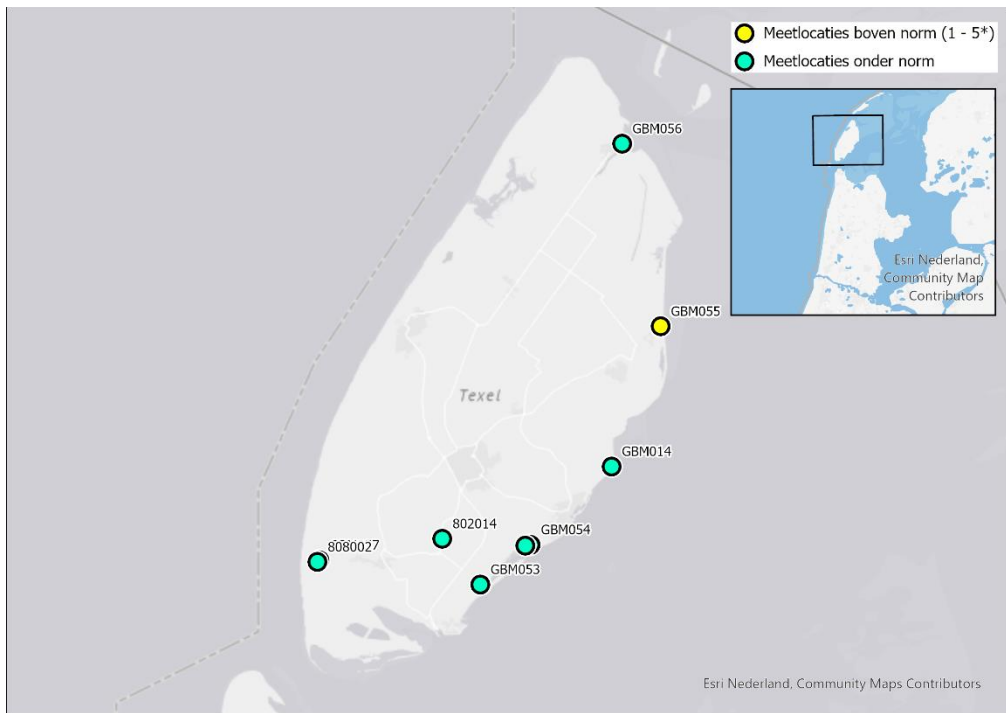
Meetlocatie	X (Rd)	Y (Rd)	Meetperiode	Aantal metingen	Aantal norm overschrijdingen	Percentage overschrijdingen
GBM047	126526	515016	2011 - 2023	56	6	11%
GBM032	120216	544507	2011 - 2023	57	5	9%
GBM050	138254	526126	2011 - 2023	57	5	9%
GBM021	106103	530801	2011 - 2023	58	4	7%
GBM022	111737	537729	2011 - 2023	57	4	7%
GBM029	122801	533784	2013 - 2021	15	4	27%
GBM024	130633	538712	2011 - 2023	58	3	5%
GBM042	121380	508390	2011 - 2023	56	3	5%
GBM015	112522	547614	2012 - 2023	51	3	6%
GBM030	109077	529917	2011 - 2023	18	3	17%
GBM028	122795	535546	2013 - 2023	17	3	18%
GBM003	134333	502148	2012 - 2023	15	3	20%
GBM017	108608	538258	2012 - 2023	12	3	25%
GBM033	118015	541858	2012 - 2021	11	3	27%
GBM025	126668	539812	2011 - 2023	58	2	3%
GBM023	127955	502532	2011 - 2017	37	2	5%
GBM038	106572	496922	2011 - 2023	18	2	11%
GBM040	120855	513389	2011 - 2023	17	2	12%
GBM035	130743	547224	2013 - 2021	15	2	13%
GBM002	112314	541260	2012 - 2021	11	2	18%
GBM046	134259	517385	2015 - 2022	11	2	18%
GBM004	113536	530633	2013 - 2021	10	2	20%
GBM036	121464	523227	2013 - 2021	7	2	29%
204002	108960	537580	2010 - 2022	53	1	2%
GBM045	145172	520610	2012 - 2023	40	1	3%
GBM001	108366	532078	2011 - 2023	36	1	3%
GBM010	110077	535500	2012 - 2023	35	1	3%

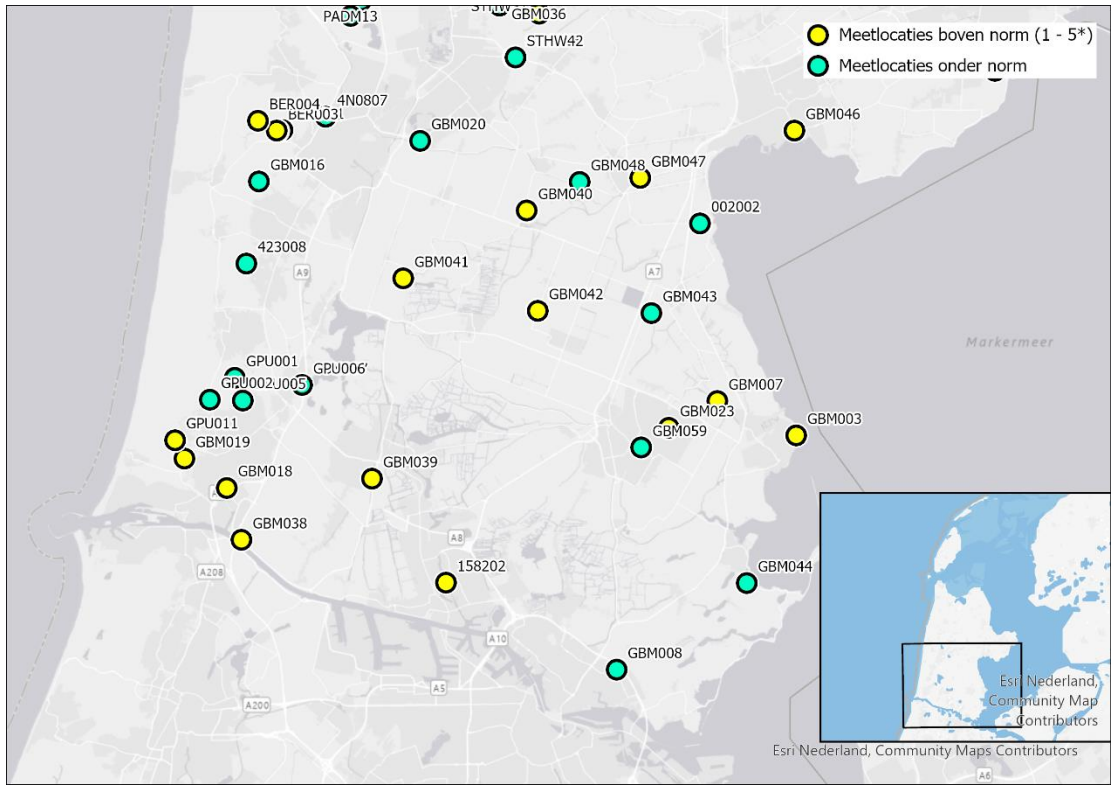
158202	116797	494790	2016 - 2022	28	1	4%
GBM018	105827	499531	2011 - 2023	18	1	6%
GBM049	141508	528844	2011 - 2023	18	1	6%
803016	122177	568246	2020 - 2022	15	1	7%
GBM051	131523	548265	2011 - 2023	15	1	7%
GBM009	111295	534211	2013 - 2021	14	1	7%
GBM041	114662	509998	2011 - 2021	13	1	8%
135701	115164	547465	2022	12	1	8%
GBM013	112802	539750	2015 - 2022	12	1	8%
GBM058	111889	541424	2015 - 2022	12	1	8%
GBM006	117252	528660	2015 - 2022	10	1	10%
GBM007	130386	503862	2012 - 2021	10	1	10%
GBM019	103704	500989	2014 - 2022	10	1	10%
GBM039	113097	499983	2014 - 2022	10	1	10%
GBM055	122174	568243	2015 - 2022	10	1	10%
BER002	108384	517356	2023	4	1	25%
BER003	108327	517382	2023	3	1	33%
BER004	107393	517883	2023	3	1	33%
GPU011	103233	501918	2023	3	1	33%
206003	112378	547627	1999 - 2010	63	0	0%
275301	109240	534824	1999 - 2010	63	0	0%
276401	110162	534722	1999 - 2010	63	0	0%
280105	114415	543764	1999 - 2010	63	0	0%
280106	117917	545885	1999 - 2010	63	0	0%
613002	126526	515016	1999 - 2010	63	0	0%
280209	114478	540966	1999 - 2010	62	0	0%
423008	106809	510750	1999 - 2010	62	0	0%
609007	144292	520385	1999 - 2010	62	0	0%
770107	125310	540356	1999 - 2010	62	0	0%
675120	138255	526125	1999 - 2010	61	0	0%
802014	114480	560769	1999 - 2010	61	0	0%
276451	109300	532260	1999 - 2010	58	0	0%
280217	118857	542933	2002 - 2010	52	0	0%

540012	121380	508390	1999 - 2007	48	0	0%
PAGT14	122204	533166	1999 - 2010	44	0	0%
PAGT12	123631	531452	1999 - 2010	43	0	0%
PAWR12	125192	532844	1999 - 2010	43	0	0%
PAWR14	127513	534777	1999 - 2010	43	0	0%
PAGR12	145008	527274	2003 - 2010	35	0	0%
PADM11	112579	523909	2003 - 2010	34	0	0%
PADM13	112030	523113	2003 - 2010	34	0	0%
PAGR14	143529	527868	2003 - 2010	34	0	0%
GBM012	113722	537562	2014 - 2023	32	0	0%
2002	129524	512754	2016 - 2022	28	0	0%
GBM059	126584	501539	2017 - 2023	20	0	0%
GBM034	122357	543176	2011 - 2023	18	0	0%
GBM005	116165	525766	2014 - 2023	17	0	0%
GBM027	111663	540136	2011 - 2023	17	0	0%
GBM052	131556	548252	2011 - 2022	17	0	0%
135802	114720	551140	2016 - 2021	16	0	0%
GBM031	110110	532006	2011 - 2022	16	0	0%
GBM014	120448	563318	2012 - 2023	15	0	0%
GLAS01	131289	536197	2008 - 2010	15	0	0%
GLAS02	132905	531257	2008 - 2010	15	0	0%
GBM016	107448	514852	2013 - 2021	14	0	0%
GBM008	125344	490445	2013 - 2021	13	0	0%
GBM011	107656	529935	2014 - 2021	13	0	0%
GBM048	123492	514831	2012 - 2022	13	0	0%
GBM020	115503	516884	2014 - 2022	11	0	0%
GBM053	115824	559164	2013 - 2023	11	0	0%
STHW31	119486	523629	2007 - 2009	11	0	0%
GBM043	127096	508269	2015 - 2022	10	0	0%
GBM044	131862	494765	2014 - 2022	10	0	0%
GBM054	117413	560535	2014 - 2022	10	0	0%
MM7700	122688	538263	2007 - 2008	10	0	0%
MM7701	122645	538291	2007 - 2008	10	0	0%

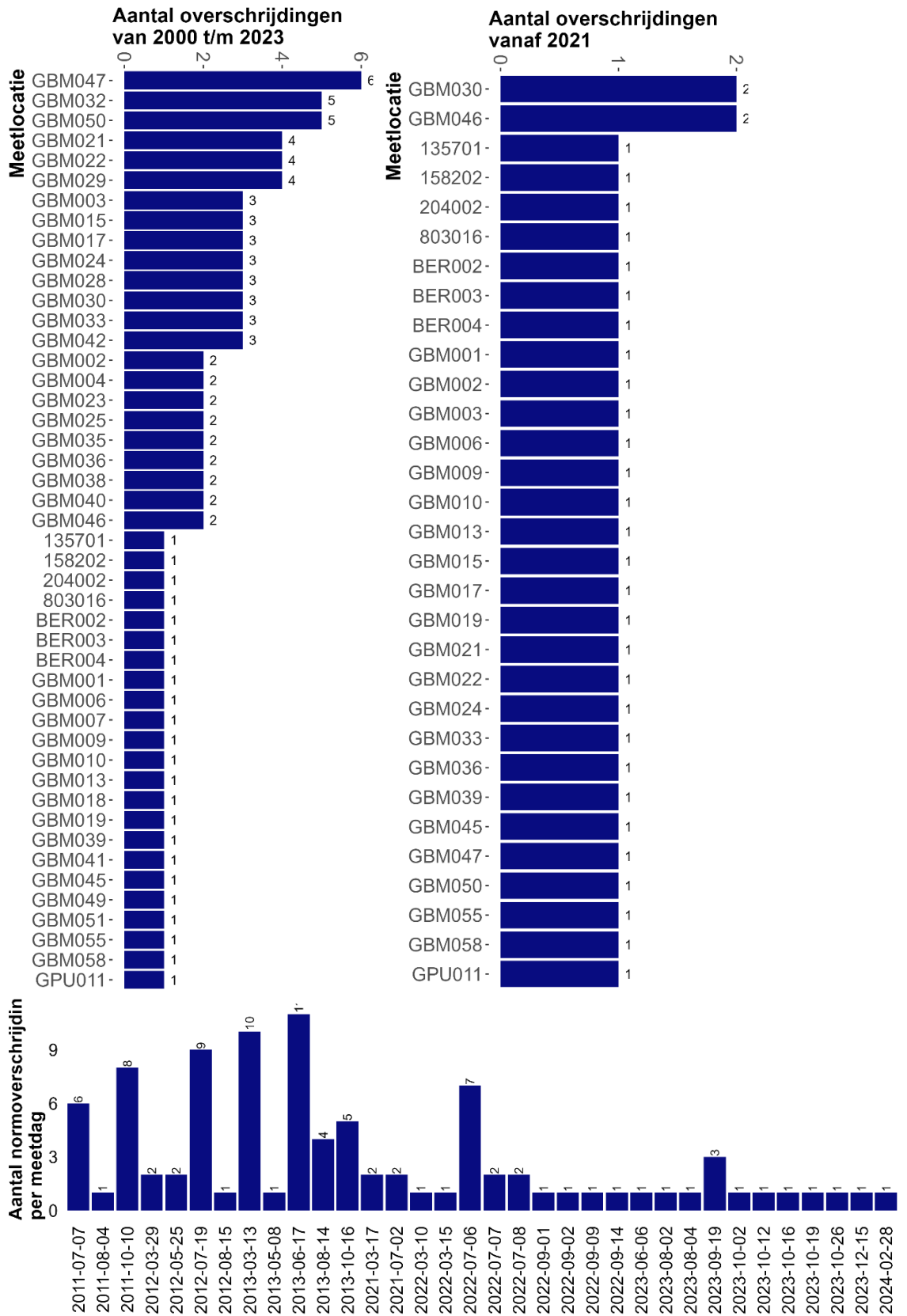
PA490101	105775	526536	1999 - 2003	10	0	0%
PAGT01	122790	533777	1999 - 2003	10	0	0%
PAGT02	121942	532844	1999 - 2003	10	0	0%
PAGT11	124246	532100	1999 - 2003	10	0	0%
PAGT13	124599	530269	1999 - 2003	10	0	0%
PAWR01	124603	531774	1999 - 2003	10	0	0%
PAWR02	124265	534178	1999 - 2003	10	0	0%
PAWR03	128452	535432	1999 - 2003	10	0	0%
PAWR13	125868	533621	1999 - 2003	10	0	0%
STHW42	120285	521051	2007 - 2009	10	0	0%
GBM056	120820	574679	2015 - 2021	8	0	0%
GBM037	109591	504663	2014 - 2021	7	0	0%
GBM057	110160	560020	2015 - 2021	7	0	0%
BER001	108622	517404	2023	4	0	0%
4N0807	110792	518070	2023	3	0	0%
GPU001	106241	505038	2023	3	0	0%
GPU005	106625	503897	2023	3	0	0%
GPU006	109591	504663	2023	3	0	0%
GPU002	104974	503946	2023	2	0	0%
STHW16	120231	521058	2007 - 2007	1	0	0%

Overzicht alle meetlocaties dinoterb beheergebied HHNK 1999-2023



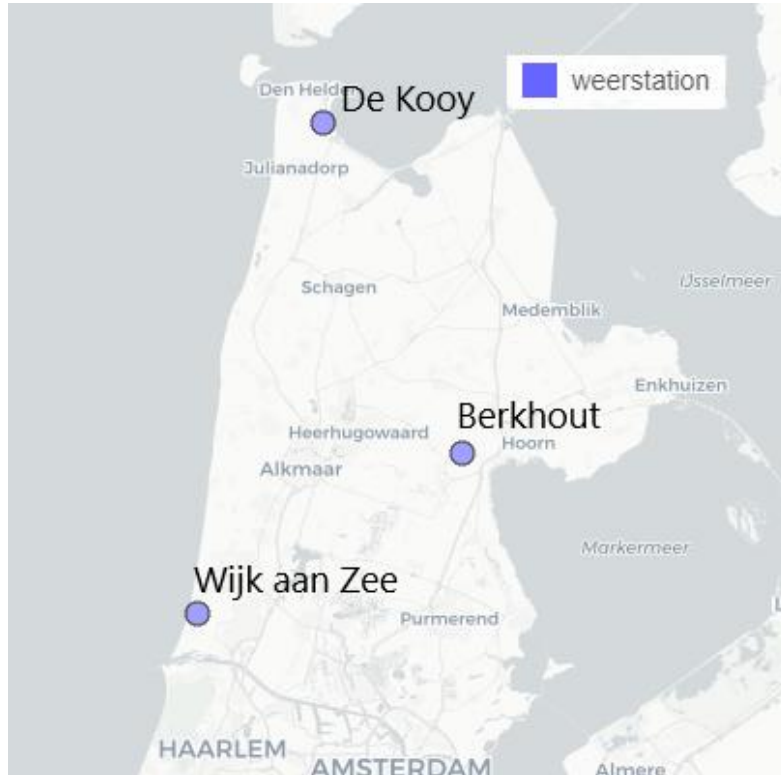


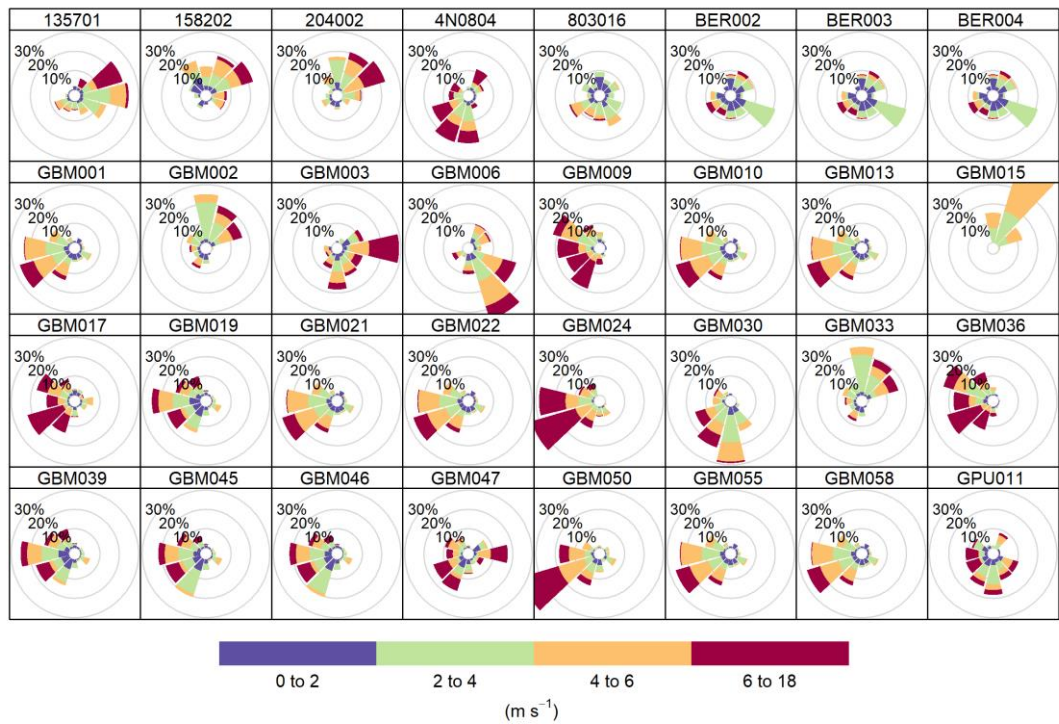
A.3 Frequentie normoverschrijdende concentraties per meetlocatie



A.4 Windrozen alle normoverschrijdende meetlocaties

Windrozen zijn gebaseerd op uurgemiddelde waarde van de laatste 10 dagen voordat de meting met normoverschrijdende concentratie is uitgevoerd. Windrichting en snelheid zijn afkomstig van KNMI weerstations De Kooy en Berkhout. Voor het station Wijk aan Zee was geen informatie over windrichting of windsnelheid beschikbaar.





A.5 Windrozen van bollenstreek en Hoorn – Enkhuizen HHNK normoverschrijdende meetlocaties

Windrozen zijn gebaseerd op uurgemiddelde waarde van de laatste 10 dagen voordat de meting met normoverschrijdende concentratie is uitgevoerd





A.6 Stromingsrichtingen

Zwanenwater



Volendam



Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

Deltares

www.deltares.nl