



Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
Commission Internationale pour la Protection du Rhin
Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn

**Bijlage bij
ICBR-rapport 183**

Stofgroep biociden

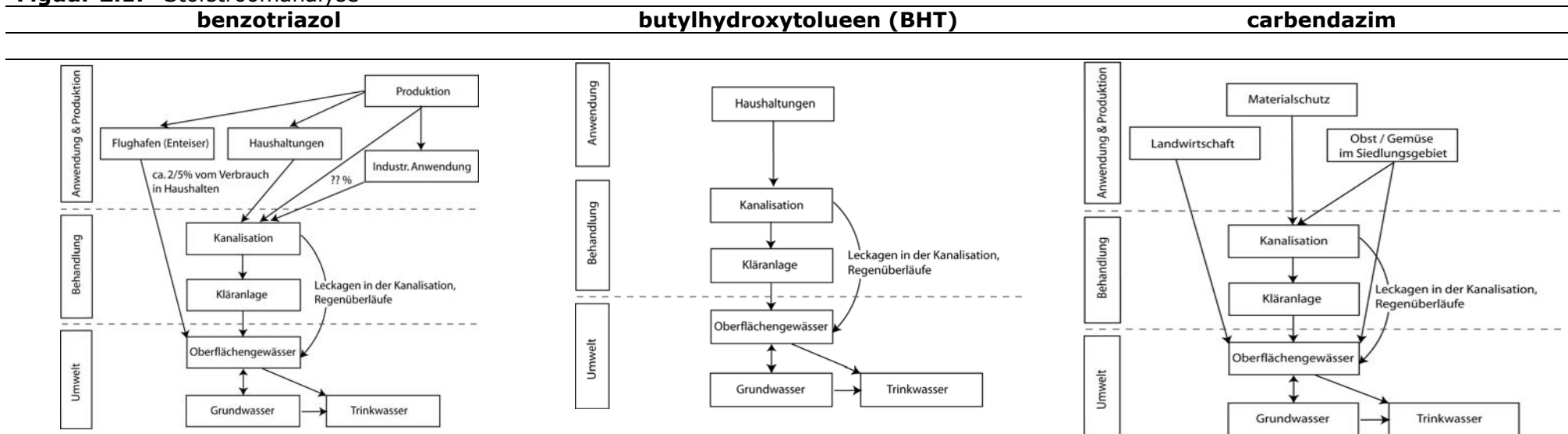
1. Algemene stofgegevens

Tabel 1: Algemene stofgegevens

Naam van de stof	CAS-nr.	Handelsnaam (voorbeelden)	Gebruik	Bron
benzotriazol	95-14-7		zilverbeschermer in afwasmiddelen; corrosiewerend middel in koelvloeistoffen, antivriesmiddelen en ontdooiingsmiddelen	
butylhydroxytolueen (BHT)	128-37-0		corrosiewerend middel (antioxidant)	
carbendazim	10605-21-7		schimmelwerend middel (wordt gebruikt in de landbouw en de gebouwbescherming)	
diethyltoluamide (DEET)	134-62-3	Autan Family Care Softspray®, Autan Tropical®, OFF® und Nobite® Haut, Anti Brumm® Zecken Stopp	insectenwerend middel	
mecoprop	93-65-2		gevelbescherming, bescherming van platte daken (bitumen), landbouwtoepassingen (bestrijdingsmiddelen)	

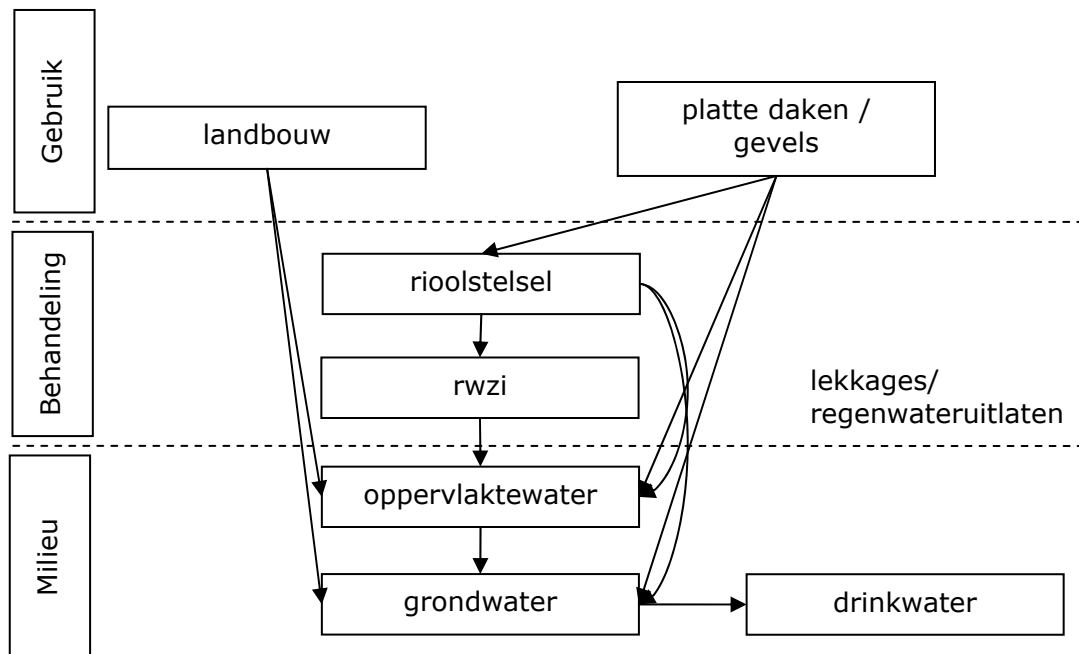
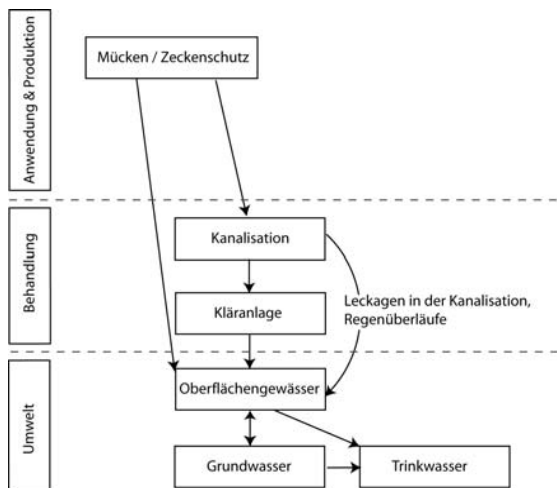
2. Basisschema voor de stofstroomanalyse

Figuur 2.1: Stofstroomanalyse



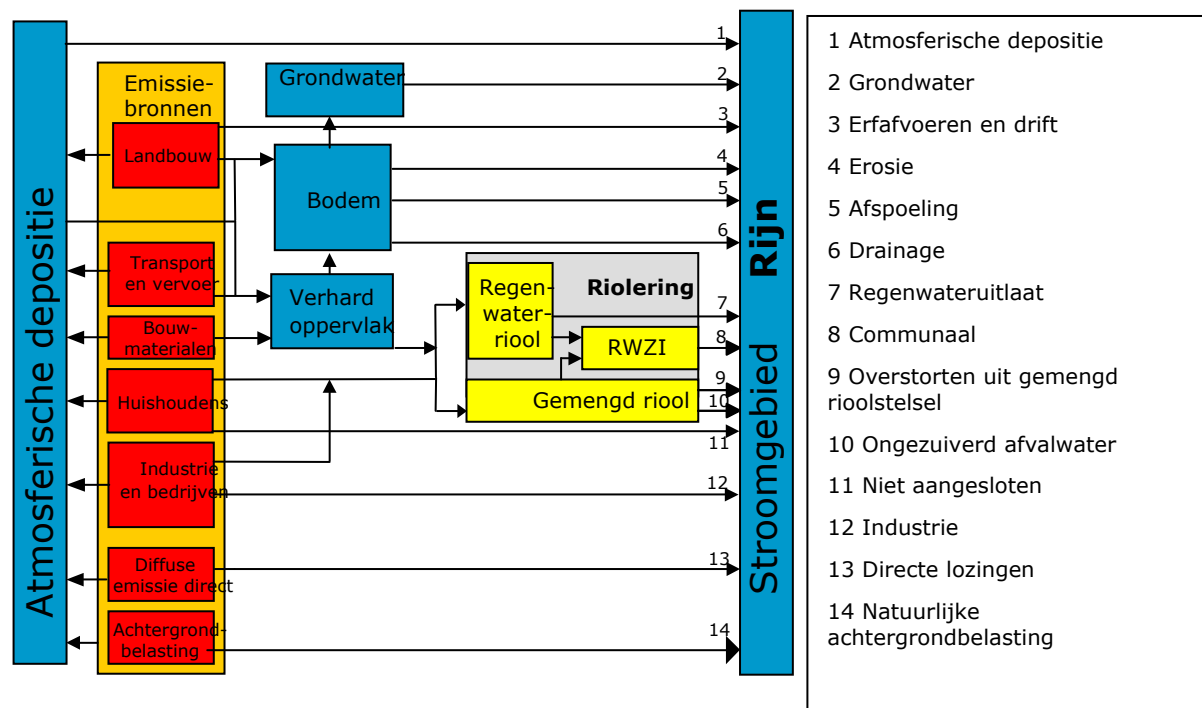
diethyltoluamide (DEET)

mecoprop



3. Emissie (productie en gebruik)

Figuur 3.1: Emissieroutes



Tabel 3.1: In het Rijnstroomgebied geproduceerde hoeveelheden

Naam van de stof	AT	CH	DE	FR	LU	NL	Totaal	Bron
Geproduceerde hoeveelheden (in kg/jaar)								
benzotriazol								
butylhydroxytolueen (BHT)								
carbendazim								
diethyltoluamide (DEET)								
mecoprop								
Aantal producerende bedrijven								
benzotriazol								
butylhydroxytolueen (BHT)								
carbendazim								
diethyltoluamide (DEET)								
mecoprop								

Tabel 3.2: In het Rijnstroomgebied gebruikte hoeveelheden

Naam van de stof	AT	CH	DE	FR	LU	NL	Totaal	Bron
Totaal nationaal verbruik (in kg/jaar)								
benzotriazol		16.000						(Hollender et al. 2007)
butylhydroxytolueen (BHT)								
carbendazim		26.000						(FriedliPartner 2007)
diethyltoluamide (DEET)		540						(FriedliPartner 2007)
mecoprop								
Gebruikte hoeveelheid per capita in het Rijnstroomgebied (in mg/inwoner/jaar)								
benzotriazol		2.130*						
butylhydroxytolueen (BHT)								

Naam van de stof	AT	CH	DE	FR	LU	NL	Totaal	Bron
carbendazim		3.470*						
diethyltoluamide (DEET)		67*						
mecoprop								

*Aanname: 80% van Zwitserland watert af op de Rijn.

Tabel 3.4: Meetgegevens voor de emissieroutes (of procentueel aandeel van de afzonderlijke emissieroutes, zie tabel 3.5)

Benzotriazol ($\mu\text{g/l}$)							
Emissieroute	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	36	36	0,135	6,767	10,820	91,000	Micropoll DB Bafu (FOEN 2008)

Legenda: BG = bepalingsgrens

Butylhydroxytolueen (BHT) ($\mu\text{g/l}$)							
Emissieroute	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	0	0					Micropoll DB Bafu (FOEN 2008)

Carbendazim ($\mu\text{g/l}$)							
Emissieroute	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	66	64	0,011	0,365	0,470	1,600	Micropoll DB Bafu (FOEN 2008)
	92	78	0,02	0,07	0,31	7,2	RWS-WD/STOWA (2009)
Ongezuiverd afvalwater uit gemengd rioolstelsel (10)	46	46	0,02	0,11	0,38	2,4	RWS-WD/STOWA (2009)

Diethyltoluamide (DEET) (µg/l)							
Emissieroute	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	0	0					Micropoll DB Bafu (FOEN 2008) RWS-WD/STOWA (2009)
	181	181	0,02	0,11	0,19	2,6	
Ongezuiverd afvalwater uit gemengd rioolstelsel (10)	68	68	0,14	1,19	1,49	6,2	RWS-WD/STOWA (2009)

Mecoprop (µg/l)							
Emissieroute	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	20	13	0,028	0,253	0,407	1,573	Micropoll DB Bafu (FOEN 2008) RWS-WD/STOWA (2009)
	77	48	0,02	0,1	0,27	6,1	
Ongezuiverd afvalwater uit gemengd rioolstelsel (10)	15	15	0,13	0,58	0,79	3,8	RWS-WD/STOWA (2009)

Tabel 3.5: Procentueel aandeel van de afzonderlijke emissieroutes

Emissieroute	benzotriazol	butylhydroxy- tolueen (BHT)	carbendazim	diethyl- toluamide (DEET)	mecoprop	Bron
Atmosferische depositie (1)						
Grondwater (2)						
Erfafvoeren en drift (3)					~50%	
Erosie (4)						
Afspoeling (5)						
Drainage (6)						
Regenwateruitlaat (7)			? % (materiaal- bescherming: afspoeling van verharde oppervlakken)		? % (materiaal- bescherming: afspoeling van verharde oppervlakken)	
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	~95%	~97%	~80%	~95%	~50%	
Overstorten uit gemengd rioolstelsel (9)	1-2%	1-2%	1-2%	1-2%	1-2%	
Ongezuiverd afvalwater uit gemengd rioolstelsel (10)	1-2%	1-2%	? % (materiaal- bescherming: afspoeling van verharde oppervlakken)	1-2 %	? % (materiaal- bescherming: afspoeling van verharde oppervlakken)	
Niet aangesloten (11)						
Directe lozingen vanuit de industrie (12)	~3% (luchthavens)					(Giger et al. 2006)
Directe lozingen (13)				? (directe lozingen bij recreatie)		
Natuurlijke achtergrondbelasting (14)						

4. Immissie (gemeten concentraties en vrachten, berekende vrachten)

4.1 Gemeten concentraties

Tabel 4.1.1: Concentraties in de Rijn en zijn belangrijkste zijrivieren ($\mu\text{g/l}$)

benzotriazol ($\mu\text{g/l}$)									
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Rijn									
Weil am Rhein BL		Zwitserland	9	9	0,08	0,1	0,11	0,19	(Singer et al.2008)
Koblenz	590,3	Zwitserland	26	26	0,11	0,48	0,53	1,15	(Singer et al.2008)
Lobith		NL	25	25	0,04		0,31	1,10	RIWA (2001-2008)

butylhydroxytolueen (BHT) ($\mu\text{g/l}$)									
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Rijn									
Weil am Rhein BL		Zwitserland	0						

carbendazim ($\mu\text{g/l}$)									
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Rijn									
Weil am Rhein BL		Zwitserland	12	12	0,003	0,005	0,005	0,006	(Singer et al. 2008)
Lobith		NL	13	13	0,01		0,027	0,052	RIWA (2001-2008)

zijrivier									
Andijk (IJsselmeer)		NL	32	26	0,015		0,027	0,08	RIWA (2001-2008)
Nieuwegein (Lekkanaal)		NL	209	87	0,01		0,025	0,09	RIWA (2001-2008)
Nieuwersluis (Amsterdam-Rijnkanaal)		NL	58	44	0,01		0,032	0,1	RIWA (2001-2008)

diethyltoluamide (DEET) (µg/l)									
Naam van de Meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Rijn									
Weil am Rhein BL		Zwitserland	12	12	0,009	0,014	0,025	0,110	(Singer et al. 2008)
zijrivier 1									
Andijk (IJsselmeer)		NL	3	2	0,01		0,01	0,01	RIWA (2001-2008)
zijrivier 2									
Nieuwegein (Lekkanaal)		NL	16	4	0,01		0,013	0,03	RIWA (2001-2008)

mecoprop (µg/l)									
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Rijn									
Weil am Rhein BL		Zwitserland	51	21	0,010	0,014	0,015	0,026	(Singer et al. 2008)
Watercontrolestation Süd/Bad Honnef	640	DE	93	81	0.010	0.013	0.016	0.061	LANUV (2009)
Bad Godesberg	648	DE	34	31	0.013	0.013	0.015	0.051	LANUV (2009)
Stürzelberg	726	DE	7	7	0.013	0.013	0.013	0.013	LANUV (2009)
Düsseldorf-Flehe	732	DE	46	41	0.013	0.013	0.015	0.062	LANUV (2009)
Watercontrolestation Rhein-Nord Kleef-Bimmen	865	DE	141	121	0.0100	0.013	0.019	0.089	LANUV (2009)
Lobith	863	NL	98	4	0,01		0,023	0,04	RIWA (2001-2008)
zijrivier 1									
Andijk (IJsselmeer)		NL	92	25	0,01		0,014	0,05	RIWA (2001-2008)
zijrivier 2									
Nieuwegein (Lekkanaal)		NL	88	30	0,01		0,016	0,19	RIWA (2001-2008)
Nieuwersluis (Amsterdam-Rijnkanaal)		NL	120	91	0,01		0,031	0,14	RIWA (2001-2008)

Legenda: BG = bepalingsgrens

Tabel 4.1.2: Overzicht van de concentraties in overige oppervlaktewateren (µg/l)

benzotriazol							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Zwitserland	331	319	0,010	1,030	1,350	5,440	(FOEN 2008)
butylhydroxytolueen (BHT)							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Zwitserland	0						
carbendazim							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Zwitserland	36	35	0,002	0,002	0,012	0,100	(FOEN 2008)
diethyltoluamide (DEET)							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Zwitserland	236	236	0,010	0,040	0,135	7,310	(FOEN 2008)
mecoprop							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen (n)	n > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Zwitserland	90	82	0,001	0,016	0,053	0,778	(FOEN 2008)

Legenda: BG = bepalingsgrens

Tabel 4.1.3 Concentratie in grondwater en drinkwater

benzotriazol (µg/l)							
Rijnoeverstaat	Aantal metingen	Waarden > BG	Minimum	Mediaan	Gemiddelde	Maximum	Bron
Grondwater							

Drinkwater (oeverfiltraat)							
CH	9	9	0.05	0.1	0.11	0.2	AWEL, 2005
Drinkwater (kraan)							

Legenda: BG = bepalingsgrens

4.2 Vrachten

Tabel 4.2.1: In de Rijn gemeten vrachten (kg/jaar)

Gemeten vrachten								
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Aantal metingen	Waarden > BG	Afvoer	Referentiejaar	Vracht	Bron
Naam van stof 1								
Naam van stof 2								
Naam van stof 3								

Naam van stof 4								

Legenda: BG = bepalingsgrens

Tabel 4.2.2: Met modellen berekende vrachten

Berekende vrachten						
Naam van de meetlocatie	km	Rijnoeverstaat	Oppervlak van het deelstroomgebied (km²)	Referentiejaar	Vracht kg/jaar	Bron
benzotriazol						
Duitsland onder het Bodenmeer		DE			33	
Duitsland boven het Bodenmeer		DE			61	
Oostenrijk en Liechtenstein (boven het Bodenmeer)		AT			16	
Zwitserland boven het Bodenmeer		CH			58	
Zwitserland onder het Bodenmeer		CH			5'140	
TOTAAL		AT, CH, DE			5'310	

5. Beoordelingscriteria (kwaliteitscriteria)

Tabel 5.1: Bestaande nationale en internationale kwaliteitscriteria

Naam van de stof	Kwaliteitscriteria										Bron	
	MKN	Rijn-MKN	ICBR-doelstelling	Nationale waarden						Overige IAWR-waarden		Overige GOW's (UBA, 2003)
				AT	CH	DE	F R	L U	NL			
benzotriazol											1 µg/l	0,1 µg/l
butylhydroxytolueen (BHT)											1 µg/l	0,1 µg/l
carbendazim											0,1 µg/l	0,1 µg/l
diethyltoluamide (DEET)											0,1 µg/l	0,1 µg/l
mecoprop		18 µg/l									0,1 µg/l	0,1 µg/l

Legenda: MKN = milieukwaliteitsnorm
 IAWR = Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (Internationaal Samenwerkingsverband van Waterleidingbedrijven in het Rijnstroomgebied)

Tabel 5.2: Inventaris van toxiciteitsgegevens

Stof	NOEC chronisch (µg/l)	NOEC acuut (µg/l)	Soort	Eindpunt	AF acuut	AF chronisch	PNEC chronisch (µg/l)	PNEC acuut (µg/l)	Bron
benzotriazol	3000		<i>Daphnia magna</i> (watervlo)	voortplanting		100	30		Hem et al. 2003
butylhydroxy toluen (BHT)	140		<i>Daphnia magna</i> (watervlo)	niet vermeld		100	1,4		www.inchem.org/documents/sids/sids/128370.pdf
carbendazim	1.5		<i>Daphnia magna</i> (watervlo)	biomassa		10	0,15		EC 2007
diethyltoluamide (DEET)	71250		Regenboogforel	LC50 (4d)		1000	71,3		U.S. EPA 2008
mecoprop									

Legenda: NOEC = **N**o **o**bserved **e**ffect **c**oncentration
 AF = **A**ssessment **f**actor
 PNEC = **P**redicted **n**o **e**ffect **c**oncentration

6. Strategie-aanpak (mogelijke reductiemaatregelen)

Tabel 6.1: Potentiële maatregelen aan de bron

Maatregel	Effect/beoordeling van de maatregel	Betrokken indicatorstoffen	Benodigde tijd			Bron
			< 5 jaar	5 tot 10 jaar	> 10 jaar	
Regulering van stoffen (substituten)				x		
Optimalisatie van het gebruik (overbodig en onnodig overvloedig gebruik vermijden)				x		
Green chemistry (Start-project)				x		
Alternatieve systemen voor stedelijk waterbeheer (gescheiden stofstromen)				x		

Tabel 6.2: Potentiële mogelijkheden voor de reductie van de emissie langs verschillende emissieroutes

Emissieroute	Relevantie	Maatregel	Effect/beoordeling van de maatregel	Geëlimineerde indicatorstoffen	Benodigde tijd			Bron
					< 5 jaar	5 tot 10 jaar	> 10 jaar	
Atmosferische depositie (1)								
Grondwater (2)								
Erfafvoeren en drift (3)	2			mecoprop				
Erosie (4)								
Afspoeling (5)	2	GLP	Emissies kunnen niet meer veel worden verminderd, omdat over het algemeen bij de omgang met pesticiden de GLP wordt toegepast	mecoprop				
Drainage (6)	2			mecoprop				
Regenwateruitlaat (7)	1							
Emissies vanuit gemeentelijke rwzi's (8)	3	Stand van de techniek	Vermindering van de emissie van gemakkelijk afbreekbare stoffen	benzotriazol, carbendazim, DEET, BHT	X	X		
		- Biologie, sibleeftijd	Goede eliminatie van veel actieve stoffen					
		Geavanceerde methodes met brede werking	Kan voor bepaalde stoffen zinvol zijn, maar is voor de meeste stoffen amper van belang					
Overstorten uit gemengd rioelstelsel (9)	1	Afmetingen optimaliseren voor regensituaties		benzotriazol, carbendazim, DEET, BHT			X	
Ongezuiverd afvalwater uit gemengd rioelstelsel (10)	1	Zo mogelijk alle huishoudens / gemeenten aansluiten op de riolering / het netwerk van rwzi's		benzotriazol, carbendazim, DEET, BHT			X	
Niet aangesloten (11)	1							

Directe lozingen vanuit de industrie (12)	1	Optimalisatie van chemische processen Awzi's bij (industriële) bedrijven Optimalisatie van het gebruik		benzotriazol (luchthavens)	X			
Directe lozingen (13)	2							
Natuurlijke achtergrondbelasting (14)	0							

Legenda:

Aandeel van de emissieroute aan de totale emissie in de Rijn

0 = niet van belang

1 = van weinig belang (emissie < 10%)

2 = van gemiddeld belang (emissie 10 - 50%)

3 = van groot belang (emissie > 50%)

GLP = **G**oede **l**andbouw**p**raktijk

Tabel 6.3: Voor de algemene strategie van de ICBR te gebruiken elementen

Maatregel	Benodigde tijd		
	< 5 jaar	5 tot 10 jaar	> 10 jaar

Bibliografie

AWEL (2008). "Organische Spurenstoffe im Grundwasser des Limmattales". Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich

FOEN (2008). "Swiss Federal Office for the Environment (FOEN), Project Micropoll, Database with Swiss monitoring data."

FriedliPartner (2007). "FriedliPartner AG: Projekt Biomik: Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen."

Giger, W., C. Schaffner, et al. (2006). "Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes." *Environ. Sci. Technol.* **40**(23): 7186-7192.

Hollender, J., C. McArdeall-Bürgisser, et al. (2007). "Mikroverunreinigungen Vorkommen in Gewässern der Schweiz und Bewertung." *gwa* **11/2007**.

RIWA (2001-2008). Jaarrapporten 'De Rijn' in de jaren 2001 t/m 2008.

RWS-WD/STOWA (2009). KRW- en EPRTR-stoffen in influent en effluent van rwzi's . Watson database 2000-2008. StOWA 2009-30.

Singer, H., S. Huntscha, et al. (2008). "Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel. In Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Umwelt BAFU." *Eawag*.

SyracuseResearchCorporation (2005). Interactive PhysProp Database; Collected experimental octanol-water coefficients and Henry's Law constants, <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.