

Stichting Waterproef

T.a.v. [redacted]
[redacted]
[redacted]

Datum

12 augustus 2025

Ons kenmerk

11211052-002-BGS-0003

Aantal pagina's

1 van 8

Contactpersoon

[redacted]

Doorkiesnummer

+ [redacted]

E-mail

[redacted]@deltares.nl

Onderwerp

Samenvatting Deltares aanbevelingen bij de analyse van GewasBeschermingsMiddelen (GBM)

Geachte [redacted] beste [redacted],

Inleiding

Deze managementsamenvatting is bedoeld om duiding te geven aan de onderliggende Deltares rapportages waarin onderzocht is of er mogelijk vals positieve data zijn in de door Waterproef gerapporteerde waarden van GewasBeschermingsMiddelen (GBM's). De opdracht om de data te duiden komt van Waterproef en is bedoeld als aanzet tot een bredere lab samenwerking om de kwaliteit van het meten van GBM stoffen te verbeteren.

Aanleiding om naar de GBM meettechniek te kijken was mede het Deltares bronnenonderzoek naar Dinoterb¹. Deze managementsamenvatting gaat niet over Dinoterb, hiervoor zijn in opdracht van Waterproef apart aanbevelingen gedaan². De opdracht om te onderzoeken of er mogelijk sprake is van vals positieve data komt van Waterproef en is uitgevoerd op de door Waterproef beschikbaar gestelde ruwe data (de data zoals deze gemeten worden zonder filtering) in de periode 01-01-2020 tot en met 01-12-2024. Hiertoe wordt een door Deltares ontwikkelde systematiek toegepast die kan resulteren in het duiden van stoffen als aandachtstof. In de Deltares memo van 4 juli 2025³ is deze systematiek toegelicht.

Een aandachtstof betekent dat de analysemethode een verhoogd risico op vals positieve resultaten kent, het betekent niet dat de door Waterproef gerapporteerde data onbetrouwbaar zijn. Deltares heeft eerder getoetst of Waterproef de voor accreditatie benodigde

¹ Deltares, Bronnenonderzoek dinoterb - Een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse, document ID 11210817-002-BGS-0004, 26-09-2024

² 'Deltares, Dinoterb bij Waterproef, Onderzoek naar mogelijke contaminatie, vals positieve metingen bij analyses van Dinoterb', document ID 11211052-002-BGS-0002, 04-07-2025

³ Deltares memo, Omvang en impact onregelmatigheden ruwe data in de analyse van gewasbeschermingsmiddelen bij Waterproef, 04-07-2025

kwaliteitsstappen voor rapportage van meetdata heeft gevolgd. Dit is naar het oordeel van Deltares het geval, de gerapporteerde resultaten van de GBM stoffen van Waterproef voldoen aan de kwaliteitseisen conform de voorwaarden voor accreditatie.

In deze managementsamenvatting worden geen nieuwe conclusies getrokken ten opzichte van de eerdere rapportages. De resultaten in de onderliggende rapporten en memo's zijn leidend.

Kader: Samenhang met eerdere Deltares rapporten

In het rapport 'Dinoterb bij Waterproef, Onderzoek naar mogelijke contaminatie, vals positieve metingen bij analyses van Dinoterb'¹ heeft Deltares geconstateerd dat voor de gebruikte meetmethode⁴ voor de analyse van GewasBeschermingsMiddelen (GBM) het risico bestaat dat er concentraties gerapporteerd worden die 'vals positief' zijn⁵. Vals positief houdt in dat de stof gemeten wordt, maar niet voorkomt. De aanleiding om naar vals positieve concentraties te kijken, waren de bevindingen in het 'Bronnenonderzoek dinoterb - Een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse, Deltares, 2024'. In de Deltares memo 'Omvang en impact onregelmatigheden ruwe data in de analyse van gewasbeschermingsmiddelen bij Waterproef'⁶ is *het risico op het rapporteren van een vals positief resultaat* nader uitgewerkt en getoetst op de ruwe meetdata van Waterproef⁷.

Deltares aanpak

De basis voor de Deltares evaluatie zijn de prestatiekenmerken zoals gelden volgens de NEN-normen (of waar van toepassing de eigen methoden van Waterproef)⁸ (zie Tabel 1 in Bijlage A). Deze prestatiekenmerken zijn onderdeel van de accreditatie⁹. Deltares heeft in het Dinoterb rapport vastgesteld dat het laboratorium validatierapport, met daarin aandacht voor de prestatiekenmerken, is uitgevoerd volgens de geldende eisen¹⁰.

Op basis van de prestatiekenmerken en op basis van het meetprincipe van de GBM-meetmethode heeft Deltares onderscheid gemaakt in 9 kwaliteitsindicatoren. Deze kwaliteitsindicatoren zijn verdeeld in 5 klassen, waarbij klasse 1 zeer betrouwbaar is en klasse 5 het minst betrouwbaar. De kwaliteitsindicatoren zijn door Deltares ontwikkeld en zijn geen onderdeel van NEN-normen (of eigen methoden) en zijn daarmee ook geen onderdeel van de laboratorium accreditatie.

Het doel van deze aanpak is om aan te geven voor welke stoffen de GBM-meetmethode gevoelig is voor vals positieve metingen, niet om voor individuele metingen aan te geven of er sprake is van een vals positief resultaat.

Het pakket aan GBM-stoffen wordt steeds groter (momenteel ruim 250 stoffen). Dit legt ook druk op de methode voor analyse. De NEN-normen zijn de basis voor kwaliteitsborging van individuele metingen. Het is raadzaam de methode voor analyse te blijven benchmarken voor stoffen waarvoor de methode relatief gevoelig is. De Deltares studie naar mogelijk vals positieve resultaten op basis van de ruwe data van Waterproef is bedoeld als een oproep om

⁴ LS-MS/MS (liquid chromatography-tandem mass spectrometry) of GC-MS/MS (gas chromatography-tandem mass spectrometry); MS/MS is de generieke term voor de QqQ (Triple Quadrupole Mass Spectrometry) configuratie die Waterproef gebruikt

⁵ Er is ook een risico op 'valse negatief', maar dit vraagt een andere beschouwing van de data. Omdat deze analyse in beperkte mate heeft plaatsgevonden wordt hier nu niet over gerapporteerd.

⁶ Deltares, geen kenmerk, 04-07-2025

⁷ De verwerking van de ruwe meetdata door Deltares is beschreven in de memo 'Behandeling ruwe LC-MS & GC-MS data Waterproef', 12-02-2025

⁸ De toegepaste NEN en eigen meetmethoden zijn opgenomen in de accreditatieverklaring, in NEN 7777+C1:2022 wordt specifiek ingegaan op de prestatiekenmerken van meetmethodes van milieumonsters

⁹ Registratienummer: L 446 Accreditatieverklaring normatief document: EN ISO/IEC 17025:2017

¹⁰ NEN-NTA 8379: 2014 (withdrawn 10/01/2019). Water quality - Guidelines for the identification of target compounds by gas and liquid chromatography and mass spectrometry

met meerdere laboratoria en eindgebruikers kennis te delen en op basis van hulpmiddelen zoals kwaliteitsindicatoren de data analyse te verbeteren.

Wat heeft de data analyse van Deltares aangetoond?

Er is een beperkt aantal stoffen waarvoor de meetmethode gevoelig is voor vals positieve resultaten. Welke stoffen dit betreft en hoe dit bepaald is, wordt hier toegelicht.

In cijfers, het aantal stoffen waarvoor door Deltares minimaal gedurende één periode (er is onderscheid gemaakt in de periode voor en na 2022) éénmaal een klasse 5 indeling voor één van de negen kwaliteitsindicatoren is bepaald:

- 136 van de 146 op de LC-MS/MS gemeten GBM stoffen, en
- 20 van de 122 stoffen op de GC-MS/MS gemeten GBM stoffen

Van de negen kwaliteitsindicatoren kwam een lage score (klasse 5) het relatiefst vaak voor op basis van twee indicatoren:

- De hoogte en stabiliteit van de Signaal to Noise (S/N-ratio), en
- De stabiliteit voor Kal 7¹¹.

Waarom scoren deze twee kwaliteitsindicatoren laag? – Omzetting van de meetmethode

Vanaf begin 2022 tot 01-12-2024 neemt de S/N-ratio bij alle GBM stoffen gemeten in pakket 1^{12,13} sterk af. Op basis van deze evaluatie heeft Waterproef achterhaald wat de oorzaak is van het sterk reduceren van de S/N-ratio voor veel componenten. De gevonden oorzaak was dat er een door Waterproef geïnitieerde omzetting in de meetmethode heeft plaatsgevonden. Hierdoor is de gevoeligheid van de meting afgenomen¹⁴. De door Waterproef uitgevoerde analyse op de impact van een lage gevoeligheid leverde op dat dit mogelijk invloed heeft op de gemeten concentraties op en rond de rapportagegrens. Met als consequentie het risico van een vals negatief¹⁵ en niet op vals positieve concentraties. Omdat de wijze waarom het risico op vals negatieve resultaten in de methode afwijkt van de vraag of er vals positieve resultaten zijn richt de managementsamenvatting zich op vals positieve resultaten.

De verklaring van Waterproef gaat in op de impact van de lage gevoeligheid op de gerapporteerde meetresultaten. De meetmethode voldeed, ook met de lage gevoeligheid, aan de individuele prestatiekenmerken zoals voorgeschreven voor accreditatie (zie Bijlage A). Er is vanuit de door accreditatie geborgde kwaliteitscontrole geen aanleiding om individuele metingen als vals positief te duiden.

Waarom dan het onderzoek door Deltares? De verklaring van Waterproef gaat in op de achterliggende oorzaak (de omzetting van de meetmethode), maar kijkt niet naar de gevoeligheid van de methode als geheel voor vals positieve resultaten. Deltares heeft een analyse gedaan op de verdeling van de scores van de kwaliteitsindicatoren voor elk van de GBM stoffen. Hiermee is de methode als geheel geëvalueerd voor de gevoeligheid voor het aanwezig zijn van vals positieve resultaten voor individuele GBM stoffen (maar niet voor individuele metingen van de stof).

¹¹ Kal 7 staat voor Kalibratiemonster 7, dit is het op twee na hoogste monster in de kalibratielijn, waarop de kwantificatie van ruwe data naar verwerkte data gebaseerd is

¹² De GBM stoffen gemeten op de LC-MS/MS zijn verdeeld in 3 pakketten, pakket 1 betreft circa 1/3 van de stoffen

¹³ Pakket 2 en 3 zijn in veel mindere mate beïnvloed door de afname van de S/N ratio, dit heeft met de instellingen (de methode) te maken

¹⁴ De cycletijd van 0,5 seconden was teruggebracht naar 3,5 seconden. De cycletijd is een onderdeel van de analysemethode en de impact analyse valt onder de NEN 7777 kwaliteitseisen (zie Bijlage A).

¹⁵ Zie voetnoot 3

Wat zegt dit concreet over de gemeten GBM stoffen – de aandachtstoffen?

Door te kijken naar de verschillen in scores voor de kwaliteitsindicatoren (S/N ratio en stabiliteit Kal 7) en door te kijken of er een valide verklaring is voor afwijkingen is de lijst met aandachtstoffen beperkt. Dit heeft tot de volgende aandachtstoffen geleid:

- Gebaseerd op de S/N-ratio is er mogelijk voor 4 GBM stoffen sprake van vals positieve concentraties.
- Voor de kwaliteitsindicator gebaseerd op de stabiliteit van Kal 7 zijn er mogelijk ook stoffen die vals negatief scoren (niet beschouwd in deze samenvatting)¹⁶ en enkele stoffen die mogelijk vals positief scoren maar een nadere data analyse vragen.

Zie voor de specifieke GBM stoffen op basis van de S/N ratio zie Bijlage B.

Wat betekent dit?

De 4 GBM stoffen op basis van de S/N ratio in Bijlage 4 zijn aandachtstoffen, wat inhoudt dat rekening gehouden moet worden dat voor deze 4 stoffen er incidenteel vals positieve waarden op kunnen treden. Een check op het landelijk patroon¹⁷ van monsters waar deze stoffen boven de Rapportage Grens (RG) zijn aangetoond, toont aan dat monsters van vergelijkbare locaties bij omliggende waterschappen in de regel niet afwijken (bron: Bestrijdingsmiddelenatlas¹⁸).

Conclusie en aanbevelingen

- *Met betrekking tot de Waterproef gepubliceerde GBM data:* Het door Deltares uitgevoerde onderzoek toont aan dat Waterproef volgens de geldende normen en accreditatie eisen de gepubliceerde data heeft gevalideerd.
- *Voor laboratoria die GBM stoffen meten:* Door het introduceren van kwaliteitsindicatoren zoals voorgesteld door Deltares kan de gevoeligheid van de meetmethode voor het meten van GBM stoffen voor vals positieve resultaten beter op stof niveau bepaald worden. Dit helpt om de meetmethode te verbeteren. Een vergelijkbare analyse op basis van kwaliteitsindicatoren kan ook duiding geven aan het mogelijk aanwezig zijn van stoffen met een risico op vals negatieve resultaten.
- *Voor gebruikers van GBM meetdata:* Ben bewust dat ook GBM metingen van geaccrediteerde laboratoria gevoelig kunnen zijn voor vals positieve metingen, met name voor de aandachtstoffen. In geval van twijfel (bijvoorbeeld als er incidenteel en/of op afwijkende locaties hoge concentraties GBM stoffen gevonden worden) is het aan te bevelen om de rapportage van de ruwe data op te vragen, inclusief de standaarden en blanco's zodat een gevoeligheidsanalyse mogelijk is. Is de specialistische kennis om dit te beoordelen niet beschikbaar, voer een her-analyse uit of initieer een ringonderzoek bij meerdere laboratoria.

Hoogachtend,

Auteur	Controle	Akkoord
		b/a N.V. Sardjoe 
		

¹⁶ Er zijn ook 4 stoffen die als vals positief aangeduid kunnen worden, maar omdat deze analyse op een onzekere foutenstatistiek gebaseerd is en primair indicatief bedoeld wordt zijn deze stoffen niet vermeld in Bijlage B.

¹⁷ Patroon: Een vergelijking met watergangen grenzend aan percelen met een vergelijkbaar landgebruik

¹⁸ Zie <https://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/atlas>

Bijlage A - De kwaliteitsindicatoren

Tabel 1 Overzicht van de gebruikte en benodigde prestatiekenmerken in de huidige context (kwantitatieve multi-component methode voor omgevingsmonsters). Dikgedrukt de prestatiekenmerken die altijd uitgevoerd moeten worden in de huidige context, cursief het prestatiekenmerk die in de huidige context van ondergeschikt belang is (Sectie 6.4.5, NEN 7777+C1:2022)

	Prestatiekenmerk	Eis Waterproef	Eis NEN/ISO	Belangrijkste verschil
Algemene prestatiekenmerken	Meetbereik (detectielimieten)	Het meetbereik wordt gelijk gesteld aan de hoogte van de kalibratielijn +10%. Indien hoger dan verdunnen en hermeting	Geeft de mogelijkheid om dit vooraf op te leggen, of experimenteel vast te stellen per component, opvolgende prestatiekenmerken vaststellen aan de hand van de proportionaliteit/lineariteit van de methode	Geen verschil, de kalibratielijn voldoet aan de NEN/ISO eisen.
	Meetonzekerheid (U)	<70% (doel), motivatie ontbreekt. 23-37% (berekend). Bepaald voor elke component op basis van terugvinding.	Experimenteel vastgesteld per component op basis van terugvinding, doelwaarde mag geschat worden op basis van literatuur of marktdata.	Overeenkomstig NEN-norm
Prestatiekenmerken gerelateerd aan spreiding	Aantoonbaarheidsgrens (kwantificatielimieten) (AG)	AG per stof vastgesteld door in 10-voud drie laag concentratie monster (0,01, 0,02 en 0,04 µg/L) te analyseren op 8 verschillende dagen, $AG = 3 * SR$.	AG per component vastgesteld op basis van herhaalde analyses van de reproduceerbaarheid, herhaalbaarheid of instrumentele ruis. $AG = 3 * S_{RW}$ & $AG < \frac{1}{3} * L_o$. Hierbij rekening houdend met de drempelwaarde van de methode.	Overeenkomstig NEN-norm
	Rapportagegrens (RG)	$RG \geq AG$, <0,1 µg/L (doel), 0,003-0,05 µg/L (berekend).	$RG \geq AG$	Overeenkomstig NEN-norm
	Herhaalbaarheid (r)	optioneel, gekozen voor reproduceerbaarheid.	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste 8 monsters in duplo op 8 verschillende dagen. Indien mogelijk met verschillende analisten en omstandigheden.	Ontbreekt, maar niet verplicht
	Reproduceerbaarheid (R)	$S_{RW} < 20\%$ (doel), 9-17% (berekend op basis van terugvinding).	Intralaboratorium: ga uit van het herhaalbaarheidsonderzoek, $S_{RW} \leq (L_b - L_o)/6$ OF $S_{RW} \leq (L_o - AG)/6$ OF $S_{RW} \leq S_R/1,6$ Interlaboratorium: alleen van toepassing bij ontwikkeling methode voor gebruik op meerdere locaties	Overeenkomstig NEN-norm
Prestatiekenmerken gerelateerd aan juistheid	Bias (en tussenmonster-spreiding) (d)	Optioneel, gekozen voor terugvinding	$d_{rel} = 1 - Tv$, de eis voor bias kan worden berekend voor elke component aan de hand van de inter- en intralaboratoriumreproduceerbaarheid.	Ontbreekt, maar niet verplicht
	Terugvinding (Tv)	70-120% (doel), 82-96% (berekend). Bepaald voor elke component op basis van analyse van 8 monsters op 8	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste 8 monsters op 8 verschillende dagen. Van elk monster wordt	Overeenkomstig NEN-norm

		verschillende dagen. Van elk monster is een duplo gemaakt, waarbij aan één monster een bekende hoeveelheid meetcomponent is toegevoegd.	een duplo gemaakt, waarbij aan één monster een bekende hoeveelheid meetcomponent wordt toegevoegd.	
	Modelafwijking (alineariteit)	Bepaald op basis van analyse van één standaard met afwijkende concentratie en 8 replicaties. Twee afwijkingen gedetecteerd.	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste drie verschillende standaarden op tenminste 8 dagen. Bereken het gemiddelde resultaat en de standaardafwijking, toets of de modelafwijking significant verschilt van nul.	<i>Tekortkoming:</i> Er is op één i.p.v. drie standaarden getest.
	<i>Selectiviteit (per component(groep)) (I)</i>	Geen eis. Gebaseerd op terugvinding.	Selectiviteit wordt enkel bepaald wanneer de invloed van een interferent of matrixcomponent op het meetresultaat niet of onvoldoende afgedekt is door het juistheidsonderzoek (Bias, terugvinding en modelafwijking). Ga hiervoor uit van de data van het terugvindingsonderzoek, voldoet indien $ I_c \leq I_{c, \text{abslim}} - \frac{t_{0,975,S}}{\sqrt{n}}$	Voldoet aan de destijds geldende NEN-norm (NTA 8379)
	Geheugeneffect	Bepaald op basis van achtereenvolgende analyse van 8 monsters met zeer lage concentraties, daarna één monster met zeer hoge concentraties en vervolgens één monster identiek aan de eerste 8 monsters. Eis: $G < \frac{1}{3}S_{RW}$ OF $G < 2s \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$	Bepalen op basis van achtereenvolgende analyse van 8 monsters met zeer lage concentraties, daarna één monster met zeer hoge concentraties en vervolgens één monster identiek aan de eerste 8 monsters. Eis: $G < \frac{1}{3}S_{RW}$ OF $G < 2s \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$	Overeenkomstig NEN-norm
Niet-kwantitatief gedefinieerde prestatie-kenmerken	Robuustheid (totaal)	Niet vereist	Aanbevolen om te bepalen tijdens de methodiekontwikkeling. Een maat voor robuustheid is de verhouding $\frac{S_{RW}}{S_R}$ en $\frac{v_{CRW}}{v_{CR}}$	Niet vereist
Niet als zodanig genormeerd	Blanco	<RG	Nvt	
	Terugvinding interne standaard	75-120%	Nvt	
	Terugvinding in controlemonster	85-115%	Nvt	
	Terugvinding in controlemonster	85-115%	Nvt	
Afkortingen: S= standaardafwijking, w= intralaboratorium, L= limiet, o= ondergrens, b= bovengrens, rel= relatief, c= component, abslim= absolute limietwaarde, vc= variatiecoëfficiënt				

De geconstateerde tekortkoming bij het vaststellen van de modelafwijking, op basis van één in plaats van drie punten is niet dermate ernstig dat dit de resultaten onbetrouwbaar maakt.

Tabel 2 Te toetsen gewenste eigenschappen, met de gehanteerde klasse grenzen weergegeven.

#	Kwaliteitsindicator	Gewenst	Beschikbaar voor	Klasse (1, 2, 3, 4, 5)
1	Retentietijd stoffen	Stabiel door de tijd	LC +GC	0-5, 5-10, 10-15, 15-20, >20% afwijking t.o.v. gemiddelde retentie tijd
2	Kalibratie 0 monsters	Geen meetbare counts	LC +GC	0-2, 2-5, 5-10, 10-15, >15 %
3	Blanco monsters	Geen meetbare counts	LC +GC	0-2, 2-5, 5-10, 10-15, >15 %
4	Kalibratie 7 monsters	Stabiel door de tijd	LC +GC	0-20, 20-40, 40-60, 60-80, >80 %
5	Ratio kalibratie 7/ kalibratie 3	Stabiel door de tijd	LC +GC	0-20, 20-40, 40-60, 60-80, >80 %
6	Ratio kalibratie 7/ kalibratie 3	Afwijking t.o.v. de werkelijke ratio	LC +GC	0-30, 30-60, 60-90, 90-120, >120%
7	S/N-ratio	Zo hoog mogelijk	LC	>500, 500-200, 200-100, 100-50, <50
8	S/N-ratio	Stabiel door de tijd	LC	0-20, 20-40, 40-60, 60-80, >80 %
9	Ratio M1/M2	Stabiel door de tijd	LC	0-20, 20-40, 40-60, 60-80, >80 %

Bijlage B Stoffen die op mogelijk een vals positieve of vals negatieve respons hebben opgeleverd

Tabel 3: Geeft het overzicht van de componenten waar een statistisch significant verschil in de gerapporteerde concentraties is geconstateerd tussen één van de drie verschillende groepen, die gebaseerd zijn op de S/N-ratio van Kal 7.

Component	Richting van de afwijking
Azoxystrobine	Vals positief
Isoxaben	Vals positief
Quinmerac	Vals positief
Trisulfuron-methyl	Vals positief

Toelichting grondslagen

In dit document kunt u secties vinden die onleesbaar zijn gemaakt. Deze informatie is achterwege gelaten op basis van de Wet open overheid (Woo). De letter die hierbij is vermeld correspondeert met de bijbehorende grondslag in onderstaand overzicht.

J Art. 5.1 lid 2 sub e

Het belang van de openbaarmaking van deze informatie weegt niet op tegen het belang van de eerbiediging van de persoonlijke levenssfeer van betrokkenen