



## Evaluatie van bestrijdingsmiddelenmetingen in Nederland; effecten van simultane blootstelling aan meerdere bestrijdingsmiddelen?

Jan Baas (Centre for Ecology and Hydrology, Verenigd Koninkrijk), Martina Vijver, Maarten van 't Zelfde (Universiteit Leiden)

**De Nederlandse bestrijdingsmiddelenmetingen in oppervlaktewater zoals die zijn verzameld in de bestrijdingsmiddelenatlas zijn geanalyseerd op het voorkomen van effecten ten gevolge van simultane blootstelling aan meerdere stoffen (mengseleffecten) tegelijkertijd. De effectanalyse laat zien dat het onwaarschijnlijk is dat er effecten optreden ten gevolge van mengseleffecten. Maar de detectielimieten van de gebruikte analysemethoden zijn onvoldoende laag om mengseleffecten uit te kunnen sluiten. Met de huidige detectielimieten zijn we feitelijk niet in staat om te beoordelen of het milieu nu wordt beschermd of niet. Er worden aanbevelingen gedaan om hier verbetering in te brengen.**

Dit artikel gaat in op een analyse die is uitgevoerd naar mogelijke effecten van simultane blootstelling aan (residuen van) bestrijdingsmiddelen zoals die voorkomen in oppervlaktewater. Normen zijn gebaseerd op blootstelling aan een enkele stof, terwijl er in de praktijk altijd blootstelling optreedt aan meerdere stoffen tegelijkertijd (aan mengsels in de gangbare terminologie). Het onderzoek is gebaseerd op daadwerkelijk gemeten concentraties in het oppervlaktewater in de vorm van de onderliggende gegevens uit de bestrijdingsmiddelenatlas. Daarnaast zijn de onderliggende meetgegevens uit een kleinschalig maar sterk gefocust Engels meetnet geanalyseerd. Een uitgebreid overzicht van dit onderzoek en de wetenschappelijke onderbouwing, inclusief de Engelse data en een vergelijking tussen de Nederlandse en Engelse gegevens is gepubliceerd in de wetenschappelijke literatuur [1]. Uit de Engelse en de Nederlandse gegevens komen vergelijkbare resultaten, maar in dit artikel worden alleen de Nederlandse gegevens besproken.

De typische procedure die wordt gevolgd bij milieukwaliteitsmetingen is het vergelijken van gemeten concentraties van individuele stoffen met hun respectievelijke normen. Als geen van de stoffen de norm overschrijdt wordt er aangenomen dat er geen effecten op zullen treden [2, 3]. Als de norm voor één of meer stoffen wel wordt overschreden kan een effect worden verwacht op een of meerdere (onbekende) planten of dieren, maar het effect is niet verder gedefinieerd. Belangrijker is echter de zorg dat het als normen *niet* worden overschreden niet zeker is dat er *geen* effecten zijn. In een eerdere studie bleek het mogelijk om een populatie watervlooien binnen 24 uur te laten uitsterven door toxisch effect van mengsels, terwijl de concentratie van alle individuele stoffen voldoet aan de wettelijke normen [4, 5].

Om effecten van mengsels te voorspellen zijn modellen noodzakelijk. Het aantal mogelijke mengsels is domweg te groot om te kunnen meten in het laboratorium. In de wetenschappelijke literatuur zijn diverse modellen beschreven waarmee het effect van mengsels op een organisme kan worden voorspeld. Er is momenteel echter maar één model dat in staat is gebleken om de effecten van complexe mengsels (bestaande uit nutriënten, bestrijdingsmiddelen, metalen, PAKs, PCBs, zouten) op 'in-situ' blootgestelde watervlooien ook daadwerkelijk accuraat te voorspellen [6]. Deze studie

maakt gebruik van dat model voor het evalueren van de effecten van de gemeten bestrijdingsmiddelenconcentraties in het milieu. De onderliggende gegevens uit de bestrijdingsmiddelenatlas voor de jaren 2005, 2009 en 2013 zijn gebruikt.

Doel van het onderzoek was om een stap verder te gaan dan het vergelijken van individuele stoffen met hun normen en te kijken naar mengseffecten. De evaluatie is uitgevoerd voor de watervlo *Daphnia magna*; van deze soort zijn veel toxicologische gegevens bekend en hij wordt gezien als een belangrijke soort in een watersysteem. Daarnaast worden ze algemeen gezien als representatief voor ongewervelden [7].

## Aanpak

### *Monitoringsdata*

In Nederland ligt de verantwoordelijkheid voor de kwaliteit van oppervlaktewater bij de regionale waterbeheerders (waterschappen), met uitzondering van de grote rivieren en de grote meren, die vallen onder de verantwoordelijkheid van Rijkswaterstaat. De waterbeheerders hebben veelal een uitgebreid monitoringsnetwerk voor bestrijdingsmiddelen. De resultaten van de metingen worden verzameld in het kader van de jaarlijkse waterkwaliteitsenquête (via IHW) en komen na bewerking en berekening in de bestrijdingsmiddelenatlas waar ze grafisch als producten kunnen worden weergegeven [8].

De atlas is opgezet om inzicht te geven in de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater en het volgen van trends in de tijd of effecten van het beleid. De gegevens worden geëvalueerd op stofbasis en per stof is te zien *waar, of en in hoeverre* de geldende normen voor een specifieke stof worden overschreden [8, 9]. Het is goed om te bedenken dat verschillende regio's zoals het Westland, de bollenstreek, Flevoland en de Betuwe allemaal een intensief gebruik van bestrijdingsmiddelen kennen maar dat het specifieke gebruik wel per regio verschilt. Om deze reden heeft iedere regio een eigen lijst van relevante stoffen en een eigen strategie van monsterneming. Wel wordt er gewerkt aan een meer generiek landelijk meetnet waarbij met een vaste frequentie metingen worden uitgevoerd voor een identieke set van bestrijdingsmiddelen op vaste meetpunten. Het totale aantal monsternemingslocaties schommelt enigszins van jaar tot jaar maar ligt de laatste jaren rond de 600. In totaal worden er tussen circa 500 en 700 verschillende actieve stoffen gemeten (inclusief een aantal afbraakproducten). De grote meerderheid van de metingen betreft echter concentraties beneden de detectielimieten (<DL). Dit wordt in de meeste gevallen vrijwel zeker veroorzaakt doordat die stoffen niet worden gebruikt (in een bepaalde periode), maar sommige bestrijdingsmiddelen zijn ook gewoon lastig te meten op het benodigde zeer lage concentratieniveau. Zoals we zullen laten zien zijn de resultaten van de metingen <DL nog wel belangrijk voor de interpretatie van effecten van simultane blootstelling aan bestrijdingsmiddelen. Tabel 1 geeft de algemene gegevens voor de verschillende basisjaren weer.

Tabel 1. Algemene gegevens van het monitoringsprogramma zoals die in de bestrijdingsmiddelenatlas zijn opgenomen

Basisjaar	2005	2009	2013
Aantal monsters	2985	3822	3565
Aantal gerapporteerde concentraties	159493	299058	391242
Gerapporteerde concentraties > DL	10888	18708	18588
Aantal monsternemingslocaties	495	608	462
Monsters met minimaal 10 pesticiden > DL	159	408	516
Aantal actieve stoffen	294	596	532
Aantal actieve stoffen gemeten > DL	181	283	232

### Modelleren van de effecten

Het gebruikte model start vanuit de bekende effecten van de stoffen waaraan de blootstelling plaatsvindt. Van daaruit wordt het effect van het mengsel berekend. Een uitgebreide beschrijving van het model voor enkelvoudige stoffen is te vinden in [10] of in de OECD-richtlijnen [11]. Het model kan eenvoudig worden uitgebreid naar meerdere stoffen en een uitgebreide beschrijving, inclusief de mathematische beschrijving van het model in [12].

Het kenmerk van dit model is dat het een drempelwaarde heeft voor effecten; onder een bepaalde stofafhankelijke blootstelling treden er geen effecten op. Een drempelwaarde kan ook worden berekend voor een mengsel van stoffen. Dit is dan ook de eerste stap in de analyse van de gegevens: toetsen of de drempelwaarde van een individuele stof of het mengsel wordt overschreden (als alle individuele stoffen onder hun drempelconcentraties zitten kan de drempelwaarde van het mengsel nog steeds worden overschreden). Als dit het geval is kan voor ieder willekeurig tijdstip een voorspelling worden gedaan over de grootte van het effect. Als de drempelwaarde niet wordt overschreden treden er geen effecten op. Met deze aanpak wordt dus ook informatie verkregen over welke van de aanwezige stoffen in welke mate bijdraagt aan het totale effect.

### Effectevaluatie

Eén van de algemene moeilijkheden voor iedere evaluatie van monitoringsgegevens is hoe om te gaan met resultaten beneden de detectielimiet (< DL). De simpelste aanpak is om <DL-resultaten te negeren, door ze een *default*concentratie van 0 toe te kennen [13]. De Kaderrichtlijn Water (KRW) schrijft voor om beneden-DL-resultaten mee te nemen als een vaste fractie (de helft) van de detectielimiet [14]. Deze procedure is toegepast op de Engelse data en dit liet zien dat middelen die nooit werden aangetoond boven de DL (en in bijna alle gevallen al verboden zijn) toch bepalend zijn voor het mengseffect. Om deze reden hebben we voor de Nederlandse gegevens voor een tussenoplossing gekozen: alle bestrijdingsmiddelen die op geen enkele locatie zijn aangetoond boven de DL in een specifiek jaar zijn *default* niet meegenomen in de effectanalyse. De analyse is daarna uitgevoerd op twee principieel verschillende manieren:

- 1) De effect-analyse is uitgevoerd met alleen gemeten concentraties
- 2) Metingen beneden DL zijn meegenomen als vaste fracties (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 en 0,9) van de DL

## Resultaten

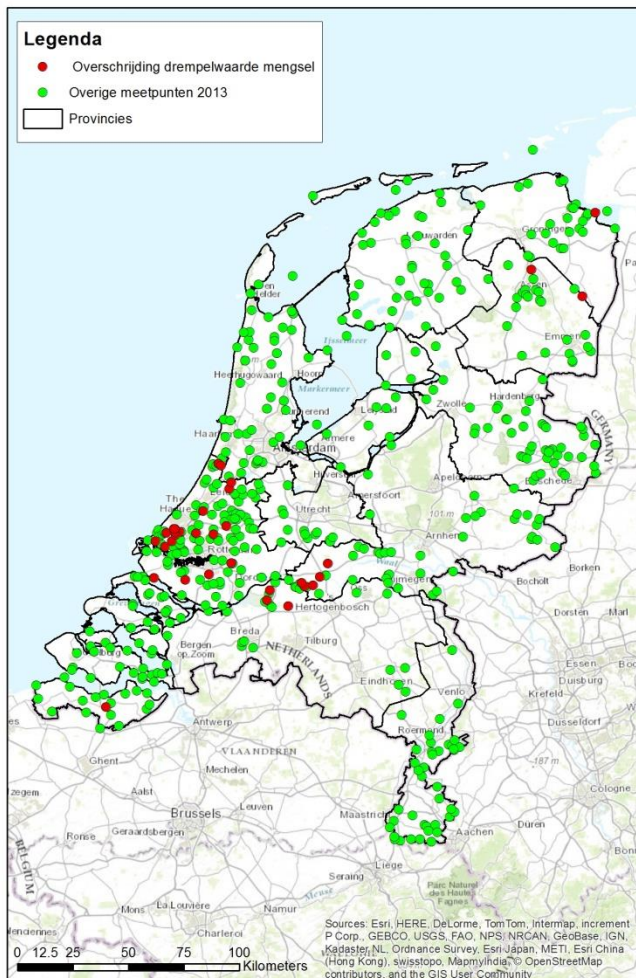
De resultaten van de verschillende wijzen om <DL-resultaten mee te nemen zijn in tabel 2 samengevat.

*Tabel 2. Aantal monsters waarin de toxicologische drempelwaarde van het mengsel werd overschreden voor de verschillende wijzen waarop <DL-meetwaarden zijn opgenomen in de analyse.*

	2005	2009	2013
< DL = 0	19	18	49
< DL = 0,1 DL	22	28	227
< DL = 0,25 DL	29	235	486
< DL = 0,5 DL	335	739	1284
< DL = 0,75 DL	718	1239	1833
< DL = 0,9 DL	726	1290	1835

Als alleen werkelijk gemeten concentraties worden meegenomen zijn er 18 tot 49 (0.6 – 1.4%) overschrijdingen van de drempelwaarde voor het mengseleffect. Maar als de KRW wordt gevolgd is er een overschrijding van het mengseleffect in zo'n 20 tot 35 % van alle monsters.

Op het kaartje (afbeelding 1) is voor 2013 aangegeven waar de drempelwaarde voor de mengsels is overschreden.



Afbeelding 1. Totaal overzicht van de monsternemingslocaties in Nederland in 2013

## Discussie

### Interpretatie van de resultaten

Een analyse als deze kan diep ingaan op effecten op een enkele soort en geeft daardoor aanvullende informatie op de gebruikelijke analyse waarbij het overschrijden van normen centraal staat.

De keuze om de analyse te doen voor *D. magna* houdt direct in dat de effecten vooral door insecticiden worden veroorzaakt. Veel van de herbiciden hebben een heel specifiek effect op fotosynthese en hebben dus een beperkt effect op soorten als *D. magna*. Vergelijkbare overwegingen gelden voor fungiciden. Als een soortgelijke analyse zou worden uitgevoerd voor algen zouden de herbiciden belangrijker zijn en de insecticiden juist een beperkt effect hebben. De dominante bijdrage aan het overschrijden van de drempelwaarden wordt geleverd door de organofosfaten, carbamaten en pyrethroiden, de stofgroepen waar watervlooiën gevoelig voor zijn [15]. De neonicotinoïden (waaronder de actieve stof imidacloprid) waarvoor regelmatig normen

worden overschreden komen niet als probleemstoffen naar voren uit deze analyse. De neonicotinoïden hebben een betrekkelijk lage toxiciteit voor watervlooien en vissen, maar een extreem hoge voor (sommige) insecten en -larven (waar ze ook tegen zijn ontwikkeld) en komen derhalve niet naar voren als probleemstof voor vissen, watervlooien of algen. Voor een effectieve analyse van de bescherming van het milieu is dan ook een evaluatie voor meerder soorten aan te bevelen.

### *Overschrijding van drempelwaarde voor de effecten*

In totaal zijn er meer dan 10.000 monsters en meer dan 800.000 individuele metingen geanalyseerd (exclusief de Engelse meetgegevens). De metingen laten duidelijk zien dat een heel beperkt aantal van de aanwezige stoffen daadwerkelijk bijdraagt aan het overschrijden van de drempelwaarde voor het mengsel. In de Nederlandse data zijn dit zo'n 10 tot 15 verschillende actieve stoffen, waarvan de belangrijkste zijn:

- Alpha-cypermethrin
- Carbofuran
- Chloorpyrifos
- Coumafos
- Diazinon
- Esfenvaleraat
- Fenvaleraat
- Lambda-cyhalothrin
- Malathion
- Methomyl
- Parathion-ethyl
- Permethrin
- Pirimicarb
- Pirimifos-methyl
- Trichloorfon

Voor pirimifos-methyl werden zeer toxische concentraties gemeten (met uitschieters zelfs boven de 48 uur  $LC_{50}$ -waarde, de concentratie waarbij 50% van de blootgestelde organismen sterft). Blootstelling van watervlooien aan de hoogst gemeten concentratie zou binnen 30 uur leiden tot uitsterven van de populatie.

### *Relatie drempelwaarden met normen*

Bij het bepalen van de drempelwaarden voor de individuele stoffen blijkt dat alle onderzochte stoffen toxischer zijn dan op grond van hun toelatingsbeoordeling mag worden verwacht. De reden hiervoor is dat de toxische effecten nog toenemen na de standaard rapportagegrens van 48 uur. Hier wordt bij de toelatingsbeoordeling geen rekening mee gehouden. In tabel 3 is een overzicht van de verhouding tussen de drempelwaarden en de normen van de 25 meest toxische pesticiden opgenomen.

Tabel 3. Vergelijking van de normen met de drempelwaarden voor de 25 meest toxische pesticiden voor *Daphnia magna*.

Stof	Norm/Drempelwaarde
Bifenthrin	2,39E-02
Chlorpyrifos	1,67E-03
Chlorpyrifos methyl	8,69E-04
Coumafos	9,22E-02
Cyhalothrin Lambda	1,95E-04
Cypermethrin	7,19E-04
Cypermethrin Alfa	8,09E-04
Deltamethrin	5,53E-06
Diazinon	1,11E-01
Endrin	1,75E-02
Esfenvaleraat	1,00E-03
Ethion	9,17E-05
Fenitrothion	1,80E-02
Fenpropidin	1,27E-01
Lufinuron	4,14E-04
Malathion	3,93E-02
Parathion-ethyl	1,83E-02
Permethrin	9,00E-04
Pirimifos methyl	1,09E-02
Pyridaben	4,61E-03
Sulfotep	5,13E-04
Trichloorfon	2,82E-03
Tricyhexatin	2,70E-03
Triflumuron	1,08E-03
Fenvaleraat	3,66E+02
Som	366,476
Som (excl Fenvalerate)	0,476
Gemiddelde (excl Fenvalerate)	1,98E-02

In deze tabel is een opvallende waarde voor fenvaleraat te zien. De norm voor deze stof ligt een factor 365 boven de drempelwaarde voor effecten. Zelfs de 48 uur  $LC_{50}$ -waarde voor *daphnia* is lager dan de norm. Deze norm wordt momenteel in heroverweging genomen (door het RIVM, zomer 2016) als resultaat van dit onderzoek. Fenvaleraat wordt in deze paragraaf verder buiten beschouwing gelaten.

Op basis van de tabel mag worden gesteld dat het onwaarschijnlijk is dat een drempelwaarde voor mengseffecten wordt overschreden als alle stoffen in concentraties onder de norm aanwezig zijn. De normconcentratie van de 24 middelen tezamen vult ongeveer de helft (0,476) van de drempelwaarde van dit fictieve mengsel. De gemiddelde bijdrage aan de normconcentratie van een stof bedraagt ongeveer 2 %. Dit impliceert een veiligheidsfactor van ongeveer 50 per stof. In zijn algemeenheid is dit voldoende om acute effecten op *daphnia* uit te sluiten. Sub-lethale effecten

kunnen echter niet worden uitgesloten. Het betrekkelijk kleine verschil tussen de drempelwaarde voor fenpropidin en diazinon (resp. een factor 8 en 9) is opvallend. Sub-lethale effecten kunnen voor deze stoffen ook op de normconcentratie zeker niet worden uitgesloten. Als vuistregel wordt veelal gehanteerd dat sub-lethale effecten optreden bij een factor 10 lagere concentraties dan lethale effecten.

### *Evaluatie monitoringsprogramma's*

De belangrijkste doelen van monitoringsprogramma's zijn het geven van een overzicht van stoffen die aanwezig zijn in het oppervlaktewater en het vaststellen of deze een potentieel gevaar vormen voor de mens of het ecosysteem (binnen de geldende regelgeving). Dit betekent dat de structuur van het ecosysteem beschermd moet worden, van primaire producenten via de consumenten tot de predatoren. Met deze doelstelling is het noodzakelijk om een breed scala van stoffen met verschillende werkingsmechanismen te meten in concentraties die laag genoeg zijn om ook mengseffecten te kunnen inschatten. De huidige aanpak voldoet prima om effecten van enkelvoudige stoffen te evalueren, maar voor het inschatten van effecten van mengsels is meer nodig.

De DL voor veel stoffen zijn nu te hoog om uit te kunnen sluiten dat mengseffecten daadwerkelijk optreden. Zoals we hebben laten zien kan in ongeveer 1 op de 3 monsters een direct effect op de overleving van *daphnia* niet worden uitgesloten in 2013 (zie tabel 1 en 2). Dus ondanks alle moeite, tijd en geld die aan de monitoring van bestrijdingsmiddelen worden besteed is het niet mogelijk om vast te stellen of we het ecosysteem nu wel of niet beschermen. De DL moeten 2 à 3 orden van grootte onder de drempelwaarden (en onder de normen) liggen om hier uitspraken over te kunnen doen. Momenteel zijn ze 1 tot 2 orden van grootte beneden de drempelwaarden (en de normen). In de realiteit wordt maar een beperkt aantal stoffen gemeten boven de DL en is het risico dat de drempelwaarde voor het mengsel daadwerkelijk wordt overschreden zeer beperkt. Echter, op basis van de monitoringsdata kan dit type effecten niet worden uitgesloten.

Een effectanalyse zoals hier beschreven kan worden gebruikt om de locaties te identificeren waar de grootste (potentiële) overschrijdingen van de drempelwaarde voor de mengsels bestaan. Dit kan leiden tot een meer gefocuste aanpak van de monitoring, mogelijk in combinatie met bioassays die geschikt zijn om te gebruiken onder veldcondities. Uiteraard is het belangrijk dat de juiste stoffen deel uitmaken van het analysepakket, helemaal als mengseffecten een rol spelen bij de evaluatie van een monitoringsprogramma. Om hier sturing aan te geven zou een monitoringsprogramma regelmatig moeten worden geëvalueerd. Uiteraard moeten algemeen gebruikte bestrijdingsmiddelen in voldoende lage concentraties kunnen worden aangetoond. Zo'n meer gefocust programma is waarschijnlijk goedkoper dan het huidige programma en zal uiteindelijk ook leiden tot een betere inschatting van mogelijke risico's van de daadwerkelijk aanwezige concentraties.



## Conclusies

De onderliggende gegevens van de bestrijdingsmiddelenatlas zijn geanalyseerd voor het voorkomen van effecten van mengsels. Een effectanalyse zoals hier beschreven kan worden gebruikt om de pesticiden die het dichtst bij het overschrijden van hun drempelwaarde te identificeren (met voldoende lage detectielimieten voor de drie trofische niveaus algen, *daphnia* en vissen). Daarnaast kunnen de locaties worden geïdentificeerd waar de grootste (potentiële) overschrijdingen van de drempelwaarde voor de mengsels bestaat voor een meer gefocuste aanpak, mogelijk in combinatie met bioassays die geschikt zijn om te gebruiken onder veldcondities.

## Dankwoord

Deze studie is ondersteund door het *Europese Unie Marie Curie Actions - Research Fellowship Program 2012* (FP7-PEOPLE-2012-IEF), project acronym BIOME, contract no. 328931. Martina Vijver werd ondersteund door *NWO Aspasia* nr 015.009.009.

*Noot: De meningen in dit artikel zijn van de auteurs en niet die van de betrokken instituten.*

## Referenties

1. Baas, J., Vijver, M., Rambohul, J., Dunbar, M., Zelfde, M. van 't et al. (2016). Comparison and evaluation of pesticides monitoring programmes using a process based mixture model. *Environ Toxicol Chem*: n/a-n/a. DOI: 10.1002/etc.3492
2. Chapman, D. (1996). *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring* - Second Edition. Second ed. Cambridge University Press, London.
3. US-EPA, 2003. *Elements of a State Water Monitoring and Assessment Program*. In US-EPA, ed. Vol EPA 841-B-03-003. United States Environmental Protection Agency, Washington.
4. Baas, J., Jager, T., Kooijman, B. (2010). Understanding toxicity as processes in time. *Science of The Total Environment* 408: 3735-3739.
5. Baas, J., Hoogenboom, H., Kooijman, S. A. L. M. (2009). Sterfte van *Daphnia* in beheersgebied Delfland verklaard. *H2O* 16: 35 - 37.
6. Baas, J., Willems, J., Jager, T., Kraak, M. H. S., Vandenbrouck, T. et al. (2009). Prediction of daphnid survival after in situ exposure to complex mixtures. *Environmental Science and Technology* 43: 6064-6069.
7. EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. 7 ed. Vol EFSA Journal 2013. European Food Safety Authority, Parma, Italy.
8. Vijver, M. G., Zelfde, M. van 't, Tamis, W. L. M, Musters, K. J. M., Snoo, G. R. de (2008). Spatial and temporal analysis of pesticides concentrations in surface water: Pesticides atlas. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 43: 665-674.
9. Snoo, G. R. de, Vijver, M. G. (2012). *Bestrijdingsmiddelen en waterkwaliteit*. Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen, Leiden.
10. Bedaux, J. J. M., Kooijman, S. A. L. M. (1994). Statistical analysis of bioassays, based on hazard modelling. *Environ Ecol Stat* 1: 303-314.
11. OECD, 2006. *Current approaches in the statistical analysis of ecotoxicity data: a guidance to application*. Organisation for Economic Cooperation and Development, Paris.

12. Baas, J., Houte, B. P. P. van, Gestel, C. A. M. van, Kooijman, S. A. L. M. (2007). Modeling the effects of binary mixtures on survival in time. *Environ Toxicol Chem* 26: 1320-1327.
13. Silva, E., Rajapakse, N., Kortenkamp, A. (2002). Something from “Nothing” – Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations below NOECs Produce Significant Mixture Effects. *Environ Sci Technol* 36: 1751-1756.
14. European-Commission, 2000. Directive 2000/60/EC *Establishing a framework for Community action in the field of water policy*. In council EPa, ed, Official Journal of the European Communities, L327/1 ed. Vol Directive 2000/60/EC, Brussels.
15. Baas, J., Kooijman, S. A. L. M. (2015). Sensitivity of animals to chemical compounds links to metabolic rate. *Ecotoxicology Ecotoxicology*.