

Twée decennia monitoring van bestrijdingsmiddelen en Daphnia's

Een data-analyse voor het beheersgebied van HH Delfland





Twee decennia monitoring van bestrijdingsmiddelen en Daphnia's

Een data-analyse voor het beheersgebied van HH Delfland

Datum:	3 december 2008
Opdrachtgever:	Rijkswaterstaat Waterdienst
Contactpersoon opdrachtgever:	Ing. D.F. Kalf
Projectnummer:	008
Auteurs:	Dr. J.F. Postma & ing. C.M. Keijzers
Status:	Eindrapport

Ecofide
Lakenkopersweg 20
1383 CS Weesp
Telefoon: 0294-450282
Fax: 0294-457359
KvK: 32134487
info@ecofide.nl
www.ecofide.nl



Inhoudsopgave



Samenvatting	1
1. Inleiding.....	3
2. Monitoringsprogramma HH Delfland.....	5
2.1 Bemonsterde lokaties	5
2.2 Chemische monitoring	10
2.3 Veldexperimenten met <i>Daphnia magna</i>	10
3. Chemische analyses	13
3.1 Aangetroffen verontreinigingen.....	13
3.2 Algemene parameters.....	20
3.3 Metalen	23
3.4 Insecticiden	24
3.5 Fungiciden	26
3.6 Herbiciden	28
4. <i>Daphnia magna</i>	29
4.1 Overleving van de watervlooien in de drie deelgebieden	29
4.2 Seizoenseffecten	33
5. Verklaarbaarheid van effecten.....	35
5.1 Een eerste analyse t.o.v. de MTR-waarde.....	35
5.2 Canoco-analyses.....	42
5.3 Tolclofos-methyl.....	45
5.4 Iprodion	47
5.5 Sterfte in veldtesten zonder MTR-overschrijding	48
5.6 Treden er nu nog effecten van gewasbeschermingsmiddelen op?	52
6. Conclusies en aanbevelingen	55
6.1 Conclusies.....	55
6.2 Aanbevelingen.....	56
7. Literatuur.....	57



Samenvatting



Vanaf 1990 tot aan heden heeft het Hoogheemraadschap Delfland op een groot aantal lokaties veldtesten met de watervlo *Daphnia magna* uitgevoerd. Simultaan hieraan zijn de concentraties van vele gewasbeschermingsmiddelen, metalen en meer algemene parameters geanalyseerd. In het huidige project is deze dataset geëvalueerd in het licht van de ontwikkelingen zoals die op de lokaties zijn opgetreden en in het licht van enkele meer specifieke vragen. Vooral de vraag in hoeverre de MTR-waarde beschermend is vormt een belangrijk element in de evaluatie. De evaluatie heeft zich gericht op trends in het algemene beeld door lokaties in het glastuinbouw gebied te vergelijken met een drietal referentie lokaties en met lokaties in de categorie "volgen van verspreiding". In sommige gevallen werd gaandeweg vastgesteld, dat deze trends of patronen op individuele lokaties anders kunnen zijn. Dit valt buiten de scope van het huidige project, alhoewel wel enkele aanwijzingen hierover zijn gemaakt. De belangrijkste conclusies laten zich als volgt samenvatten:

- In de afgelopen 18 jaar is de situatie in het glastuinbouwgebied van HH Delfland aanzienlijk verbeterd en verschilt de gemiddelde watervlo sterfte nauwelijks meer van de referentie lokaties. Tegelijkertijd zijn ook de concentraties van een groot aantal gewasbeschermingsmiddelen, nitraat en o-fosfaat (aanzienlijk) gedaald, alhoewel de concentratie van sommige middelen niet dalen of soms lijken toe te nemen.
- Ook in de periode 2004-2007 traden er echter nog steeds (weliswaar incidenteel) situaties op met een volledige sterfte in de veldtesten, die veroorzaakt zijn door piekconcentraties van enkele insecticiden.
- In totaal kon 40% van de aanwezige variatie in de sterfte van de watervlooien worden verklaard door de geanalyseerde parameters. Vooral de concentraties van insecticiden spelen een rol in deze verklaarbaarheid en dan vooral a-endosulfan, dichloorvos, diazinon, endosulfansulfaat en ethylparathion. Deze verklaarbaarheid neemt geleidelijk af als naar de latere jaren wordt gekeken. Dit wordt veroorzaakt door een afnemende druk vanuit de gewasbeschermingsmiddelen (lagere concentraties), terwijl de relatieve verklaarbaarheid van meer algemene factoren juist toeneemt.
- Naast boven vermelde insecticiden zijn ook enkele algemene parameters van belang bij het verklaren van de sterfte onder de watervlooien, met name o-fosfaat en de som nitraat en nitriet. Het belang van deze algemene parameters in de verklaarbaarheid neemt toe naarmate de meetpunten minder belast worden door insecticiden.

- Van dichloorvos (en ethylparathion in mindere mate) wordt aangegeven dat deze stof aanwezig kan zijn in gehalten onder de detectiegrens maar (theoretisch) boven de MTR-waarde. Dit levert een potentiële toxische druk en verhoogde sterfte op, terwijl het gehalte niet meetbaar is.
- Een (lichte) overschrijding van het MTR correleert vaak met een stijging van de gemiddelde watervlo sterfte. Op basis hiervan lijkt geconcludeerd te kunnen worden, dat de veiligheidsmarge rond de MTR-waarden vrij gering is. Dit is opvallend voor een norm, opgesteld voor het beschermen van 95% van de soorten bij een chronische blootstelling, als die vergeleken wordt met een vrij acute en niet de gevoeligste parameter (7-daagse sterfte). De verklaring zou kunnen liggen in de grote mix aan stressfactoren, die simultaan in het veld optreden. Naast bovenvermelde (en vele andere) gewasbeschermingsmiddelen en algemene parameters vallen ook de metalen zeker onder deze categorie. Metalen lijken niet verantwoordelijk voor een groot deel van de waargenomen sterfte in alle 2268 veldtesten maar kunnen a) zorgen voor een verhoogd achtergrond niveau aan toxische druk en b) kunnen ook in meer piekconcentraties voorkomen en dan weldegelijk effecten veroorzaken. Inzicht in de mate waarin dergelijke combinatie toxiciteit kan optreden, zou nuttig zijn bij de toelating. Tegelijkertijd wordt gerealiseerd, dat dit zeer complexe materie is, die in theorie kan leiden tot een regionaal verschillend toelatingsbeleid. Als eenzelfde analyse wordt uitgevoerd over de laatste 4 jaren (2004-2007) dan blijkt, dat dit effect minder sterk optreedt. Dit suggereert, dat naast de toxische druk van de bestrijdingsmiddelen ook de stress vanuit andere parameters is afgenomen.

1. Inleiding



In het uitvoeren van hun taak als waterkwaliteitsbeheerder worden Rijkswaterstaat en waterschappen geconfronteerd met de vraag in hoeverre de periodieke aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater negatieve effecten op het ecosysteem veroorzaakt. Deze vraag gaat verder dan alleen het meten van concentraties en heeft ondermeer te maken met onzekerheden in de risicobeoordeling. Vragen als "Hoe beschermend zijn de MTR-waarden?" en "Welke invloed hebben kortdurende piekbelastingen?" zijn daarbij relevant. Maar het gaat tevens om de simultane invloed van andere stressfactoren en het optreden van allerlei mengsels aan pesticiden. Dergelijke kennis helpt ook mee in het beoordelen van de effectiviteit van maatregelen, die nodig zijn om de ecologische KRW-doelen te realiseren. Binnen het Hoogheemraadschap van Delfland zijn deze vragen al jaren geleden aanleiding geweest tot het opzetten van een onderzoeksprogramma, waarbij de watervlo *Daphnia magna* in zogenaamde veldkooien wordt blootgesteld. Eventuele effecten kunnen worden gekoppeld aan de simultaan uitgevoerde analyses van een groot aantal bestrijdingsmiddelen.

Dit onderzoek door HH Delfland is in 1990 begonnen. Gedurende die 18 jaar is een schat aan gegevens verzameld, die inzicht geeft in negatieve effecten van bestrijdingsmiddelen in één van de meest belaste gebieden van Nederland (zie figuur 1.1). Het beheersgebied van HH Delfland bestaat tenslotte voor circa 40% uit glastuinbouwgebied. Tegelijkertijd geeft deze gegevensset inzicht in trends over de jaren. Bekeken kan worden in hoeverre het beleid om de meer schadelijke middelen geleidelijk te vervangen door minder milieubelastende middelen ook weerspiegeld wordt in de aangetroffen concentraties. Daarnaast kan bekeken worden of het gevoerde beleid er toe heeft geleid dat effecten op het milieu aantoonbaar zijn verkleind. Zo is er gedurende de onderzoeksperiode een convenant tussen WLTO en HH Delfland tot stand gekomen, maar ook weer verdwenen; zijn er een aantal magere jaren voor de tuinders geweest en zijn er door het ministerie meerdere strenge milieumaatregelen opgelegd. Alles had op zijn eigen manier invloed op het milieu in het oppervlaktewater van het Westland. Deze vragen worden in de huidige studie beantwoord door een analyse van 18 jaar veldonderzoek in het beheersgebied van HH Delfland.

Bij de uitvoering van dit onderzoek is nuttig gebruik gemaakt van eerdere evaluaties door HH Delfland (Mangelaars & Gorter, 2000 en referentie hierin).



Figuur 1.1 Illustratie van de intensieve glastuinbouw in delen van het Westland (Foto HH Delfland).

Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt een overzicht gegeven van het monitoringsprogramma van HH Delfland en de dataset die voor de huidige studie is gebruikt. Hoofdstuk 3 gaat in meer detail in op de resultaten van de chemische analyse en MTR-overschrijdingen. Hoofdstuk 4 beschrijft de effecten op de watervlo en hoofdstuk 5 bekijkt in hoeverre effecten op de watervlo verklaard kunnen worden uit de chemische analyses. Ook wordt hierbij bekeken welke stoffen vermoedelijk primair verantwoordelijk zijn/waren voor de waargenomen effecten. Hoofdstuk 6 besluit met een overzicht van de belangrijkste conclusies en aanbevelingen.

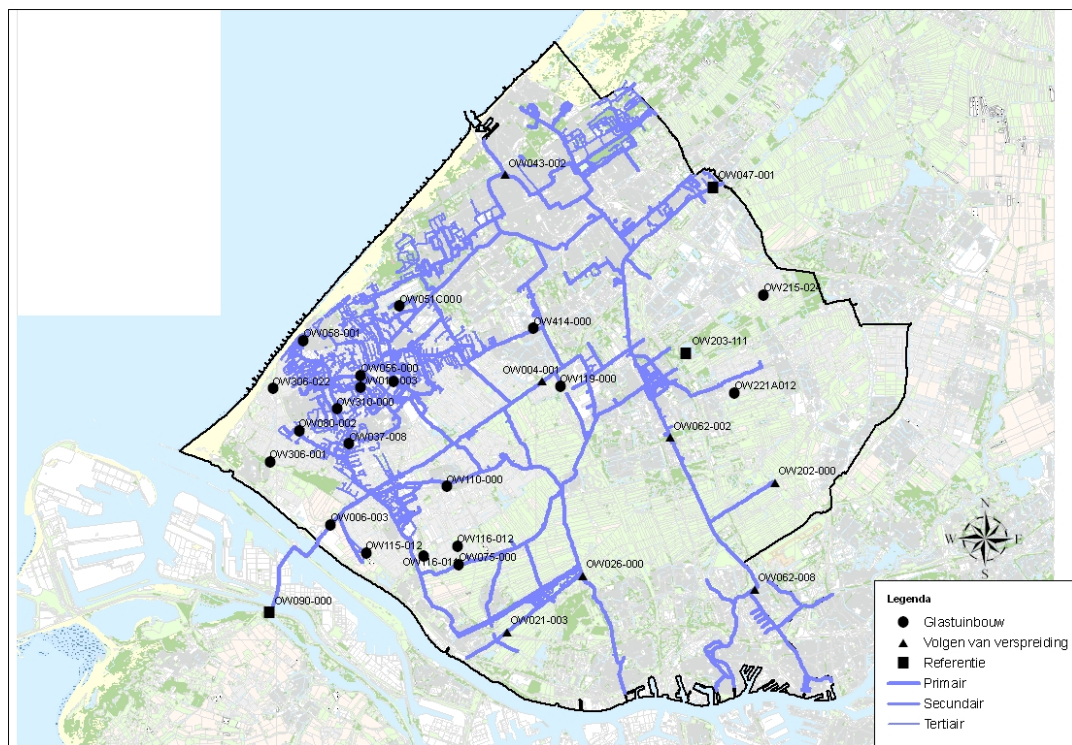
2. Monitoringsprogramma HH Delfland



In het beheersgebied van HH Delfland zijn over de jaren 30 lokaties gebruikt voor de veld-experimenten met de watervlo *D. magna*. Niet alle lokaties zijn echter vanaf 1990 gemonitord. Paragraaf 2.1 geeft daarom een overzicht van het uitgevoerde onderzoek en kenmerkt de individuele lokaties. Paragraaf 2.2 geeft een overzicht van de uitgevoerde chemische monitoring en §2.3 beschrijft de uitgevoerde veldexperimenten.

2.1 Bemonsterde lokaties

Gedurende de onderzoeksperiode van 18 jaar werd het monitoringsprogramma op meerdere momenten herzien. Een eerste evaluatie is uitgevoerd in 1994. Bij een aantal meetpunten werd het toen niet zinvol geacht de veldexperimenten voort te zetten en werden enkele nieuwe lokaties geïntroduceerd. Daarbij werd het onderzoek onderdeel van het grotere project glastuinbouw. Een tweede grootschalige evaluatie is uitgevoerd in 2006 en wederom zijn toen enkele lokaties komen te vervallen, terwijl met andere werd gestart. Het meetnet is hierbij opgezet om de kwaliteit van het oppervlaktewater in glastuinbouwgebieden in het algemeen te beschrijven en daarmee dus ook het algehele beleid (de mix van maatregelen) te evalueren. Het is niet bedoeld om specifieke maatregelen te evalueren. Voor dit meetdoel zijn lokaties gekozen, die representatief zijn voor de glastuinbouwgebieden, waarbij rekening is gehouden met oude en nieuwere glastuinbouw gebieden in zowel polder als boezem. Figuur 2.1 geeft een overzicht van de ligging van de huidige meetpunten.



Figuur 2.1 Ligging van de meetpunten in het beheersgebied van HH Delfland (figuur afkomstig van HH Delfland).

In het monitoringsprogramma van HH Delfland zijn de lokaties in drie categorieën onderverdeeld, namelijk a) lokaties die direct beïnvloed zijn door de glastuinbouw, b) lokaties die wel water ontvangen vanuit een glastuinbouwgebied maar niet uitsluitend, zijnde de categorie "Volgen van verspreiding" en c) referentielokaties. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de lokaties per categorie en geeft tevens aan vanaf welk jaar deze lokatie in het onderzoek met de veldkooien werd gebruikt (en eventueel werd gestopt). Voor sommige lokaties is de chemische monitoring over een langere periode uitgevoerd. In dat geval zijn ook deze resultaten meegenomen in de analyse van trends in de concentraties aan bestrijdingsmiddelen.

Tabel 2.1 Lokaties die onderdeel uitmaken van het monitoringsonderzoek met de veldkooien voor *Daphnia magna*.

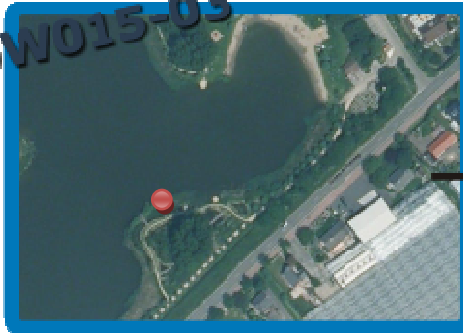
Lokatiecode	Omschrijving	Beginjaar <i>Daphnia</i> ¹	Opmerkingen
Glastuinbouw			
OW015-003	Plas Prinsenbos, midden	1990	
OW037-008	Nieuwe Water, Waalbrug zuid	1994	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW051C000	Oostmadeplas, Loosduinen, steiger	1990	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW056-000	Groote Gantel, Zwartendijk	1990	
OW058-001	Vlotwatering, Westduinlaan	1990	
OW075-000	West Gaag, Groenord	2000	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW080-002	Heen- & Geestvaart, Alsemgeestlaan	1990	
OW110-000	Hoefpolder, gemaal Sportlaan	1990	
OW115-012	Oranjepolder, stuw Oranjedijk	1990	
OW116-011	Oude Campspolder, duiker Rijksweg A20	2000	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW116-012	Oude Campspolder, Herenwerf	2000	
OW119-000	Woudse Droogmakerij, nabij gemaal	1990	
OW215-024	Polder van Nootdorp, tocht Nieuwkoopseweg	2006	
OW221A012	Zuidpolder van Delfgauw, Stuwweg Meloenstraat	1990	OW221A002 en OW221A012 samengevoegd
OW301-000	Boschpolder, v.m. gemaal	1990	OW301-000 en OW301-001 samengevoegd
OW306-022	Noordland, Strandweg 4e laan linkshalverwegen	1990	
OW306-001/306-23	Nieuwland, Krimsloot Hillwoning	1990	OW301-001 en OW306-023 samengevoegd
OW310-000	Poelpolder, gemaal	1990	
OW414-000	Wippolder, gemaal Oosteinde	1990	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
Volgen van verspreiding			
OW004-001	Zweth, Dorpskade	1994	
OW006-003	Oranjekanaal, 700 m. tnv spoorbrug	2006	
OW021-003	Boonervliet, Rijksweg A20	2006	
OW026-000	Vlaardingervaart, Vlaardingerschouw	1994	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW043-002	Verversingskanaal, Circulatiegemaal	1994	
OW062-002	De Schie, Kruithuisweg	1994	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
OW062-008	De Schie, Overschie	1994	
OW202-000	Pld Berkel, binnenboezem gemaal	1994	Gestopt in 2006 ivm herziening meetnet
Referenties			
OW047-001	Leidsche Vliet, Delftsekade Nieuwstraat	1990	
OW090-000	Brielsemeer, inlaat gemaal Winsemius	1990	
OW203-111/285-11	Grote Plas, Delftse Hout	1990	

¹⁾ Jaar waarin werd gestart met het uithangen van veldkooien voor *Daphnia magna*.

Om een goed beeld te krijgen van de aard van de lokaties zijn hieronder enkele foto's van lokaties opgenomen.

Glastuinbouw

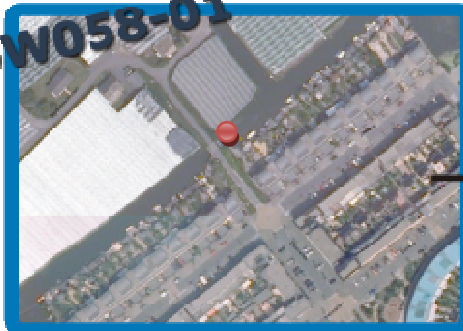
OW015-03



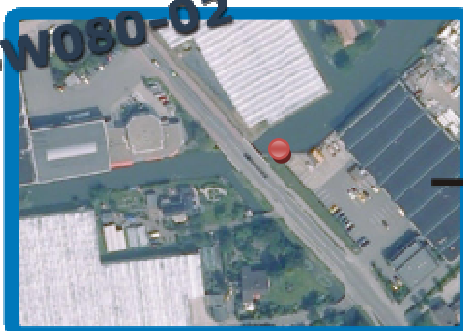
OW056-00



OW058-01



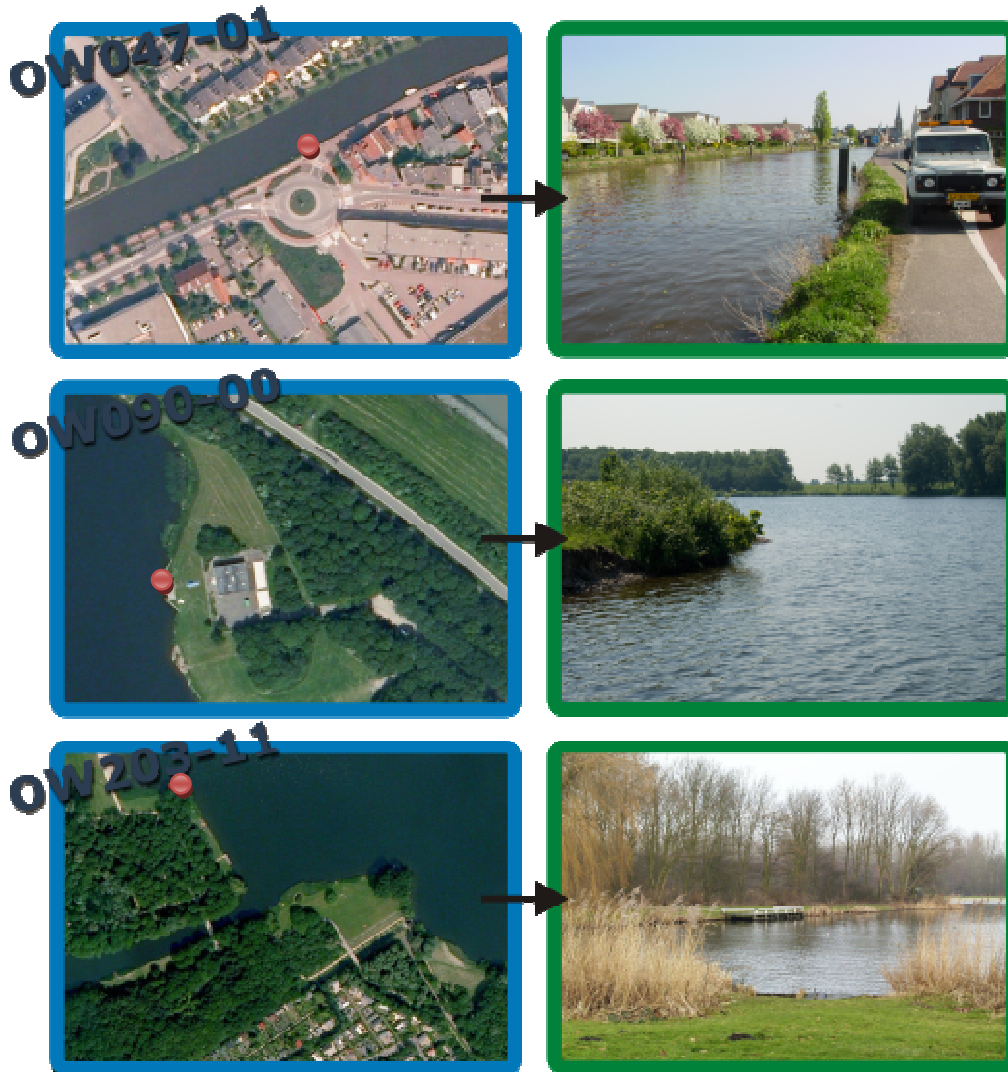
OW080-02



OW221A12



Referenties



Noot.

Het toelatingsbeleid is gericht op het voorkómen van effecten in de kavelsloot (sloten van 1-1,5 m breed en max. 30 cm diep). Als op basis van die risico-analyse een middel wordt toegelaten, verwacht men dus dat er in de kavelsloot geen onaanvaardbare effecten optreden. De uitgevoerde monitoring in het glastuinbouwgebied is echter niet alleen in kavelsloten maar ook in grotere, verzamelsloten uitgevoerd (bijv. lokatie OW015-003 en OW058-001). Dit levert al snel een verdunning met een factor 10 op. Dit dient bij de interpretatie in het achterhoofd gehouden te worden.

2.2 Chemische monitoring

Vanaf 1990 zijn op alle lokaties meerdere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd. Hiertoe zijn er telkens op circa 50cm diepte watermonsters genomen. Het analysepakket heeft in al die jaren de nodige wijzigingen ondergaan. De chemische monitoring is veel uitgebreider uitgevoerd dan de monitoring met de veldkooien. Zo zijn er vaak metingen van iedere maand beschikbaar (waar de biologische monitoring is 'beperkt' tot de periode april-oktober) of zelfs van meerdere keren per maand. In de opzet van het monitoringsonderzoek is er echter in voorzien dat er telkens als de veldkooien uithingen tenminste één monster voor chemische analyses is genomen. Bij het bespreken van de resultaten van de bestrijdingsmiddelanalyses zijn alle analyseresultaten betrokken. Op het moment, dat de aandacht uitging naar relaties tussen chemische analyses en resultaten met de *Daphnia* veldkooien zijn alleen de concentraties opgenomen, die tijdens het uithangen van de veldkooien zijn geanalyseerd.

Naast een uitgebreid pakket aan bestrijdingsmiddelen zijn ook andere analyses uitgevoerd. Dit zijn enerzijds enkele fysische analyses zoals de pH en/of stroming en anderzijds een groot aantal andere chemische verbindingen (zoals nitraat, nitriet, o-fosfaat, metalen etc.).

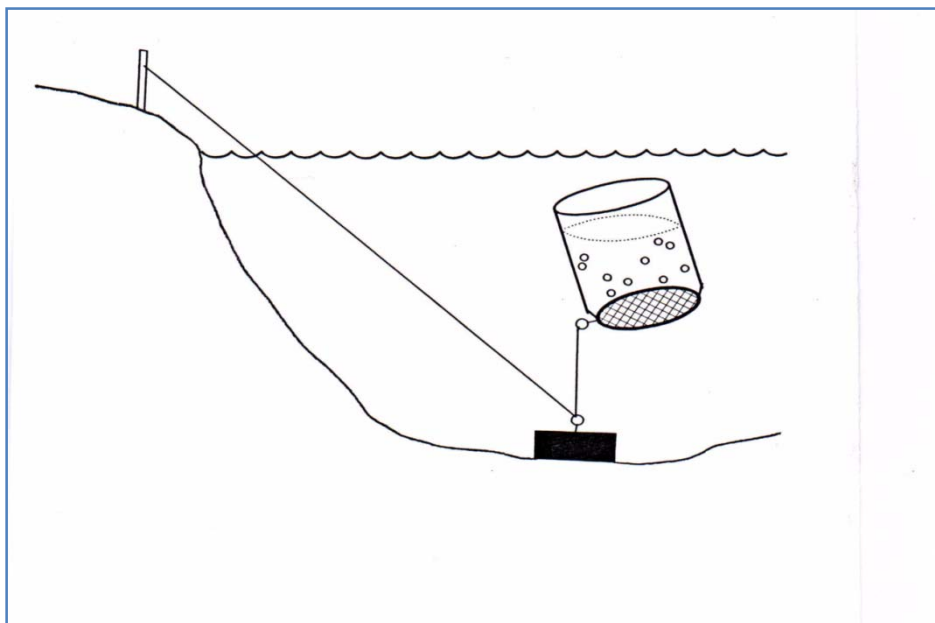
2.3 Veldexperimenten met *Daphnia magna*

De veldkooien zijn veelal uitgezet in de maanden mei tot en met oktober, alhoewel er incidenteel (zeker in de begin jaren) ook experimenten in april en/of november zijn uitgevoerd. In de latere jaren zijn de veldtesten alleen in de zomermaanden uitgezet, om er zo voor te zorgen dat te lage temperaturen geen invloed kunnen hebben op de uitkomsten. Iedere lokatie werd maandelijks in enkelvoud getest, waarbij er telkens 10 watervlooien (*Daphnia magna*) zijn uitgezet in glazen potten afgesloten met een dubbel gaasdekseltje. Op de referentielokaties zijn de veldkooien veelal in duplo uitgevoerd, om de invloed van een eventueel verdwenen, vernielde of verstoorde kooi te minimaliseren. In het geval van een duplo waarneming is de gemiddelde waarde in de verdere analyse opgenomen. De watervlooien zijn alle jaren geleverd vanuit een gestandaardiseerde kweek. De resultaten zijn daarom niet beïnvloed door gewinning of het opbouwen van resistentie tegen de aanwezige stoffen.

Bij de start van de experimenten zijn de watervlooien 10 dagen oud (± 1 dag). Op lokatie wordt het testvatje voor ongeveer driekwart door het gaasdekseltje heen gevuld met oppervlaktewater om eventueel aanwezige predatoren buiten de pot te houden. Tien watervlooien worden vervolgens met een pipet overgeheveld. De pot is vervolgens weer afgesloten met het gaasdekseltje en met een steen verzwaard ondersteboven op de betreffende lokatie opgehangen (figuur 2.2). Door het testvatje voor driekwart te vullen, blijft er een luchtbel boven in de pot aanwezig. Hiermee is sterfte door zuurstofgebrek te voorkomen. Alle testvatjes zijn afgedekt met dubbel gaas, bestaande uit een grover (maaswijdte 1 mm) en een fijner netje (maaswijdte 0.25 mm) om zo de uitwisseling van water en stoffen te faciliteren, terwijl tegelijkertijd wordt voorkomen dat het gaas verstopt. Het fijne gaas houdt de watervlooien binnen en predatoren buiten.

Na een blootstelling van één week worden de nog levende watervlooien geteld. Daarnaast zijn de meer gevoelige sublethale parameters gedrag en (eventuele optredende) reproductie

beoordeeld. Voor de analyse is alleen overleving gebruikt, omdat zowel het gedrag als de reproductie kwalitatief en/of semi-kwantitatief is genoteerd.



Figuur 2.2 Schematische weergave van de toetsopstelling in het veld (figuur afkomstig van HH Delfland).

3. Chemische analyses



3.1 Aangetroffen verontreinigingen

De analyse is uitgevoerd op een zeer groot aantal datapunten. Met zo'n 100 parameters per meting; minimaal 12 metingen per jaar (en soms aanzienlijk meer); tenminste 24 lokaties en circa 18 jaar zijn er in orde grootte 0,5 – 1,0 miljoen datapunten verwerkt. Dit is een dusdanig grote dataset dat deze in het kader van de huidige studie nooit volledig en tot in ieder detail besproken kan worden. Onderstaande analyses en beschrijvingen zijn dan ook gestuurd op de hoofdvragen van de studie en betreffen illustraties van waargenomen trends en/of verschillen tussen de lokaties. Verder is ook enige aandacht besteed aan het optreden van seizoensverschillen in de concentraties van gewasbeschermingsmiddelen. Dit levert een heterogeen beeld. Voor sommige middelen in sommige jaren en/of lokaties lijkt er sprake van te zijn, maar dit beeld is zelden constant. Dergelijke variaties (in tijd en ruimte) zullen ondermeer een gevolg zijn van variaties in ziektedruk in de verschillende gewassen in het glastuinbouwgebied. Andere middelen worden alleen gebruikt om de kas te 'ontsmetten' na de teelt of er wordt extra gebruikt bij de start van de teelt, omdat sommige jonge plantjes kwetsbaarder zouden zijn. Een analyse van deze patronen is echter een studie op zich en deze patronen worden dan ook niet verder besproken. Hetzelfde geldt voor relaties met het toelatingsbeleid. Dit beleid zal zeker sturend zijn geweest op de trends over de jaren, maar deze relaties zijn niet gekarakteriseerd.

Uit een eerste globale analyse blijkt echter ook, dat een groot aantal verbindingen nooit of zelden zijn aangetoond boven de detectiegrens. Eventueel toch aanwezige piekconcentraties van deze verbindingen kunnen natuurlijk wel relevant zijn voor effecten op de watervlo (en zijn dan ook meegenomen), maar voor deze verbindingen heeft een nadere analyse van verschillen tussen maanden en/of jaren minder toegevoegde waarde. Voor dit hoofdstuk zijn deze parameters daarom terzijde gezet. Het onderscheid is gemaakt op basis van het percentage metingen boven de detectiegrens. Dit percentage werd voor iedere individuele lokatie en verbinding berekend. Samenvoegen van de lokaties levert vervolgens een range aan percentages op. Indien dit percentage veelal <5% is de betreffende verbinding terzijde geschoven (zie tabel 3.1). Daarnaast zijn er parameters, die in de eerste jaren in een meetbaar gehalte zijn gerapporteerd, terwijl uit de analyseresultaten van de latere jaren blijkt dat toen een hogere detectiegrens is gehanteerd. Aangezien niet wordt aangenomen, dat de gevoeligheid van de chemische analyses is verlaagd, lijkt het erop dat in de begin jaren een te optimistische detectiegrens is gehanteerd. De data uit die jaren, die dus als 'meetbaar' zijn bestempeld, maar onder de detectiegrens uit de laatste jaren liggen, dienen als onbetrouwbaar beoordeeld te worden. Ook in die gevallen zijn de parameters opgenomen in tabel 3.1. Ook tussen de parameters, die gemiddeld wel meer dan 5% meetbare datapunten opleverden, zijn grote onderlinge verschillen aanwezig. Tabel 3.2 geeft ook voor deze parameters enkele karakteristieken.

Tabel 3.1 Overzicht van geanalyseerde verbindingen, die vrijwel allemaal op of onder de detectiegrens lagen, waardoor een nadere analyse van verschillen tussen lokaties en/of trends in de jaren weinig zinvol is.

Parameter	Soort stof	Gemeten ...		Aantal lokaties	Meetpunten		Opmerkingen
		vanaf	tot		Aantal ¹⁾	% ²⁾	
4-hydroxy-2,5,6-trichloorisofthalonitril	afbraakproduct	2005	2007	30	37	4,5	
aldicarbsulfon	afbraakproduct	2006	2007	23	16	0,8	
desethylatrazine	afbraakproduct	2002	2004	27	37	0	
methiocarbsulfon	afbraakproduct	2006	2007	23	16	0,5	
methiocarbsulfoxide	afbraakproduct	2006	2007	23	16	0,1	
2,4'-dichloordifenyldichloorethaan	afbraakproduct	1990	1999	3	119	32,9	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
2,4'-dichloordifenyldichlooretheen	afbraakproduct	1996	2007	30	120	9,4	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
4,4'-dichloordifenyldichloorethaan	afbraakproduct	1990	2007	30	178	10,4	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
4,4'-dichloordifenyldichlooretheen	afbraakproduct	1990	2007	30	178	14,0	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
heptachloorepoxide	afbraakproduct	1990	2007	30	178	14,6	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
pentachloorbenzeen	bijproduct biocide,	1998	2007	30	96	0,1	
hexachloorbutadien	zaadontsmetting	1991	2007	30	167	14,9	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
bupirimaat	fungicide	2002	2007	30	70	3,4	Bijna altijd onder detectiegrens, behalve OW221A012 en OW215-024
chloorthalonil	fungicide	2002	2007	30	70	1,1	Bijna altijd onder detectiegrens, behalve lokatie OW301-000+001
dichlofluamide	fungicide	2002	2004	1	36	0	
dodemorf	fungicide	2004	2007	30	42	1,6	
fenpropimorf	fungicide	2002	2007	30	70	0,3	
imazalil	fungicide	2007	2007	23	12	0	
kresoxim-methyl	fungicide	2007	2007	3	6	0	
thiofanaat-methyl	fungicide	2007	2007	23	21	2,3	
vinclozolin	fungicide	2002	2007	30	69	2,8	
tolyfluanide	fungicide, insecticide	2002	2007	30	70	0,5	
alachloor	herbicide	2005	2005	5	11	0	
atrazine	herbicide	2002	2007	30	71	0,8	
chloorprofam	herbicide	2002	2007	30	70	1,6	

Tabel 3.1-vervolg

Overzicht van geanalyseerde verbindingen, die vrijwel allemaal op of onder de detectiegrens lagen, waardoor een nadere analyse van verschillen tussen lokaties en/of trends in de jaren weinig zinvol is.

Parameter	Soort stof	Gemeten ...		Aantal lokaties	Meetpunten		Opmerkingen
		vanaf	tot		Aantal ¹⁾	% ²⁾	
chloridazon	herbicide	2004	2007	30	44	0,2	
desmetryn	herbicide	2002	2004	27	37	0,1	
ethofumesaat	herbicide	2002	2004	27	37	0,2	
lenacil	herbicide	2007	2007	3	6	0	
metamitron	herbicide	2004	2007	30	41	0,1	
metazachloor	herbicide	2002	2007	30	70	1,4	
metoxuron	herbicide	2006	2007	23	16	1,6	
metribuzin	herbicide	2002	2004	28	36	0	
prosulfocarb	herbicide	2002	2007	30	70	2,1	
simazine	herbicide	2002	2007	30	71	0,8	
terbutryne	herbicide	2002	2007	30	70	0,6	
triallaat	herbicide	2002	2004	27	37	0	
2,4'-dichloordifenyiltrichloorethaan	insecticide	1996	2007	30	120	0,05	
abamectine	insecticide	2007	2007	23	12	0,4	
acetamiprid	insecticide	2007	2007	23	12	1,2	
chloordaan	insecticide	2001	2005	2	2	0	
chloorfenvinfos	insecticide	1990	2007	30	187	0,3	
cypermethrin	insecticide	2002	2005	30	49	0,4	
cyromazine	insecticide	2007	2007	23	12	1,4	
deltamethrin	insecticide	2002	2004	28	40	0,2	
esfenvaleraat	insecticide	2002	2004	27	37	0	
ethylazinfos	insecticide	1990	2007	30	187	3,2	OW056-000 relatief hogere concentraties
ethylbromofos	insecticide	1992	2007	30	163	2,4	
fosalon	insecticide	2002	2005	1	36	0	
fosfamidon	insecticide	2002	2004	1	36	0	
indoxacarb	insecticide	2007	2007	23	16	0,3	
isodrin	insecticide	1999	2007	30	94	0,0	

Tabel 3.1-vervolg

Overzicht van geanalyseerde verbindingen, die vrijwel allemaal op of onder de detectiegrens lagen, waardoor een nadere analyse van verschillen tussen lokaties en/of trends in de jaren weinig zinvol is.

Parameter	Soort stof	Gemeten ...		Aantal lokaties	Meetpunten		Opmerkingen
		vanaf	tot		Aantal ¹⁾	% ²⁾	
methylbromofos	insecticide	1992	2007	30	163	4,7	In OW221A012 lijkt sprake van een licht dalende trend over de jaren
propoxur	insecticide	2006	2007	23	16	1,0	
pyridaben	insecticide	2007	2007	23	20	0	
spinosad	insecticide	2007	2007	23	12	1,4	
trans-permethrin	insecticide	2006	2007	25	31	0	
4,4'-dichloordifenyiltrichloorethaan	insecticide	1990	2007	30	168	5,3	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
aldrin	insecticide	1990	2007	30	178	16,8	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
alfa-hexachloorcyclohexaan	insecticide	1990	2007	30	178	19,4	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
delta-hexachloorcyclohexaan	insecticide	1990	2007	30	176	24,5	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
endrin	insecticide	1990	2005	3	119	39,8	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
heptachloor	insecticide	1990	2007	30	178	17,7	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
telodrin	insecticide	1990	2007	30	178	14,2	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
hexachloorbenzeen	insecticide, fungicide, microbiocide	1990	2007	30	179	12,1	Data uit eerdere jaren liggen onder de detectiegrens van latere jaren
Aldicarb	insecticide, nematicide	2006	2007	23	16	0,9	De meetwaarden liggen vrijwel allemaal rond de detectiegrens
chloorpyrifos	insecticide, nematicide	2002	2005	29	36	0,3	
disulfoton	insecticide, nematicide	1990	2007	30	180	7,9	
2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	178	0,2	
2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	178	0,4	
2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	178	0,2	
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	178	1,8	
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	178	2,3	
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyl	PCB's	1991	2007	30	166	0,1	
2,4,4'-trichloorbifenyl	PCB's	1990	2007	30	161	0,9	
som demeton-isomeren		1990	2005	30	153	1,7	

¹⁾ Aantal meetwaarden = Het aantal combinaties tussen een individuele lokatie en een individueel jaar waar tenminste één analyseresultaat voor beschikbaar is.

²⁾ Opgegeven waarde is het aantal analyseresultaten boven de detectiegrens als percentage van het totaal aantal meetpunten.

Tabel 3.2 Overzicht van enkele karakteristieken per (goed meetbare) parameter uit het glastuinbouw meetnet.

Parameter	soort stof	begin	eind	meetpunten			Trend in de jaren	Verschil glastuin - ref	Opmerkingen
				Aantal lokaties	Aantal ¹⁾	% ²⁾			
2,6-dichloorbenzamide	afbraakproduct	2002	2007	30	70	18,2	geen trend	geen verschil	voor OW015-003 wel een trend aanwezig
carbendazim	afbraakproduct	1990	2007	27	22	60,6	onduidelijk	glas>ref	geen data tussen 1991 en circa 2006
4-dimethylaminosulphotoluidide	fungicide	2004	2007	30	48	7,7	ontoereikende data	glas>ref	1 duidelijke trend voor OW056-000
bitertanol	fungicide	2003	2007	30	58	8,9	stijgend	glas>ref	
diethofencarb	fungicide	2004	2007	30	48	43,1	geen trend	glas>ref	6 lokaties een lichte trend
dimethomorf	fungicide	2002	2007	30	70	48,9	geen trend	glas>ref	7 lokaties een lichte trend
etridiazol	fungicide	2002	2007	30	70	34,0	geen trend	glas>ref	3 licht dalend; OW215-024 stijgend
flutolanil	fungicide	2004	2007	30	48	17,4	dalend (licht; paar jaar)	glas>ref	2 lokaties een duidelijke trend
furalaxyl	fungicide	2004	2007	30	48	7,0	ontoereikende data	glas>ref	
iprodion	fungicide	1991	2007	30	173	24,2	onduidelijk	onduidelijk	1 lokatie een duidelijke trend
metalaxyl	fungicide	2004	2007	30	44	52,2	ontoereikende data	glas>ref	10 lokaties een lichte trend
procimidon	fungicide	1992	2007	30	162	25,5	dalend	glas>ref	3 een duidelijke en 10 een lichte trend
propamocarb	fungicide	1997	2007	23	12	41,3	stijgend (laatste 2 jaar)	glas>ref	OW116-012 en OW221A012 relatief hoge max concentratie
pyrazofos	fungicide	1990	2007	30	187	8,7	dalend	glas>ref	7 een duidelijke en 7 een lichte trend
pyrimethanil	fungicide	2004	2007	30	48	38,5	dalend (licht)	glas>ref	
tolclofos-methyl	fungicide	1990	2007	30	187	47,2	dalend	glas>ref	5 een duidelijke en 9 een lichte trend
thiamethoxam	Fung, insect.	2007	2007	23	12	18,0	dalend (laatste 2 jaar)	glas>ref	
2-methyl-4-chloorfenoxiazijnzuur	herbicide	2005	2007	5	15	34,5	ontoereikende data	ontoereikend	
2-methyl-4-chloorfenoxypionzuur	herbicide	2005	2007	5	15	43,6	ontoereikende data	ontoereikend	
bentazon	herbicide	2005	2007	5	15	15,9	ontoereikende data	ontoereikend	<det. grens, behalve voor OW006-003
dichlobenil	herbicide	1990	2007	30	186	58,4	dalend (licht)	glas>ref (iets)	3 een duidelijke en 11 een lichte trend
diuron	herbicide	2005	2007	23	18	22,7	ontoereikende data	ontoereikend	OW062-008 hogere waarden tov de rest
isoproturon	herbicide	2005	2007	23	18	9,5	ontoereikende data	geen verschil	
linuron	herbicide	2006	2007	23	16	15,2	ontoereikende data	geen verschil	
N,N-diethyl-3-methylbenzamide	insect repellent	2004	2007	30	48	23,2	ontoereikende data	geen verschil	
alfa-endosulfan	insecticide	1990	2007	30	180	21,4	dalend	glas>ref	5 een duidelijke en 8 een lichte trend
beta-endosulfan	insecticide	1990	2005	3	117	63,2	dalend (licht)	ontoereikend	Vooraf duidelijk dalend bij OW301-000+001
Beta-hexachloorcyclohexaan	insecticide	1990	2007	30	174	18,8	dalend (licht)	glas>ref	

Tabel 3.2-vervolg

Overzicht van enkele karakteristieken per (goed meetbare) parameter uit het glastuinbouw meetnet.

Parameter	soort stof	begin	eind	meetpunten			Trend in de jaren	Verschil glastuin - ref	Opmerkingen
				Aantal lokaties	Aantal ¹⁾	% ²⁾			
diazinon	insecticide	1990	2007	30	187	28,9	dalend	glas>ref	12 een duidelijke en 12 een lichte trend
dichloorvos	insecticide	1990	2007	30	187	24,2	dalend	glas>ref	13 een duidelijke en 6 een lichte trend
dieldrin	insecticide	1990	2007	30	178	20,2	dalend (licht)	glas>ref (iets)	3 een duidelijke en 10 een lichte trend
dimethoat	insecticide	2002	2007	30	71	6,0	geen trend	glas>ref	<det. grens, behalve voor enkele lokaties
endosulfansulfaat	insecticide	1990	2007	30	176	35,2	dalend	glas>ref	16 een duidelijke en 3 een lichte trend
ethylparathion	insecticide	1990	2007	30	187	29,8	dalend	glas>ref	11 een duidelijke en 6 een lichte trend
fenthion	insecticide	1990	2007	30	180	6,0	geen trend	geen verschil	
gamma-hexachloorcyclohexaan	insecticide	1990	2007	30	180	32,7	dalend	glas>ref	5 een duidelijke en 13 een lichte trend
heptenofos	insecticide	1990	2007	30	186	20,6	dalend	glas>ref	9 een duidelijke en 9 een lichte trend
imidacloprid	insecticide	2007	2007	23	16	83,3	ontoereikende data	glas>ref	
malathion	insecticide	1990	2007	30	187	5,9	onduidelijk	onduidelijk	5 lokaties een lichte trend
methomyl	insecticide	2006	2007	23	16	18,3	ontoereikende data	glas>ref	lokatie OW202-000 relatief hoge concentraties
methoxyfenozyde	insecticide	2007	2007	23	12	49,8	ontoereikende data	glas>ref	lokatie OW119-000 relatief hoge concentraties
methylazinfos	insecticide	1990	2005	3	120	13,8	dalend (licht)	ontoereikend	
mevinfos	insecticide	1990	2007	30	186	5,0	onduidelijk	onduidelijk	
parathion-methyl	insecticide	1990	2007	30	187	5,3	onduidelijk	glas>ref	hoge max concentratie in lokatie OW310-000
permethrin	insecticide	1990	1991	21	6	6,3	ontoereikende data	ontoereikend	maar 1 jaar gemeten
pirimicarb	insecticide	2002	2007	30	70	72,6	dalend	glas>ref	duidelijke trend voor lokatie OW004-001
pirimifos-methyl	insecticide	1992	2007	30	166	15,2	geen trend	glas>ref	duidelijke trend voor lokatie OW080-002
pymetrozine	insecticide	2007	2007	23	12	60,5	stijgend (laatste 2 jaar)	glas>ref	
tetrachloorvinfos	insecticide	1990	2007	30	187	5,3	dalend	glas>ref	1 lokatie een lichte trend
thiacloprid	insecticide	2007	2007	23	12	9,7	ontoereikende data	glas>ref	
triazofos	insecticide	1990	2007	30	186	9,2	geen trend	glas>ref (licht)	8 lokaties met een lichte trend,
methiocarb	insecticide, molluscicide	2006	2007	23	16	5,6	ontoereikende data	ontoereikend	bijna altijd onder detectiegrens
carbofuran	insecticide, nematicide	2003	2007	30	60	23,7	dalend (licht)	glas>ref	2 een duidelijke en 4 een lichte trend

¹⁾ Aantal meetwaarden = Het aantal combinaties tussen een individuele lokatie en een individueel jaar waar tenminste één analyseresultaat voor beschikbaar is.

²⁾ Opgegeven waarde is het aantal analyseresultaten boven de detectiegrens als percentage van het totaal aantal meetpunten.

Tabel 3.2-vervolg

Overzicht van enkele karakteristieken per (goed meetbare) parameter uit het glastuinbouw meetnet.

Parameter	soort stof	begin	eind	Aantal lokaties	meetpunten		Trend in de jaren	Verschil glastuin - ref	Opmerkingen
					Aantal ¹⁾	% ²⁾			
arseen	metaal	1990	2005	19	156	95,2	dalend (licht)	glas>ref	
cadmium	metaal	1990	2008	18	169	27,1	geen trend	geen verschil	
chroom	metaal	1990	2008	19	174	54,7	dalend (licht)	geen verschil	
koper	metaal	1990	2008	29	281	88,4	dalend (heel licht)	glas>ref	
kwik	metaal	1990	2008	19	159	22,0	geen trend	geen verschil	
lood	metaal	1990	2008	18	169	67,2	geen trend	glas>ref (licht)	Dalend voor volgen van verspreiding
nikkel	metaal	1990	2008	24	214	90,2	geen trend	glas>ref	
zink	metaal	1990	2008	29	279	88,1	dalend (licht)	glas>ref	
chloride		1990	2007	30	289	100	dalend	glas>ref	
doorzicht		1990	2007	30	198	98,8	dalend (licht)	ref>glas	
fosfaat		1990	2007	30	252	98,8	dalend (licht)	glas>ref	
geleidendheid		1990	2007	30	298	100			
ortho-fosfaat		1990	2007	30	251	96,2	dalend	glas>ref	
som cholinesteraseremmers		1990	1998	28	89	80,6	dalend	glas>ref	6 lokaties met een duidelijke trend
som nitraat en nitriet		1990	2007	30	249	98,1	dalend	glas>ref	
stikstof		1994	2007	30	123	99,9	dalend	glas>ref	
stikstof Kjeldahl		1990	2007	30	252	99,2	licht stijgend voor glas; dalend voor ref	glas>ref	
temperatuur		1990	2007	30	292	100	geen trend	ref>glas	
zuurgraad		1990	2007	30	265	100	heel vreemd patroon	geen verschil	
zuurstof		1991	2007	30	277	100	geen trend	glas>ref (licht)	
zwevende stof		1990	2007	30	194	81,2			

¹⁾ Aantal meetwaarden = Het aantal combinaties tussen een individuele lokatie en een individueel jaar waar tenminste één analyseresultaat voor beschikbaar is.

²⁾ Opgegeven waarde is het aantal analyseresultaten boven de detectiegrens als percentage van het totaal aantal meetpunten.

3.2 Algemene parameters

Alhoewel de algemene en de anorganische parameters niet de eerste prioriteit van de huidige studie zijn, zijn ze weldegelijk van belang omdat ze helpen om de lokaties en verschillen tussen de lokaties te karakteriseren (zie figuur 3.1). Daarnaast worden de watervlooiën in de veldkooien natuurlijk ook door deze parameters beïnvloed. Een hoge voedselrijkdom zou de watervlo bijvoorbeeld minder gevoelig kunnen maken voor effecten van verontreinigingen. Anderzijds kunnen extreme pH waarden (door bijvoorbeeld algenbloei) direct sterfte veroorzaken.

Nitraat en nitriet

In de beginjaren van het monitoringsmeetnet (1990-1993) zijn de gesommeerde gehalten van nitraat en nitriet met gemiddeld zo'n kleine 20 mg/l veel hoger dan in de referentielokaties. De lokaties behorend tot de categorie "volgen van verspreiding" nemen een intermediaire positie in. Vanaf 1993 blijken de concentraties in de glastuinbouwgebieden sterk te dalen. Mede als gevolg van het gevoerde beleid is dit niet onverwacht (mond. mededeling HH Delfland). De laatste jaren lijkt de daling echter min of meer gestopt en lijken de gehalte enigszins te stabiliseren rond de 6-7 mg/l. Daarmee zijn de gehalten in de glastuinbouw gebieden nog steeds duidelijk hoger dan in de drie geselecteerde referentielokaties en de lokaties behorend tot "volgen van verspreiding".

(Kjeldahl) stikstof

De trends in de Kjeldahl stikstof concentraties zijn minder sterk en ook de verschillen tussen de drie lokatie typen zijn minder uitgesproken. Wel valt op dat de lichte trends, die aanwezig zijn, tegengesteld verlopen: op de referentielokaties neigen de concentraties naar een dalende tendens, terwijl de concentraties in de glastuinbouwgebieden langzamerhand steeds iets stijgen.

De stikstof concentraties volgen de trends zoals beschreven onder "nitraat en nitriet", aangezien de concentraties van de som van nitraat en nitriet hoger liggen dan die van Kjeldahl stikstof.

Ortho-fosfaat

Het verloop in de tijd lijkt voor ortho-fosfaat sterk op de situatie bij de som van nitraat en nitriet. Dalende gehalten in vooral de periode 1993-2000, waarna sprake lijkt te zijn van een stabilisatie. De daling is echter minder sterk dan bij nitraat en nitriet, waar de concentraties meer dan halveerden. Verder blijven ook voor ortho-fosfaat de concentraties in de glastuinbouw gebieden vooralsnog duidelijk boven de referentielokaties liggen en nemen de lokaties van de derde categorie (volgen van verspreiding) een intermediaire plaats in.

Chloride

Voor chloride is de situatie anders. De glastuinbouw gebieden blijken nauwelijks te verschillen met de referentielokaties en verder lijkt het verloop tussen de jaren elkaar te volgen. Dit is niet geheel onverwacht. Zo zal het effect van een hete en droge zomer in het hele gebied merkbaar zijn. Eventuele verschillen tussen lokaties hebben dan niet zozeer met de aanwezigheid van glastuinbouw te maken, maar meer met het gevoerde waterkwantiteitsbeleid.

Doorzicht

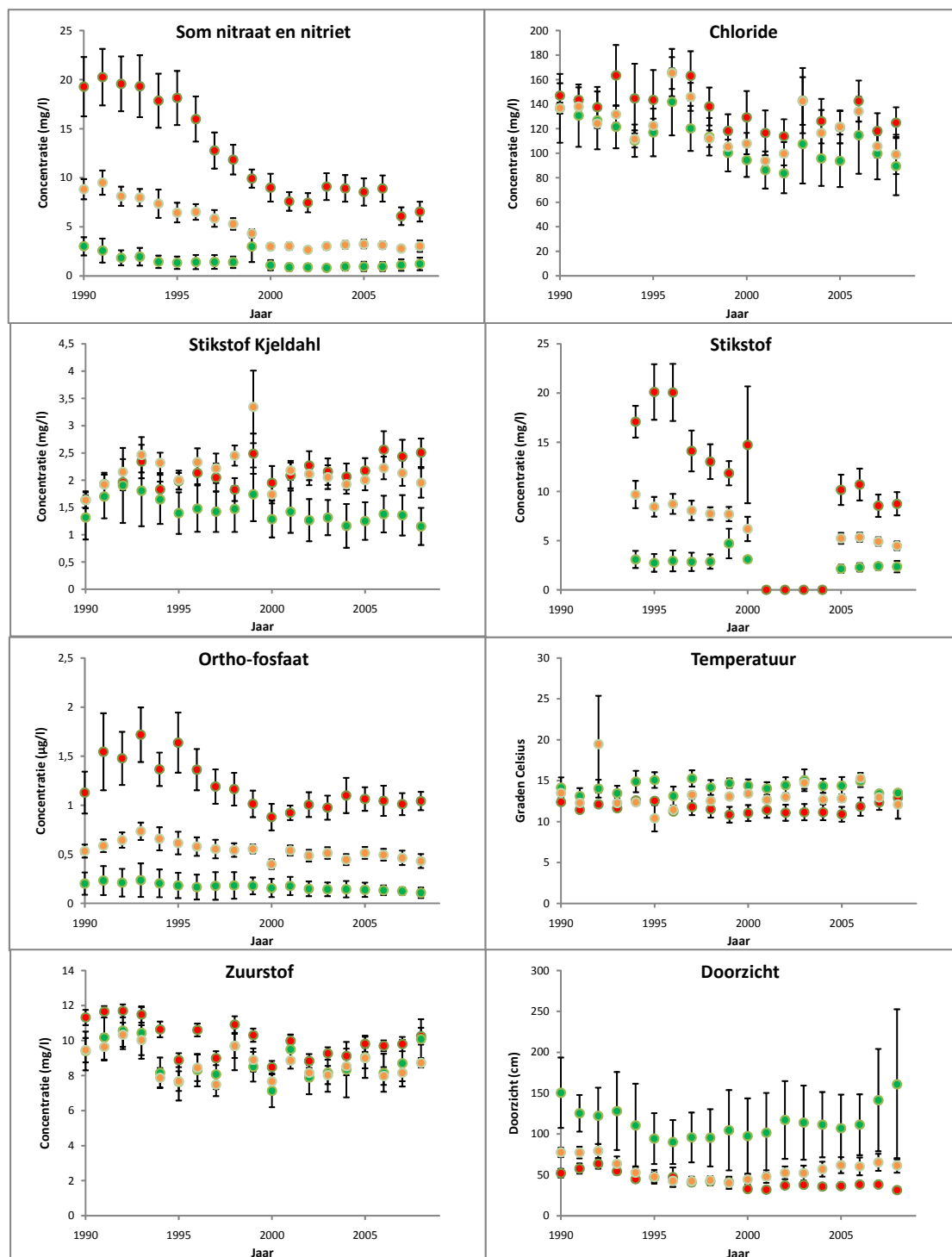
De helderheid van het water is op de referentielokaties duidelijk hoger dan in de glastuinbouwgebieden (de grote standaard deviatie illustreert een groot verschil tussen de drie referentielokaties onderling). Wel valt op, dat de referentielokaties een dip vertoonden in de jaren 1995-2001, terwijl het gemiddelde doorzicht de laatste jaren weer is toegenomen tot zo'n 1,5 meter. De helderheid van het water in de glastuinbouw gebieden neemt daarentegen gemiddeld genomen over de bestudeerde periode steeds verder af: van zo'n 50 cm in 1990 naar 30 cm in 2007.

Temperatuur

De gemiddelde temperatuur varieert natuurlijk sterk tussen de maanden. Het jaargemiddelde is echter vrij constant. Opvallend is dat de gemiddelde temperatuur op de referentielokaties consequent een paar graden hoger is dan in de glastuinbouw gebieden, met de lokaties behorend tot "volgend van de verspreiding" intermediair. Ook tijdens het uitvoeren van de veldtesten is de temperatuur gemeten. Deze metingen variëren van een minimum van zo'n 5°C tot een maximum van 26°C. Beide zijn aan de extreme kant, maar er wordt verwacht dat dit geen directe sterfte op de watervlooiën heeft veroorzaakt.

Zuurstof

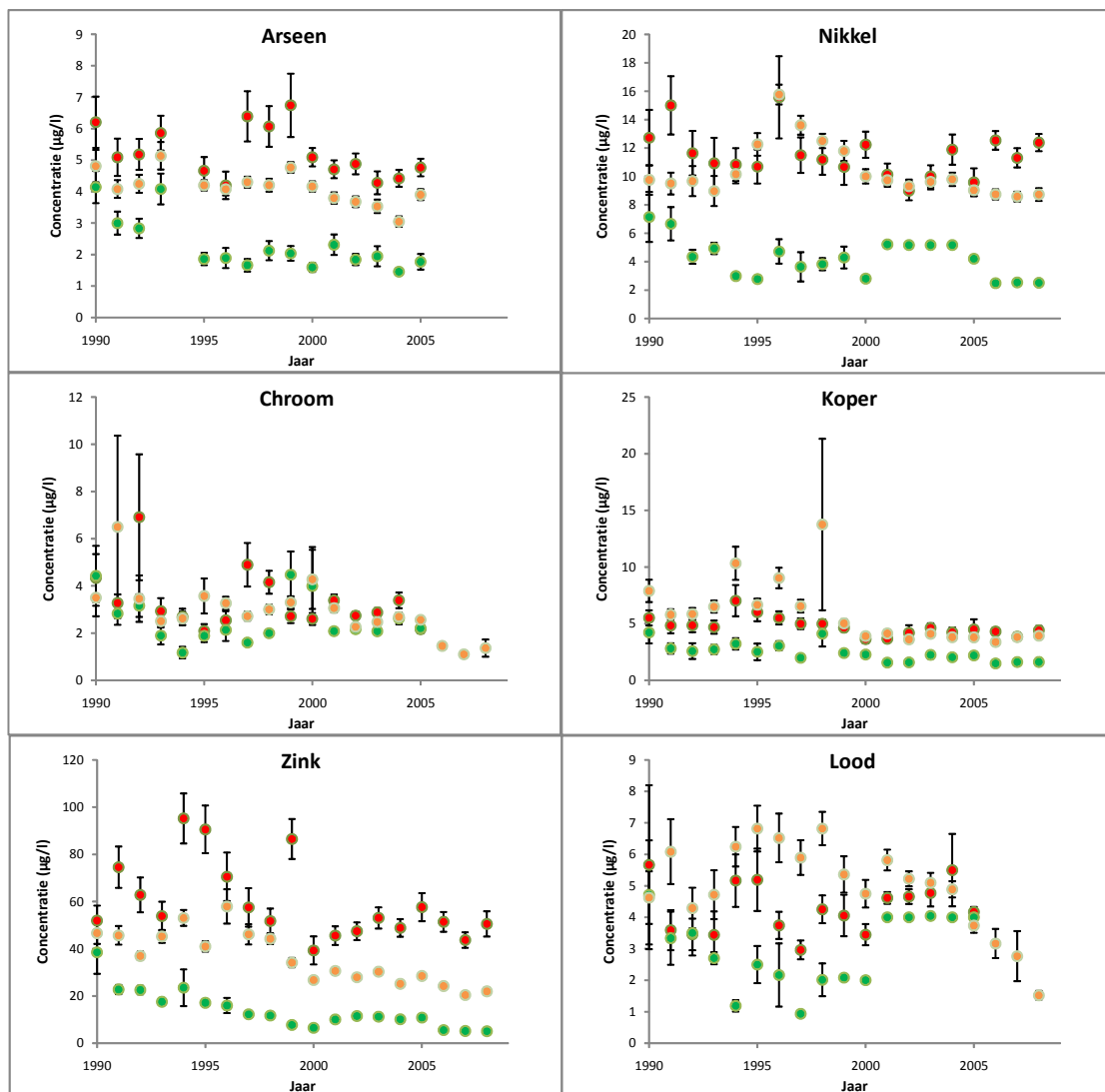
Ook het gemiddelde zuurstofgehalte laat weinig trends over de jaren zien en is vrijwel altijd hoger dan 7 mg/l. In de afzonderlijke maanden en metingen zit meer spreiding, tot en met een forse oververzadiging in perioden met een goede algengroei.



Figuur 3.1. Verloop van de concentratie van enkele algemene parameters in de tijd met een onderscheid in de drie typen lokaties. Weergegeven zijn de jaargemiddelden en de standaard fout. ● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

3.3 Metalen

Het verloop in de metaalconcentraties in de verschillende gebieden is opgenomen in figuur 3.2. Voor meerdere metalen (arseen, nikkel en zink) valt op dat de jaargemiddelde waarden in de glastuinbouw gebieden duidelijk hoger zijn dan in de referentiegebieden. Voor koper is het verschil veel kleiner (maar wel constant over de jaren), terwijl de concentraties van chroom en lood meer uitschieters kennen maar de laatste jaren slechts weinig verschillen tussen de lokaties. De gehalten van cadmium en kwik liggen geregeld op of onder de detectiegrens en zijn daarom in deze overzichten niet opgenomen. Er zijn ook geen verschillen tussen de glastuinbouw gebieden en de referentielokaties waar te nemen. Ten opzichte van de MTR waarden worden de meeste overschrijdingen aangetroffen voor de metalen nikkel (MTR = 5,1; overschrijdingen vooral in de glastuinbouw gebieden en volgen van verspreiding), koper (MTR = 1,5; overschrijdingen vooral in de glastuinbouw gebieden en volgen van verspreiding) en zink (MTR = 9,4; overschrijdingen vooral in de glastuinbouw gebieden en volgen van verspreiding; referenties volgen een dalende trend en voldoen de laatste jaren aan het MTR).



Figuur 3.2. Verloop van de concentratie van enkele metalen in de tijd met een onderscheid in de drie typen lokaties. Weergegeven zijn de jaargemiddelden en de standaard fout.

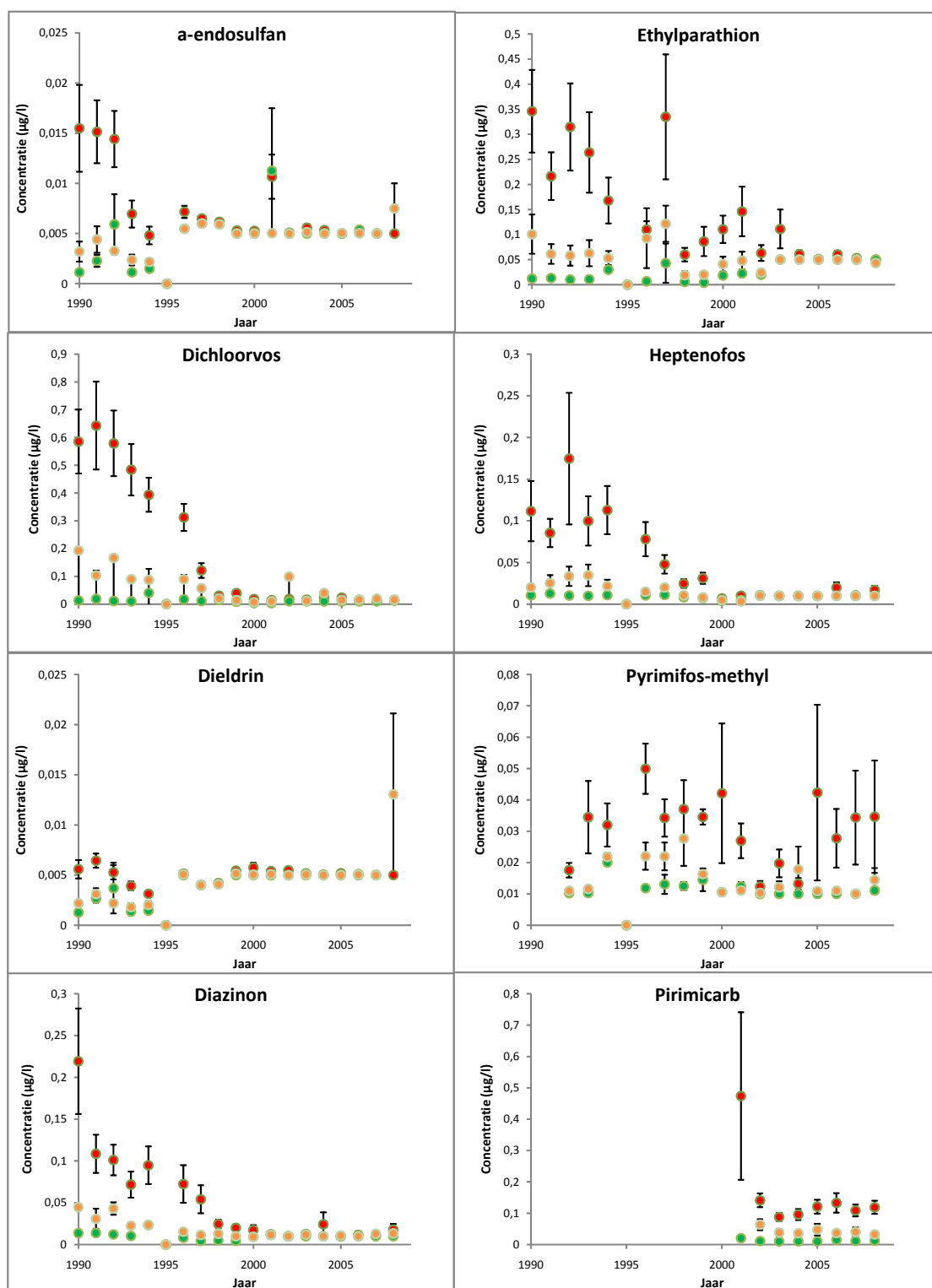
● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

3.4 Insecticiden

Uit tabel 3.2 is af te leiden, dat de meeste insecticiden duidelijk hogere concentraties kenden in het glastuinbouwgebied t.o.v. de referenties én dat deze concentraties vrijwel allemaal een meer of minder sterke daling vertonen over de bestudeerde periode van 18 jaar. Stoffen waar deze afname heel duidelijk mee geïllustreerd kan worden zijn bijvoorbeeld (de inmiddels verboden) dichloorvos, diazinon, endosulfansulfaat, ethylparathion en heptenofos. Figuur 3.3 geeft deze trends visueel weer, waarbij tevens de verschillen met de referentielokaties en de lokaties behorend tot "volgen van verspreiding" zijn geïllustreerd. Verder valt op dat voor de meeste van deze middelen, de sterkste afname in concentratie is gerealiseerd in de periode tot aan circa 1998. Middelen als a-endosulfan, dichloorvos, diazinon, heptenofos en endosulfansulfaat worden daarna vrijwel niet meer aangetroffen in gehalten boven de detectiegrens en er is dan ook geen sprake meer van duidelijke verschillen met de referentielokaties. Deze dalingen zijn natuurlijk grotendeels gestuurd door het toelatingsbeleid. Alhoewel deze relatie niet tot in detail is uitgewerkt (geen doelstelling van het huidige project), vallen toch ook enkele bijzonderheden op. Zo werd dichloorvos in september 2000 in principe verboden, maar tevens nog voor een extra 6 jaar toegestaan wegens "landbouwkundige onmisbaarheid", terwijl de concentraties al jarenlang sterk dalen. Om gebruik te maken van deze uitzondering moet echter wel het een en ander worden aangetoond en aangevraagd. Tezamen zal dit gezorgd hebben voor een rem op het gebruik, waardoor de afname begrijpelijk is. Ook middelen als endosulfan, heptenofos, diazinon en ethylparathion zijn thans verboden. Toch zijn ethylparathion en heptenofos ook in 2007 nog aangetroffen. Dit duidt waarschijnlijk op illegaal gebruik, aangezien deze stoffen niet persistent zijn.

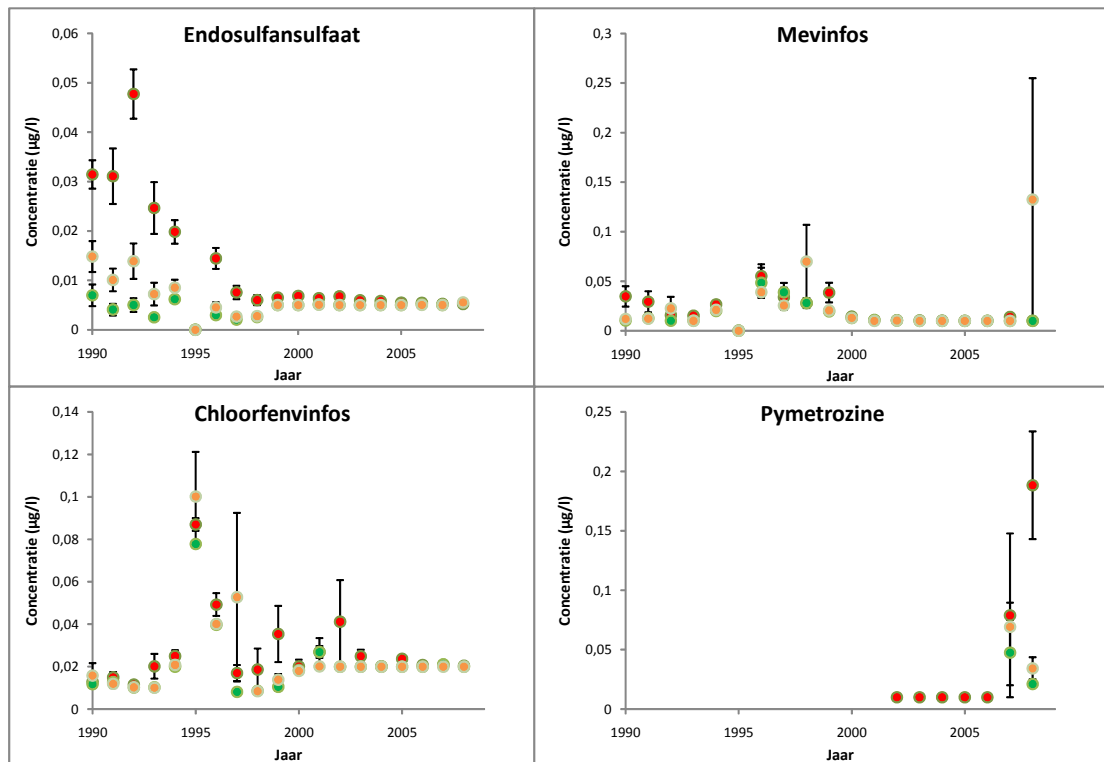
Voor een aantal andere insecticiden worden andere patronen in het verloop van de concentraties over de jaren opgemerkt. Zo nemen de concentraties van een beperkt aantal middelen nauwelijks af, terwijl de gehalten wel hoger zijn dan in de referentielokaties. Voorbeelden zijn pirimifos-methyl (waar de verschillen tussen de lokaties groot zijn; OW080-002 laat bijvoorbeeld wel een daling zien), dimethoat (geanalyseerd vanaf 2002; niet weergegeven) en triazofos (niet weergegeven). Het gehalte aan pymetrozine lijkt de laatste twee jaar te stijgen.

Verder liggen de concentraties van een aantal andere insecticiden in de gehele periode min of meer rond de detectiegrens en is er daardoor geen eenduidig inzicht in eventuele trends. Voorbeelden zijn dieldrin, mevinfos en chloorfenvinfos. Inzicht in trends kan ook onduidelijk zijn doordat de middelen alleen gedurende de laatste paar jaar zijn gemeten, zoals pirimicarb (wel trend t.o.v. 2001), imidacloprid, methomyl, methoxyfenozide en thiacloprid of in een beperkt aantal lokaties zoals methylazinfos. Tenslotte zijn er ook enkele middelen, zoals malathion en parathion-methyl die onduidelijke patronen over de jaren laat zien. Althans op basis van de hier gepresenteerde gemiddelde waarden over alle seizoenen en lokaties. Voor deze stoffen kan er sprake zijn van meer eenduidige trends en patronen als ze per lokatie worden bekeken. Dit valt echter buiten de scope van de huidige studie. Tabel 3.2 geeft in sommige gevallen echter wel een indicerende opmerking. Zo wordt voor dieldrin aangegeven, dat er wel degelijk dalende trends optreden. Bij een nadere analyse blijkt, dat dit wordt veroorzaakt doordat vooral de piekconcentraties afnemen. Door het grote aantal meetpunten, ziet men dit effect veel minder sterk terug in de jaargemiddelde, maar juist het afnemen van piekconcentraties kan de sterfte van watervlooien wel beïnvloeden.



Figuur 3.3. Verloop van de concentratie van enkele insecticiden in de tijd met een onderscheid in de drie typen lokaties. Weergegeven zijn de jaargemiddelden en de standaard fout.

● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

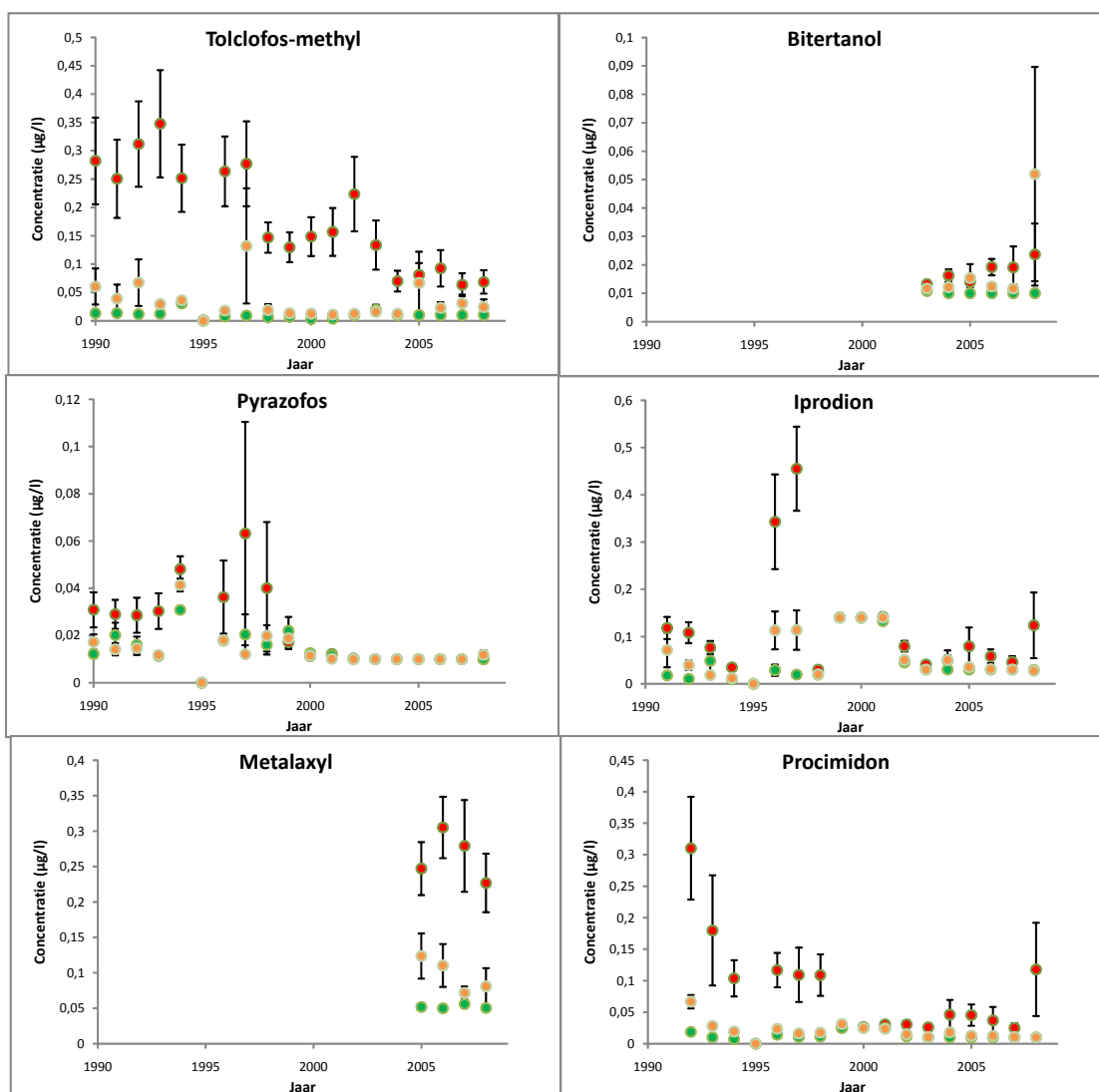


Figuur 3.3-vervolg. Verloop van de concentratie van enkele insecticiden in de tijd met een onderscheid in de drie typen lokaties. Weergegeven zijn de jaargemiddelden en de standaard fout. ● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

3.5 Fungiciden

Een redelijk aantal fungiciden wordt vrijwel nooit in gehalten boven de detectiegrens aangetroffen. Dit zijn de middelen opgenomen in tabel 3.1, zoals dichlofluanide, imazalil en kresoxim-methyl. Voor enkele van deze middelen is de dataset echter nog zeer klein, zodat er nog geen verstrekkende conclusies zijn te trekken. Voor middelen als bupirimaat en chloorthalonil valt bijvoorbeeld ook op dat deze vrijwel altijd onder de detectiegrens liggen, maar dat individuele lokaties (zoals in dit geval OW221A012, OW215-024 en OW301-000) wel meetbare gehalten kunnen geven.

Enkele andere fungiciden worden vaker aangetroffen, zoals diethofencarb, dimethomorf, etridiazol, iprodion, metalaxyl, propamocarb en tolclofos-methyl (zie tabel 3.2). In vrijwel al deze gevallen liggen de concentraties in de glastuinbouwgebieden zoals verwacht hoger dan in de referentielokaties. Alleen voor het middel iprodion zijn de verschillen onduidelijk. Verder blijkt ook dat de concentraties van veel (maar niet alle) fungiciden een dalende trend vertonen. Voor sommige middelen als diethofencarb, dimethomorf en etridiazol zijn trends in de gemiddelde waarden afwezig en voor de middelen bitertanol en propamocarb lijken de concentraties de laatste jaren iets toe te nemen. Voor enkele middelen worden deze patronen geïllustreerd in figuur 3.4. Ook voor deze stoffen geldt, dat dergelijke trends over de jaren sterk door het toelatingsbeleid worden gestuurd. Deze relaties zijn echter niet in detail bestudeerd.



Figuur 3.4. Verloop van de concentratie van enkele fungiciden in de tijd met een onderscheid in de drie typen lokaties. Weergegeven zijn de jaargemiddelden en de standaard fout.

● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

3.6 Herbiciden

Binnen de groep van herbiciden zijn er enkele stoffen, die procentueel vaak in gehalten boven de detectiegrens voorkomen (zie ook tabel 3.2), zoals bentazon, 2-methyl-4-chloorfenoxyzijnzuur (MCPA), 2-methyl-4-chloorfenoxypionzuur (MCP), dichlobenil, linuron en diuron. Uit deze tabel blijkt echter ook, dat in het merendeel van de gevallen er slechts weinig data voorhanden zijn (met dichlobenil als uitzondering). Dit komt door meerdere oorzaken. Sommige middelen zijn bijvoorbeeld alleen in de laatste jaren geanalyseerd, terwijl andere op een beperkt aantal lokaties worden gemeten. Ook bij alle 2268 uitgevoerde en beoordeelde veldtesten met watervlooiën zijn deze herbiciden slechts in zo'n 1-4% van de gevallen simultaan geanalyseerd. Dit is te weinig om een eventueel verband tussen de sterfte en de herbicide concentraties op de schaal van het gehele beheersgebied en de gehele periode aan te tonen. Verder zijn de herbiciden op voorhand ook niet aan te merken als een risicovolle categorie, aangezien veel middelen altijd op of onder de detectiegrens liggen of (voor de meetbare middelen) deze de MTR-waarden slechts sporadisch overschrijden. Aan de groep van de herbiciden is daarom verder niet veel specifieke aandacht besteed.

4. *Daphnia magna*



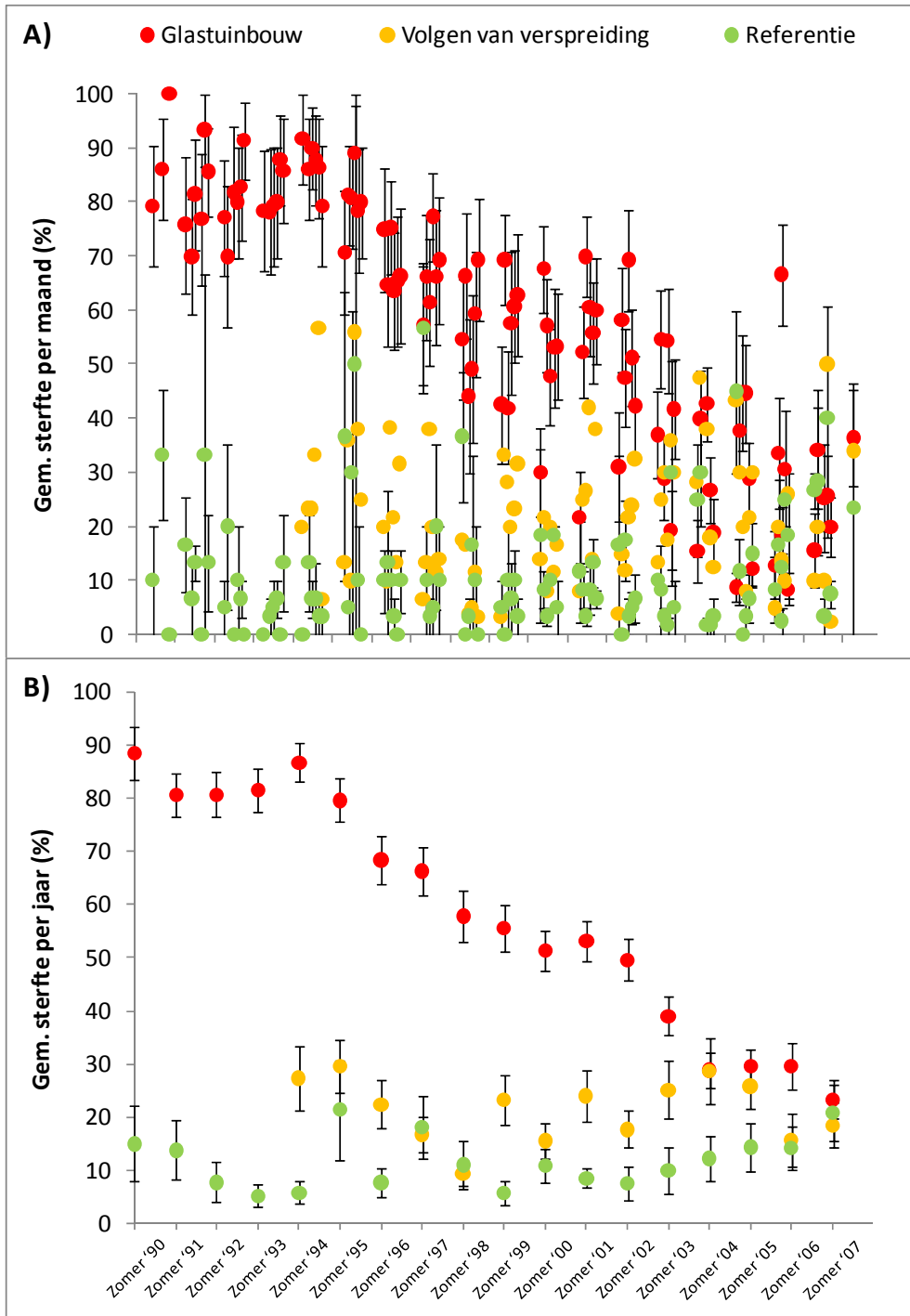
4.1 Overleving van de watervlooien in de drie deelgebieden

De resultaten van de veldexperimenten zijn samengevat weergegeven in figuur 4.1. Hierbij zijn in eerste instantie alle maandgemiddelden per deelgebied berekend (figuur 4.1a) en vervolgens (voor het overzicht) ook de jaargemiddelden per deelgebied (figuur 4.1b). Beide figuren illustreren overduidelijk dat er in de begin jaren 1990-1994 een zeer significant verschil bestond in de sterfte van de watervlooien uitgehangen in de glastuinbouw gebieden en de referentielokaties. De referentielokaties geven gemiddeld over alle jaren een sterfte te zien van 12%, wat heel acceptabel is (zelfs als deze experimenten in een goed geconditioneerde laboratorium omgeving zouden zijn uitgevoerd, laat staan een veldsituatie!). De gemiddelde sterfte in het glastuinbouwgebied bedraagt in deze jaren daarentegen 84% en treedt in alle onderzochte maanden en lokaties op. Alleen lokatie OW051C000 is duidelijk afwijkend met een opvallend lage sterfte van gemiddeld slechts $\pm 5\%$. Dit wordt verklaard door haar ligging. OW051C000 is een vrij forse zwemplas in de regio Den Haag (grootweg tussen Den Haag en Monster), die onderdeel uitmaakt van de boezem. In de jaren 70 zijn hier veel kassen gebouwd, maar daar is nu bijna niets meer van over. Wel ontvangt het nog steeds water uit meer intensieve tuinbouwbedrijven. Over de laatste jaren geoordeeld zou deze lokatie daarom wellicht beter passen in het deelgebied "volgen van verspreiding". Verder wordt op de lokaties OW056-000 en OW119-000 in de periode 1990-1994 een gemiddelde sterfte aangetroffen die gemiddeld 20% lager ligt dan in de andere glastuinbouw lokaties (64 t.o.v. 84%), maar daarmee wel veel hoger dan op OW051C000.

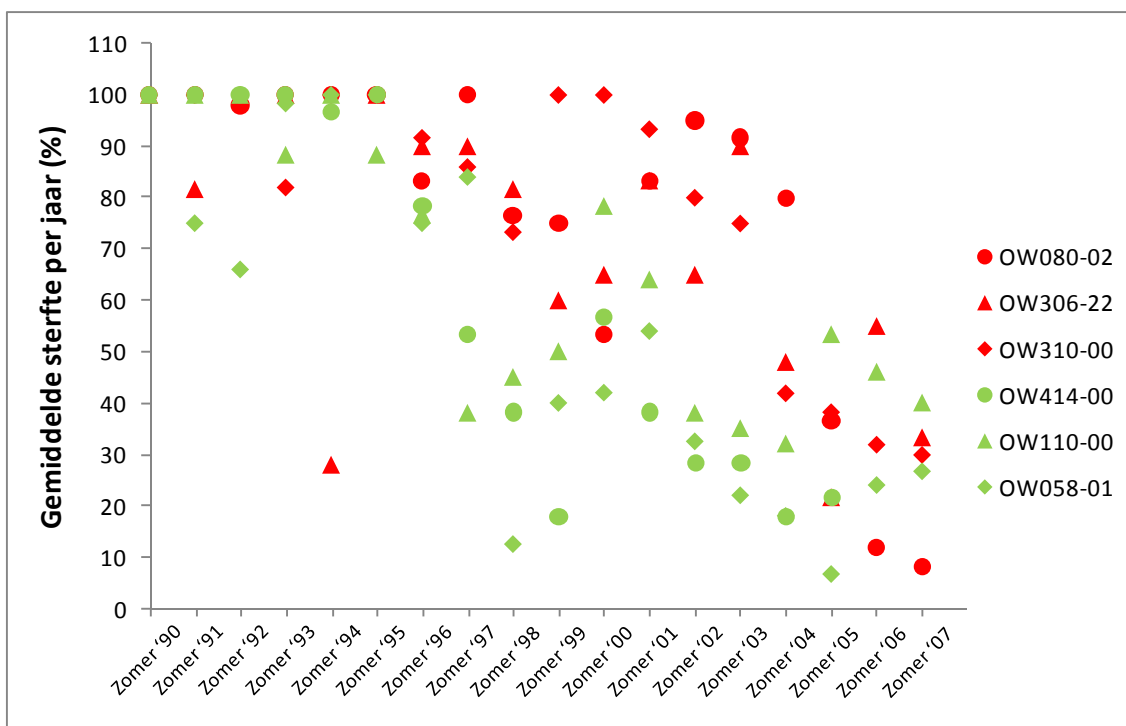
Vanaf 1995-1996 treedt er een kentering op en vertoont de sterfte in de glastuinbouwgebieden een sterk dalende trend. Dit is onder andere het resultaat van maatregelen, die onder het Meerjarenprogramma Gewasbescherming (MJP-G) vielen. Naast het verbieden van bepaalde stoffen gaat het ook om maatregelen, die de laterale uitspoeling uit onder andere bedekte teelten tegengaan. Deze maatregelen zijn vooral in de jaren 1990-1995 ingegaan. Verder speelt een rol, dat de bedrijfsvoering in de kassen steeds milieuvriendelijker werd (en wordt). Er werd in toenemende mate afgezien van grondgebonden teelt en er werden steeds meer recirculatiesystemen aangelegd.

In 2007 is er geen significant verschil meer in de gemiddelde sterfte van de watervlooien tussen de glastuinbouw lokaties en de drie referentielokaties (**NB**. Er zijn nog wel effecten, zie verderop!). Bij deze afname van de effecten over de jaren valt wel een verschil op tussen de lokaties, waarbij de verbetering op sommige lokaties eerder inzet dan bij anderen. Figuur 4.2 illustreert dit met de zes meest duidelijke voorbeeld lokaties zijnde OW080-002, OW306-022 en OW310-000 (waar verbetering relatief laat intreedt) en lokaties OW414-000, OW110-000 en OW058-001, waar de verbetering eerder begint.

Het derde deelgebied, bestaande uit lokaties die bedoeld zijn om de verspreiding van gewasbeschermingsmiddelen te volgen, vertoont een intermediair beeld, dat over de jaren vrij constant is. Deze lokaties zijn vanaf 1994 in het onderzoek opgenomen en laten een sterfte zien die gemiddeld over alle jaren 10% hoger ligt dan op de referentielokaties (22% tegenover 12%).

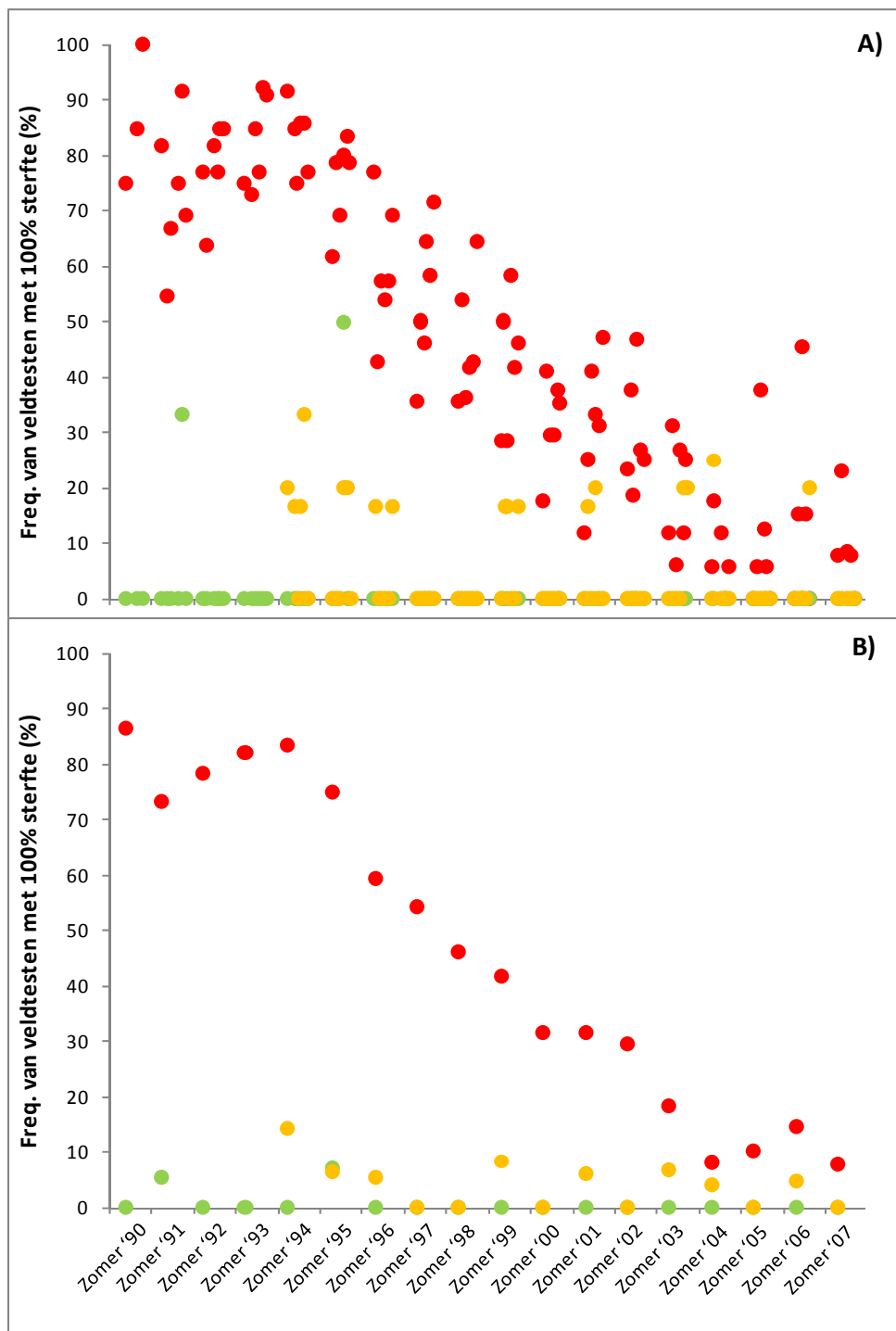


Figuur 4.1 Sterfte van de watervlooien in de veldkooien, met een onderscheid in de drie deelgebieden glastuinbouw, volgen van verspreiding en de referentielokaties. Weergegeven zijn de gemiddelde waarden en hun standaard fout. Figuur A geeft de gemiddelde waarden per maand; Figuur B de gemiddelde waarden per jaar. ● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.



Figuur 4.2 Sterfte van de watervlooien in de veldkooien voor een zestal geselecteerde lokaties in het glastuinbouw gebied. Weergegeven zijn de gemiddelde waarden per jaar. Onderscheid in kleur is gemaakt om te illustreren dat de verbetering op sommige lokaties (de groen gemarkeerde; ●) eerder begint op te treden dan op de rood gemarkeerde lokaties (●).

Alhoewel de lokatie en jaargemiddelde waarden vanaf 2004 geen significante verschillen meer laten zien in de sterfte in de glastuinbouw gebieden en de referentielokaties, zijn de negatieve effecten in de glastuinbouw gebieden nog niet helemaal verdwenen. Om dit te illustreren is allereerst een overzicht gemaakt van de frequentie waarmee in een bepaald deelgebied (glastuinbouwgebied, referentielokaties en volgen van verspreiding) 100% sterfte wordt waargenomen in de individuele veldtesten. Figuur 4.3 geeft de resultaten weer voor enerzijds de frequentie per maand (figuur 4.3a) en anderzijds de frequentie per jaar (figuur 4.3b). Deze figuur laat zien, dat in de glastuinbouwgebieden de frequentie waarmee volledige sterfte wordt waargenomen, sterk afneemt over de jaren overeenkomen met het beeld op basis van de totale sterfte (figuur 4.1). Echter, figuur 4.3 laat óók zien dat deze frequentie in de laatste jaren (2004-2007) nog steeds hoger is dan in de drie referentiegebieden. Dit wordt het duidelijkst geïllustreerd in figuur 4.3b. Na 2004 lijkt de frequentie niet verder af te nemen. Dit zou kunnen betekenen, dat er ondanks dalende gemiddeldes (in zowel concentraties als watervlo sterfte) toch nog steeds incidenteel piekconcentraties van gewasbeschermingsmiddelen voor kunnen komen, die wel degelijk negatieve effecten hebben. Bij de nadere analyse van de verklaarbaarheid (hoofdstuk 5) is daarom ook speciaal aandacht besteed aan de situatie in de laatste paar jaar.



Figuur 4.3. Frequentie waarmee een volledige sterfte in de veldtesten is waargenomen, met een onderscheid in de drie deelgebieden glastuinbouw, volgen van verspreiding en de referentielokaties. Figuur A geeft de frequenties per maand; Figuur B de frequenties per jaar. ● = referentielokaties; ● = volgen van verspreiding; ● = glastuinbouw lokaties.

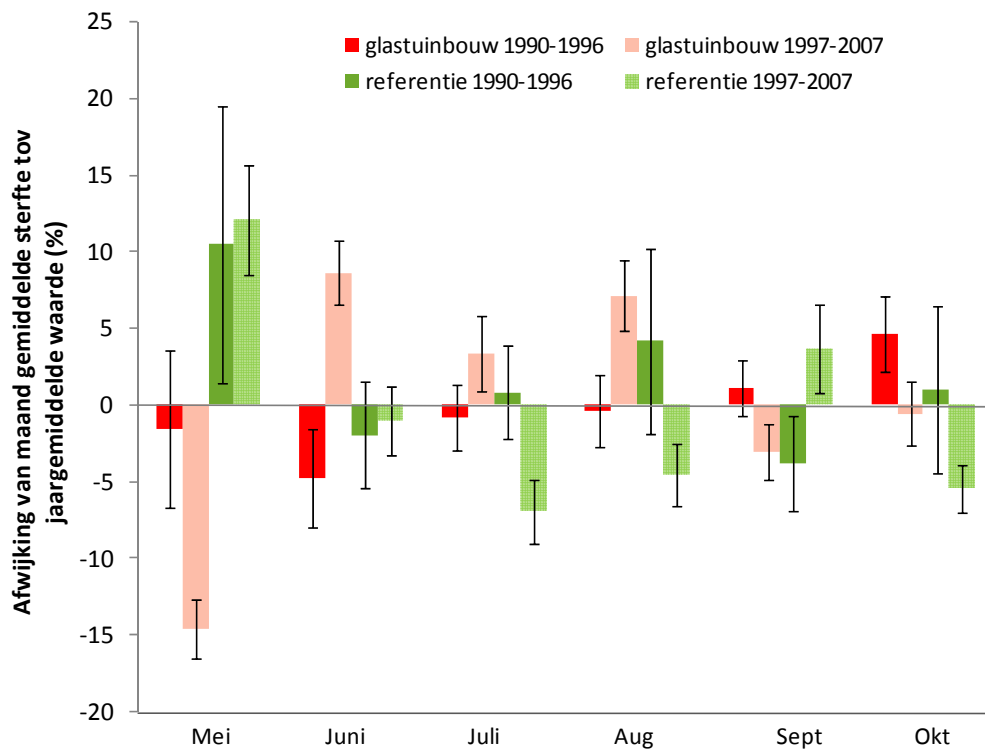
4.2 Seizoenseffecten

De sterfte van watervlooien in het veld kan door allerlei factoren beïnvloed worden. In de referentielokaties kan het hierbij gaan om zaken als temperatuur, nutriënten en de daaruit volgende voedselkwaliteit en –kwantiteit, eventueel optredend zuurstofgebrek e.d. Ook effecten van stoffen, die niet typisch zijn voor glastuinbouw gebieden, kunnen een rol spelen. Te denken valt bijvoorbeeld aan de effecten van aanwezige metaal verontreinigingen. Voor meerdere van deze factoren zal een seizoenseffect optreden, waardoor ook de sterfte van de watervlooien per seizoen (cq. maand) zou kunnen verschillen. In de glastuinbouw gebieden komt hierbij een effect van de gewasbeschermingsmiddelen. Ook deze middelen hoeven niet in elke maand in vergelijkbare hoeveelheden te worden toegediend. Daarom zijn seizoenseffecten in de sterfte van de watervlooien bestudeerd. Hierbij is een onderscheid gemaakt in twee perioden namelijk 1990-1996 en 1997-2007. In de eerste periode is de sterfte van de watervlooien in de glastuinbouwgebieden zo hoog, dat er heel vaak een volledige sterfte optreedt. In zo'n situatie zijn eventueel optredende seizoenseffecten nauwelijks aan te tonen. In de periode 1997-2007 neemt de sterfte in de glastuinbouwgebieden af, waardoor eventueel aanwezige verschillen tussen de maanden beter in beeld worden gebracht.

Voor deze analyse is allereerst gecorrigeerd voor de dalende trend in gemiddelde sterfte. Van de sterfte van iedere afzonderlijke maand is daartoe de jaargemiddelde sterfte van dat jaar en die lokatie afgetrokken. Een negatieve waarde duidt daarmee op een sterfte in de betreffende maand, die relatief laag was ten opzichte van de andere maanden, terwijl een positieve waarde juist op een verhoudingsgewijs hoge sterfte duidt. Figuur 4.4 geeft de resultaten weer. Hierbij is uitsluitend gekeken naar de gemiddelden per deelgebied (glastuinbouw versus referenties). De spreiding in de individuele lokaties, maanden en jaren kan best hoog zijn. Dit zal deels te maken hebben met de variatie, die dit soort veldexperimenten die in enkelvoud worden uitgevoerd, altijd met zich meebrengen. Anderzijds kan er op lokatieniveau natuurlijk best nog een passende verklaring voor dergelijke variaties aanwezig zijn. In verband met de omvang van het aantal lokaties, jaren en data punten is dit echter niet in detail uitgezocht.

Voor de glastuinbouw gebieden illustreert figuur 4.4 dat de sterfte in de eerste periode (1990-1996) inderdaad geen significante verschillen tussen de individuele maanden laat zien (donker rode balken liggen min of meer rond de nul lijn). Dit werd ook niet verwacht door de zeer hoge sterfte. Daarentegen is er in de tweede periode (1997-2007) wel sprake van een seizoenseffect (licht rode balken). Vooral de maand mei wijkt af, en wordt gekenmerkt door een duidelijke betere overleving. De sterfte van de watervlooien is in deze maand circa 15% lager dan in de andere maanden. De maanden juni en augustus geven juist een relatief hoge sterfte te zien.

Opvallend hierbij is dat het seizoenseffect op de referentielokaties hieraan tegengesteld is. De maand mei wordt juist gekenmerkt door positieve waarden (zie figuur 4.4) en dus een verhoudingsgewijs hoge sterfte, terwijl de sterfte in de maanden juli, augustus en oktober lager is. Verder valt op, dat dit seizoenseffect niet zo sterk verschilt tussen beide perioden. De hogere sterfte in mei wordt in ieder geval in beide perioden aangetroffen.



Figuur 4.4 Afwijking van de sterfte per maand op iedere individuele lokatie en de jaargemiddelde sterfte op die lokatie. Waarden zijn vervolgens gemiddeld over de opgegeven periode (1990-1996 en 1997-2007) en per deelgebied (glastuinbouw versus referenties). Weergegeven zijn de gemiddelde waarden en de standaardfout. Een negatieve waarde duidt op een maandsterfte, die relatief laag was ten opzichte van het jaargemiddelde, terwijl een positieve waarde juist op een verhoudingsgewijs hoge sterfte in de betreffende maand duidt.

5. Verklaarbaarheid van effecten

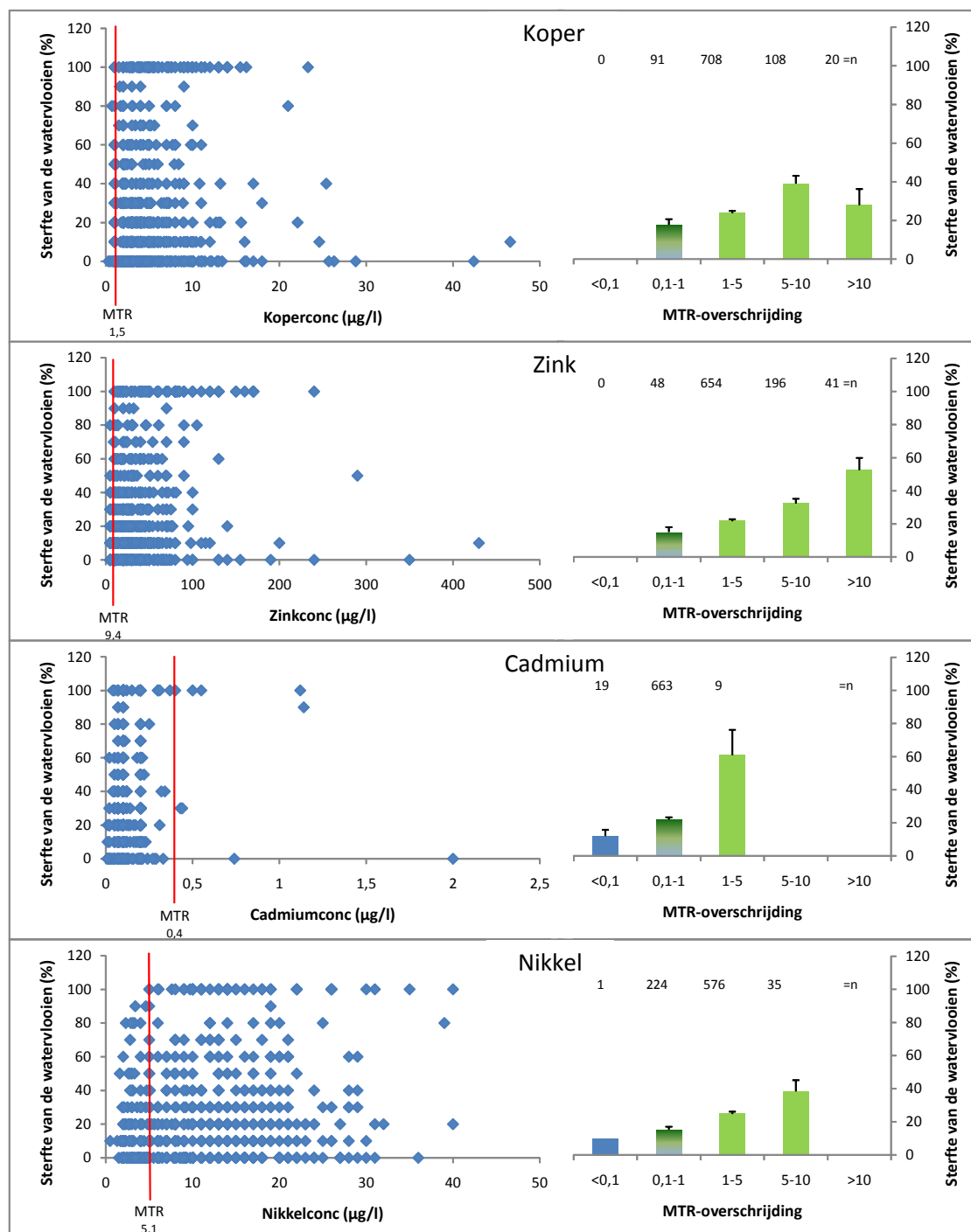


Bij het bestuderen van de relatie tussen de sterfte van de watervlooien in de veldkooien en de geanalyseerde verbindingen is een stapsgewijze aanpak gevolgd. De resultaten hiervan worden in opeenvolgende paragrafen besproken en weergegeven. Hierbij is veel aandacht gegeven aan de relatie met het al dan niet optreden van een MTR-overschrijding aangezien dat een van de hoofddoelstellingen was.

5.1 Een eerste analyse t.o.v. de MTR-waarde

Als eerste stap in de analyse zijn de relaties tussen een groot aantal stoffen en de sterfte van de watervlooien grafisch weergegeven om zo een eerste beeld te krijgen van patronen en spreiding. Dit levert de scatterplots in de figuren 5.1 t/m 5.3 op. In deze plots is waar mogelijk tevens de MTR-waarde aangegeven. Alhoewel deze plaatjes voor een groot aantal parameters zijn gemaakt en bestudeerd is slechts een selectie opgenomen. Bij het selecteren is als eerste gelet op stoffen, waarbij de concentratie in de glastuinbouw gebieden een duidelijk dalende trend laat zien over de jaren. Aangezien dezelfde trend ook bij de watervlooien werd geconstateerd, maakt deze selectie het waarschijnlijker dat dit ook stoffen zijn, die (een gedeelte van) de variatie in de sterfte kan helpen verklaren. Vervolgens is ook op enkele andere criteria gelet, zoals de mate waarin het MTR werd overschreden en de mate waarin de concentraties boven de detectiegrens lagen. Tenslotte zijn stoffen opgenomen, die in latere stappen van de analyse naar voren kwamen (bijv. een Canoco analyse) en werd gecontroleerd dat de stoffen, die door Baas et al (in prep) als verklarend worden aangeduid ook zijn opgenomen.

Naast de al genoemde scatterplots zijn de resultaten ook weergegeven in frequentie diagrammen. De gemiddelde sterfte van de watervlooien is hier weergegeven in relatie tot de mate waarin het MTR werd overschreden. Dat de gemiddelde sterfte hierbij veelal toeneemt bij hogere concentraties, is niet verbazingwekkend. Men moet zich echter wel realiseren, dat een dergelijke analyse gebaseerd is op correlaties. Het kan goed zijn dat de verhoogde sterfte bij hogere concentraties ook deels door andere stoffen wordt veroorzaakt. Daarentegen is een situatie van min of meer gelijkblijvende sterfte (zoals bijv. voor koper, pirimicarb en metalaxyl wordt geconstateerd) wél een aanwijzing dat deze stoffen er voor de grote bulk aan lokaties niet zoveel toe lijken te doen. NB. Dit wil natuurlijk niet zeggen, dat zo'n stof als koper niet evengoed in meer incidentele gevallen een piekconcentratie kan vertonen die weldegelijk sterfte kan hebben veroorzaakt op de watervlo (zie ook conclusies van Baas et al., in prep).



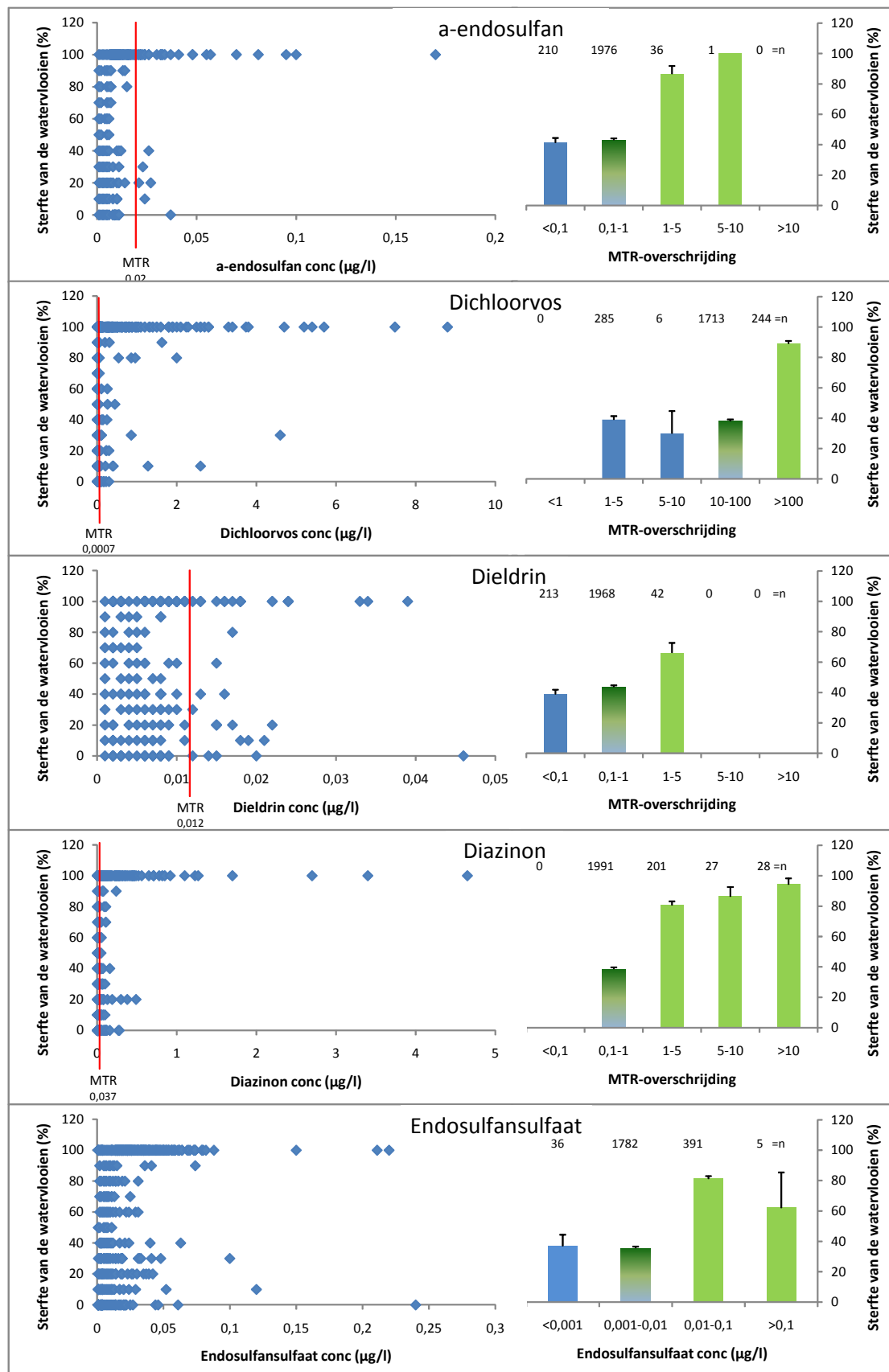
Figuur 5.1. Spreiding van de sterfte onder de watervlooiën in veldkooien, gepresenteerd t.o.v. de concentraties van enkele metalen. Weergegeven zijn zowel de absolute concentraties (totaal, niet gefiltreerd) als de mate waarin de MTR-waarde is overschreden. Groene balken representeren concentraties boven de detectiegrens en de blauwe balken liggen onder de detectiegrens. Tevens is de MTR-waarde opgenomen.

Metalen

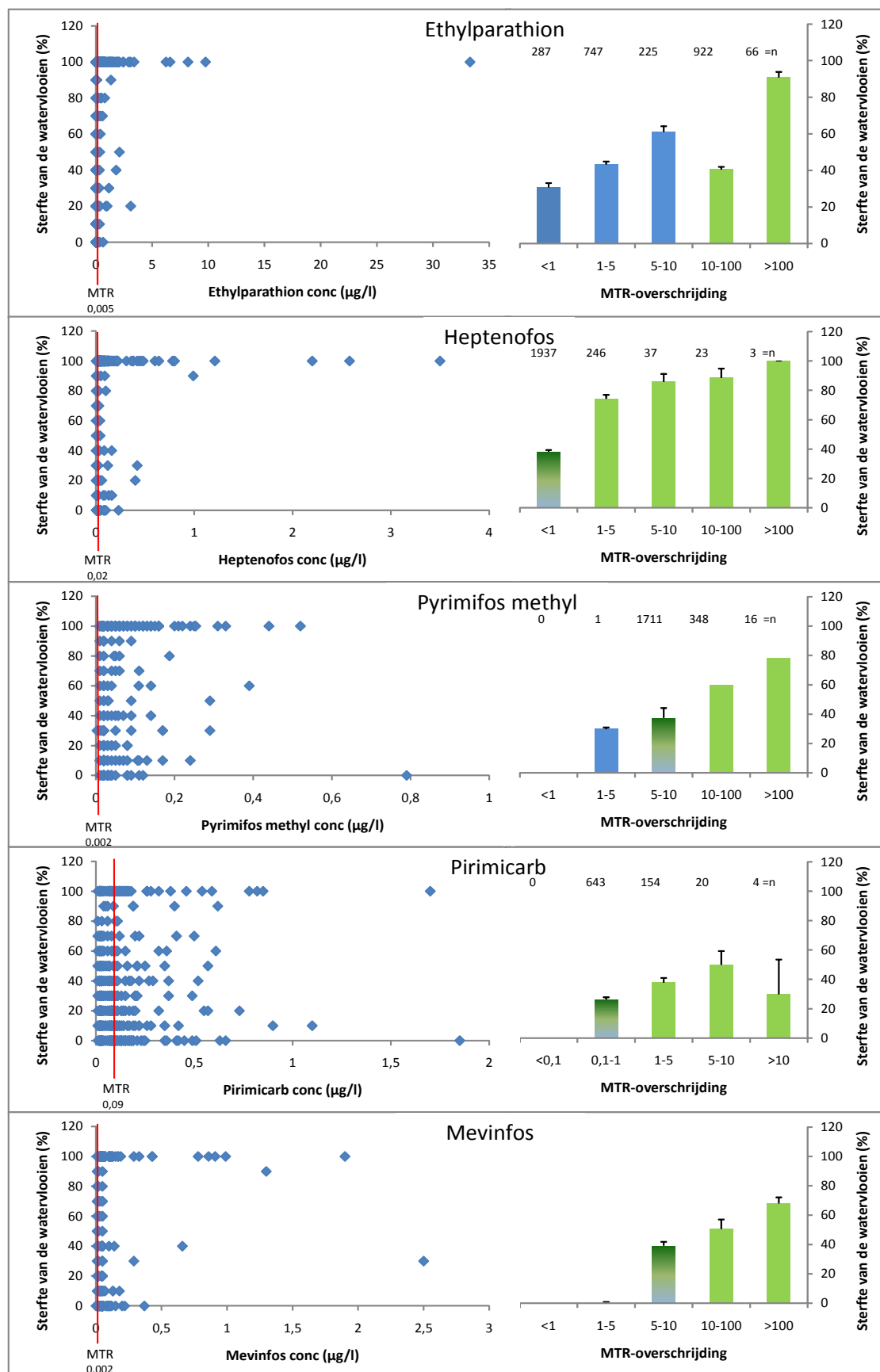
Bij de vier weergegeven metalen neemt de gemiddelde watervlo sterfte meestal toe bij oplopende metaal concentraties. Alleen bij koper is deze toename niet waarneembaar (wellicht deels veroorzaakt door het relatief gering aantal waarnemingen in het hogere verontreinigingsgebied). Verder valt op, dat de mate waarin de sterfte stijgt beperkt is. Voor nikkel, cadmium en zink varieert dit gemiddelde tussen de 40-60%, terwijl bij de gewasbeschermingsmiddelen (zie hieronder) hogere waarden worden gehaald. Dit wordt deels veroorzaakt doordat de range aan concentraties (verschil tussen minimum en maximum) bij de metalen kleiner is dan bij de gewasbeschermingsmiddelen. Tenslotte valt op dat de gemiddelde sterfte in de laagste concentratie gebieden laag is met gemiddeld 10-20%.

Insecticiden

De meeste van de weergegeven insecticiden laten een gemiddeld stijgende sterfte zien bij oplopende concentraties cq. overschrijdingsfactoren van de MTR (figuur 5.2). Wel valt op dat de mate waarin deze stijgt per stof verschilt. Voor a-endosulfan, diazinon en heptenofos wordt een gemiddelde sterfte van 80-100% al bereikt bij een 5-10*overschrijding van de MTR-waarde. Bij andere stoffen, zoals dichloorvos en ethylparathion, wordt dit pas bereikt bij veel hogere overschrijdingsfactoren of wordt het zelfs helemaal niet bereikt (dieldrin, pirimicarb, mevinfos). Dergelijke verschillen kunnen ontstaan door het optreden van correlaties in de concentraties van bepaalde (additioneel werkende) stoffen. Een andere verklaring kan gevonden worden in de normstelling waar, afhankelijk van de hoeveelheid informatie die over een bepaalde stof aanwezig is, hogere of lagere veiligheidsfactoren worden toegepast. Indien er weinig gegevens voorhanden zijn, wordt de gehanteerde veiligheidsfactor hoog en het MTR dus relatief laag. In zo'n situatie kan het zijn dat een overschrijding van het MTR voor een bepaalde soort nog weinig effecten heeft. Deze verschillen zijn dus een aanwijzing dat de relatie tussen de MTR-waarde en een meer specifieke waarde voor de toxiciteit voor *Daphnia* (bijv. een chronische NOEC en/of EC₅₀-waarde) per stof zal verschillen.



Figuur 5.2. Als figuur 5.1, maar dan voor enkele insecticiden



Figuur 5.2 Vervolg. Als figuur 5.1, maar dan voor enkele insecticiden

Fungiciden

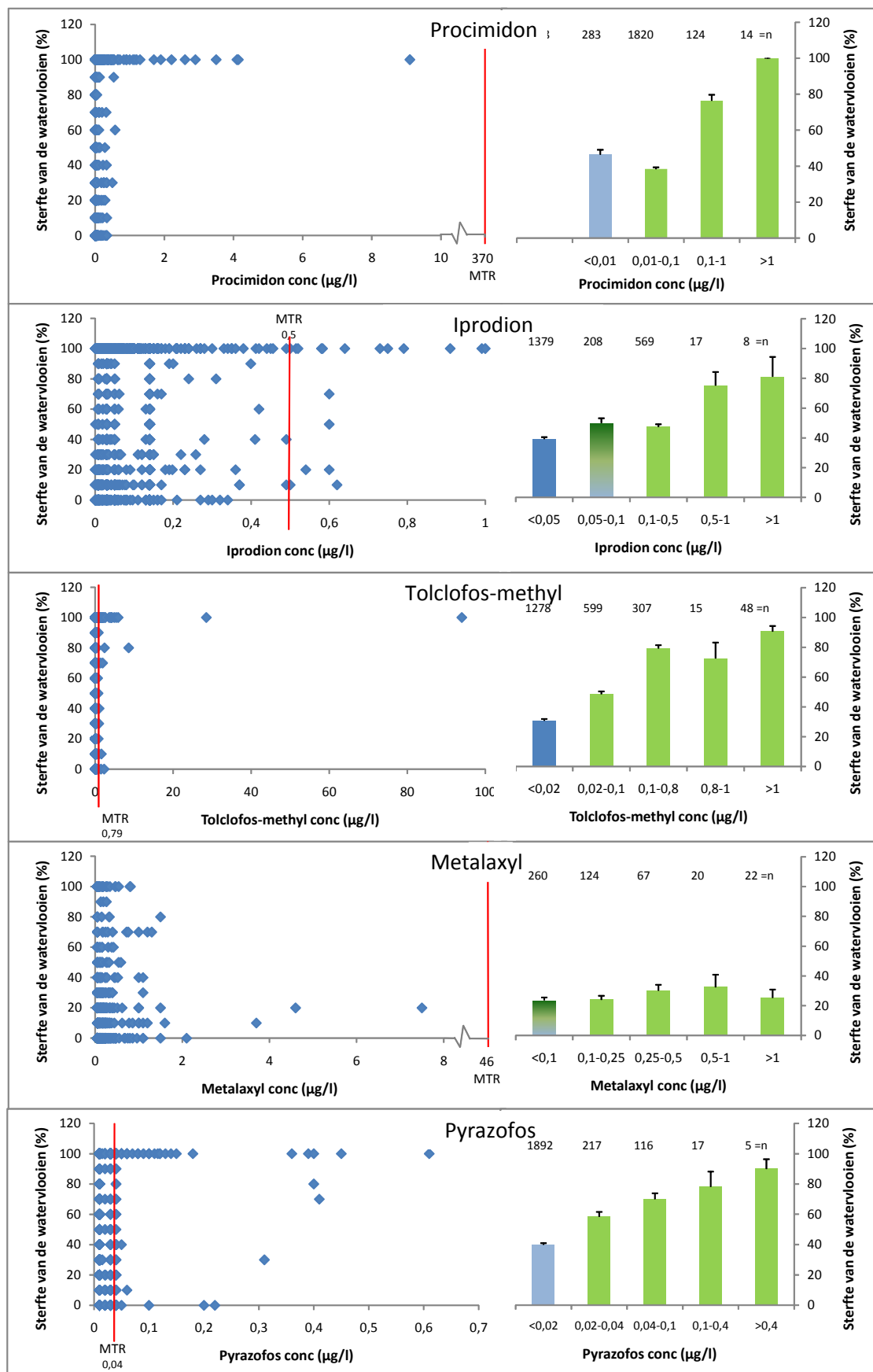
Overschrijdingen van MTR-waarden worden niet bij alle fungiciden aangetroffen. Voor de frequentie diagrammen in figuur 5.3 zijn daarom de concentraties en niet de overschrijdingsfactoren gehanteerd. Bij de indeling van de grenzen is echter weer wel op het MTR gelet. Daarnaast zijn veel fungiciden relatief snel afbreekbaar en worden de effecten op schimmels onder andere door de afbraakproducten veroorzaakt.

Procimidon levert een interessant beeld op. De concentraties van deze stof liggen altijd ver onder het MTR, terwijl er toch sprake is van een significante stijging van de gemiddelde sterfte bij oplopende procimidon concentraties. Ook bij tolclofos-methyl wordt iets dergelijks vastgesteld. Voor deze stoffen moet in een volgende stap daarom ook aandacht besteed worden aan eventuele correlaties met andere stoffen.

Herbiciden

Door de gemiddeld lage concentraties, vaak onder de detectiegrens en hetgeen in hoofdstuk 3 is beschreven, is er geen visuele illustratie gemaakt van herbiciden. De stoffen zijn waar mogelijk wel opgenomen in de verdere analyses.





Figuur 5.3. Als figuur 5.1, maar dan voor enkele fungiciden.

5.2 Canoco-analyses

Om het inzicht in de relaties tussen de aangetroffen verontreinigingen en de sterfte bij de watervlooiën verder te vergroten is gebruik gemaakt van multivariate statistiek middels het programma Canoco. Hierbij is gekozen voor het lineaire model en directe relaties. Om de toepasbaarheid van een lineair model te vergroten, zijn zowel de sterfte gegevens als de concentraties log getransformeerd. Voor de sterfte is gebruik gemaakt van een log odd functie. De concentraties zijn met de gewone 10log getransformeerd. In dit laatste geval zijn er wel enkele uitzonderingen, namelijk zuurstof, pH, geleidbaarheid, temperatuur, vuil. De concentraties van deze parameters variëren veel minder in absolute zin, waardoor een log transformatie de mogelijke invloed van deze parameters sterk zou verkleinen. Wel zijn de parameters zuurstof en temperatuur aanvullend gedeeld door een vaste factor om er zo voor te zorgen, dat de standaard deviatie min of meer in hetzelfde gebied lag als voor de andere parameters. Daarnaast zijn er ook nog enkele andere voorbereidende acties uitgevoerd om de data geschikt te maken voor de Canoco analyse, zoals:

- 1) Een aantal meetpunten is alsnog verwijderd, omdat voor die meetpunten de gaten in de dataset te groot waren. De analyse is uiteindelijk uitgevoerd op 2239 van de 2268 meetpunten.
- 2) Voor enkele parameters zijn de data omgezet in getalswaarden. Dit betreft stroming (die is genoteerd als geen, inlaten, inmalen, uitmalen etc) en vuil. Voor deze laatste parameter is een waarde geschat van 0 tot en met 5, waar de hogere waarden duiden op een mogelijk grotere invloed op de veldkooien en wel als volgt:

Oorspronkelijke informatie	Toegekende waarde
Schoon of geen informatie	0
drijvend afval	0,5
weinig kroos	1
Schuim of rottend kroos	2
Olie	3
dicht kroos	4
dode vis	5
algendrijflaag	5

Analyse 1: minder parameters, maar zoveel mogelijk veldtesten

Voor een Canoco analyse is het belangrijk dat er geen gaten in de dataset zitten. Voor de huidige, complete dataset is dat zeker niet het geval. De Canoco analyses zijn daarom op twee manieren uitgevoerd. Als eerste zijn alleen die parameters geselecteerd, die over de gehele periode en in vrijwel alle lokaties zijn geanalyseerd. Als ondergrens is een dekking van tenminste 90% gehanteerd. De parameters die aan deze eis voldeden zijn geselecteerd om vervolgens te kijken op welke manier de overblijvende gaten in de dataset zijn op te vullen. Sommige parameters bleken bijvoorbeeld al enkele jaren onder de detectiegrens te liggen. In dat geval is aangenomen, dat dat in dezelfde en latere perioden ook gold voor missende data. In andere gevallen, als een meer individuele meting mistte, is de waarde zo goed mogelijk geschat op basis van de wel aanwezige informatie in datzelfde jaar en in dezelfde maand maar dan een jaar eerder en een jaar later.

Middels deze acties is de uiteindelijke analyse uitgevoerd met de volgende omgevingsvariabelen:

4,4'-DDD	ethylparathion	procimidon
4,4'-DDE	fenthion	pyrazofos
4,4'-DDT	fosfaat	som demeton-isomeren
aldrin	gamma-hexachloorcyclohexaan	som nitraat en nitriet
alfa-endosulfan	geleidendheid	stikstof Kjeldahl
alfa-hexachloorcyclohexaan	heptachloor	stroming stromende wateren
beta-hexachloorcyclohexaan	heptachloorepoxide	telodrin
chloride	heptenofos	temperatuur
delta-hexachloorcyclohexaan	hexachloorbenzeen	tetrachloorinfos
diazinon	hexachloorbutadien	tolclofos-methyl
dichlobenil	iprodion	triazofos
dichloorvos	malathion	vuil
dieldrin	methylbromofos	zuurgraad
disulfoton	mevinfos	zuurstof
endosulfansulfaat	ortho-fosfaat	zwevende stof
ethylazinfos	parathion-methyl	
ethylbromofos	pirimifos-methyl	

Enkele van deze parameters zijn vrijwel altijd aanwezig in gehalten op of onder de detectiegrens en zullen dus weinig bijdragen aan de verklaarbaarheid. *NB.* Dit wil niet zeggen dat deze stoffen niet hebben bijdragen aan het effect op de watervlo (want de effectgrenzen liggen soms onder de detectielimiet), maar wel dat ze niet kunnen bijdragen aan de verklaarbaarheid omdat de meetdata geen bruikbare variatie bevatten.

De Canoco analyse is vervolgens uitgevoerd op de ¹⁰log van de eigenlijke concentraties, maar ook op de ¹⁰log van de overschrijdingsfactor van de MTR. In dit laatste geval zijn alle gevallen met een concentratie <MTR op een overschrijdingsfactor van 1 gezet. Op deze manier kunnen alleen concentraties, die de MTR overschrijden aan de verklaarbaarheid bijdragen. De eerste analyse op basis van de concentraties laat zien, dat in totaal 40% van de variatie in de sterfte data door de gebruikte omgevingsvariabelen wordt verklaard. Dit is een zeer aanvaardbaar resultaat. In een vervolgens toegepaste voorwaardse selectie zijn de volgende 10 parameters geselecteerd, die gezamenlijk al 37% verklaren (gesorteerd op aflopende waarde in de verklaarbaarheid):

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1) Tolclofos-methyl | 2) Dichloorvos |
| 3) Ortho-fosfaat | 4) Endosulfansulfaat |
| 5) Som nitraat en nitriet | 6) Diazinon |
| 7) Procimidon | 8) Ethyl-bromofos (negatief!) |
| 9) Iprodion | 10) Vuil |

Dat enkele prominent aanwezige insecticiden (althans in de begin jaren) hier naar voren komen hoeft geen verwondering (dichloorvos, endosulfansulfaat, diazinon). Een aantal andere zijn meer verrassend. Vooral het relatief hoge aandeel fungiciden is opmerkelijk: tolclofos-methyl, procimidon en iprodion. Wederom moet gerealiseerd worden, dat het hier om correlaties gaat en niet om causale verbanden maar de relaties zijn wel zo sterk (zeker met tolclofos-methyl)

dat dit een nadere analyse verdient. Ook de correlaties met de drie meer algemene parameters ortho-fosfaat, nitraat + nitriet en 'vuil' verdienen een nadere analyse.

De correlatie met ethyl-bromofos is negatief en illustreert nogmaals dat men zorgvuldig moet zijn bij de interpretatie van dergelijke analyses. Ethyl-bromofos is over vrijwel de gehele periode geanalyseerd, maar levert slechts in 2% van de gevallen meetbare waarden op. Daarnaast liggen de gerapporteerde, meetbare waarden in de beginperiode onder de detectiegrens zoals die in latere jaren werd gehanteerd. Gezamenlijk levert dit een stijgend beeld (en daar op reageert Canoco), terwijl er in feite geen sprake is van veel betrouwbare meetresultaten.

Verder blijkt, dat dit lijstje stoffen redelijk overeenkomt met de resultaten van een door de VU uitgevoerde studie met de gegevens uit het jaar 2000 (Baas et al., in prep). Zij kwamen, naast enkele metalen, met het volgende lijstje verklarende pesticiden: diazinon, dichloorvos, endosulfansulfaat, ethylparathion, mevinfos, pirimifos-methyl en tolclofosmethyl. Op drie stoffen na (ethylparathion, mevinfos, pirimifos-methyl) zijn al deze stoffen ook uit de Canoco analyse naar voren gekomen. Verder moet vermeld worden, dat de door de VU toegepaste methode een veel directer verband legt tussen de toxiciteit van een stof en de waargenomen effecten, maar deze methode is vooralsnog op alleen het jaar 2000 én alleen veldtesten met een volledige sterfte toegepast. Voor mevinfos en pirimifos-methyl is het begrijpelijk dat deze stoffen wel in de studie van Baas *et al.* (in prep) maar niet in de Canoco analyse naar voren komen. Uit figuur 3.3 blijkt namelijk dat er bij beide stoffen geen sprake is van een eenduidige trend over de jaren. Mevinfos kent veel, vrij lage waarden en pirimifos-methyl is in de glastuinbouw wel overal verhoogd, maar de variatie tussen de lokaties is erg groot en er is gemiddeld geen eenduidige trend. Zoals al eerder is gezegd, kan het echter heel goed dat tijdens individuele veldtoetsen een van beide stoffen in een piekconcentratie aanwezig is geweest, die de sterfte van de watervlooien kan hebben veroorzaakt. Als zo'n situatie zich in 2000 voor deed, komt hij wel in de studie van Baas et al maar niet in de Canoco analyse naar voren, omdat de invloed van zo'n 'incident' op de gehele dataset van ruim 2000 veldtesten gering is. Ethylparathion tenslotte komt ook in de Canoco studie naar voren, maar de correlatie is net niet hoog genoeg om in de voorwaardse selectie in de eerste 10 te eindigen.

Daarnaast is gekeken naar de correlaties tussen de genoemde 10 parameters en alle andere parameters. Hieruit blijkt, dat er veel redelijk tot goede correlaties bestaan tussen allerlei verschillende parameters. Enkele voorbeelden: ethyl-bromofos (met methyl-bromofos, triazinon-fosfaat, malathion en parathion-methyl), tolclofos-methyl (met diazinon, heptenofos, ethylparathion), dichloorvos (met heptenofos en aHCH) en nitraat (met o-fosfaat).

Als tweede stap is eenzelfde analyse uitgevoerd met de overschrijdingsfactoren van de MTR-waarden. In deze analyse zijn minder omgevingsvariabelen meegenomen, omdat daar geen MTR-waarden voor beschikbaar zijn. Voorbeelden zijn nitraat + nitriet, temperatuur, zuurstof etc, maar bijvoorbeeld ook endosulfansulfaat. Verder zijn alle overschrijdingsfactoren kleiner dan 1 (dus concentraties die de MTR niet overschreden) op 1 gezet en is er alleen gewerkt met concentraties boven de detectiegrens. Variatie in meetresultaat onder de MTR en/of detectiegrens kunnen op die manier geen invloed meer uitoefenen op de verklaarbaarheid. Deze analyse geeft een overall verklaarbaarheid van 23%. Dit is een stuk lager dan de eerste analyse, maar dit wordt deels veroorzaakt doordat de set parameters is verkleind. Als dezelfde set parameters in een Canoco wordt gebruikt op basis van alle concentraties is de verklaarde variatie echter nog steeds 31,6%. Dit betekent dat het weglaten van concentraties onder de MTR-waarde én het weglaten van concentraties onder de detectiegrens de verklaarbaarheid af laat nemen. Het lijkt er dus op dat die er toch op de een of andere manier toe doen. Als vervolgens de gebruikte parameters stuk voor stuk worden vergeleken dan valt op dat de bijdrage van vooral de volgende drie parameters in de analyse op MTR waarden een stuk lager

is: tolclofos-methyl, dieldrin en iprodion. Vooral voor deze stoffen moet dus nagegaan worden of die de sterfte al beïnvloeden bij lage gehalten.

Analyse 2: minder veldtesten, maar zoveel mogelijk parameters

In de eerste set Canoco-analyses is gewerkt met een dataset, die zoveel mogelijk meetpunten in de gehele meetperiode omvatte. Er kon daarom uitsluitend gewerkt worden met parameters, die gedurende de gehele periode van 18 jaar zijn geanalyseerd. Een deel van de verklaring kan echter ook zitten in parameters die minder frequent zijn gemeten. Dit is het onderwerp van de tweede set canoco-analyses. Om een zo compleet mogelijk pakket aan parameters te krijgen, is het aantal meetpunten sterk beperkt. Als eerste is besloten om in ieder geval de metaal concentraties op te nemen, aangezien Baas et al (in prep) aangeeft, dat verschillende metaalconcentraties in 2000 hoog genoeg waren om watervlo sterfte in individuele meetpunten te verklaren. Vervolgens is gezocht naar een zo groot mogelijke set meetpunten, waarbij toch alle betrokken parameters zijn geanalyseerd. Dit blijkt in de praktijk zeer moeilijk te realiseren, bijvoorbeeld omdat het analysepakket in de loop der jaren is gewijzigd en sommige middelen alleen in de laatste jaren zijn geanalyseerd. Uiteindelijk is er gebruik gemaakt van een set van 718 meetpunten. Uit de Canoco analyse met alle dan beschikbare parameters (65 stuks) blijkt, dat er 29,1% van de variatie in de watervlo sterfte kan worden verklaard door de meegenomen omgevingsvariabelen. Als er aanvullend wederom van een voorwaardse selectie gebruik wordt gemaakt dan komen de volgende 5 parameters als het meest bepalend naar voren (gesorteerd op aflopende waarde in de verklaarbaarheid; totaal 23% verklaard):

1. fosfaat
2. dichloorvos
3. a-endosulfan
4. endosulfansulfaat
5. ethylazinfos

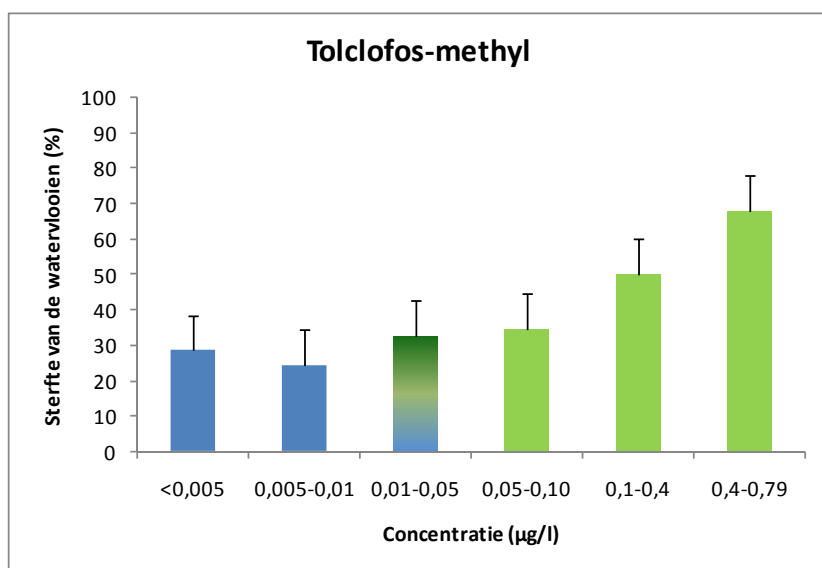
Opvallend hierbij is dat geen van de metalen in dit rijtje voorkomt, maar zoals al eerder uitgelegd zou dit kunnen betekenen dat metalen niet voor het gehele beheersgebied en voor alle jaren bepalend zijn, maar wel in individuele veldtesten een effect kunnen hebben gehad. Verder komen ook nu dichloorvos en endosulfansulfaat naar voren. Verder worden nu ook twee andere gewasbeschermingsmiddelen geïndiceerd, namelijk ethylazinfos en a-endosulfan.

5.3 Tolclofos-methyl

Dit fungicide is om meerdere redenen een aandachtsstof. Het middel komt uit de Canoco analyse naar voren als goed correlerend met de watervlo-sterfte; de studie van Baas et al (in prep) geeft dit middel ook als verklarend op voor het jaar 2000 en de Canoco analyses duiden erop, dat ook concentraties onder de MTR 'iets' doen met de watervlooiën (zie ook figuur 5.3).

Om meer zicht te krijgen op de vraag of het hier nu om een causale relatie gaat dan wel om een toevallige correlatie, is als eerste een selectie uitgevoerd op alle meetpunten waarin geen van de parameters, die zijn gerapporteerd in een concentratie boven de detectiegrens, het MTR overschreden. Dit zijn er 1224. Binnen deze selectie is vervolgens een frequentieverdeling gemaakt van de gemiddelde watervlo sterfte in relatie tot de tolclofos-methyl concentratie

(zie figuur 5.4). Deze figuur laat zien, dat de gemiddelde sterfte duidelijk toeneemt met oplopende tolclofos-methyl concentraties.



Figuur 5.4. Gemiddelde sterfte van de watervlo (samen met de standaard fout) van alle meetpunten, waarin geen MTR waarden werden overschreden voor die parameters, die aanwezig waren in een concentratie groter dan de detectiegrens, in relatie tot de tolclofos-methyl concentratie. De frequentieverdeling loopt tot aan 0,79, aangezien het MTR 0,79µg/l is en concentraties daarboven dus het MTR overschrijden. Groene balken betreffen concentraties boven de detectiegrens, blauwe op of onder de detectiegrens.

In de verschillende databases op het internet is vervolgens gezocht naar toxiciteitsinformatie van dit middel. Dit is echter nergens beschikbaar voor de watervlo *Daphnia magna* (en ook niet voor veel andere organismen). Via de opdrachtgever is echter een 48uurs LC₅₀-waarde doorgegeven van 5 mg/l. Het verschil tussen deze waarde en de geanalyseerde concentraties bedraagt vele ordegrottes. Het vergelijken van de vastgestelde relaties met de bijbehorende LC₅₀-waarde, zal in dit geval dus weinig bijdragen aan het leveren van causale verbanden (ook als de LC₅₀-waarde globaal wordt verlaagd om rekening te houden met een langere blootstelling tijdens de veldtesten). In zo'n geval is het van belang om nogmaals goed te kijken naar de andere parameters, waaraan tolclofos-methyl al dan niet is gecorreleerd. Deze zijn hieronder opgenomen (op basis van de eerste Canoco analyse; veel meetpunten en minder parameters).

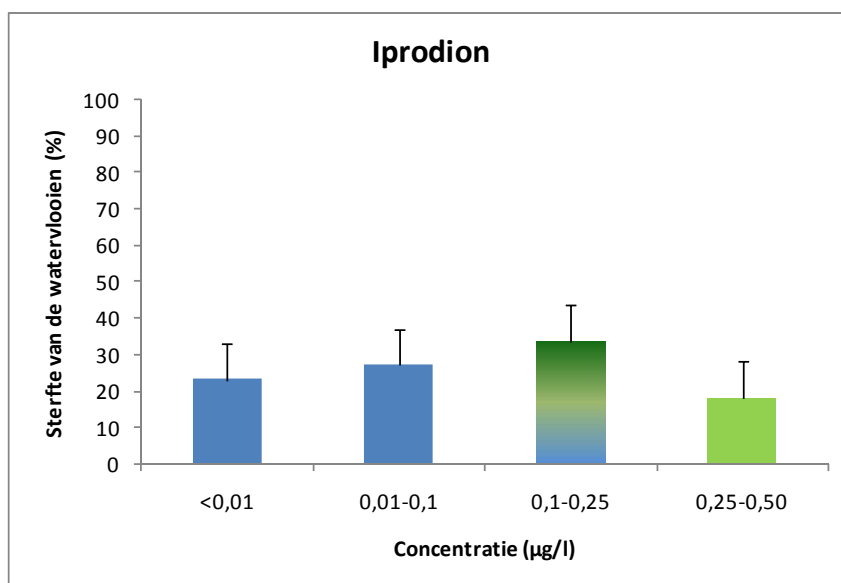
diazinon	0,409	pyrazofos	0,284
heptenofos	0,409	dichloorvos	0,270
ethyl parathion	0,387	geleidbaarheid	0,235
endosulfansulfaat	0,382	zuurstof	0,214
ortho-fosfaat	0,293	pirimifos-methyl	0,204

Vanwege de redelijk hoge correlatie coëfficiënten met verschillende insecticiden is nogmaals een Canoco analyse gedraaid maar dan op de dataset zonder tolclofos-methyl. Hierbij daalt de verklaarde variatie slechts licht, van 40 naar 38,7%. Als met een voorwaardse selectie

vervolgens naar de 10 meest verklarende parameters wordt gekeken dan blijkt ethylparathion aan het lijstje te worden toegevoegd. In de analyse met tolclofos-methyl was de verklaarde variatie 37%, door verandering van tolclofos-methyl door ethylparathion daalt ook deze licht tot 35,3%. Aangezien het hier om slechts een lichte daling gaat zou dit kunnen betekenen, dat de correlatie zoals Canoco die aantreft tussen de sterfte van de watervlo en tolclofos-methyl in feite is gebaseerd op meer causale verbanden tussen de sterfte en de aan tolclofos-methyl gecorreleerde insecticiden (wellicht verbonden met bepaalde typen teelten).

5.4 Iprodion

Voor het fungicide iprodion is eenzelfde aanpak gevolgd, als hierboven in meer detail is beschreven voor tolclofos-methyl. In figuur 5.5 is de relatie weergegeven tussen de iprodion concentratie en de gemiddelde *Daphnia* sterfte, als er uitsluitend naar meetpunten gekeken wordt waarin geen van de parameters (gemeten in concentraties boven de detectiegrens) het MTR overschrijden. De figuur loopt op tot 0,5 µg/l, het MTR van iprodion en illustreert dat deze iprodion concentraties weinig effect lijken te veroorzaken.



Figuur 5.5. Gemiddelde sterfte van de watervlo (samen met de standaard fout) van alle meetpunten, waarin geen MTR waarden werden overschreden voor die parameters, die aanwezig waren in een concentratie groter dan de detectiegrens, in relatie tot de iprodion concentratie. De frequentieverdeling loopt tot aan 0.5, het MTR en concentraties daarboven dus het MTR overschrijden. Groene balken betreffen concentraties boven de detectiegrens, blauwe op of onder de detectiegrens.

Vervolgens is ook voor iprodion gekeken naar de correlaties met andere parameters:

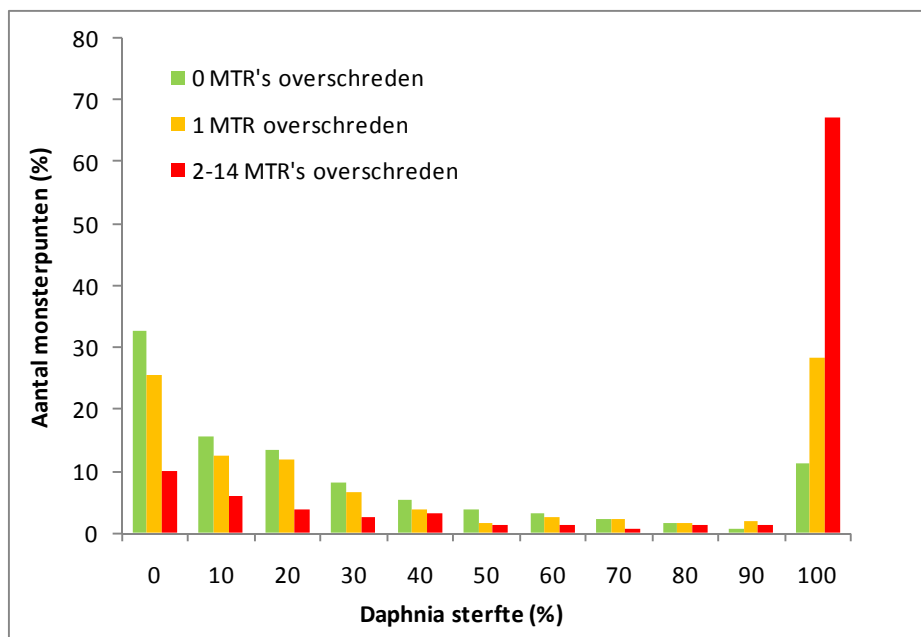
alfa HCH	0,443
hexachloorbenzeen	0,437
heptachloor	0,430
heptachloorepoxide	0,419
4,4'-DDD	0,409
4,4'-DDE	0,381
telodrin	0,381
HCB	0,378
dieldrin	0,376
delta-HCH	0,318
a-endosulfan	0,318
gamma-HCH	0,307
procimidon	0,243
aldrin	0,237

Voor iprodion wordt een NOEC waarde voor *Daphnia magna* opgegeven van 0,17 mg/l, een waarde die wederom ver boven de range aan gemeten concentraties ligt. In de dataset van HH Delfland is als maximum concentratie ooit een waarde van 9,3 µg/l vastgesteld. Een direct effect van iprodion is daarmee niet waarschijnlijk. Ook voor iprodion is de Canoco analyse daarom herhaald met weglating van dit middel (en tevens tolclofos-methyl). Hierdoor daalt de verklaarde variatie wederom licht, en wel van 38,7 naar 38,2%. Een voorwaardse selectie op de beste 10 parameters toont zelfs vrijwel geen verschil in de verklaarde variatie: van 35,3 zonder alleen tolclofos-methyl, naar 35,2% als ook iprodion wordt weggelaten. De parameter die voor iprodion in de plaats komt is de temperatuur, die in de glastuinbouw gebieden gemiddeld vrij consequent enkele graden lager is dan in de drie referentielokaties (zie figuur 3.1).

5.5 Sterfte in veldtesten zonder MTR-overschrijding

Voor ieder meetpunt in de complete dataset van ruim 2200 meetpunten is vervolgens berekend hoe vaak een MTR-waarde wordt overschreden. Wederom is hierbij alleen gelet op parameters, die boven de detectiegrens zijn gerapporteerd. Dit onderschat het aantal, aangezien voor meerdere stoffen zoals dichloorvos de detectiegrens hoger is dan de MTR-waarde. Vervolgens is gekeken naar de sterfte verdeling per categorie (figuur 5.6). Uit deze frequentie verdeling kan worden afgeleid dat bij meetpunten zonder een MTR-overschrijding de kans op een oplopende sterfte steeds kleiner wordt. Dit is ook te verwachten. Wel valt op dat de kans op een volledige sterfte dan weer opeens toeneemt. Dit is waarschijnlijk een artefact, doordat de 100% sterfte een verzamelcategorie is. De waarde van 90% sterfte kan alleen gevonden worden als er 90% van de dieren is overleden aan het einde van de test. Een volledige sterfte wordt niet alleen gevonden als alle dieren pas aan het einde van de test zijn overleden, maar bijvoorbeeld ook als alle dieren al binnen één dag zijn overleden. Meer opvallend is dat deze trends in de twee andere categorieën hetzelfde zijn. Zeker bij de meetpunten waarin veel parameters de MTR overschrijden zo men kunnen verwachten dat de kans op een bepaalde sterfte juist toeneemt naarmate die bepaalde sterfte hoger wordt. Alleen in de categorie "volledige sterfte" wordt het te verwachten verschil aangetroffen. Het lijkt er dus op, dat de mate van verontreiniging

zodanig is dat er vaak een soort alles of niets reactie ontstaat bij de watervlooiën. Ze blijven of leven of ze gaan allemaal dood. De kans op partiële effecten is veel kleiner.



Figuur 5.6. Frequentie verdeling van de watervlo sterfte over drie verschillende categorieën van meetpunten, afhankelijk van de frequentie waarmee MTR-waarden zijn overschreden.

Als gekeken wordt naar de set meetpunten, waarin geen van de parameters in een meetbare concentratie het MTR overschrijdt, dan zou de verwachting kunnen zijn, dat de sterfte in deze dataset niet gecorreleerd kan zijn aan de geanalyseerde gewasbeschermingsmiddelen. De hypothese is dan namelijk, dat de MTR-waarden voldoende beschermend zijn en middelen onder de MTR dus geen effecten kunnen veroorzaken. Dit is getest middels wederom een Canoco analyse op deze set van 1224 meetpunten. Er zitten echter twee beperkingen aan het zo toetsen van deze hypothese. Als eerste zijn er enkele stoffen niet meegenomen, doordat deze parameters niet altijd zijn geanalyseerd. Dit geldt bijvoorbeeld voor de metalen, waarbij tevens vermeldt dat een metaal als zink het MTR vrij geregeld overschreed. Dit zijn dus meetpunten, die foutief in de categorie "geen MTR-overschrijding" zitten. Echter, de MTR voor zink wordt heel frequent overschreden en uit de Canoco analyses zijn geen sterke correlaties met de metalen naar voren gekomen. Dus de invloed van deze mogelijkheid is wellicht niet al te groot. De tweede beperking wordt gevormd door stoffen wiens MTR onder de detectiegrens ligt. Voorbeelden zijn dichloorvos, tetrachloorinfos, parathion-methyl, mevinfos, malathion, ethylparathion, ethylazinfos, aldrin en pirimifos-methyl. Hierbij moet wel in het achterhoofd gehouden worden, dat de detectiegrens over de jaren nogal kan fluctueren. Deze vergelijking is gemaakt op basis van de hoogste detectiegrens, die met enige regelmaat over alle jaren is gehanteerd.

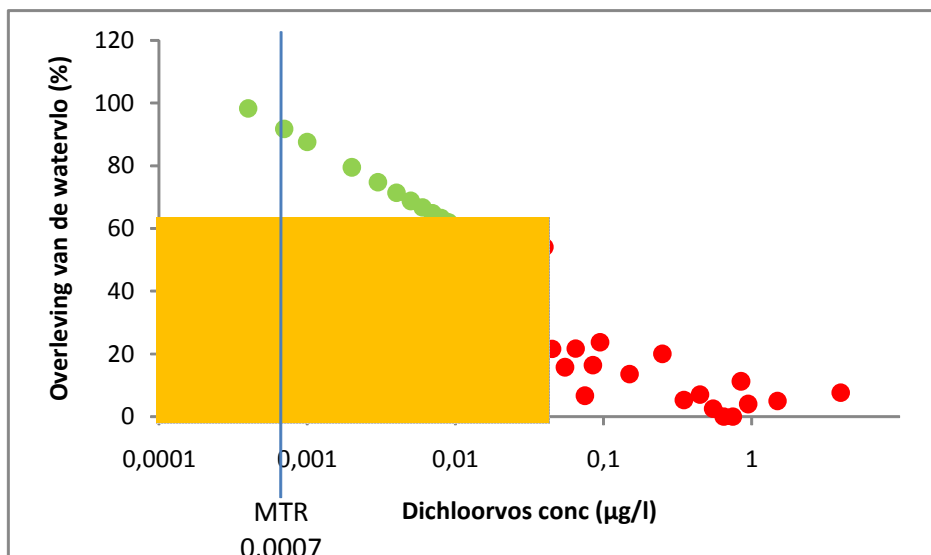
Uit de uitgevoerde Canoco-analyse blijkt dat 14,9% van de aanwezige variatie kan worden verklaard door de meegegeven omgevingsvariabelen. Dit is natuurlijk veel minder dan in de overige analyses, maar dat is begrijpelijk omdat alle punten met opvallend hoge concentraties van een gewasbeschermingsmiddel eruit zijn verwijderd. Met een voorwaardse selectie worden de volgende 10 parameters aangewezen als het meest verklarend (in volgorde van afnemend belang):

1. Tolclofos-methyl
2. Ortho-fosfaat
3. Temperatuur
4. Ethylazinfos
5. Mevinfos
6. pH
7. Endosulfansulfaat
8. Som nitraat en nitriet
9. Vuil
10. Procimidon

Het aantal meer algemene parameters, dat nu als goed correlerend wordt gevonden is duidelijk hoger. Dit is conform verwachting. Opvallend is echter, dat nog steeds een redelijk aantal gewasbeschermingsmiddelen wordt aangeduid. Dit zou betekenen dat er toch effecten van gewasbeschermingsmiddelen in deze dataset zitten, alhoewel geen enkel MTR werd overschreden door gemeten (zijnde >detectiegrens) parameters. Verder valt op dat er weer twee fungiciden worden genoemd: troclofos-methyl en procimidon. Beide zijn waarschijnlijk op correlaties met andere parameters gebaseerd. Procimidon correleert bijvoorbeeld redelijk tot goed aan de gehalten ortho-fosfaat, fosfaat en som nitraat en nitriet, terwijl troclofos-methyl goed correleert met andere gewasbeschermingsmiddelen als endosulfansulfaat, heptenofos, diazinon, ethylparathion en dichloorvos (zie ook §5.3). Opvallend hierbij is dat er telkens dezelfde stoffen worden genoemd én dat veel van deze stoffen gekenmerkt worden door een MTR-waarde die onder de detectiegrens ligt.

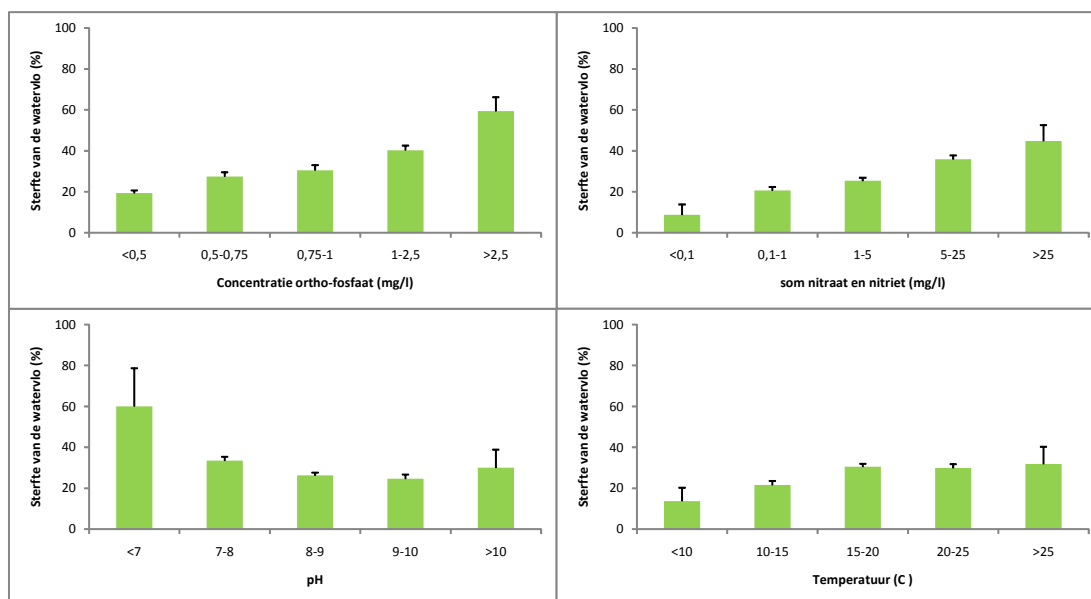
De mogelijke gevolgen hiervan zijn hieronder geïllustreerd aan de hand van dichloorvos. Het MTR van dit middel is 0,0007 µg/l, terwijl de detectiegrens in de gehele 18 jaar varieert tussen de 0,003 en 0,04. In figuur 5.7 wordt geïllustreerd waar dit toe kan leiden. Als eerste is een lineaire relatie gefit op de log(conc) versus de overleving, en wel voor alleen de dichloorvos concentraties >0,04 (hoogste detectiegrens over de jaren). Met deze relatie is vervolgens geschat wat de overleving bij lagere dichloorvos concentraties zou zijn geweest, als deze concentraties betrouwbaar zouden zijn gemeten (groene bolletjes in figuur 5.7). Op de MTR-waarde van 0,0007 wordt een overleving van circa 90% geschat. Dit komt mooi overeen met de verwachting. Verder illustreert figuur 5.7 ook waarom de gemiddelde sterfte in de lagere concentraties al relatief hoog is bij meerdere insecticiden (vergelijk: figuur 5,1 en 5,2; bij de metalen [goed meetbaar onder de MTR] ligt de sterfte in de laagste categorie rond de 10-20%; bij veel insecticiden rond de 40%). Het licht oranje vlak in de figuur geeft de gemiddelde overleving van alle meetpunten met een dichloorvos concentratie <0,04µg/l. Dit is een

optelsom van concentraties waar geen effect wordt verwacht tot en met concentraties (rond de 0,04) waar al een flink effect op de overleving wordt verwacht. Een gemiddeld verlaagde overleving is het gevolg.



Figuur 5.7. Relatie tussen de overleving van de watervlooien en de dichloorvos concentratie. Rode bolletjes zijn circa 450 individuele meetpunten met een meetbare dichloorvos concentratie ($\geq 0,04$). Groene bolletjes zijn geschatte overlevingspercentages, op basis van de relatie tussen overleving en dichloorvos zoals aangetroffen bij concentraties $> 0,04$ µg/l.

Tenslotte zijn de relaties tussen de watervlo sterfte en de algemene parameters weergegeven in figuur 5.8. De parameter 'vuil' is hierbij niet meegenomen. Dit is een parameter die in het veld is genoteerd als bijvoorbeeld "algen drijflaag", "dode vis" etc en de waarde blijkt (niet verrassend) goed te correleren met nutriënten als ortho-fosfaat en nitraat. Figuur 5.8 illustreert dat de temperatuur range geen direct effect heeft gehad op de watervlo sterfte en dat de sterfte bij lage temperaturen lager is. Dit zal een effect kunnen zijn van de lagere metabolische activiteit van de koudbloedige watervlooien. Verder blijkt dat extreme pH waarden wel een effect gehad kunnen hebben. Zo is de sterfte van de watervlooien duidelijk hoger als de pH onder de 7 zakt (NB. Dit zijn echter slechts 6 meetpunten). Het duidelijkst zijn de relaties met nutriënten als nitraat en o-fosfaat. De conclusie hieruit is dat de watervlooien een hogere sterfte kennen in de meer eutrofe omstandigheden. Dit kan een direct effect zijn, maar waarschijnlijk deels ook een gevolg van andere effecten van eutrofiering (denk bijvoorbeeld aan (toxische) algenbloeien; afdekkend kroosdek; hoge voedselrijkdom en dus veel organisch materiaal en een hoge afbraak en zuurstofconsumptie).



Figuur 5.8. Relatie tussen de sterfte van de watervlooiën en enkele algemene parameters in de dataset van meetpunten, waarin geen MTR-waarden zijn overschreden door parameters in meetbare concentraties.

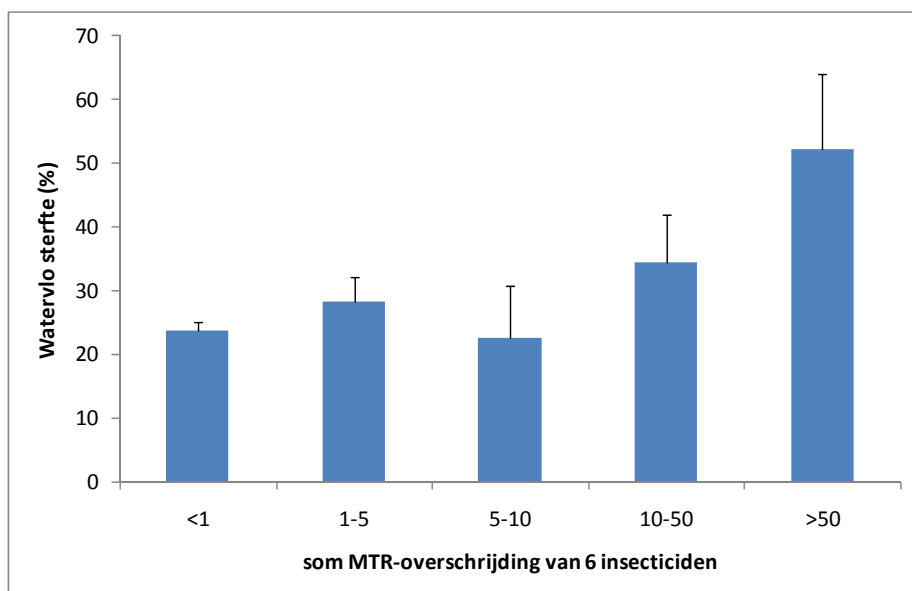
5.6 Treden er nu nog effecten van gewasbeschermingsmiddelen op?

Figuur 4.3 liet zien, dat ook in de laatste jaren (2004-2007) de frequentie, waarmee er in de veldtesten een volledige sterfte plaatsvindt, in de glastuinbouwgebied hoger ligt dan in de drie referentielokaties. In de gemiddelde sterfte over alle waarnemingen worden deze 'incidenten' echter uitgemiddeld. Toch zouden dergelijke incidenten goed verklaard kunnen worden door piekconcentraties van bepaalde gewasbeschermingsmiddelen. Ook de chemische monitoring laat tenslotte zien, dat nog steeds incidenteel ernstige overschrijdingen van de MTR-waarden worden waargenomen (Dijkstra & Oosterbaan, 2008). Ook met de gegevens van alle veldtesten uit de jaren 2004 – 2007 is daarom een Canoco analyse uitgevoerd. Met alle beschikbare parameters kan in zo'n analyse 16,5% van alle variatie worden verklaard. Deze verklaarde variatie wordt steeds lager, naarmate de Canoco-analyse meer inzoomt op een periode met relatief weinig effecten van bestrijdingsmiddelen (zoals nu de periode 2004-2007). Een steeds groter deel van de variatie in sterfte wordt dan door andere factoren veroorzaakt. Parameters, die niet perse zijn meegenomen in de monitoring.

Als specifiek naar de bestrijdingsmiddelen wordt gekeken, die in deze Canoco analyse bijdragen aan de verklaarbaarheid (via een voorwaardse selectie naar de 10 beste parameters), dan worden de volgende insecticiden genoemd (in afnemende volgorde van belangrijkheid):

- 1) Aldrin
- 2) Pirimicarb
- 3) Chloorfenvinfos
- 4) Dimethoat
- 5) Dichloorvos
- 6) Pirimifos-methyl

Vervolgens is voor deze 6 insecticiden de MTR-overschrijding berekend, gesommeerd en vergeleken met de sterfte van de watervlo (figuur 5.9). Dit figuur laat zien, dat de gemiddelde sterfte toeneemt. Dit geldt vooral voor de veldtesten waarbij de som van de MTR-overschrijdingen 50 of meer is. Dit betreft 13 veldtesten in de periode 2004-2007. Meestal is slechts één van de zes genoemde insecticiden in zo'n situatie sterk verhoogd en kan er van een piekbelasting worden gesproken.



Figuur 5.9. Relatie tussen de som van de MTR-overschrijdingsfactoren van 6 insecticiden (aldrin, pirimicarb, chloorfenvinfos, dimethoaat, dichloorvos en pirimifos-methyl) met de sterfte van de watervlooien. Weergegeven is de gemiddelde watervlo sterfte en de standaard fout.

Voor de genoemde bestrijdingsmiddelen is vervolgens bekeken in hoeverre informatie over de toxiciteit voor *Daphnia magna* aanwezig is en de waargenomen effecten kunnen verklaren. Hiertoe is gebruik gemaakt van de database Acquire met de volgende resultaten:

	LC ₅₀ , 2 dagen	Geschatte LC ₅₀ , 7 dagen*
Aldrin	29 – 1000 µg/l	6 – 200 µg/l
Chloorfenvinfos	0,2 – 18470 µg/l	0,04 – 3600 µg/l
Dichloorvos	0,085 – 60 µg/l	0,017 – 12 µg/l
Pirimicarb	6,5 - 21 µg/l	1,3 – 4,2 µg/l
Dimethoaat	85 – 6400 µg/l	17 – 1280 µg/l
Pirimifos-methyl	0,11 – 0,27 µg/l	0,022 – 0,054 µg/l

*: Gegevens van 2 dagen zijn met een factor 5 verlaagd

Uit dit overzicht blijkt, dat de toxiciteit voor *Daphnia magna* grote verschillen kan vertonen tussen meerdere studies. De oorzaken van deze variatie is niet achterhaald, maar kan te maken hebben met de proefopzet, actuele vs. nominale concentratie etc. Om de verklaarbaarheid van de veldtesten na te gaan is uitgegaan van de laagste waarde. Dit levert het volgende overzicht van enkele incidenten:

Lokatie	Datum	Sterfte (%)	Insecticide	Conc (µg/l)	Laagste LC ₅₀ uit Acquire (µg/l)
OW037-008	9-6-2005	100	Aldrin	0,177	6
OW115-012	9-6-2005	90	Chloorfenvinfos	0,24	0,04
	7-7-2005	100	Chloorfenvinfos	0,16	0,04
	4-6-2007	100	Chloorfenvinfos	0,09	0,04
	6-5-2008	100	Chloorfenvinfos	0,08	0,04
OW080-002	4-8-2005	80	Dichloorvos	2,0	0,017
OW301-000+001	2-6-2004	100	Pirimicarb	1,7	1,3
OW221A012	8-6-2006	100	Dimethoat	1,3	17
OW221A012	7-5-2008	100	Pirimifos-methyl	0,16	0,022

Uit dit overzicht kan geconcludeerd worden, dat ook in de laatste jaren sommige insecticiden in acuut toxische concentraties kunnen voorkomen. In ieder geval voor chloorfenvinfos, dichloorvos, pirimicarb en pirimifos-methyl zijn de aangetroffen concentraties hoog genoeg om de waargenomen sterfte te kunnen verklaren.

NB. Verder moet men zich realiseren, dat de echte piekconcentratie in het veld hoogst waarschijnlijk hoger is geweest dan hetgeen in de chemische analyses is aangetroffen, aangezien de kans dat men precies ten tijde van de piek bemonstert vrij klein is. Voor de watervlooien in de test is niet te zeggen, wat de actuele concentraties tijdens de test zijn geweest (ze kunnen hoger zijn geweest dan in de chemie, maar de chemie kan net zo goed de maximale concentratie zijn geweest). Voor de watervlooien in de sloot zelf is het echter zeer aannemelijk, dat deze aan hogere concentraties worden blootgesteld.

Daarnaast speelt nog een ander aspect een rol bij het beantwoorden van de vraag of er op dit moment nog effecten van bestrijdingsmiddelen optreden, namelijk het feit, dat de huidige proefopzet chronische sub-lethale effecten niet afdekt. Dit heeft te maken met:

- 1) Er worden watervlooien van 10 dagen oud gebruikt, terwijl dieren van 0-2 dagen oud meestal een hogere gevoeligheid kennen.
- 2) De blootstelling duurt een week, terwijl de reproductiecyclus van watervlooien in het veld (afhankelijk van de temperatuur, voedsel etc) eerder 2-3 weken zal zijn.
- 3) Het niet optreden van effecten op de overleving, wil nog niet zeggen dat er ook geen effecten op de reproductie optreden.

Bij de start van de veldexperimenten volstond de gekozen proefopzet en was er voldoende onderscheidend vermogen. De laatste jaren is een onderscheidend vermogen tussen de glastuinbouwgebieden en de referentielokaties vrijwel afwezig en zou een aanpassing van de proefopzet zijn te overwegen.

Het kan dus goed zijn dat ook in een veldtest met een goede overleving de watervlooien wel degelijk nadelige effecten van gewasbeschermingsmiddelen ondervinden.

6. Conclusies en aanbevelingen



6.1 Conclusies

Op basis van de uitgevoerde analyse zijn de volgende conclusies te trekken:

- In de afgelopen 18 jaar is de situatie in het glastuinbouwgebied van HH Delfland aanzienlijk verbeterd. De gemiddelde sterfte in de watervlo veldtesten is gedaald tot ongeveer 20%, een niveau dat ook in de referentiegebieden wordt vastgesteld. Er treden echter nog steeds (zei het incidenteel) situaties op met een volledige sterfte, die veroorzaakt zijn door piekconcentraties van enkele insecticiden. Dit geldt niet alleen voor sloten, die als "kavelsloot" zijn aan te merken, maar ook voor grotere sloten.
- Tegelijkertijd nemen de concentraties van een groot aantal gewasbeschermingsmiddelen aanzienlijk af. Voor enkele middelen, zoals pirimifos-methyl, dimethoat, diethofencarb en dimethomorf zijn deze trends minder duidelijk, afwezig of variabel tussen de individuele lokaties. Weer andere middelen lijken de laatste jaren (licht) toe te nemen, zoals pymetrozine, bitertanol en propamocarb. Dergelijke trends zijn natuurlijk deels gestuurd door het toelatingsbeleid.
- Ook de gehalten van enkele andere parameters, zoals meerdere metalen, o-fosfaat, som nitraat en nitriet, dalen over de jaren.
- In totaal kon 40% van de aanwezige variatie in de sterfte van de watervlooien worden verklaard door de geanalyseerde parameters. Vooral de concentraties van insecticiden spelen een rol in deze verklaarbaarheid en dan vooral a-endosulfan, dichloorvos, diazinon, endosulfansulfaat en ethylparathion.
Ook aan andere middelen wordt een redelijke verklaarbaarheid toegedicht door Canoco, die in feite veroorzaakt lijkt te zijn door correlaties met de concentraties van de hierboven genoemde insecticiden of de hieronder genoemde algemene parameters. Dit zijn stoffen als heptenofos, iprodion, tolclofos-methyl en procimidon.
- Naast boven vermelde insecticiden zijn ook enkele algemene parameters van belang bij het verklaren van de sterfte onder de watervlooien, met name o-fosfaat en de som nitraat en nitriet. Ook deze twee parameters zijn sterk aan elkaar gecorreleerd. Het belang van deze algemene parameters in de verklaarbaarheid neemt toe naarmate de meetpunten minder belast worden door insecticiden.

- In 12% van de meetpunten, waar geen enkele meetbare (d.w.z. > detectiegrens) parameter de MTR-waarde overschrijdt, treedt een volledige sterfte op. Dit blijkt verklaard te kunnen worden door een aantal insecticiden, die aanwezig kunnen zijn geweest in gehalten >MTR maar <detectiegrens. In die gevallen kan de stof toxische druk veroorzaken, terwijl hij niet meetbaar is. Van de genoemde insecticiden betreft dit met name dichloorvos (en ethylparathion).
- Als naar de gehele dataset gekeken wordt dan blijkt, dat meetpunten waarin één van de parameters het MTR overschrijdt direct leiden tot een ruime verdubbeling van het aantal veldtesten met een volledige sterfte: van 12 naar 29%. Ook voor meerdere individuele stoffen wordt geconstateerd dat een lichte overschrijding van het MTR correleert met een stijging van de gemiddelde watervlo sterfte. Op basis hiervan lijkt geconcludeerd te kunnen worden, dat de veiligheidsmarge rond de MTR-waarden vrij gering is. Dit is opvallend voor een waarde, opgesteld voor het beschermen van 95% van de soorten bij een chronische blootstelling, als die vergeleken wordt met een vrij acute en niet de gevoeligste parameter (7-daagse sterfte). De verklaring zou kunnen liggen in de grote mix aan stressfactoren, die simultaan in het veld optreden. Naast bovenvermelde (en vele andere) gewasbeschermingsmiddelen en algemene parameters vallen ook de metalen zeker onder deze categorie. Metalen lijken niet verantwoordelijk voor een groot deel van de waargenomen sterfte in alle 2268 veldtesten maar kunnen a) zorgen voor een verhoogd achtergrond niveau aan toxische druk en b) kunnen ook in meer piekconcentraties voorkomen en dan weldegelijk effecten veroorzaken.
Als eenzelfde analyse wordt uitgevoerd over de laatste 4 jaren (2004-2007) dan blijkt, dat dit effect minder sterk optreedt. Dit suggereert, dat naast de toxische druk van de bestrijdingsmiddelen ook de stress vanuit andere parameters is afgenomen.

6.2 Aanbevelingen

De huidige situatie in het glastuinbouw gebied van HH Delfland is aanzienlijk verbeterd t.o.v. 18 jaar geleden en middels de parameter sterfte zijn nauwelijks nog significante verschillen met de referentielokaties aan te tonen. Om een verdere verbetering op deze lokaties te kunnen blijven monitoren zou men de opzet van de veldtesten aan kunnen passen. Dit betreft zowel het beter in beeld brengen van de lokale variatie (door op wellicht minder punten, in meervoud te testen) als het overstappen op een andere parameter. Vooral de reproductie, die al semi-kwantitatief in beeld wordt gebracht, zou wellicht kwantitatief bepaald kunnen worden. Het algehele beeld van de verontreinigings situatie in de glastuinbouw gebieden duidt namelijk nog steeds op een verhoogde toxische druk door een mix aan, in concentratie en toxische druk variërende, groep parameters (algemene, metalen en gewasbeschermingsmiddelen).

7. Literatuur



- Baas, J., J. Willems, T. Jager, M.H.S. Kraak, T. Vandenbrouck, S.A.L.M. Kooijman. Prediction of daphnid survival after in situ exposure to complex mixtures. Environmental science and technology (subm).
- Dijkstra, A. & J. Oosterbaan (2008). Factsheets Watersysteemkwaliteit Delfland 2007. Hoogheemraadschap van Delfland. Rapport nr. 716654.
- Mangelaars, J. & M. Gorter (2000). Toxiciteit in Delflands oppervlaktewater in het nieuwe millennium. Toxiciteitverwachting voor het jaar 2000 gebaseerd op 10 jaar toxiciteitonderzoek. Hoogheemraadschap van Delfland.