

Atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen en mogelijke risico's voor waterleven

Atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen en mogelijke risico's voor waterleven

J.W. Deneer
G.H.P. Arts
F. van den Berg
P.J. van den Brink
T.C.M. Brock

Alterra-rapport 934

Alterra, Wageningen, 2004

REFERAAT

Deneer, J.W., G.H.P. Arts, F. van den Berg, P.J. van den Brink & T.C.M. Brock, 2004. *Atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen en mogelijke risico's voor waterleven*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 934. 68 blz.; 5 fig.; 11 tab.; 20 ref.

Scenarioberekeningen geven aan dat de atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen in 2001 zodanig hoog was dat ook op ver van de toepassing verwijderde locaties effecten op waterleven niet zijn uit te sluiten. Meer dan de helft van de depositie kwam in 2001 voor rekening van een vijftal stoffen. De toxische belasting werd in 2001 voor een groot deel bepaald door stoffen die op dat moment in Nederland geen toelating meer hadden als gewasbeschermingsmiddel.

Trefwoorden: atmosferische depositie, gewasbeschermingsmiddelen, oppervlaktewater, waterleven

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 18,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 934. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2004 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info@alterra.wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Samenvatting	7
1 Inleiding	9
2 Materiaal en methoden	11
2.1 Gebruikte meetgegevens met betrekking tot depositie	11
2.1.1 Dataset 1: Jaarlijkse natte depositie in de provincie Zuid-Holland in 1998	11
2.1.2 Dataset 2: Jaarlijkse depositie op binnenwater in Nederland in 2000	12
2.1.3 Dataset 3: Vierwekelijkse natte depositie op 18 afzonderlijke meetstations verdeeld over Nederland in 2002	13
2.2 Verdeling van depositie in de tijd	16
2.3 Berekening van blootstellingsconcentratie en belasting in water	17
2.4 Effecten in ecosystemen	18
2.5 Verdisconteren van omzetting en verdamping in blootstellingsconcentraties	18
2.6 Multivariate analyse van depositie op meetstations TNO	19
3 Resultaten	21
3.1 Dataset 1: Natte atmosferische depositie in de provincie Zuid-Holland	21
3.2 Dataset 2: Totale (natte + droge) atmosferische depositie op binnenwater in Nederland	22
3.3 Dataset 3: Totale (natte + droge) atmosferische depositie op oppervlaktewater op 18 meetstations in Nederland	23
3.4 Multivariate analyse van depositiegegevens	30
4 Discussie	35
4.1 Hoogte van de deposities	35
4.2 Tijdstip van deposities	36
4.3 Invloed van de verdeling van deposities in de tijd op de toxische belasting	36
4.4 Hoogte van de toxische belasting, identificatie van de stoffen met de hoogste bijdrage	37
4.5 Bijdrage van niet meer toegelaten stoffen aan de toxische belasting	38
4.6 Consequenties van atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen voor natuurgebieden	39
5 Conclusies	41
Literatuur	43
<i>Bijlagen</i>	
1 Overzicht van gebruikte LC50's	45

2	Overzicht van gebruikte fysisch-chemische data	47
3	Theoretische berekening van verdwijnsnelheden	49
4	Verloop van de toxische belasting in de tijd als gevolg van atmosferische depositie op de 18 locaties	51

Samenvatting

Op basis van door TNO – MEP gemeten datasets met betrekking tot atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen in Nederland is nagegaan in hoeverre deze depositie aanleiding geeft tot risico's voor aquatische organismen en ecosystemen op enige afstand van de plaats van gebruik.

Enkele stoffen met groot verbruik (onder meer maneb, mancozeb en glyfosaat) maakten geen deel uit van de meetprogramma's. De uitgevoerde berekeningen kunnen daarom niet meer dan een indicatie geven van mogelijke risico's.

Opvallend is dat de op de verschillende locaties waargenomen depositie slechts zeer ten dele was te herleiden tot teelten in de betreffende regio. Weliswaar was de depositie van regionaal veel gebruikte gewasbeschermingsmiddelen in de betreffende regio hoger dan in gebieden waar zij niet of minder werden gebruikt, maar meestal werd hun depositie in absolute zin overschaduwd door de deposities van 5 stoffen (DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl, chloorprofam en propachloor), die op alle locaties meer dan de helft van de depositie voor hun rekening namen.

De uitgevoerde scenarioberekeningen geven aan dat met name de depositie van enkele stoffen met insecticide werking zodanig hoog was dat ook op ver van de toepassing verwijderde locaties effecten op waterleven niet zijn uit te sluiten.

De toxische belasting werd in 2001 voor een groot deel bepaald door stoffen die in 2001 in Nederland geen toelating meer hadden als gewasbeschermingsmiddel. De aanwezigheid van deze stoffen in de atmosferische depositie is derhalve niet via het nationale toelatingsbeleid te reguleren.

1 Inleiding

Het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen in (onder meer) de landbouw leidt tot emissie van dergelijke middelen naar niet-doelgebieden, zoals natuurgebieden die op enige afstand van de toepassingsgebieden liggen. Gezien de veelal hoge biologische activiteit van dergelijke middelen is het niet uitgesloten dat er zich effecten voordoen op niet-doelwit organismen. Hiermee wordt ten dele rekening gehouden in het toelatingsbeleid van gewasbeschermingsmiddelen. Echter, bij toelating van middelen wordt vooral gewogen wat de ecotoxicologische effecten in de directe omgeving van toepassing zouden kunnen zijn. Er wordt bij deze risicobeoordeling geen rekening gehouden met het mogelijke optreden van effecten op grotere afstand van het gebied van toepassen. De meest in het oog springende emissieroute waarlangs grotere afstanden kunnen worden overbrugd is transport via de lucht en daaropvolgende atmosferische depositie.

In een advies van de Gezondheidsraad aan de toenmalige minister van Volksgezondheid, Welzijn en Sport omtrent de atmosferische verspreiding van gewasbeschermingsmiddelen (Gezondheidsraad, 2000) wordt geconcludeerd dat gebruik van gewasbeschermingsmiddelen resulteert in de aanwezigheid van deze stoffen in lucht en regenwater en dat er verspreiding van deze stoffen via de atmosfeer over grote afstanden optreedt. Daarnaast concludeerde de Gezondheidsraad dat er veel onzekerheid bestaat over de ecologische betekenis van deze aanvoerroute en dat effecten niet kunnen worden uitgesloten. Om een indruk te krijgen van de mogelijke risico's van het optreden van ecotoxicologische effecten wordt in deze studie een schatting gemaakt van de mogelijke effecten voor waterorganismen, en wel op basis van gemeten atmosferische deposities van gewasbeschermingsmiddelen. De studie beperkt zich hierbij tot toetsing aan de standaard toetsorganismen zoals die in de toelatingsbeoordeling van gewasbeschermingsmiddelen worden gebruikt (algen, kreeftachtigen, vissen).

In het kader van programma 359 ('Gewasbeschermingsmiddelen en Milieu') is gedurende 2002 en 2003 op Alterra het project 'Atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen' uitgevoerd. Dit project had tot doel om na te gaan in hoeverre de depositie van gewasbeschermingsmiddelen aanleiding geeft tot risico's voor aquatische organismen in gebieden op enige afstand van de plaats van gebruik. Een aanvullende doelstelling was de identificatie van stoffen of stofgroepen die mogelijk in belangrijke mate bijdragen tot het verhoogde risico.

2 Materiaal en methoden

2.1 Gebruikte meetgegevens met betrekking tot depositie

Er werd gebruik gemaakt van 3 verschillende datasets, allen gebaseerd op meetgegevens van natte depositie. De beschikbare gegevens van dataset 1 en 3 met betrekking tot natte depositie zijn voor elk afzonderlijk gewasbeschermingsmiddel omgezet naar de totale (natte + droge) depositie. Voor dataset 1 is dit gebeurd door gebruik te maken van verhoudingen tussen natte en droge depositie zoals die in dataset 2 zijn gerapporteerd (Duyzer en Vonk, 2001). Voor dataset 3 is de totale depositie van elk der gewasbeschermingsmiddelen door TNO – MEP berekend op basis van de beschikbare meetgegevens van natte depositie voor de afzonderlijke meetstations.

2.1.1 Dataset 1: Jaarlijkse natte depositie in de provincie Zuid-Holland in 1998

De eerste dataset is ontleend aan de rapportage van de provincie Zuid-Holland (Van Zalinge, 2000) en uitgewerkt door Duyzer et al. (2001). Het betreft metingen van 97 gewasbeschermingsmiddelen op een zestal locaties verspreid over de provincie Zuid-Holland. De stofkeuze werd bepaald door aanwezigheid in een eerder (1991/1992) uitgevoerd onderzoek, veelvuldig landbouwkundig gebruik tijdens de meetperiode (nadruk op bollen en glastuinbouw) en beschikbaarheid van geschikte analysemethoden in de laboratoria die de analyses uitvoerden. Doordat de hoeveelheid opgevangen regenwater soms te klein was om alle analyses uit te voeren konden niet altijd alle gewasbeschermingsmiddelen worden bepaald. Vooral de bepaling van organochloorhoudende en organofosfor insecticiden konden hierdoor niet in alle perioden worden uitgevoerd. Desalniettemin geeft de dataset ook voor deze verbindingen een redelijk beeld van de verdeling van de depositie in de tijd op de gekozen locaties. De metingen werden uitgevoerd door 2 verschillende laboratoria, waarbij 15 verbindingen door beide laboratoria werden gemeten. Hierbij werden voor enkele verbindingen grote verschillen geconstateerd tussen de door beide laboratoria gerapporteerde concentraties gewasbeschermingsmiddel. Een groot deel van de verschillen is te verklaren door verschillen in de methoden en bijbehorende bepalingsgrenzen van de methoden die door de laboratoria werden gehanteerd. In de oorspronkelijke rapportage door de provincie Zuid-Holland wordt echter niet uitgesloten dat met name bij de organofosfor verbindingen bij enkele waarnemingen sprake zou kunnen zijn van vals-positieven. Er is door Zuid-Holland voor gekozen om de betreffende resultaten toch in de rapportage mee te nemen en deze zijn hier zonder wijzigingen overgenomen.

Met name organochloor- en organofosfor gewasbeschermingsmiddelen werden veelvuldig in het regenwater aangetroffen. De overige middelen werden slechts enkele malen gedurende de onderzoeksperiode aangetroffen. Voor de berekening

van gemiddelde concentraties over alle locaties werd gebruik gemaakt van een weging van de gevonden concentraties met het volume neerslag op elk der locaties, waardoor een realistischer beeld ontstaat. Van de onderzochte stoffen waren er 22 waarvan de gemiddelde concentratie boven het MTR voor oppervlaktewater uitkwam. Hieruit zijn de 8 werkzame stoffen met de hoogste depositie op de hele provincie Zuid-Holland weergegeven in Tabel 1 (Duyzer et al., 2001).

Tabel 1. Depositie van een aantal werkzame stoffen in Zuid-Holland in 1998 (dataset 1: Duyzer et al., 2001).

Werkzame stof	Natte depositie (kg)	Natte + droge depositie* (kg)
Chloorprofam	980	2195
Dichloorvos	200	338
Lindaan [#]	28	36
Methiocarb [#]	108	108
Mevinfos [#]	54	356
Parathion-ethyl	18	19
Pirimifos-methyl	52	52
Propoxur [#]	45	49

* De verhouding tussen natte en droge depositie is voor een aantal stoffen ontleend aan Duyzer et al. (2002); indien deze verhouding onbekend was (methiocarb en pirimifos-methyl) is verondersteld dat de totale depositie gelijk was aan de natte depositie.

[#] Deze stof wordt in de Gewasbeschermingsmiddelenlijst van 2001 niet meer genoemd als toegelaten gewasbeschermingsmiddel.

Berekeningen zijn uitsluitend uitgevoerd voor de 8 door Duyzer et al. (2001) gerapporteerde verbindingen met de hoogste jaarlijkse depositie. Bij de stoffen met relatief lage deposities worden de onzekerheden in de analyseresultaten groter, doordat vaker sprake is van lage concentraties om en nabij de bepalingsgrens. De berekende totale depositie en toxische belasting zou dan ook steeds minder zeker worden naarmate meer stoffen met lage deposities zouden worden meegenomen in de berekeningen. Om deze reden is er voor gekozen om de berekeningen te baseren op de door Duyzer et al. (2001) gerapporteerde 8 stoffen met de hoogste depositie. Uiteraard leidt dit tot een onderschatting van de werkelijk opgetreden depositie en toxische belasting.

2.1.2 Dataset 2: Jaarlijkse depositie op binnenwater in Nederland in 2000

De jaarlijkse totale (som van natte en droge) depositie van een aantal gewasbeschermingsmiddelen op binnenwater in Nederland gedurende 2000 is ontleend aan Duyzer en Vonk (2001). In totaal zijn circa 70 pesticiden (en een aantal polycyclische koolwaterstoffen en polychloorbifenylen) gemeten. Tabel 2 geeft een overzicht van de verbindingen met de hoogste depositie. De dataset was qua opbouw en kwaliteit vergelijkbaar met dataset 3 (zie aldaar). Belangrijkste verschil met dataset 3 was dat een iets uitgebreidere set van verbindingen (circa 70 tegenover 52 werkzame stoffen in dataset 3) werd geanalyseerd. Bovendien ontbrak in de in 2001 verschenen tussenrapportage (Duyzer en Vonk, 2001) veel van de achterliggende meer gedetailleerde informatie, zoals bijvoorbeeld gegevens omtrent de depositie op

de afzonderlijke locaties. Om deze reden is bij deze dataset volstaan met het gebruik van de in de rapportage genoemde totale deposities op binnenwater.

Tabel 2. Totale (= natte + droge) depositie van de 15 gewasbeschermingsmiddelen met de hoogste depositie op oppervlaktewater in Nederland in 2000 (dataset 2; Duyzer en Vonk, 2001).

Werkzame stof	Jaarlijkse depositie op binnenwater (kg/jaar)
DNOC	2380
Dichlobenil	576
Chloorprofam	538
Propachloor	300
Triallaat	207
Chloorthalonil	174
Methabenzthiazuron	81
Vinclozolin	73
Trifluralin	55
Bitertanol	45
Pentachloorfenol	39
Tolclofos-methyl	36
Fluazinam	32
Lindaan	31
Fluroxypyr	25

2.1.3 Dataset 3: Vierwekelijkse natte depositie op 18 afzonderlijke meetstations verdeeld over Nederland in 2002

Door TNO zijn op 18 meetstations binnen Nederland gedurende 2000 en 2001 vierwekelijkse bemonsteringen uitgevoerd van de natte depositie van (onder meer) gewasbeschermingsmiddelen. Deze resultaten zijn in meer detail gerapporteerd door TNO (Duyzer en Vonk, 2002). Voor deze studie zijn uitsluitend de getallen met betrekking tot 2001 gebruikt. Deze getallen zijn door TNO aan Alterra ter beschikking gesteld om de hier beschreven berekeningen uit te kunnen voeren. De ligging van de bemonsterde locaties wordt gegeven in Tabel 3 en Figuur 1.

Tabel 3. Ligging van locaties waar metingen worden verricht. Aangegeven zijn de coördinaten en de beheerder. Verder is de voor het station gehanteerde twee letter code aangegeven en welke metingen worden uitgevoerd op de verschillende locaties (met toestemming ontleend aan Duyzer en Vonk, 2002).

Volg-nummer	Naam locatie	Code	Ligging	Type station	Coördinaten	Beheerder	Start monster-neming	Extra metingen ¹⁾
7	Andijk	(AN)	Noord-Holland (Oost)	R+	145.500-528.700	PWZN	16-9-1999	
13	Aalsmeer	(AL)	Noord-Holland (Zuid)	R+	119.500-478.300	Waterschap AGV	2-11-1999	
11	Anna Paulowna	(AP)	Noord-Holland (Noord)	R+	120.250-544.500	Waterschap de Hollandse Kroon	4-11-1999	OT, AL
9	Betuwe	(BE)	Betuwe	R	147.650-440.150	HHR Rivierenland	13-8-1999	
1	Delft	(DE)	Randstad	R	086.100-446.100	TNO	15-9-1999	AL
12	Egmond	(EG)	Noord-Holland (kuststrook)	R+	108.600-517.300	Waterschap het Lange Rond	5-11-1999	
10	Fochtelooerveen	(FO)	Zuid Oost Friesland	R	220.250-558.300	Natuurmonumenten	15-9-1999	
8	Groote Peel	(GP)	Noord-Limburg - Oost Brabant	R	184.200-370.800	Staatsbosbeheer	15-9-1999	AL
4	Ketelhaven	(KE)	Flevopolder	R	180.100-510.250	Fieverwaard	15-9-1999	
II	Lauwersmeer	(LA)	Waddenzee	K	211.460-600.200	Staatsbosbeheer	15-9-1999	
14 ^{*)}	Lelystad	(LE)	Flevoland (Oostvaardersplassen)	R+	156.500-496.500	Staatsbosbeheer (regio Flevoland)	Ontmanteld 16-8-1999	OT
14	Lelystad	(LE)	Houtribsluizen	R		Rijkswaterstaat	15-9-2000	
I	Meetpost Noordwijk	(NO)	Noordzee	K		RWS Dir. Noordzee	8-9-1999	
III	Speulderveld	(SP)	Veluwe	K	177.700-476.000	RIVM	15-9-1999	
15	Stavoren	(ST)	Friesland	R+	153.500-533.500	Wetterskip Fryslan	8-12-1999	
3	Veendam	(VE)	Oost Groningen	R	256.450-5691.50	Zuiveringsbeheer Provincie Groningen	17-9-1999	OT, AL
5	Wijnandsrade	(WY)	Zuid Limburg	R	189.800-323.700	RIVM	15-9-1999	
2	Yerseke	(YE)	Zeeland	R	061.320-390.650	Waterschap Zeeuwse Eilanden	15-9-1999	OT
6	De Zilk	(ZI)	Zuid Holland kust	R	95.350-479.050	RIVM	15-9-1999	

R geeft aan een regio station waar elke vier weken een luchtmonster en een neerslagmonster wordt genomen. In beide monsters wordt de hoeveelheid pesticiden bepaald.

R+ geeft aan een regio station waar elke vier weken een luchtmonster en een neerslagmonster wordt genomen. In beide monsters wordt de hoeveelheid pesticiden, PAK en PCB's bepaald.

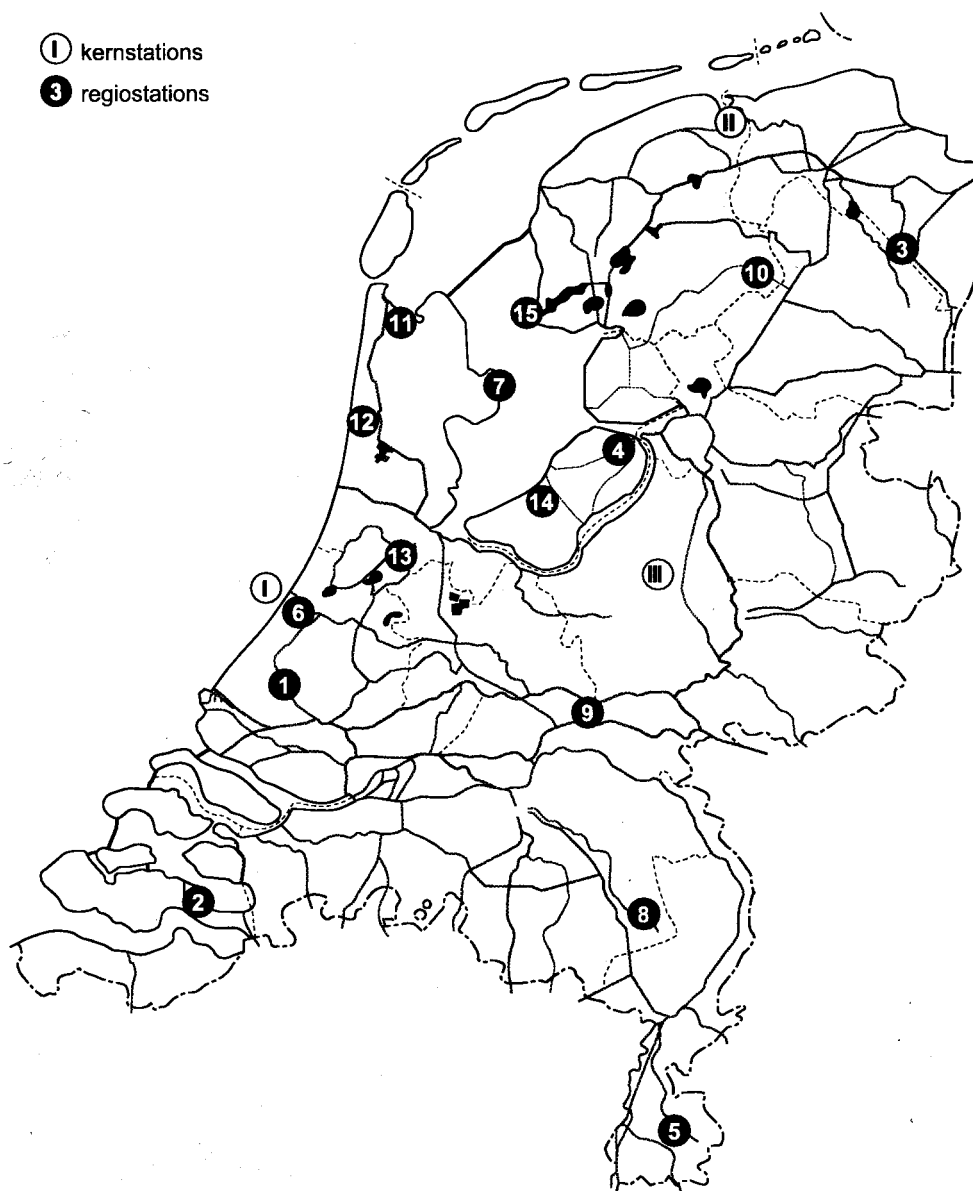
K geeft aan een kernstation waar elke vier weken een neerslag monster wordt genomen waarin de hoeveelheid pesticiden, PCB's en PAK wordt bepaald. Er wordt elke week een luchtmonster genomen waarin dezelfde stoffen worden bepaald.

*) ontmanteld

1) AL = aanvullende lijst stoffen in neerslag en luchtmonsters in 2000

OT = organotinverbindingen in neerslag

PU = phenylureum verbindingen in neerslag



Figuur 1. De ligging van de meetstations van het landelijke TNO meetnetwerk voor atmosferische depositie (met toestemming ontleend aan Duyzer en Vonk, 2002).

De keuze van het gemeten middelenpakket was gebaseerd op de aanwezigheid van stoffen in oppervlaktewater en neerslag in eerdere meetprogramma's, voorkeuren van opdrachtgevers, stabiliteit van verbindingen in water (snel hydrolyserende verbindingen zullen in opgevangen regenwater niet of slechts in zeer geringe mate kunnen worden aangetoond doordat de monsters slechts eenmaal per vier weken worden verzameld) en de beschikbaarheid van geschikte analysemethoden. Het meetpakket bestond in 2001 uit 52 gewasbeschermingsmiddelen. Enkele veel gebruikte middelen (dithio-carbamaten zoals maneb en mancozeb, en bijvoorbeeld glyfosaat, diuron en carbendazim) geen deel uit maakten van de metingen door het ontbreken van geschikte analysemethoden of om de kosten te beperken.

De keuze van de locaties van de meetstations was er op gericht om een landelijk beeld van de depositie van gewasbeschermingsmiddelen te verkrijgen, met specifieke aandacht voor de verschillen tussen regio's. Daarom waren de locaties zodanig gekozen dat er weinig directe beïnvloeding door lokale (punt)bronnen op zou treden. In de directe nabijheid van bronnen van het middel (bijvoorbeeld plaatsen waar het middel wordt gebruikt) kunnen de concentraties in de atmosfeer en de hieruit resulterende deposities beduidend hoger zijn dan op enige afstand van de bron. De gemeten atmosferische deposities zijn daarom representatief voor een landelijk gemiddelde en de kans dat in de nabijheid van bronnen door atmosferische depositie concentraties in oppervlaktewater optreden die leiden tot effecten is dan ook hoger dan op basis van deze landelijke gemiddelden kan worden afgeleid (Duyzer et al., 2002).

2.2 Verdeling van depositie in de tijd

De depositiegetallen zijn via 3 verschillende methoden omgewerkt tot een schatting van de blootstellingsconcentratie voordat toetsing aan LC50 en/of EC50 plaats vond. Hierbij is met name van belang welke aannames worden gemaakt met betrekking tot verdeling van depositie in de tijd gedurende een jaar.

Methode 1: eenmalige jaarlijkse depositie

Voor datasets 1 en 2 is slechts informatie beschikbaar omtrent de totale jaarlijkse depositie die is opgetreden; er is voor deze sets geen of onvoldoende gedetailleerde informatie beschikbaar omtrent de verdeling van de depositie in de tijd. Bij deze methode wordt de totale jaarlijkse depositie toegerekend naar 1 tijdstip; er wordt als het ware verondersteld dat de depositie die gedurende een volledig jaar optreedt op één moment in het jaar zal plaatsvinden. Dit is een worst case aanname, omdat de berekende blootstellingsconcentratie hoger zal zijn dan bij een in de tijd verdeelde depositie het geval zou zijn.

Methode 2: verdeling van de jaarlijkse depositie op basis van verbruiks-informatie

Bij deze methode, die eveneens werd toegepast bij datasets 1 en 2 werd de depositie van een gewasbeschermingsmiddel in de tijd verdeeld op basis van informatie omtrent de tijdstippen van verbruik van het betreffende middel. Er wordt hierbij verondersteld dat depositie kort na (in dezelfde week als) gebruik op zal treden. De totale jaarlijkse depositie wordt zodanig over 52 weken verdeeld dat het patroon van depositie in de tijd identiek is aan het weekpatroon van het verbruik, waarbij tevens geldt dat de som van de deposities over 52 weken gelijk is aan de totale jaarlijkse depositie. De informatie omtrent de verdeling van het verbruik van gewasbeschermingsmiddelen in de tijd is ontleend aan het Informatiesysteem Bestrijdingsmiddelen (ISBEST v3.0) waarin een grote hoeveelheid informatie is opgenomen omtrent het landbouwkundig gebruik van een groot aantal gewasbeschermingsmiddelen, waaronder gedetailleerde informatie omtrent de toepassingstijdstippen van middelen gedurende een jaar (Smidt et al., 2000).

Methode 3: depositie ontleen aan gemeten maandelijkse deposities

Deze methode kan alleen worden gebruikt indien van de meetlocatie bekend is hoe de atmosferische depositie in de tijd verloopt, doordat op verschillende tijdstippen in het jaar depositiemetingen zijn uitgevoerd. Om deze reden is deze methode alleen op dataset 3 toegepast.

2.3 Berekening van blootstellingsconcentratie en belasting in water

De depositie van een werkzame stof, gegeven in kg/ha per jaar, wordt omgerekend naar een waterconcentratie door te veronderstellen dat de 'standaardsloot' een inhoud heeft van 210 liter per vierkante meter slootoppervlakte. Op deze wijze resulteert een depositie van 1 g/ha in een (initiële) concentratie van de werkzame stof van $0,4762 \mu\text{g l}^{-1}$ in het oppervlaktewater.

De toxische belasting wordt voor acute belasting uitgedrukt als de verhouding tussen de blootstellingsconcentratie en de effectconcentratie (bijv. LC50). Deze verhouding wordt ook wel aangeduid als 'Toxic Units' (TU), waarbij de belasting 1 TU is als de blootstellingsconcentratie gelijk is aan de effectconcentratie. Voor elk van de standaard toetsorganismen (vis, kreeftachtige en alg) kan een blootstellingsconcentratie op deze wijze worden omgerekend naar een belastingsniveau. Een overzicht van de gebruikte effectconcentraties wordt gegeven in Bijlage 1. In dit rapport zijn alle belastingen in termen van TU's uitgedrukt op basis van acute LC50's (sterfte) voor vis, acute IC50 (immobilisatie) voor de watervlo en semi-chronische EC50's (groei) voor algen.

Indien de depositiedata zijn verdeeld over het hele jaar op basis van informatie omtrent het verbruik van de stof, wordt per week een belasting uitgerekend. De belasting voor elk der standaard toetsorganismen wordt in dat geval bepaald door van de 52 wekelijkse belastingen het maximum (methode 2, verdeling op basis van ISBEST-data) of de 90-percentielwaarde (methode 3, gemeten verdeling in de tijd) te bepalen. De totale belasting op een locatie wordt bepaald door de aantallen TU's over alle stoffen te sommeren.

Om een indruk te krijgen van chronische belasting van het milieu is er voor gekozen om de berekende blootstellingsconcentratie te vergelijken met het Maximaal Toelaatbare Risico (MTR) van het betreffende gewasbeschermingsmiddel. Hierbij dient men te bedenken dat sommatie van de overschrijdingen van het MTR over stoffen een enigszins vertekend beeld kan geven. Indien de ene stof vooral toxische druk op bijv. algen veroorzaakt, terwijl een tweede stof vooral inwerkt op kreeftachtigen, dan leidt het sommeren van de overschrijdingen van het MTR tot een te hoge inschatting van de optredende risico's, zowel voor algen als voor kreeftachtigen.

2.4 Effecten in ecosystemen

Voor herbiciden en insecticiden zijn studies uitgevoerd naar de ecologische risico's van gewasbeschermingsmiddelen in zoetwater ecosystemen (Lahr et al., 1998; van Wijngaarden et al., 1998). Hierbij is gebleken dat ecologisch relevante effecten kunnen worden verwacht indien bij enkelvoudige toepassing van het gewasbeschermingsmiddel de belasting hoger wordt dan 10% van de acute effectconcentratie van het meest gevoelige standaard toetsorganisme (voor herbiciden zal veelal de alg het meest gevoelige organisme zijn, voor insecticiden de vis of watervlo). Dit correspondeert met een belasting van 0,1 Toxic Unit (TU) voor de meest gevoelige soort. Bij herhaalde toepassing van insecticiden kunnen kortdurende effecten optreden indien de belasting hoger is dan 0,01 TU. De kans op ernstige, langdurige effecten is bij een belasting van 0,01 – 0,1 TU gering. Voor fungiciden ontbreekt gedetailleerde informatie omtrent het belastingsniveau waarboven ongewenste effecten op het ecosysteem te verwachten zijn. Om deze reden wordt in deze studie ook voor deze groep van gewasbeschermingsmiddelen vooralsnog aangenomen dat belastingen hoger dan 0,1 TU van het meest gevoelige standaard toetsorganisme zullen leiden tot effecten in ecosystemen.

De belastingen van aquatische organismen die optreden als gevolg van atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen worden in deze studie getoetst aan de LC50 / EC50 van de standaard toetsorganismen. Er wordt aangenomen dat ecologische relevante effecten kunnen worden verwacht indien de totale belasting, uitgedrukt als Toxic Units en gesommeerd over alle aanwezige gewasbeschermingsmiddelen, de grens van 0,1 TU overschrijdt voor een der standaard toetsorganismen (alg, watervlo of vis).

2.5 Verdisconteren van omzetting en verdamping in blootstellingsconcentraties

Bij de methode waarbij de depositie naar één jaarlijks tijdstip wordt toegekend wordt geen rekening gehouden met het optreden van afbraak en verdamping, er wordt in deze worst-case situatie uitgegaan van de initiële concentratie die op zal treden als gevolg van depositie van de totale jaarvrucht op het betreffende tijdstip.

Bij de methoden 2 en 3 wordt verondersteld dat een gewasbeschermingsmiddel na depositie uit het waterig milieu zal verdwijnen door verdamping en afbraak. Voor elk gewasbeschermingsmiddel wordt op basis van stoffeigenschappen geschat in welke mate deze verdwijning tot een verlaging van de concentratie in het water zal leiden, waarna de concentratie in het water in de volgende week wordt opgehoogd ten gevolge van depositie die in die week op zal treden. Een overzicht van de voor de berekeningen gebruikte gegevens wordt gegeven in Bijlage 2. Een korte beschrijving van de methodiek wordt gegeven in Bijlage 3.

De blootstellingsconcentratie gedurende een bepaalde week wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de waterconcentratie aan het begin van de week

(meteen nadat de wekelijkse depositie is verondersteld te zijn opgetreden) en de waterconcentratie aan het einde van de week (vlak voordat de volgende wekelijkse depositie wordt verondersteld op te zullen treden).

2.6 Multivariate analyse van depositie op meetstations TNO

Principal Component Analysis

Om te onderzoeken in hoeverre verschillen tussen locaties en patronen in de depositie in de tijd optraden werd de vierwekelijkse (totale) depositie op 18 meetstations in 2001 (dataset 3) met behulp van multivariate analyse onderzocht.

De verschillen in depositie tussen de 18 meetstations werden geanalyseerd met behulp van de ordinatietechniek 'Principal Component Analysis' (PCA). Ordinatietechnieken maken het mogelijk om onderliggende structuren van een dataset (bijv. verschillen in de samenstelling van pesticidenbelasting) bloot te leggen. Indien gemeten kan de structuur worden gerelateerd aan verklarende variabelen zoals locatie of periode van optreden. PCA is gebaseerd op een lineair response model, waarbij gewasbeschermingmiddelen worden gerelateerd aan locaties en perioden. De lineariteit van PCA moet niet verkeerd worden uitgelegd; PCA is zeer zeker in staat om niet-lineaire verbanden aan te tonen (zie bijv. Figuur 2).

Deposities werden voor analyse ln-getransformeerd volgens de methodiek van van den Brink et al. (2000). Alle multivariate analyses werden uitgevoerd met behulp van het pakket 'Canoco for Windows' versie 4.5 (Ter Braak en Smilauer, 2002). In Canoco kan men kiezen of men vooral relaties tussen locaties of relaties tussen bestrijdingsmiddelen middels het ordinatiediagram wil verklaren. In deze studie werden de afstanden tussen monsters gekozen, omdat verschillen tussen de locaties werden onderzocht. Voor alle andere instellingen werden de standaardwaarden gekozen.

Er werd een PCA analyse uitgevoerd voor alle 18 locaties. Tevens werd een PCA analyse uitgevoerd voor 17 locaties, waarbij de relatief sterk afwijkende locatie 'Noordwijk' (gelegen in de Noordzee) uit de dataset was verwijderd. Beide analyses werden uitgevoerd met als co-variabele het monstertijdstip, zodat de variatie die kan worden verklaard door verschillen tussen de monstertijdstippen zoveel mogelijk uit de data was verwijderd. Hierdoor worden vooral verschillen tussen de locaties onderzocht.

Principal Response Curves

Principal Response Curves (PRC) analyse is een relatief nieuwe techniek die is ontworpen voor het analyseren van microcosm en mesocosm experimenten (Van den Brink en Ter Braak, 1999). De PRC methode werd ontwikkeld als alternatief voor het gebruik van biplots, waarbij de informatie van een reeks aan bemonsteringstijdstippen en behandelingen in een enkel diagram wordt weergegeven.

Door de aanwezigheid van zeer veel informatie, waarbij bovendien de variabele tijd geen eenduidige richting in het diagram heeft, worden dergelijke biplots vaak zeer onduidelijk (zie bijv. Kersting en van den Brink, 1997).

Analoog aan microcosm en mesocosm experimenten werden de verschillen tussen de deposities van de verschillende bestrijdingsmiddelen op de verschillende locaties op de verschillende bemonsteringstijdstippen geanalyseerd door middel van PRC. Voor uitvoeren van de PRC analyse is het nodig om een van de locaties te gebruiken als referentie, waar alle andere locaties mee worden vergeleken. Hiertoe werd de locatie 'Grote Peel' (GP) gekozen omdat deze voor wat betreft deposities redelijk 'gemiddeld' leek. De uitkomsten van de analyse worden niet wezenlijk beïnvloed door de keuze van de referentielocatie. Voor de gekozen locatie (GP) werd een PCA (zie vorige sectie) uitgevoerd waarbij de observaties op deze locatie op de 13 verschillende tijdstippen werden geanalyseerd.

3 Resultaten

In deze sectie worden de belangrijkste uitkomsten van de berekeningen met betrekking tot de toxische belasting van waterleven voor de verschillende datasets weergegeven. Daarnaast wordt ingegaan op de resultaten van de multivariate analyse van de deposities (vrachten, waarbij met de toxiciteit van de verbindingen geen rekening is gehouden).

3.1 Dataset 1: Natte atmosferische depositie in de provincie Zuid-Holland

Uit de gerapporteerde jaarlijkse depositie op de provincie (Tabel 1) is de depositie per ha berekend door te delen door de oppervlakte van Zuid-Holland (3446 km²; Duyzer et al., 2001). De depositie van de in Tabel 1 genoemde 8 stoffen tezamen bedroeg 3153 kg, wat overeenkomt met een gemiddelde natte + droge depositie van 9 g/ha/jaar.

Berekening van de toxische belasting in Toxic Units (TU) resulteert in een waarde van de belasting van 2,8 TU voor kreeftachtigen, terwijl de belasting voor vissen en algen ver beneden de 1 TU blijft (Tabel 4). De hoge belasting van kreeftachtigen wordt vooral veroorzaakt door dichloorvos, dat voor 2,5 van de 2,8 TU verantwoordelijk is. De belasting van vissen wordt vooral veroorzaakt door mevinfos (0,025 van de 0,026 TU), terwijl de belasting van algen voor 75% wordt veroorzaakt door chloorprofam.

Indien de depositie van de afzonderlijke stoffen over het jaar wordt verdeeld analoog aan het verbruikspatroon van de stoffen in ISBEST (Smidt et al., 2000) daalt de belasting aanmerkelijk (Tabel 4).

Tabel 4. Toxische belasting van standaard toetsorganismen in oppervlaktewater in Zuid-Holland in 1998 bij verschillende verdeling van de depositie in de tijd (dataset 1).

Verdeling depositie in de tijd	Toxische belasting (Σ TU)		
	Vis	Kreeftachtigen	Alg
Depositie van totale jaarvracht op 1 tijdstip	0,026	2,8	0,0012
Verspreiding van depositie over hele jaar parallel aan verbruik over jaar	0,0018	0,17	0,00054

Verdelen van het verbruik in de tijd leidt bij vissen tot een aanzienlijke verlaging (14 x) van de belasting. Dit is het gevolg van de sterke verlaging van de blootstellingsconcentratie van mevinfos. Als gevolg van de relatief lage persistentie van deze stof (DT50 ca. 1 dag) leidt verdeling van de depositie over het hele jaar tot een aanzienlijke verlaging van de waterconcentratie als gevolg van verfluchtiging en afbraak. Een vergelijkbaar effect treedt op bij de belasting van kreeftachtigen, omdat ook hier het grootste gedeelte van de belasting wordt veroorzaakt door een weinig

persistente stof (dichloorvos, DT50 ca. 0,1 dag) zodat verdelen van de depositie in de tijd tot een aanzienlijke afname van de blootstellingsconcentratie leidt. De relatief kleine afname van de belasting van algen is het gevolg van de persistentie (DT50 = 42 dagen) van chloorprofam.

3.2 Dataset 2: Totale (natte + droge) atmosferische depositie op binnenwater in Nederland

De depositie van de door TNO gerapporteerde verbindingen (Tabel 2) komt overeen met een totale depositie van circa 17 g/ha/jaar (Tabel 2).

De totale toxische belasting is berekend door te sommeren over alle stoffen waarvoor door TNO een atmosferische depositie werd gerapporteerd, dus niet uitsluitend de stoffen die in Tabel 2 zijn opgenomen. Een overzicht van de toxische belasting door alle gemeten stoffen wordt gegeven in Tabel 5. Tevens wordt in Tabel 5 aangegeven welk deel van de totale belasting werd veroorzaakt door stoffen die in 2001 nog als gewasbeschermingsmiddel waren toegelaten.

Meer dan 90% van de belasting van vissen werd veroorzaakt door een kleine groep van stoffen (DNOC, 42% van de belasting; endrin, 19% van de belasting; lindaan, 18% van de belasting; chloorthalonil, 12% van de belasting). Hiervan hadden DNOC en lindaan in 2000 nog wel een toelating als gewasbeschermingsmiddel, maar in 2001 niet meer. Endrin is reeds veel eerder van de markt genomen, maar wordt door de hoge persistentie van deze stof nog steeds aangetroffen. Als alleen de in 2001 toegelaten middelen in de berekening worden opgenomen werd de belasting van vissen vooral veroorzaakt door chloorthalonil (73% van de belasting), propachloor (12%), chloorpyrifos (4%) en chloorfenvinfos (2%).

Tabel 5. Toxische druk op Nederlands oppervlaktewater in 2000 bij aanname dat de totale natte en droge depositie op 1 tijdstip het water bereikt (dataset 2).

Stoffen	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Alle in 2000 in regenwater aangetroffen stoffen	0,15	0,34	0,07	345
Uitsluitend stoffen die in 2001 nog waren toegelaten	0,02	0,18	0,07	91

Zoals uit Tabel 5 blijkt werd de toxische belasting van vissen en kreeftachtigen in 2000 voor een groot deel veroorzaakt door stoffen die in 2001 geen vermelding in de gewasbeschermingsgids hadden. Van verschillende stoffen die in 2001 nog waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel, is het verbruik in de loop van 2001 en 2002 verder aan banden is gelegd (dichloorvos op recept, propachloor niet meer toegelaten, chloorthalonil niet meer toegelaten). Om deze reden valt te verwachten dat de toxische druk in de loop van 2001 en 2002 verder is gedaald.

Tabel 6. Toxische druk (maximum in de tijd) op Nederlands oppervlaktewater indien wordt aangenomen dat het verloop van depositie in de tijd analoog is aan de verdeling van het verbruik in de tijd (dataset 2).

Stoffen	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Alle in 2000 in regenwater aangetroffen stoffen	0,013	0,033	0,035	185
Uitsluitend stoffen die in 2001 nog waren toegelaten	0,002	0,008	0,027	25

De berekende toxische druk van vissen en kreeftachtigen wordt door de verdeling van de depositie in de tijd met een factor 10 verlaagd ten opzichte van de situatie waarbij de totale depositie op een enkel tijdstip plaats vindt, terwijl de toxische druk op algen slechts met een factor 2 wordt verlaagd (Tabel 6). De reden hiervoor is dat de toxische druk op algen vooral wordt veroorzaakt door relatief persistente verbindingen (propachloor, terbutylazine) terwijl dit bij kreeftachtigen (dichloorvos) en vissen minder het geval is.

Indien de toxische belasting wordt uitgedrukt als een sommatie van de overschrijding van het maximaal toelaatbare risico (MTR) over alle aangetroffen stoffen, dan leidt het ‘versmeren’ van de depositie tot een halvering van de toxische belasting (van 345x overschrijding bij instantane depositie naar 185x overschrijding bij een in de tijd verdeelde depositie). Een groot deel van de overschrijdingen wordt in beide gevallen veroorzaakt door chloorthalonil, dichloorvos en MCPA, stoffen die ook in 2001 nog waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel.

3.3 Dataset 3: Totale (natte + droge) atmosferische depositie op oppervlaktewater op 18 meetstations in Nederland

Voor deze studie zijn uitsluitend de door TNO ter beschikking gestelde getallen met betrekking tot 2001 gebruikt (Duyzer en Vonk, 2002). De totale depositie is door TNO – MEP berekend op basis van de beschikbare meetgegevens van natte depositie voor de afzonderlijke meetstations.

In Tabel 7 wordt de totale jaarlijkse depositie (som van alle bemonsterde stoffen) per meetlocatie weergegeven. De depositie varieert van 4,6 g/ha/jaar op de locatie ‘Noordwijk’ tot 19,9 g/ha/jaar op de locatie Ketelhaven. De locatie Noordwijk ligt in de Noordzee en het lijkt aannemelijk dat de locatie daarom relatief weinig invloed ondervindt van landbouwkundig gebruik van gewasbeschermingsmiddelen binnen Nederland.

Tabel 7. Schatting van de totale (natte + droge) depositie van werkzame stoffen op 18 meetstations, op basis van 4-wekelijkse metingen van natte depositie (dataset 3).

Locatie	Jaarlijkse depositie (g/ha)	Werkzame stoffen met hoogste bijdrage (g/ha) aan jaarlijkse depositie, in volgorde van hoogte van belasting op de betreffende locatie
Aalsmeer	9,4	DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl, propachloor
Andijk	11,3	DNOC, dichlobenil, chloorprofam, propachloor
Anna Paulowna	14,8	DNOC, chloorprofam, dichlobenil, propachloor
Betuwe	10,0	DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl, captan
Delft	12,7	DNOC, dichlobenil, propachloor, pirimifos-methyl
Egmond	10,9	DNOC, chloorprofam, dichlobenil, trifluralin
Fochtelooerveen	8,6	DNOC, pirimifos-methyl, dichlobenil, propachloor
Groote Peel	9,5	DNOC, pirimifos-methyl, dichlobenil, vinclozolin
Ketelhaven	19,9	DNOC, propachloor, dichlobenil, chloorprofam
Lauwersmeer	8,7	DNOC, pirimifos-methyl, dichlobenil, propachloor
Lelystad	12,7	Pirimifos-methyl, DNOC, dichlobenil, chloorprofam
Noordwijk	4,6	DNOC, dichlobenil, chloorprofam, pirimifos-methyl
Speulderveld	8,5	DNOC, dichlobenil, chloorprofam, propachloor
Stavoren	10,6	DNOC, pirimifos-methyl, dichlobenil, captan
Veendam	10,0	DNOC, pirimifos-methyl, dichlobenil, captan
Wijnandsrade	11,3	DNOC, dichlobenil, tri-allaat, pirimifos-methyl
Yerseke	13,4	DNOC, dichlobenil, propachloor, pirimifos-methyl
De Zilk	13,9	Chloorprofam, DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl

Opvallend zijn de hoge bijdrage van DNOC en dichlobenil, die in alle gebieden bij de 4 stoffen met de hoogste depositie horen. Andere stoffen die in vrijwel alle gebieden in relatief hoge concentraties worden aangetroffen zijn pirimifos-methyl, chloorprofam en propachloor. Deze 5 stoffen nemen van de totale depositie op de 18 stations 78% voor hun rekening.

In Tabel 8 is uit de totale jaarlijkse depositie de acuut toxische belasting voor vis, kreeftachtige en alg berekend zoals die op zou treden als alle stoffen op een enkel moment neer zouden komen.

Tabel 8. Geschatte toxische belasting van vis, kreeftachtige en alg op 18 meetstations, inclusief de stoffen die in 2001 niet meer waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel, bij instantane depositie van de complete jaarvrucht (dataset 3).

Locatie	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Aalsmeer	0,083	4,8	0,023	83
Andijk	0,050	2,6	0,023	77
Anna Paulowna	0,063	3,1	0,039	37
Betuwe	0,060	3,5	0,027	74
Delft	0,066	4,0	0,034	326
Egmond	0,051	4,1	0,018	23
Fochtelooerveen	0,061	2,9	0,020	14
Groote Peel	0,044	5,2	0,012	142
Ketelhaven	0,079	5,2	0,121	63
Lauwersmeer	0,058	4,7	0,025	26
Lelystad	0,056	13,5	0,028	34
Noordwijk	0,018	1,1	0,008	24
Speulderveld	0,060	2,2	0,016	47
Stavoren	0,066	6,5	0,022	26
Veendam	0,075	4,6	0,019	27
Wijnandsrade	0,083	2,9	0,074	65
Yerseke	0,084	3,0	0,039	56
De Zilk	0,38	3,2	0,023	37
Bereik	0,02 – 0,38	1 – 14	0,01 – 0,12	14 – 326
90 – Percentielwaarde	0,08	5,6	0,05	101

Het aantal TU's voor vissen daalt aanzienlijk indien de in 2001 niet meer toegelaten stoffen niet in de berekening worden meegenomen (Tabel 9). Het grootste aandeel in de daling van het aantal TU's had DNOC, dat op veel stations voor 50 – 75% van de toxische belasting van vissen verantwoordelijk was. Alleen op station de Zilk werd meer dan 80% van de belasting veroorzaakt door heptachloor.

Het aantal berekende TU's voor kreeftachtigen en algen daalt nauwelijks bij weglaten van de niet meer toegelaten stoffen. Op alle stations werd 70 – 99% van de toxische belasting van kreeftachtigen veroorzaakt door pirimifos-methyl, dat ook in 2001 nog was toegelaten.

Op vergelijkbare wijze geldt dat de hoogste toxische belasting van algen op alle stations werd veroorzaakt door propachloor, behalve op de Betuwe, Egmond, Groote Peel, Lauwersmeer, Veendam en Wijnandsrade, waar triallaat de hoogste toxische belasting veroorzaakte. Beide stoffen waren in 2001 nog toegelaten.

Tabel 9. Toxische belasting van vis, kreeftachtige en alg op 18 meetstations, exclusief de stoffen die in 2001 niet meer waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel, bij instantane depositie van de complete jaarvrucht (dataset 3).

Locatie	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Aalsmeer	0,007	4,7	0,022	63
Andijk	0,009	2,6	0,023	70
Anna Paulowna	0,019	3,0	0,038	24
Betuwe	0,012	3,5	0,026	65
Delft	0,012	4,0	0,033	319
Egmond	0,011	4,1	0,018	16
Fochtelooerveen	0,006	2,9	0,020	3
Groote Peel	0,007	5,1	0,012	123
Ketelhaven	0,026	5,2	0,122	28
Lauwersmeer	0,008	4,6	0,025	8
Lelystad	0,012	13,4	0,028	18
Noordwijk	0,002	1,1	0,008	2
Speulderveld	0,008	2,2	0,016	36
Stavoren	0,014	6,5	0,022	17
Veendam	0,012	4,6	0,018	16
Wijnandsrade	0,010	2,9	0,074	51
Yerseke	0,015	3,0	0,038	48
De Zilk	0,011	3,0	0,022	27
Bereik	0,002 – 0,026	1 – 13,4	0,01 – 0,12	2 – 319
90 – Percentielwaarde	0,016	5,6	0,05	91

Indien uitsluitend de in 2001 toegelaten stoffen worden beschouwd, dan werd de hoogste toxische belasting van vissen op de meeste stations veroorzaakt door chloorthalonil (Aalsmeer, Andijk, Anna Paulowna, Betuwe, Delft, Fochtelooerveen, Groote Peel, Lauwersmeer, Speulderveld, Veendam, Yerseke en De Zilk), gevolgd door propachloor (Ketelhaven, Noordwijk), captan (Stavoren, Wijnandsrade), chloorfenvinfos (Egmond) en pirimifos-methyl (Lelystad).

De hoogste toxische belasting van kreeftachtigen werd op alle stations voor 70 – 99% veroorzaakt door pirimifos-methyl. De hoogste toxische belasting van algen op alle stations werd veroorzaakt door propachloor, behalve op de Betuwe, Egmond, Groote Peel, Lauwersmeer, Veendam en Wijnandsrade, waar triallaat de hoogste toxische belasting veroorzaakte. Beide stoffen waren in 2001 nog toegelaten.

De hoogste bijdragen aan het totaal van de overschrijdingen van het MTR werden gevonden in Delft (319 x) en de Groote Peel (123 x). In beide locaties werd dit vrijwel geheel veroorzaakt door dichloorvos, waarvan de gemeten concentraties in Delft 316 maal en in de Groote Peel 121 maal hoger waren dan het MTR van deze verbinding.

Door gebruik te maken van de door TNO 4-wekelijks verzamelde depositiegegevens, kan een meer realistische beschrijving van het verloop van de concentratie van elk der gewasbeschermingsmiddelen in de tijd worden gegeven. Hierbij wordt de depositie die is opgetreden gedurende een periode van 4 weken gelijkelijk verdeeld

over de 4 afzonderlijke weken, en wordt verdwijning van de werkzame stof door afbraak en verdamping verdisconteerd, analoog aan de werkwijze die voor datasets 1 en 2 is gebruikt. De gevolgde werkwijze verschilt van de methode die bij datasets 1 en 2 is gebruikt doordat bij die datasets de depositie een verdeling in de tijd wordt opgelegd die is ontleend aan de verdeling van het verbruik aan de tijd zoals ontleend aan ISBEST, terwijl voor dataset 3 gebruik wordt gemaakt van de gemeten verdeling van depositie in de tijd. In bijlage 4 wordt voor de 18 locaties het verloop van de toxische belasting in de tijd weergegeven.

Tabel 10 geeft voor elk der stations een schatting van de maximaal optredende toxische belasting (90-percentiel van de belasting in de tijd) die wordt berekend op basis van de verdeling van de depositie in de tijd. Overschrijding van 0,1 TU treedt voor vissen slechts op 1 locatie op (de Zilk) en wordt veroorzaakt door heptachloor (0,23 van de 0,25 TU). Voor kreeftachtigen wordt 0,1 TU op 3 locaties overschreden (Fochteloerveen, Veendam en de Zilk) waarbij op alledrie de locaties pyrazofos meer dan 75% van de belasting voor zijn rekening neemt. Voor algen wordt op geen van de locaties de belasting van 0,1 TU overschreden.

Overschrijdingen van de MTR door individuele stoffen worden op de verschillende stations vooral door oude organochloor pesticiden veroorzaakt. Met name endosulfan (Betuwe, Groote Peel, Veendam, Wijnandsrade, Yerseke; overschrijdingen variërend van 37 – 89 keer de MTR) en o,p'-DDD (Delft, Ketelhaven, Lauwersmeer, Noordwijk, Speulderveld; overschrijdingen variërend van 3 – 230 keer de MTR) veroorzaken relatief vaak en hoge overschrijdingen van de MTR. De MTR van heptachloor wordt op locatie De Zilk met een factor 3100 overschreden. Van de meer recent nog toegelaten gewasbeschermingsmiddelen zijn vooral mevinfos (Aalsmeer en Anna Paulowna, 2-voudige overschrijding MTR; Lelystad, 4-voudige overschrijding MTR) en pyrazofos (Fochteloerveen, 6-voudige overschrijding; Stavoren, 4-voudige overschrijding MTR) verantwoordelijk voor overschrijdingen van de MTR.

Tabel 10. Schatting van de toxische belasting van vis, kreeftachtige en alg op 18 meetstations, berekend op basis van 4-wekelijkse depositiegegevens, inclusief de stoffen die in 2001 niet meer waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel; toxische belasting is berekend op basis van 90-percentielwaarde van de depositie in de tijd (dataset 3).

Locatie	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Aalsmeer	0,01	0,03	0,01	2,6
Andijk	0,01	0,003	0,01	2,0
Anna Paulowna	0,01	0,02	0,01	3,8
Betuwe	0,01	0,003	0,004	38
Delft	0,01	0,03	0,01	232
Egmond	0,01	0,002	0,004	3,9
Fochtelooerveen	0,02	1,31	0,007	11,5
Groote Peel	0,01	0,05	0,005	92,3
Ketelhaven	0,01	0,005	0,05	16,5
Lauwersmeer	0,01	0,02	0,01	8,0
Lelystad	0,01	0,05	0,01	4,7
Noordwijk	0,002	0,002	0,001	11,0
Speulderveld	0,01	0,01	0,004	5,2
Stavoren	0,02	0,8	0,007	4,2
Veendam	0,03	2,2	0,003	73
Wijnandsrade	0,01	0,01	0,006	93
Yerseke	0,02	0,01	0,02	91
De Zilk	0,24	0,36	0,007	3263
Bereik	0,002 – 0,24	0,002 – 2,2	0,001 – 0,05	2 – 3263
90 – Percentielwaarde	0,023	0,95	0,013	135

Zowel voor vissen als voor kreeftachtigen daalt het aantal TU's aanzienlijk bij weglaten van de niet langer toegelaten stoffen (Tabel 11). Dit is bij vissen vooral te wijten aan het feit dat DNOC, pyrazofos en endosulfan niet langer bijdragen aan de berekening van TU's, terwijl bij kreeftachtigen vooral het niet meetellen van de bijdragen van DNOC, mevinfos, pyrazofos en endosulfan de totale score aanzienlijk verlaagt. De berekende belasting van algen verandert niet wezenlijk door het weglaten van de niet meer toegelaten stoffen doordat de belasting op alle vrijwel stations voor een zeer groot gedeelte werd bepaald door de aanwezigheid van propachloor, wat in 2001 nog was toegelaten. Alleen op de meetlocaties Groote Peel en Wijnandsrade was de belasting van algen door endosulfan iets hoger dan de belasting door propachloor.

Tabel 11. Schatting van de toxische belasting van vis, kreeftachtige en alg op 18 meetstations, berekend op basis van 4-wekelijkse depositiegegevens, exclusief de stoffen die in 2001 niet meer waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel; toxische belasting is berekend op basis van 90-percentielwaarde van de depositie in de tijd (dataset 3).

Locatie	Toxische belasting			
	Vis (Σ TU)	Kreeftachtige (Σ TU)	Alg (Σ TU)	MTR (Σ C/MTR)
Aalsmeer	0,001	0,0001	0,007	0,15
Andijk	0,001	0,005	0,007	0,4
Anna Paulowna	0,004	0,001	0,013	1,4
Betuwe	0,001	0,001	0,003	0,2
Delft	0,002	0,001	0,012	0,3
Egmond	0,003	0,0003	0,004	3,2
Fochtelooerveen	0,001	0,0002	0,006	0,2
Groote Peel	0,001	0,0003	0,002	0,4
Ketelhaven	0,007	0,001	0,05	1,5
Lauwersmeer	0,001	0,0002	0,006	0,1
Lelystad	0,002	0,0003	0,01	0,3
Noordwijk	0,0002	0,0001	0,001	0,1
Speulderveld	0,001	0,0003	0,004	0,4
Stavoren	0,001	0,0003	0,007	0,2
Veendam	0,001	0,0003	0,003	0,1
Wijnandsrade	0,0004	0,0002	0,002	0,1
Yerseke	0,003	0,0004	0,01	1,0
De Zilk	0,001	0,0004	0,0073	0,3
Bereik	0,0002 – 0,007	0,0001 – 0,005	0,001 – 0,05	0,1 – 3,2
90 – Percentielwaarde	0,0033	0,001	0,012	1,43

Indien uitsluitend de in 2001 toegelaten stoffen worden beschouwd, dan wordt op geen van de locaties de belasting van 0,1 TU overschreden voor vissen, kreeftachtigen en algen. De hoogste belasting van vissen werd op de meeste stations veroorzaakt door propachloor (Aalsmeer, Andijk, Delft, Fochtelooerveen, Ketelhaven, Lauwersmeer, Lelystad, Noordwijk, Stavoren, Wijnandsrade, Yerseke en DeZilk), gevolgd door chloorthalonil (Anna Paulowna, Betuwe, Groote Peel, Speulderveld en Veendam) en chloorfenvinfos (Egmond).

De hoogste belasting van kreeftachtigen werd op alle stations veroorzaakt door chloorthalonil, behalve op Fochtelooerveen (pirimicarb), Noordwijk (ethylparathion), Wijnandsrade (triallaat) en De Zilk (chloorprofam).

De hoogste belasting van algen werd op alle stations veroorzaakt door propachloor.

Overschrijdingen van het MTR werden berekend voor Egmond (3,2 x), waar chloorfenvinfos de belangrijkste bijdrage aan de overschrijding leverde, en voor Ketelhaven (1,5 x), waar propachloor de belangrijkste bijdrage leverde.

Uit een vergelijk van de berekende toxische belastingen met en zonder de in 2001 toegelaten stoffen (Tabel 8 versus Tabel 9 en Tabel 10 versus Tabel 11) wordt duidelijk dat het weglaten van de niet meer toegelaten stoffen tot een duidelijke vermindering van de berekende toxische belasting van vissen en kreeftachtigen leidt, terwijl dit effect niet optreedt bij de berekening voor algen. Dit impliceert dat de

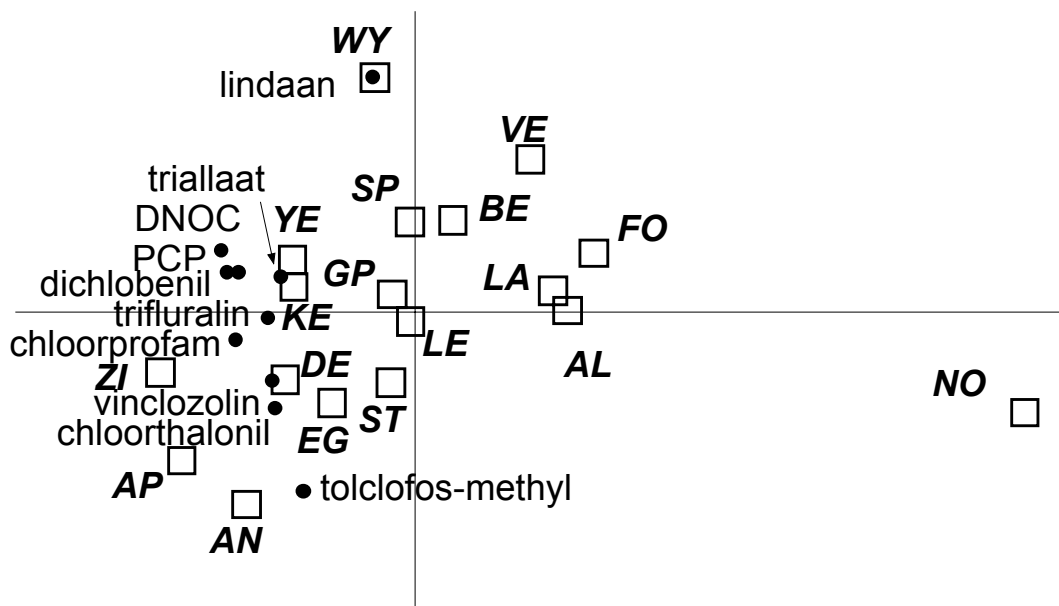
belasting van algen voor een groot gedeelte werd veroorzaakt door stoffen die in 2001 nog waren toegelaten, terwijl de belasting van vissen en kreeftachtigen voor een groot deel was terug te voeren op blootstelling aan stoffen die in 2001 al niet meer waren toegelaten.

3.4 Multivariate analyse van depositiegegevens

In deze sectie worden verschillen tussen locaties en toepassingstijdstippen geanalyseerd met behulp van Principal Component Analysis. Verschillen tussen toepassingstijdstippen worden tevens nader geanalyseerd via Principal Response Curves (PRC), waarna een korte discussie van de resultaten volgt.

Verschillen tussen locaties

Verschillen tussen locaties worden weergegeven in Figuur 2, waar het ordinarie diagram van de PCA analyse van de matrix van 234 monsters (18 locaties en 13 vierwekelijkse perioden) en 46 bestrijdingsmiddelen wordt getoond. Dertien nominale variabelen werden als co-variabele gebruikt om de perioden aan te geven. In dit diagram worden de locaties weergegeven door vierkante symbolen en de bestrijdingsmiddelen door ronde symbolen.

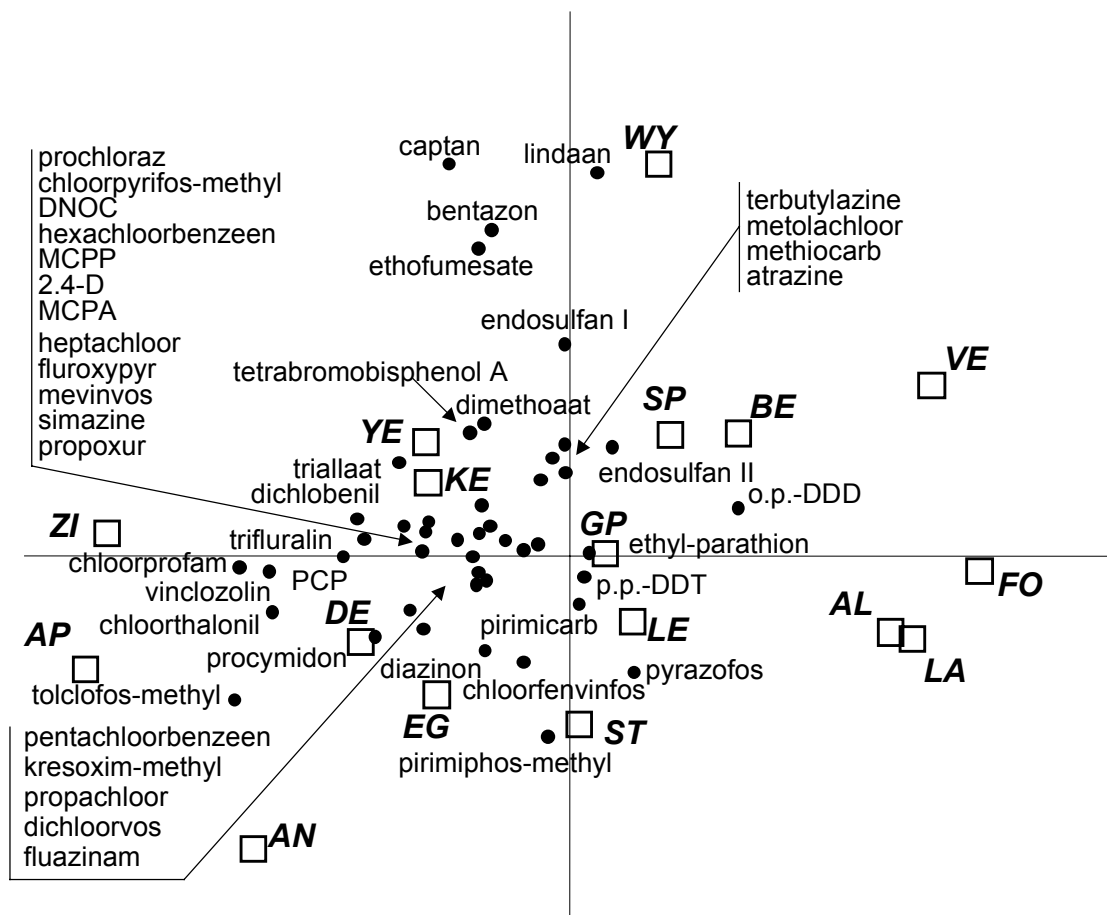


Figuur 2.: Biplot van een PCA met nadruk op pesticiden en toepassingsperiode als nominale covariable; toont het verschil in deposities van pesticiden op de bemonsterde locaties (dataset 3). Alleen de bestrijdingsmiddelen met de hoogste depositie zijn in de figuur opgenomen. De afkortingen van de locaties worden gegeven in Tabel 3.

Van alle variantie in de deposities tussen de locaties wordt 49% verklaard door de nominale variabelen toepassingsperioden. Van de variantie tussen locaties wordt 41% weergegeven op de eerste (x) as en 12% op de tweede (y) as. Door het toepassen van PCA is de ‘bestrijdingsmiddelen versus locatie’ matrix teruggebracht van 46

dimensies (46 bestrijdingsmiddelen) naar 2 dimensies, waarbij meer dan de helft van de spreiding wordt weergegeven. Alle bestrijdingsmiddelen zijn aan de linkerhelft van de figuur 2 terechtgekomen, wat aangeeft dat de deposities van de verschillende bestrijdingsmiddelen gecorreleerd zijn. Deposities zijn over het algemeen hoog op locaties aan de linkerkant van de oorsprong in het diagram en laag op locaties aan de rechterkant van de oorsprong.

Figuur 2 geeft aan dat de locatie Noordwijk lagere deposities vertoont dan de andere locaties voor de meeste bestrijdingsmiddelen. Om een beter inzicht te krijgen in de verschillen tussen de andere locaties (dat wil zeggen: uitgezonderd locatie Noordwijk) is ook een PCA uitgevoerd waarbij de locatie Noordwijk niet werd meegenomen (Figuur 3). Ook hier blijkt dat de meeste bestrijdingsmiddelen aan de linkerhelft van het diagram terechtkomen. De locaties Fochteloorveen, Aalsmeer, Lauwersmeer en Veendam hebben relatief lage deposities, terwijl de locaties de Zilk en Anna Paulowna zijn geassocieerd met hoge deposities.



Figuur 3. Biplot van PCA van de depositie van pesticiden met toepassingsperiode als nominale covariabele; toont het verschil in deposities van pesticiden op de bemonsterde locaties (uitgezonderd Noordwijk) (dataset 3). De afkortingen van de lokaties worden gegeven in Tabel 3.

november geassocieerd, terwijl trifluralin en o,p-DDD (minder sterk) met december – april worden geassocieerd. Soortgelijke verlopen zijn ook te verwachten voor de andere locaties.

Verschillen tussen toepassingstijdstippen

Figuur 5 geeft het PRC diagram waarbij Groote Peel als referentielocatie is gebruikt (en Noordwijk niet in de analyse is meegenomen). Voor de duidelijkheid is het diagram in 2 figuren verdeeld, met in elk diagram 8 locaties. Van alle variantie wordt 54% verklaard door het tijdstip van bemonsteren (horizontale as). De resterende variantie (46%) beschrijft de verschillen tussen locaties. Van deze variantie tussen locaties wordt 11% weergegeven op de verticale as. Pesticiden met gewichtsfactoren van -0,75 tot 0,75 zijn niet weergegeven.

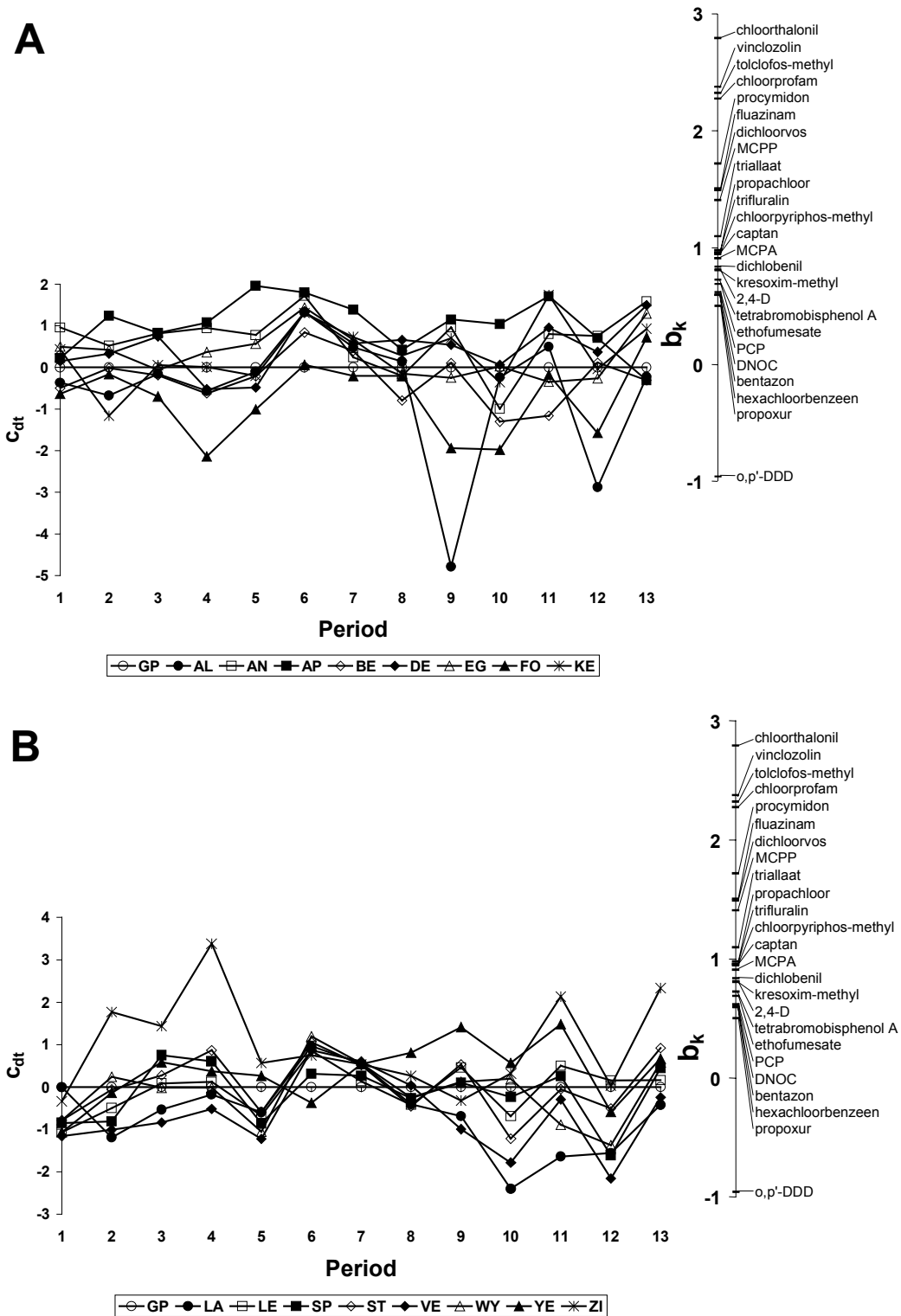
Overeenkomstig figuur 3 komen ook hier de locaties Andijk, Anna Paulowna en de Zilk boven de (Groote Peel -) referentielijn, en komen de locaties Aalsmeer, Lauwersmeer, Veendam en Fochtelooerveen eronder. De aanduidingen op de rechteras geven aan dat de meeste bestrijdingsmiddelen een positief gewicht hebben. Dit betekent dat de meeste gewasbeschermingsmiddelen op de locaties Andijk, Anna Paulowna en de Zilk een hogere depositie hebben dan op de locatie Groote Peel en op locaties Aalsmeer, Lauwersmeer, Veendam en Fochtelooerveen een lagere depositie hebben dan op locatie Groote Peel.

Er zijn geen duidelijke verschillen tussen de seizoensinvloeden op de locatie Groote Peel (Figuur 4) en de andere locaties (Figuur 5). Locatie Aalsmeer vertoont een relatief grote afwijking voor wat betreft seizoensinvloeden in de perioden 9 en 12; locatie Fochtelooerveen vertoont relatief grote afwijkingen in de perioden 4, 9 en 10; locatie de Zilk vertoont relatief grote afwijkingen in de perioden 2, 3, 4, 11 en 13; locatie Lauwersmeer vertoont relatief grote afwijkingen in de seizoensinvloeden in de perioden 10 en 11. Locatie de Zilk heeft hogere waarden dan de Groote Peel voor de deposities van de meeste bestrijdingsmiddelen gedurende de herfst en winter, terwijl locaties Aalsmeer, Lauwersmeer en Fochtelooerveen in deze seizoenen over het algemeen lagere deposities vertonen dan locatie Groote Peel.

Algemeen

Uit de multivariate analyses blijkt dat de depositie van de meeste gewasbeschermingsmiddelen colineair verloopt; hoge depositie van een van de gewasbeschermingsmiddelen op een locatie is meestal geassocieerd met eveneens relatief hoge deposities van de andere gewasbeschermingsmiddelen. De hoogste deposities zijn gevonden op de locaties de Zilk en Anna Paulowna, terwijl relatief lage deposities werden gevonden op de locaties Fochtelooerveen, Aalsmeer, Lauwersmeer en Veendam.

De variabele toepassingsperiode verklaart een groot deel van de variantie in de waargenomen deposities. Voor vrijwel alle gewasbeschermingsmiddelen geldt dat hun depositie niet constant in de tijd verloopt maar dat er sprake is van een maximum in de tijd.



Figuur 5. Principal Response Curves (de 16 locaties zijn verdeeld over de figuren A en B) die het verschil in pesticide depositie tussen de locaties (behalve NO) weergeven, waarbij GP als referentie is gebruikt (dataset 3). De afkortingen van de locaties worden gegeven in Tabel 3.

4 Discussie

4.1 Hoogte van de deposities

Uitgezonderd de in de Noordzee gelegen locatie Noordwijk, waar de jaarlijkse depositie beduidend lager is dan op de andere 17 bemonsterde locaties, varieert de hoogte van de gezamenlijke deposities op de verschillende door TNO bemonsterde locaties (dataset 3) slechts beperkt, namelijk van 8,5 g/ha/jaar op meetstation Speulderveld tot 19,9 g/ha/jaar op meetstation Ketelhaven.

Deze deposities zijn vergelijkbaar met de deposities in dataset 1 (9 g/ha/jaar) en dataset 2 (17 g/ha/jaar). Het relatief lage getal dat is berekend voor dataset 1 is ongetwijfeld mede het gevolg van de beperkte groep van (8) stoffen waarop de berekening van de totale depositie is gebaseerd.

Bij de depositiegegevens in datasets 2 en 3 valt vooral de hoge bijdrage van DNOC aan de totale depositie op. Deze stof was in 2000 en 2001 niet langer toegelaten als bestrijdingsmiddel. Stoffen die in het regenwater op vrijwel alle locaties werden aangetroffen waren verder dichlobenil, pirimifos-methyl, chloorprofam en propachloor. Samen met DNOC namen deze 5 stoffen op de 18 TNO-stations 78% van de totale depositie aan (gemeten) gewasbeschermingsmiddelen voor hun rekening.

De 18 door TNO bemonsterde locaties waren zodanig gekozen dat zij in gebieden met specifieke agrarische activiteiten lagen. De locaties waren echter zodanig gesitueerd dat er slechts minimale beïnvloeding door lokale bronnen was te verwachten en het resulterende depositiepatroon een beeld van de regio als geheel zou geven. Opvallend is dat er grote overeenkomst is tussen de stoffen die in de verschillende gebieden werden aangetroffen. DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl, chloorprofam en propachloor werden in vrijwel alle gebieden in relatief hoge concentraties aangetroffen. Vaak werden deze stoffen ook aangetroffen in gebieden waarin hun landbouwkundige verbruik, gezien de plaatselijke teelten, waarschijnlijk slechts gering zal zijn. Omgekeerd droegen de gewasbeschermingsmiddelen waarvan in een regio op basis van de aanwezige teelten meer dan gemiddeld gebruik kon worden verwacht, in absolute zin slechts zelden substantieel bij aan de hoogte van de atmosferische depositie. Weliswaar was hun depositie in de regio waar zij werden gebruikt hoger dan in gebieden waar zij niet of minder werden gebruikt, maar meestal werd hun depositie in absolute zin overschaduwd door de eerder genoemde 5 gewasbeschermingsmiddelen. De brede verspreiding van de 5 genoemde stoffen was, naast het gebruik in veel verschillende teelten, waarschijnlijk het resultaat van snelle verspreiding via de lucht. Voor dichlobenil zal mogelijk ook het wijd verbreide niet-landbouwkundig verbruik een rol gespeeld hebben. Mogelijk speelt ook een relatief hoge stabiliteit, in combinatie met een voldoende hoge dampdruk, vergeleken met andere gewasbeschermingsmiddelen hierbij een rol, maar gegevens om dit afdoende

te onderbouwen, met name voor wat betreft stabiliteit tijdens atmosferisch transport, ontbreken.

Zoals reeds opgemerkt waren de locaties zodanig gekozen dat verwacht kan worden dat de waargenomen deposities een beeld geven van de gemiddelde te verwachten depositie in het betreffende gebied. Men dient te bedenken dat deposities in de onmiddellijke nabijheid van lokale bronnen van gewasbeschermingsmiddelen beduidend hoger kunnen zijn dan de deposities die op de meetlocaties zijn waargenomen.

4.2 Tijdstip van deposities

Statistische analyse van de depositie van bestrijdingsmiddelen geeft aan dat de meeste bestrijdingsmiddelen hun hoogste depositie kennen in het voorjaar (MCP, methiocarb, lindaan, 2,4-D, procymidon) en de zomer (propachloor, atrazin, terbutylazin, metolachloor, bentazon, chloorpyrifos, fluazinam), de perioden dat voor de meeste middelen het hoogste verbruik optreedt. Dimethoaat, simazine, dihydroxyaceton en pirimifos-methyl worden vooral met de herfst geassocieerd, terwijl trifluralin en o,p-DDD met de winter zijn geassocieerd. In grote lijnen lijkt dit overeen te komen met de tijdstippen waarop de betreffende gewasbeschermingsmiddelen worden gebruikt, waaruit volgt dat een belangrijke aanname in de berekeningen (namelijk dat depositie vooral kort na toepassing optreedt) niet onjuist is.

4.3 Invloed van de verdeling van deposities in de tijd op de toxische belasting

De aanname dat de volledige jaarvrucht op een enkel tijdstip neerdaalt op het oppervlak is weinig realistisch. De keuze om toch berekeningen uit te voeren met deze aanname is gemaakt op basis van de beperkingen van de beschikbare datasets. Met name bij datasets 1 en 2 zijn voor het verdelen van de depositie in de tijd een aantal benaderingen noodzakelijk (depositie in de tijd volgt de verdeling van het verbruik in de tijd volgens ISBEST) waarvan niet duidelijk is in hoeverre zij recht doen aan de werkelijkheid. Voor datasets 1 en 2 geldt dan ook dat slechts een benaderd beeld van de verdeling van de belasting in de tijd kan worden gegenereerd.

Een belangrijk aspect bij het verdelen van de depositie in de tijd is de verdwijning van het gewasbeschermingsmiddel ten gevolge van afbraak en verdamping, wat leidt tot een verlaging van de concentratie in het water. De uitgevoerde berekeningen zijn gebaseerd op afbraaksnelheden die in het laboratorium zijn bepaald in water/sediment systemen. Dergelijke gegevens worden bij toelating als gewasbeschermingsmiddel aangeleverd door de toelatingshouder. Voor verschillende gewasbeschermingsmiddelen is gebleken dat de afbraaksnelheid in het veld af kan wijken van de afbraaksnelheid die in laboratoriumstudies wordt waargenomen (Arts et al., in prep.) Vaak verloopt afbraak in het veld sneller dan in laboratorium water/sedimentstudies, wellicht veroorzaakt door de grotere inhomogeniteit van

veldsystemen. Voor de meeste gewasbeschermingsmiddelen ontbreekt hierover echter informatie. Derhalve kan niet worden aangegeven of en in hoeverre de gehanteerde berekeningen resulteren in een systematische onder- danwel overschatting van de in het veld optredende blootstelling.

Bij de gegevens met betrekking tot de depositie van gewasbeschermingsmiddelen in de provincie Zuid-Holland in 1998 (dataset 1) leidt verdeling van de depositie in de tijd tot een 10 – 20 voudige verlaging van de toxische belasting van vissen en kreeftachtigen ten opzichte van de berekening waarbij instantane depositie wordt aangenomen. Voor algen wordt de toxische belasting als gevolg van uitsmering van de depositie slechts gehalveerd.

Ook voor de depositie op heel Nederland (dataset 2) geldt dat verdeling van de depositie in de tijd volgens het verbruikspatroom leidt tot een verlaging van de belasting met een factor 10 voor vissen en kreeftachtigen en een factor 2 voor algen.

Bij de door TNO op 18 stations gemeten deposities (dataset 3) is het werkelijke verloop van de depositie in de tijd bekend. Ten opzichte van de berekening waarbij instantane depositie van de hele jaarvrucht wordt aangenomen, leidt verdeling van de depositie in de tijd tot een verlaging van de toxische belasting van vissen, kreeftachtigen en algen met een factor van respectievelijk 3, 5 en 4.

De verlaging van de (maximale) toxische belasting van vissen en kreeftachtigen is bij de meer realistische verdeling in de tijd (dataset 3) minder uitgesproken dan wordt berekend bij de aangenomen verdeling in de tijd van datasets 1 en 2. Er zijn geen grote verschillen tussen de datasets voor wat betreft de persistentie van de meest belastende stoffen. De meest waarschijnlijke oorzaak voor de verschillen in het effect van verdeling van depositie in de tijd lijkt dan ook de precieze aard van de verdeling van toepassingen in de tijd te zijn. Gebruik van een minder 'brede' verdeling van toepassingen in de tijd zal tot een relatief hogere maximale belasting leiden, en daarmee tot een minder sterke invloed van verdeling van het verbruik op de maximale belasting. Onjuiste verdeling van de depositie over de tijd bij datasets waar een dergelijke verdeling door gebrek aan gegevens moet worden opgelegd kan tot een onjuist beeld van de werkelijk opgetreden belasting leiden.

4.4 Hoogte van de toxische belasting, identificatie van de stoffen met de hoogste bijdrage

Doordat van datasets 1 en 2 niet duidelijk is in hoeverre de opgelegde verdeling van het verbruik in de tijd juist is en dus leidt tot een juist beeld van de belasting, beperkt de discussie omtrent identificatie van de meest belastende stoffen zich tot een analyse van dataset 3.

De belasting van waterorganismen door alle in 2001 in regenwater aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen bedroeg 0,02, 0,95 en 0,013 TU voor vissen, kreeftachtigen en algen. Bij deze belastingen is de kans op het optreden van effecten

op waterorganismen en aquatische ecosystemen zeker niet uit te sluiten (Lahr et al., 1998; van Wijngaarden et al., 1998).

De hoogste overschrijdingen van MTR-waarden werden geconstateerd voor enkele oude en intussen niet meer toegelaten gewasbeschermingsmiddelen. Met name endosulfan en o,p'-DDD waren relatief vaak verantwoordelijk voor hoge overschrijdingen van de MTR. De MTR van heptachloor werd op locatie De Zilk met een factor 3100 overschreden. Van de recentelijk nog toegelaten gewasbeschermingsmiddelen waren vooral mevinfos en pyrazofos verantwoordelijk voor 2 – 6 voudige overschrijdingen van de MTR.

De belasting van waterorganismen door de in regenwater aangetroffen stoffen die in 2001 nog waren toegelaten bedroeg 0,003 TU voor vissen, 0,001 TU voor kreeftachtigen en 0,012 TU voor algen. Er zijn dan ook (gemiddeld) weinig tot geen effecten op waterorganismen en aquatische ecosystemen te verwachten als gevolg van atmosferische depositie van de in 2001 toegelaten stoffen. Overschrijding van de MTR is op basis van de meetwaarden vooral te verwachten voor chloorthalonil, dichloorvos en MCPA.

Van de op de 18 locaties aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen werd de hoogste belasting van vissen veroorzaakt door DNOC, pyrazofos en endosulfan. Van de gewasbeschermingsmiddelen die in 2001 nog waren toegelaten werd de hoogste belasting van vissen veroorzaakt door propachloor, chloorthalonil en chloorfenvinfos. De hoogste belasting van kreeftachtigen werd veroorzaakt door DNOC, mevinfos, pyrazofos en endosulfan. Van de in 2001 toegelaten middelen veroorzaakten chloorthalonil, pirimicarb, parathion-ethyl, triallaat en chloorprofam de hoogste belasting. De hoogste belasting van algen werd veroorzaakt door propachloor, dat in 2001 nog was toegelaten.

4.5 Bijdrage van niet meer toegelaten stoffen aan de toxische belasting

Opvallend in de gegevens van dataset 2 is het relatief hoge aandeel in de belasting van vissen en kreeftachtigen door stoffen die op dat moment niet langer waren toegelaten als gewasbeschermingsmiddel (DNOC en lindaan). Ook voor dataset 3 geldt dat de belasting van vissen en kreeftachtigen voor een groot deel werd veroorzaakt door in 2001 niet langer toegelaten gewasbeschermingsmiddelen. Voor beide datasets geldt derhalve dat de belasting van vissen en kreeftachtigen slechts voor een klein deel werd veroorzaakt door toegelaten gewasbeschermingsmiddelen. Daarenboven geldt dat intussen van de in 2001 nog toegelaten middelen er twee (propachloor en chloorthalonil, beiden met een hoog aandeel in de belasting) in 2003 ook niet langer waren toegelaten.

Dit geeft aan dat toelatingsbeleid heeft geleid tot het van de markt nemen van de verbindingen die de hoogste belasting veroorzaakten voor vissen en kreeftachtigen via atmosferische depositie.

Het zal echter ook duidelijk zijn dat het toelatingsbeleid de atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen in Nederland slechts ten dele kan beïnvloeden. De bijdrage van zeer persistente, reeds lang niet meer toegelaten middelen zoals de drins en andere persistente chloorkoolwaterstoffen is langs deze weg niet te reduceren. De aanwezigheid in neerslag van minder persistente verbindingen zoals DNOC, trifluralin, atrazin, die in 2001 eveneens niet meer waren toegelaten in Nederland, is waarschijnlijk terug te voeren op (deels legaal) gebruik buiten Nederland en illegaal gebruik binnen Nederland. Ook dit is via toelatings niet (buitenland) of slechts ten dele (illegaal gebruik) te beïnvloeden.

4.6 Consequenties van atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen voor natuurgebieden

Voor de 18 door TNO bemonsterde locaties varieert de overschrijding van de MTR van individuele stoffen sterk per locatie en in de tijd. De belasting (gesommeerd over alle stoffen, 90-percentiel in de tijd) is voor alle locaties hoger dan 2 MTR's. Voor 10 van de 18 locaties wordt een groter dan tienvoudige overschrijding van de MTR berekend.

Indien de belasting wordt uitgedrukt als fracties van effectconcentraties (TU's), dan bedroeg deze voor alle in 2001 in regenwater aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen 0,02 TU voor vissen, 0,95 TU voor kreeftachtigen en 0,013 TU voor algen. De grootste bijdragen in de belastingen hadden DNOC, pyrazofos, endosulfan (vissen), pirimifos-methyl (kreeftachtigen) en propachloor en triallaat (algen). Pyrazofos, endosulfan en pirimifos-methyl werden gebruikt als insecticide, terwijl propachloor en triallaat herbiciden zijn. DNOC wordt vooral als herbicide toegepast (loofddoding), maar heeft daarnaast een insecticide werking. Effecten in aquatische ecosystemen als gevolg van belasting met herbiciden worden veelal pas duidelijk merkbaar bij concentraties vanaf 0,1 TU (Lahr et al., 1998). Daarentegen kunnen belastingen met insecticiden al vanaf 0,01 TU tot merkbare effecten op waterorganismen en aquatische ecosystemen leiden (van Wijngaarden et al., 1998). Gezien de hoogte van de geconstateerde belastingen is dan ook zeker niet uit te sluiten dat deze zullen resulteren in merkbare effecten op ecosystemen.

De door TNO bemonsterde locaties zijn qua ligging zodanig gekozen dat directe beïnvloeding door lokaal gebruik van gewasbeschermingsmiddelen wordt vermeden. Ook de meeste natuurgebieden zullen niet op zeer korte afstand liggen van gebieden waar gewasbeschermingsmiddelen worden toegepast. Het lijkt dan ook niet waarschijnlijk dat de belastingen in natuurgebieden veel lager zullen zijn dan de belastingen op de door TNO bemonsterde locaties. Gezien de hoogte van de belastingen met insecticiden zijn effecten in aquatische ecosystemen in natuurgebieden dan ook niet uit te sluiten.

5 Conclusies

Op basis van de door TNO verzamelde gegevens omtrent atmosferische depositie van gewasbeschermingsmiddelen is het mogelijk om een globaal beeld te krijgen van de belasting van aquatische ecosystemen.

De samenstelling en hoogte van de op een locatie waargenomen depositie was slechts matig gekoppeld aan de teelten in de betreffende regio. De gewasbeschermingsmiddelen waarvan in een regio meer dan gemiddeld gebruik kan worden verwacht dragen in absolute zin slechts zelden substantieel bij aan de totale hoogte van de atmosferische depositie. Weliswaar is hun depositie hoger dan in regio's waar zij niet worden gebruikt, maar meestal wordt hun depositie in absolute zin overschaduwd door de deposities van 5 stoffen (DNOC, dichlobenil, pirimifos-methyl, chloorprofam en propachloor), die op alle locaties meer dan de helft van de depositie voor hun rekening namen.

Er is geen bestaand en algemeen geaccepteerd 'scenario' om geconstateerde deposities te vertalen naar toxische belastingen. De gevolgde methodiek zal voor sommige locaties tot een onderschatting en voor andere locaties tot een overschatting van de optredende risico's leiden. Met name de dimensionering van het in de berekeningen gebruikte 'ecosysteem' hoeft niet representatief te zijn voor de wateren zoals die in natuurgebieden voorkomen, maar kan wel worden beschouwd als een 'worst case' aanname. Ook het gebruik van afbraaksnelheden uit laboratoriumstudies in water/sedimentsystemen lijkt in de meeste gevallen een 'worst case' aanname.

Slechts een deel (in 2001 circa 50) van het volledige spectrum aan toegelaten gewasbeschermingsmiddelen werd bemonsterd en gemeten (Duyzer en Vonk, 2002). Enkele stoffen met groot verbruik (onder meer maneb, mancozeb en glyfosaat) maakten geen deel uit van het meetprogramma. De uitgevoerde berekeningen kunnen daarom niet meer dan een indicatie te geven van mogelijke risico's. Daadwerkelijke bemonstering (chemische danwel biologische monitoring) en *in situ* beoordeling van effecten die kort na het optreden van depositie al dan niet zijn waar te nemen, geeft wellicht een realistischer beeld van de in natuurgebieden optredende effecten.

De uitgevoerde berekeningen geven aan dat met name de depositie van een aantal stoffen met insecticide werking zodanig hoog was dat ook op ver van de toepassing verwijderde locaties effecten op aquatische organismen en aquatische ecosystemen niet zijn uit te sluiten. In gebieden op korte afstand van toepassing van gewasbeschermingsmiddelen zullen de risico's op effecten hoger zijn.

De hoogte van de belasting werd voor een groot deel bepaald door stoffen die in 2001 in Nederland geen toelating meer hadden als gewasbeschermingsmiddel. De oorsprong van deze stoffen zal deels legaal buitenlands gebruik zijn, maar ook illegaal gebruik binnen Nederland is niet uit te sluiten. De bijdrage aan de toxische belasting

door zeer persistente chloorkoolwaterstoffen die in het verleden als gewasbeschermingsmiddel zijn gebruikt was hoog. Het zal duidelijk zijn dat de aanwezigheid van deze stoffen niet meer via het huidige toelatingsbeleid is te reguleren.

Literatuur

- Adriaanse, P.I., W.H.J. Beltman, E. Westein, W.W.M. Brouwer & S. van Nierop, 1997. A proposed policy for differentiated hazard evaluation of pesticides in surface waters. Exposure concentrations simulated by TOXSWA and ecotoxicological hazards of pesticides in field ditches and main watercourses. Wageningen, DLO Staring Centrum. Report 141.
- Arts, G.H.P., L.L. Buijse-Bogdan, J.D.M. Belgers, C.H. van Rhenen-Kersten, R.P.A. van Wijngaarden, I. Roessink, S.J. Maund & Th.C.M. Brock. Ecological impact of drift emission from potato fields in experimental ditches. In voorbereiding.
- Beltman, W.J.H. & P.I. Adriaanse, 1999. Proposed standard scenarios for a surface water model in the Dutch authorization procedure of pesticides: method to define standard scenarios determining exposure concentrations simulated by the TOXSWA model. Wageningen, DLO Winand Staring Centre. Report 161.
- Commissie Integraal Waterbeheer, 2002. Bestrijdingsmiddelenrapportage 2002. Het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het Nederlandse oppervlaktewater in de jaren 1999 en 2000. CIW Rapport Werkgroep 4, Water en Milieu, Oktober 2002, CIW, Den Haag.
- Duyzer, J., R. Plant, R. Merkelbach, P. Leendertse & D. Boland, 2001. Bestrijdingsmiddelen in Zuid-Holland; concentraties in bodem, water, lucht en bodemfauna. TNO-MEP rapport R2001/178, TNO, Apeldoorn.
- Duyzer, J.H. & A.W. Vonk, 2001. Atmosferische depositie van POP in Nederland: Resultaten van metingen in het jaar 2000. TNO-MEP rapport R2001/307, TNO, Apeldoorn.
- Duyzer, J.H. & A.W. Vonk, 2002. Atmosferische depositie van pesticiden, PAK en PCB's in Nederland. TNO-MEP rapport R2002/606, TNO, Apeldoorn.
- Gezondheidsraad, 2000. Commissie Atmosferische verspreiding van bestrijdingsmiddelen. Atmosferische verspreiding van gewasbeschermingsmiddelen; een ecologische risico-evaluatie. Gezondheidsraad, publicatie nr. 2000/03, Gezondheidsraad, Den Haag.
- Hornsby, A.G., R.D. Wauchope & A.D. Herner, 1996. Pesticide properties in the environment. New York, Springer-Verlag Inc.
- Kersting K. & P.J. Van den Brink, 1997. Effects of the insecticide Dursban®4E (active ingredient chlorpyrifos) in outdoor experimental ditches: III. Responses of ecosystem metabolism. Environ. Toxicol. Chem. 16: 251-259.

Lahr, J., P.J. van den Brink & T.C.M. Brock, 1998. Ecologische risico's van bestrijdingsmiddelen in zoetwater ecosystemen; deel 1: herbiciden. STOWA rapport 98/30, STOWA, Zoetermeer.

Linders, J.B.H.J., J.W. Jansma, B.J.W.G. Mensink & K. Otermann, 1994. Pesticides: benefaction or Pandora's box? RIVM report 679101014, RIVM, Bilthoven.

Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate-General for Environmental Protection, 2001. Environmental quality standards in the Netherlands 1999. Kluwer, Alphen aan den Rijn.

Smidt, R.A., M.F.R. Smit, F. van den Berg, J. Denneboom, J.C. van de Zande, H.J. Holterman & J.F.M. Huijsmans, 2000. Beschrijving van de emissie van bestrijdingsmiddelen naar lucht bij bespuiting van bodem en gewas in ISBEST 3.0. Milieuplanbureaureeks. Alterra rapport 207, Alterra, Wageningen.

Ter Braak, C.J.F. & P. Smilauer, 2002. CANOCO reference manual and user's guide to CANOCO for Windows: software for canonical community ordination (version 4.5). Microcomputer Power, Ithaca, New York

Tomlin, C (ed.), 1998. The pesticide manual, 11th edition. Bath, The British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry. The Bath Press.

Van den Brink, P.J. & C.J.F. ter Braak, 1999. Principal Response Curves: Analysis of Time-dependent Multivariate Responses of a Biological Community to Stress. Environ. Toxicol. Chem. 18: 138-148.

Van den Brink, P.J., J. Hattink, F. Bransen, E. van Donk & T.C.M. Brock, 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions. Aquatic Toxicology 48: 251-264.

Van Wijngaarden, R.P.A., G.J. van Geest & T.C.M. Brock, 1998. Ecologische risico's van bestrijdingsmiddelen in zoetwater ecosystemen; deel 2: insecticiden. STOWA rapport 98/31, STOWA, Zoetermeer.

Van Zalinge, J., 2000. Bestrijdingsmiddelen in de neerslag in Zuid-Holland 1998. Provincie Zuid-Holland, Den Haag.

Bijlage 1 Overzicht van gebruikte LC50's

Waarden zijn ontleend aan 'Environmental Standards in the Netherlands 1999' tenzij anders aangegeven.

Werkzame stof	EC50 alg (mg/L)	IC50 watervlo (mg/L)	LC50 vis (mg/L)	MTR (µg/L)
2,4-D	0.22	0.18	4.2	10
Atrazine				2.9
Bentazon	25.7	64	1000	64
Captan	1500	68	0.065	0.11
Chloorfenvinfos	2.947	3.3	0.0028	0.002
Chloorprofam	3.3	4.1	13.7	33 ^a
Chloorpyriphos	0.14	0.11	0.003	0.003 ^b
Chloorthalonil#	0.13	0.05	0.017	1.3 ^c
Diazinon	17.3	0.008	0.09	0.037
o,p-DDD		0.0032	0.042	0.0004
o,p-DDE			0.032	0.0004
Dichlobenil	2	3.7	4.2	20 ^a
Dichloorvos	4.73	0.00019	0.45	0.0007
Dimethoaat	32	2.9	30	23
DNOC	6	0.15	0.066	21
Endosulfan I	0.59	0.247	0.291	0.02
Ethofumesate	39	176	15	150 ^a
Fluazinam	0.2	0.055	0.11	1.02 ^c
Fluoxypyr	100	100	100	1000 ^a
Heptachloor		0.042	0.007	0.0005
Hexachloorbenzeen				0.009
Kresoxim-methyl	0.05	0.17	0.41	1
Lindaan	1	0.02	0.002	0.91
MCPA	300	172	180	2
MCPP				1 ^c
Methiocarb	1.15	0.638	0.79	6.4 ^a
Metolachloor	0.056	24	2	0.2
Mevinfos	50	0.00016	0.02	0.002
Parathion-ethyl	0.015	0.002	0.71	0.002
PCP		0.24	0.032	4
Pirimicarb	140	0.038	32	0.09
Pirimifos-methyl	110	0.00015	0.4	14 ^c
Prochloraz	0.073	2.6	1	0.73 ^a
Procymidon	0.96	31.6	8.6	9.6 ^a
Propachloor	0.02	7.8	0.17	1.3
Propoxur	0.056	0.011	3.7	0.01
Pyrazofos	65.5	0.00018	0.016	0.04
Simazine	0.221	1	2.6	0.14
Tolclofos-methyl	1.27	19.9	0.79	0.79
Triallaat	0.011	0.08	0.62	1.9
Trifluralin		0.24	0.19	0.037
Vinclozolin	32	4	27	40 ^a

^a L(E)C50 voor gevoeligste toetsorganisme / 100

^b Ontleend aan bestrijdingsmiddelenrapportage CIW (2002)

Bijlage 2 Overzicht van gebruikte fysisch-chemische data

Werkzame stof	Molmassa (g/mol)	Dampdruk (Pa)	Oplosbaarheid	
			d (mg/l)	DT50 (dagen)
2,4-D	221.04	0.001	890	65
ATRAZIN	215.69	0.0000385	33	78
BENTAZON	240.3	0.00046	570	48
CAPTAN	300.61	0.000011	5.1	0.52
CHLOORFENVINFOS	359.6	0.001	145	36
CHLOORPROFAM	179.2	1E-13	250	42
CHLOORPYRIFOS	350.62	0.0027	1.4	94
CHLOORTHALONIL	265.9	0.000076	0.9	10
CHLOORTOLURON	212.7	0.000017	74	63
DIAZINON	304.3	0.008	60	7
DICHLOORVOS	221	2.67E+03	1.00E+04	0.1
DIMETHOAAAT	229.2	0.0011	23800	21
DNOC	198.1	0.014	130	35
ETHOFUMESAAT	286.3	0.00065	50	125
FLUAZINAM	465.1	0.0015	1.7	4
FLUROXYPYR	255	3.78E-09	91	25
KRESOXIM-METHYL	313.4	0.0000023	2	1.8
LINDAAN	290.85	0.0056	7	1406
MCPA	200.6	0.000023	734	21.5
MECOPROP-P (MCPP)	214.6	0.0004	860	28
METOLACHLOOR	283.8	0.004179	530	101
PARATHION	291.27	0.00089	11	4.25
PIRIMICARB	238.3	0.004	2700	108
PROCHLORAZ	376.7	0.00015	34	151
PROPACHLOOR	211.69	0.031	613	85
PROPOXUR	209.25	0.0013	1800	79
SIMAZIN	201.66	0.00000295	6.2	58
TRI-ALLAAT	304.66	0.015	4	12
TRIFLURALIN	335.28	1.50E+01	3.00E-01	5
VINCHLOZOLIN	286.1	0.000016	3.4	23

Van een aantal stoffen kon door het ontbreken van gegevens geen verdwijnsnelheid worden berekend en is een verdwijnsnelheid geschat. Endosulfan, heptachloor, hexachloorbenzeen, methiocarb, o,p-DDD, o,p-DDE, pentachloorfenol, procymidon, pyrazofos en tolclofos-methyl worden verondersteld niet merkbaar te verdwijnen ($k_{\text{verdwijn}}=0 \text{ dag}^{-1}$); dichlobenil, mevinfos en pirimifos-methyl verdwijnen met een reactiesnelheidsconstante van $5,39 \text{ dag}^{-1}$, $0,028 \text{ dag}^{-1}$ en $4,14 \text{ dag}^{-1}$ resp.

Bijlage 3 Theoretische berekening van verdwijnsnelheden

Nadat een bestrijdingsmiddel in het oppervlaktewater terecht is gekomen zal de concentratie in het water via een aantal processen afnemen in de tijd. In dit rapport wordt uitgegaan van een systeem waarbij geen verdunning optreedt door aanvoer van schoon water (worst case benadering). De belangrijkste verdwijnroutes zijn in dat geval adsorptie aan het sediment en zwevend stof, verdamping en biotische en abiotische afbraak in de waterkolom. De mate waarin deze processen optreden zijn behalve van de stof ook afhankelijk van de opbouw van het systeem (water/sediment verhouding, diepte van het systeem) en van omgevingsfactoren (temperatuur, windsnelheid). Om deze processen modelmatig te beschrijven wordt gebruik gemaakt van snelheidsconstanten die onder gestandaardiseerde condities zijn bepaald.

Binding aan sediment en zwevend stof wordt in dit rapport verwaarloosd, aangezien zij slechts voor een zeer beperkt aantal stoffen een (kleine) rol speelt. Naast binding aan zwevend materiaal treden verdamping en afbraak op. Er wordt aangenomen dat de snelheid van deze processen recht evenredig is met de concentratie van het bestrijdingsmiddel, met andere woorden dat de processen volgens 1^e orde reacties verlopen. Afbraaksnelheden zijn waar mogelijk ontleend aan de milieufiches (CTB toelatingsgegevens) en anders ontleend aan Tomlin (1998), waar nodig aangevuld met gegevens van van Rijn et al. (1995), Hornsby et al. (1996) en "Pandora's Box" (Linders et al., 1994). Er is voor gekozen om afbraaksnelheden in sediment-slib systemen te gebruiken (overall afbraaksnelheid voor het systeem, dus niet de afbraaksnelheid voor water danwel sediment afzonderlijk) omdat deze het best overeenkomen met de te beschrijven situatie. Indien gegevens omtrent afbraaksnelheden ontbreken kan een default waarde voor de DT₅₀ worden verondersteld, waarbij kan worden aangenomen dat de stof zeer snel afbreekt (DT₅₀: 1 dag) of dat de stof juist zeer persistent is (DT₅₀: 1000 dagen).

De reactiesnelheidsconstante voor afbraak is uit de DT₅₀ berekend met behulp van:

$$k_{\text{afbraak}} = \ln(2) / DT_{50} \quad (1)$$

De snelheid van verdamping is beschreven met behulp van de volgende vergelijking, ontleend aan Adriaanse et al. (1997) en Beltman en Adriaanse (1999):

$$k_v = \{1/k_l + 1 / (k_g * K_H)\}^{-1} * O_x / A \quad (2)$$

- k_v : reactiesnelheidsconstante voor verdamping (d⁻¹);
- k_l : transportcoëfficiënt in de waterfase (m d⁻¹);
- k_g : transportcoëfficiënt in de gasfase (m d⁻¹);
- K_H : dimensieloze Henrycoëfficiënt;
- O_x : breedte wateroppervlak (m);
- A : dwarsdoorsnede stroomprofiel (m²).

De transportcoëfficiënten k_l en k_g in de water- en gasfase variëren van 1.42 – 3.47 m d⁻¹ in water en van 136 – 333 m d⁻¹ in lucht resp. (Westein et al., 1998). Voor de berekeningen zijn constante waarden van 2 resp. 200 m d⁻¹ gebruikt, evenals vaste waarden voor de breedte van het wateroppervlak (1 m) en voor de dwarsdoorsnede van het stroomprofiel (0.21 m², er wordt uitgegaan van een standaardslot met 30 cm diepte). De snelheid van verdamping wordt daarmee uitsluitend bepaald door de Henrycoëfficiënt van de verbinding, die is berekend als de verhouding van de dampdruk van de zuivere stof en de wateroplosbaarheid van de betreffende stof.

De dimensieloze Henrycoëfficiënt van een verbinding wordt uit de dampdruk, molmassa en oplosbaarheid berekend:

$$K_H = \{M * P_{vap}\} / \{R * T * S\} \quad (3)$$

M : Molecuulmassa (g/mol)
 P_{vap} : verzadigde dampdruk (Pa)
 R : gasconstante (8.31 J/mol/K)
 T : Temperatuur (293 K)
 S : Wateroplosbaarheid (mg/L)

De totale verdwijnsnelheid wordt beschreven met:

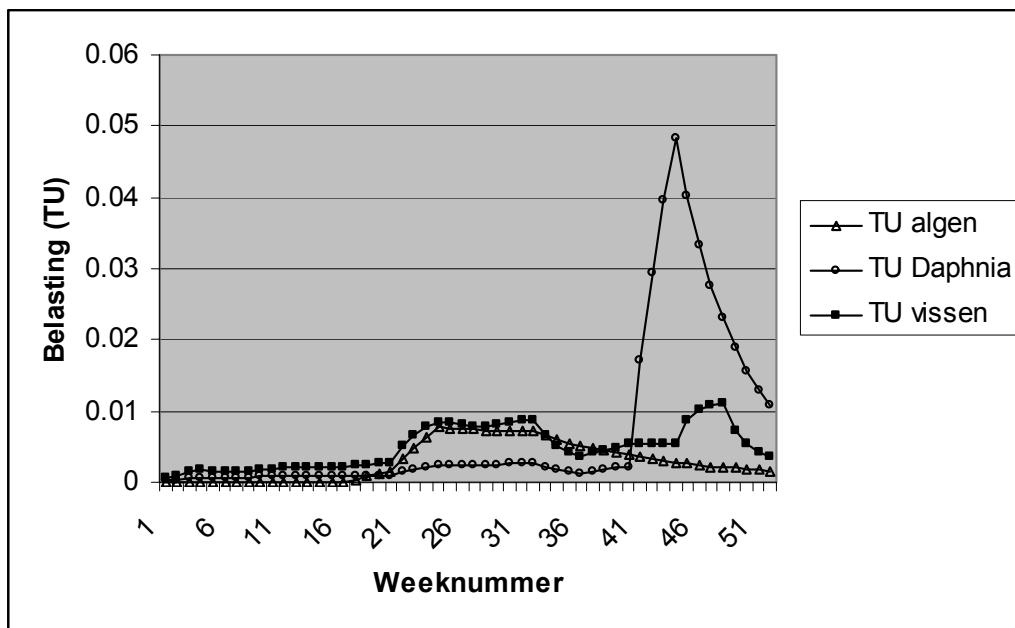
$$k_{verdwijn} = k_{afbraak} + k_{verdamp} \quad (3)$$

Hieruit kan worden berekend welke fractie van de stof na een verblijftijd t nog in de waterfase aanwezig is:

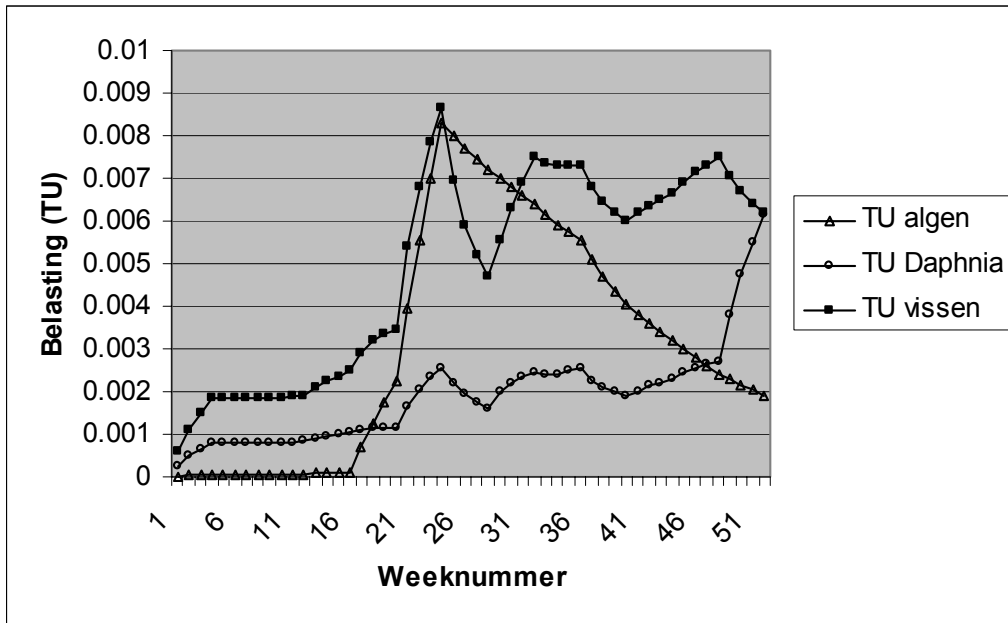
$$\text{Verdwijnfactor} = C_{t_{ij}d=t} / C_{t_{ij}d=0} = \exp (-k_{verdwijn} * t) \quad (4)$$

Bijlage 4 Verloop van de toxische belasting in de tijd als gevolg van atmosferische depositie op de 18 locaties

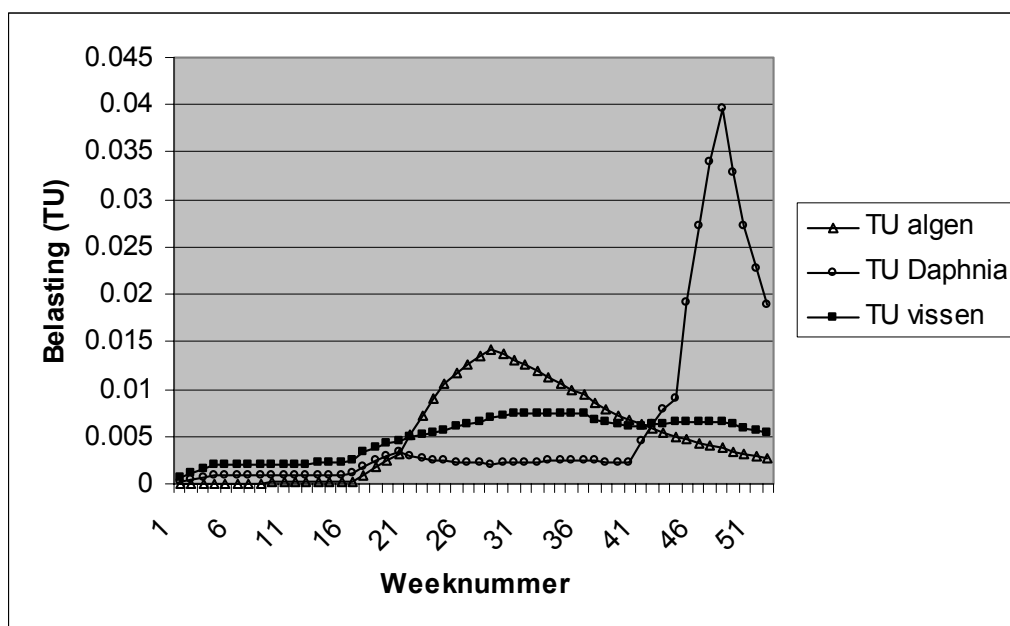
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Aalsmeer aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



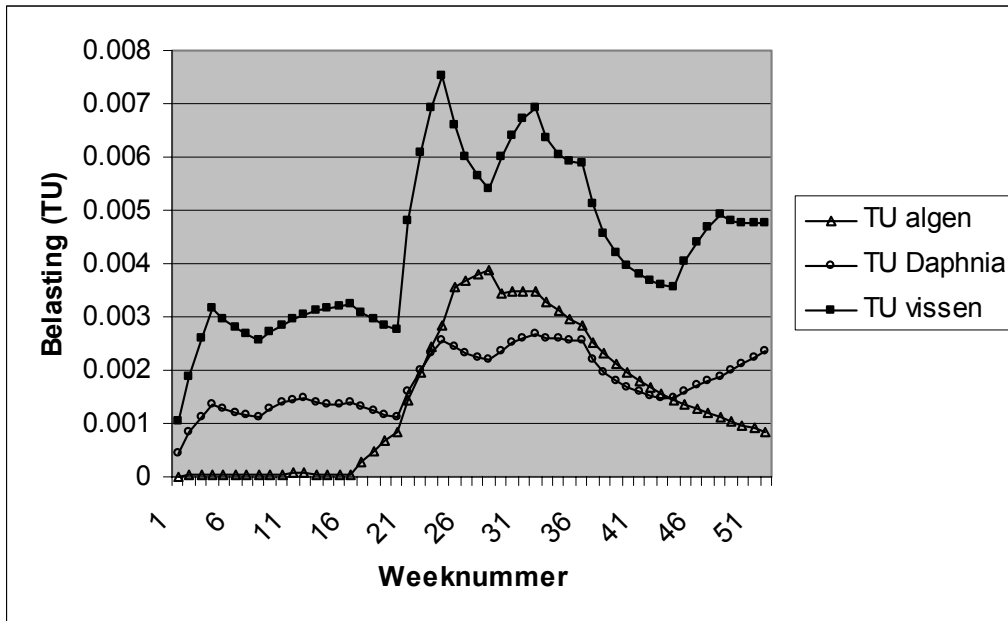
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Andijk aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



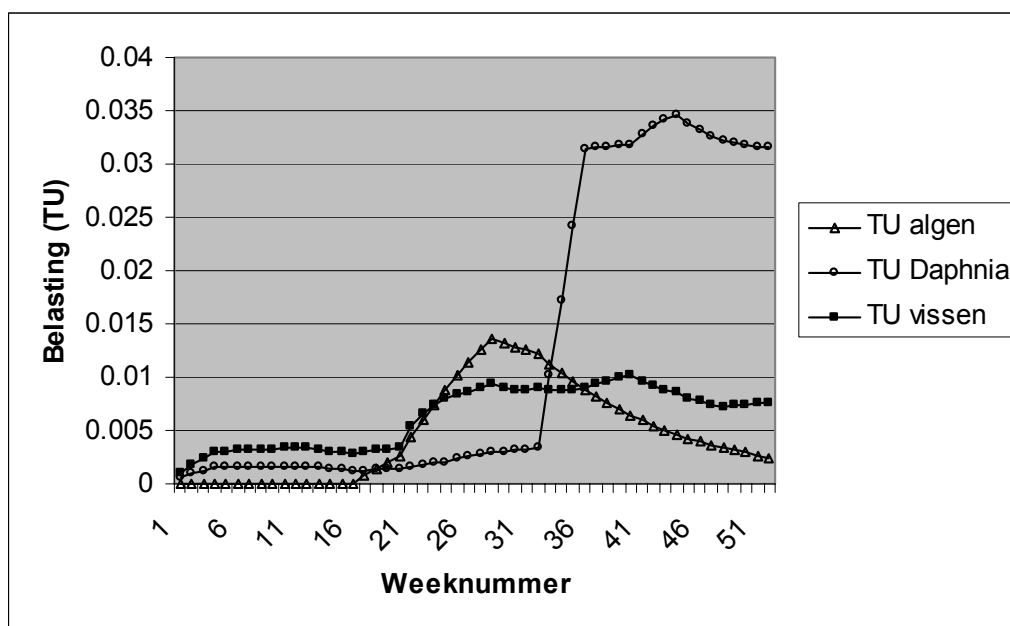
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Anna Paulowna aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



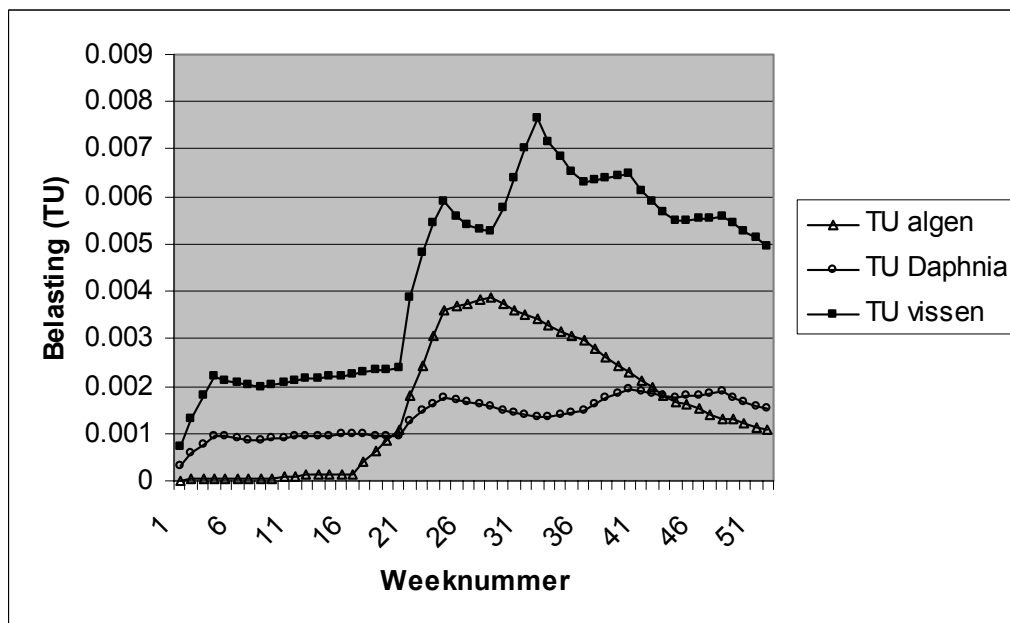
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Betuwe aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



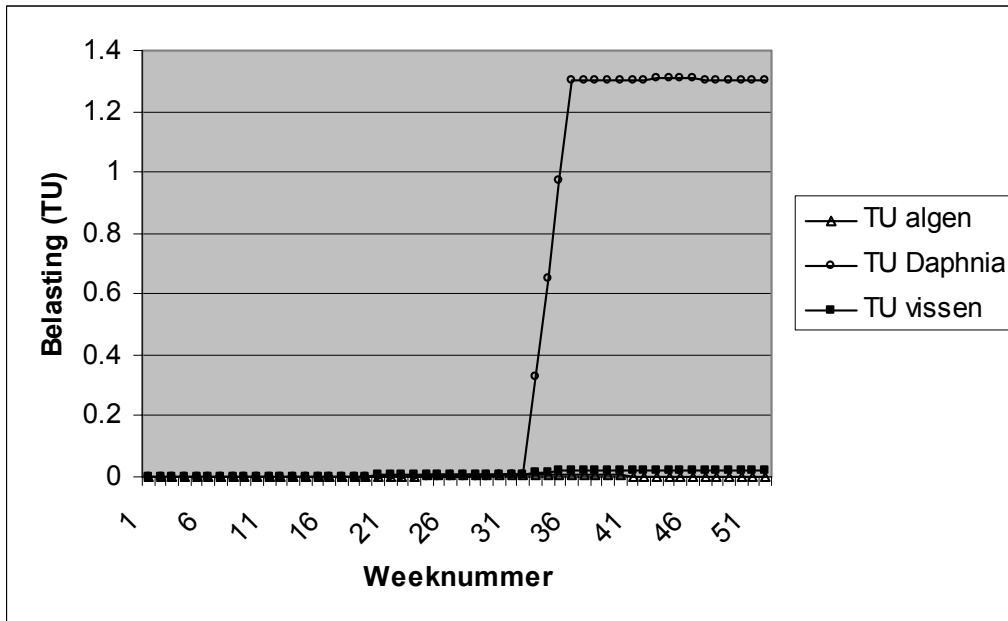
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Delft aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



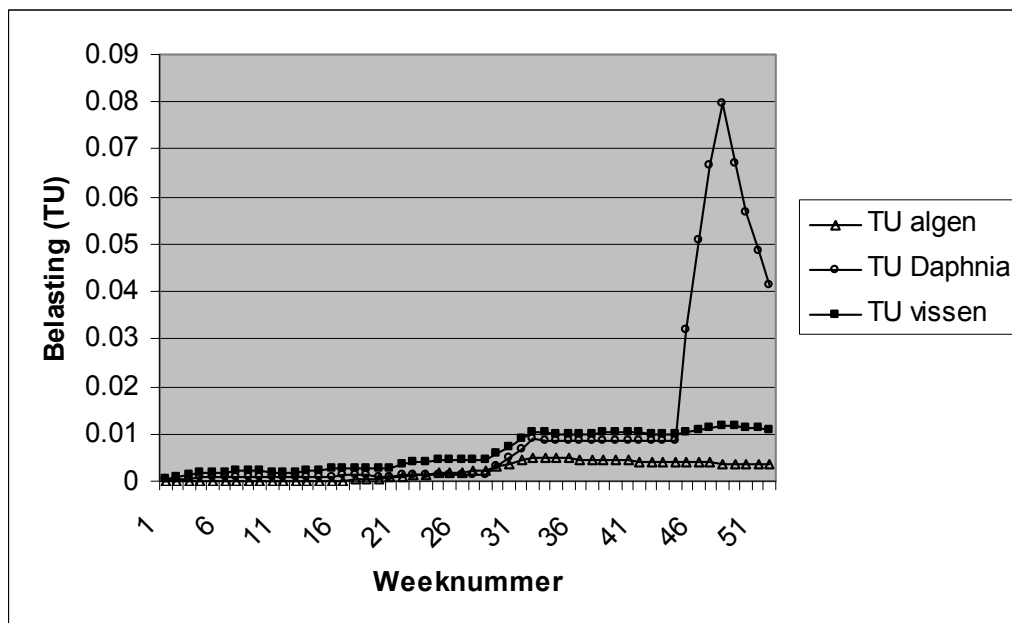
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Egmond aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



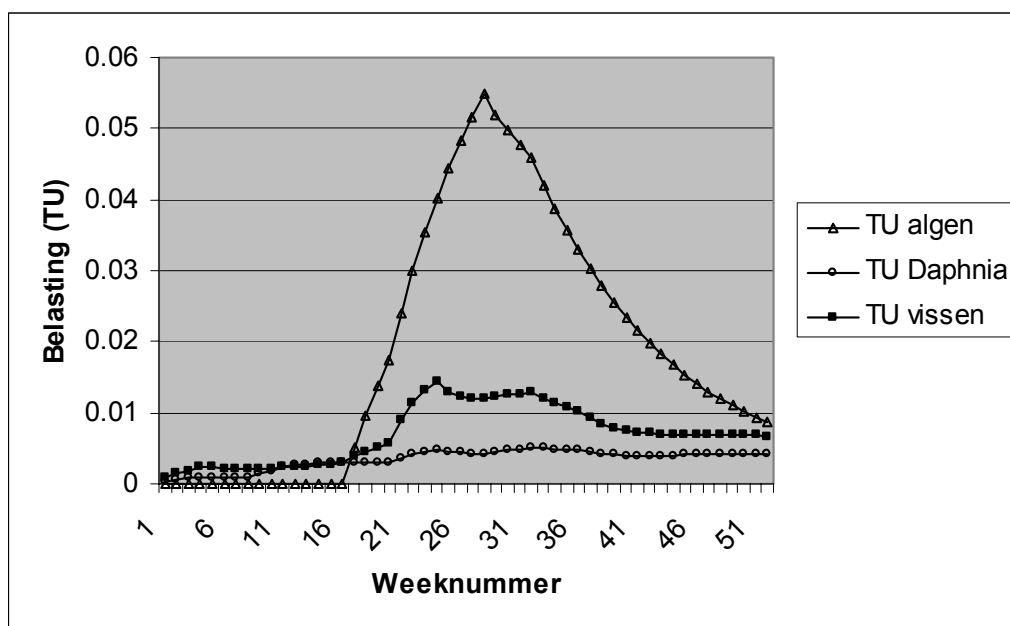
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Fochteloerveen aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



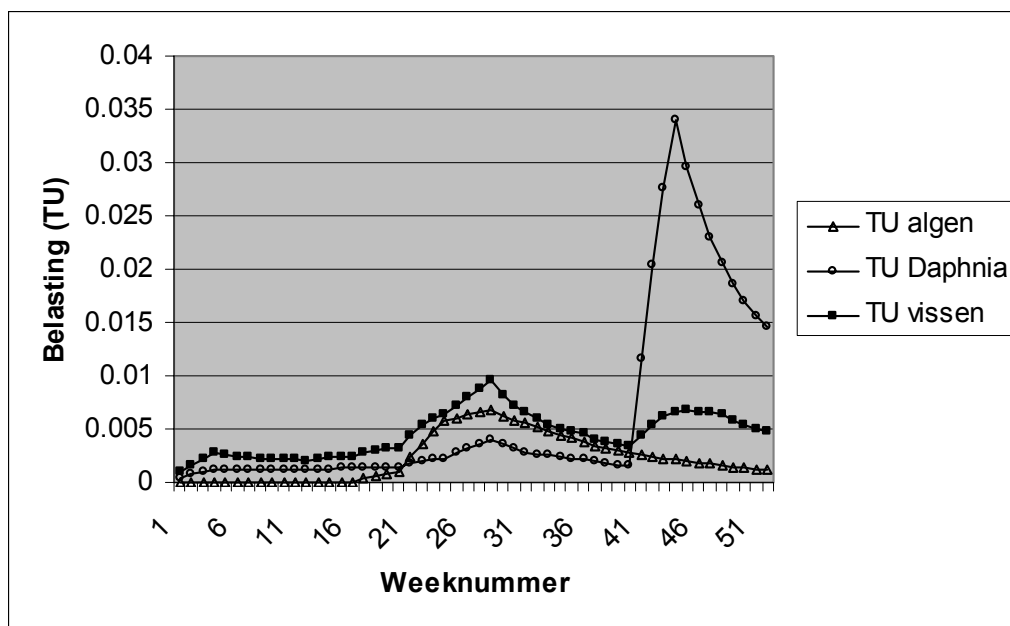
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Groote Peel aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



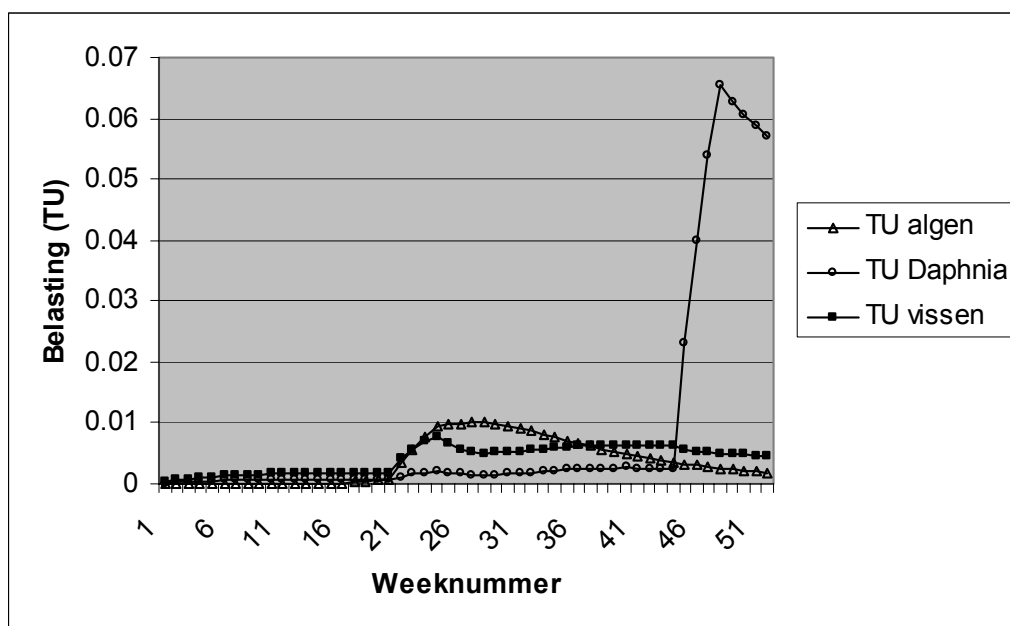
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Ketelhaven aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



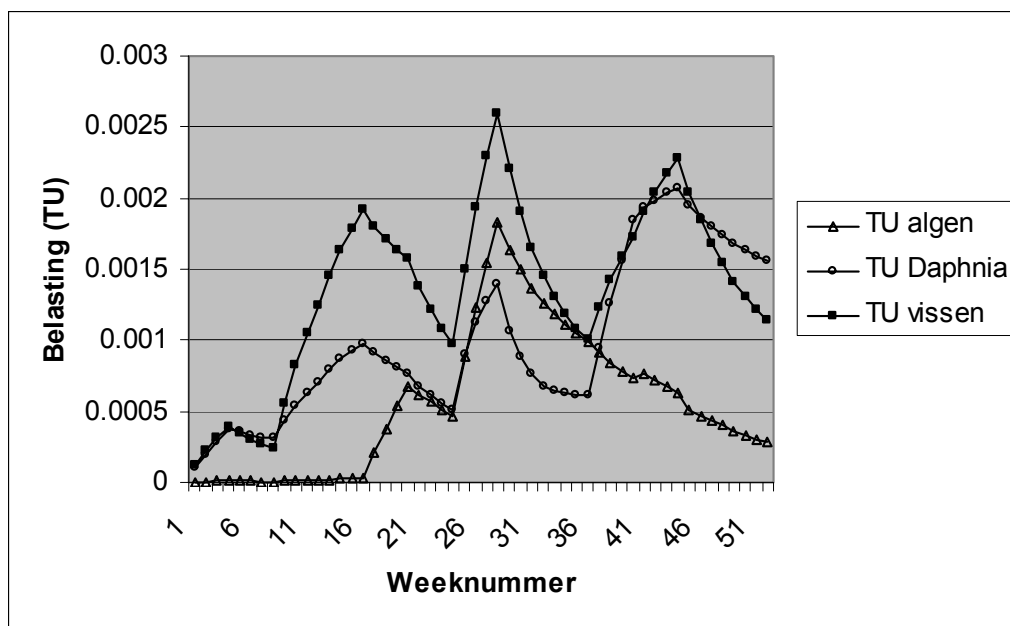
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Lauwersmeer aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



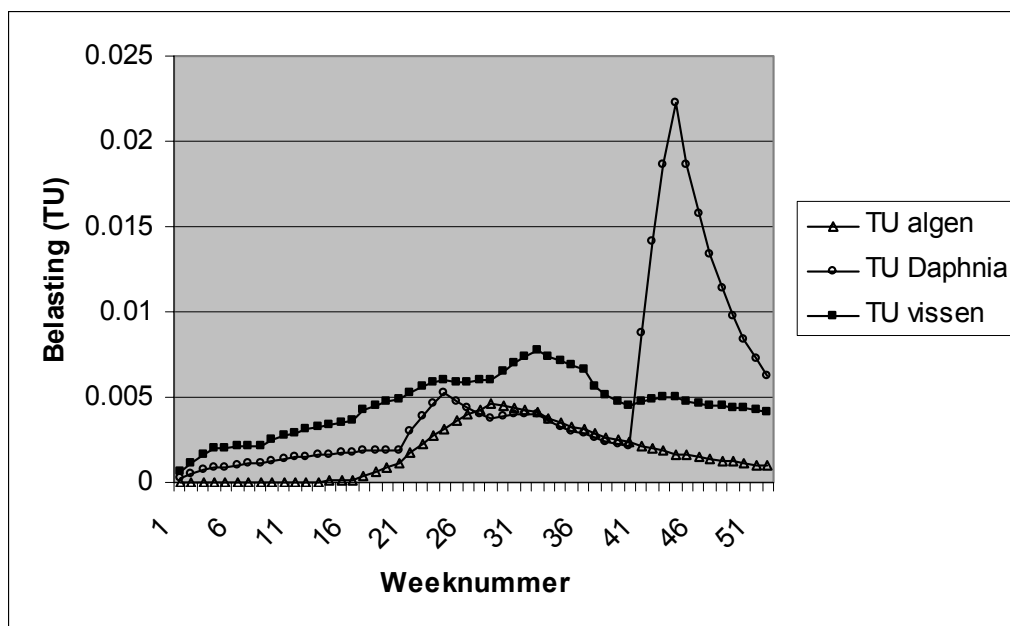
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Lelystad aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



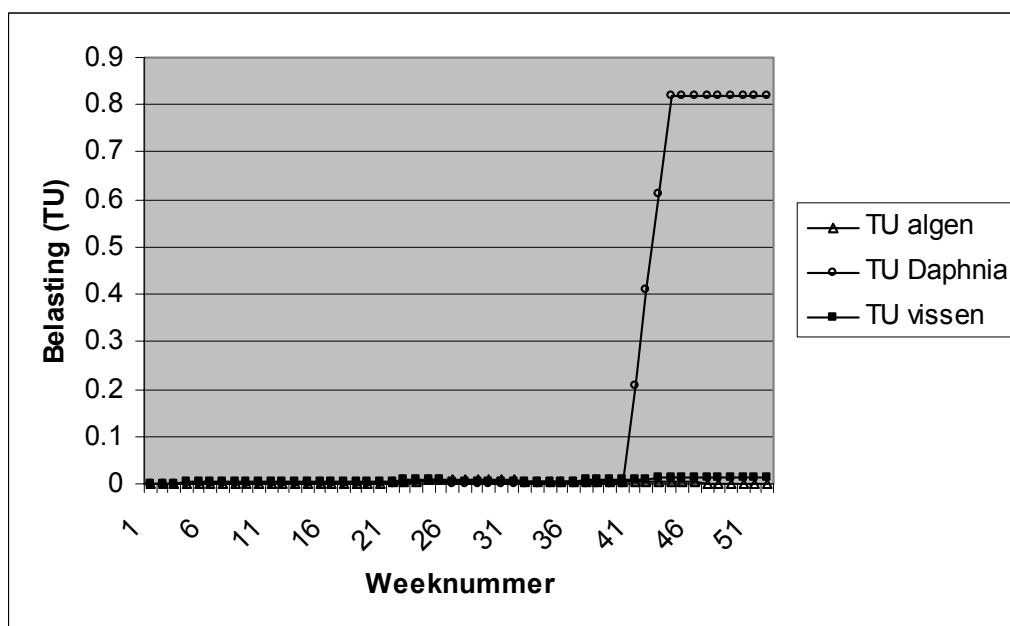
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Noordwijk aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



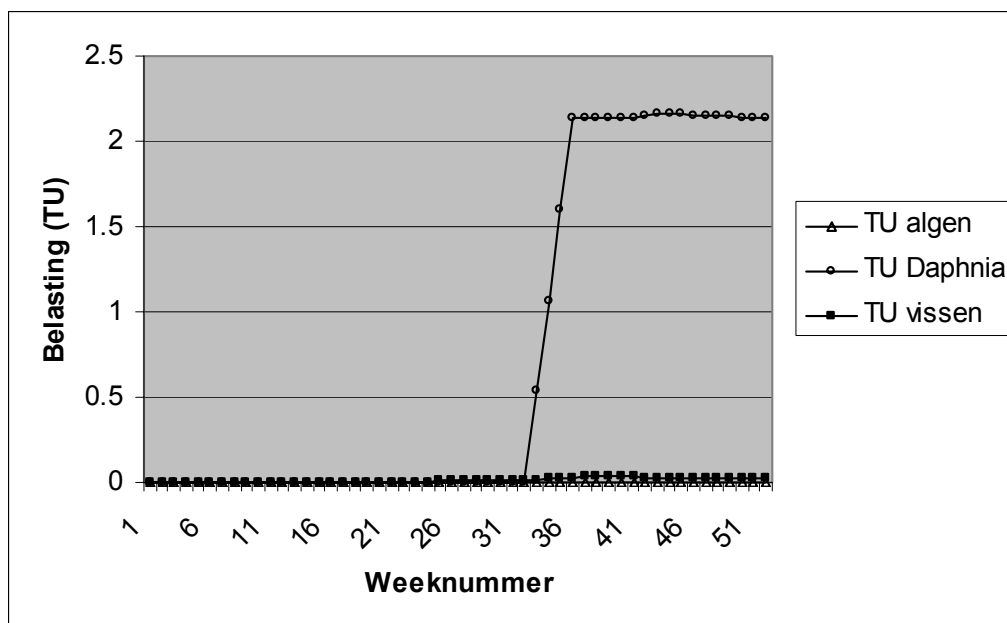
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Speulderveld aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



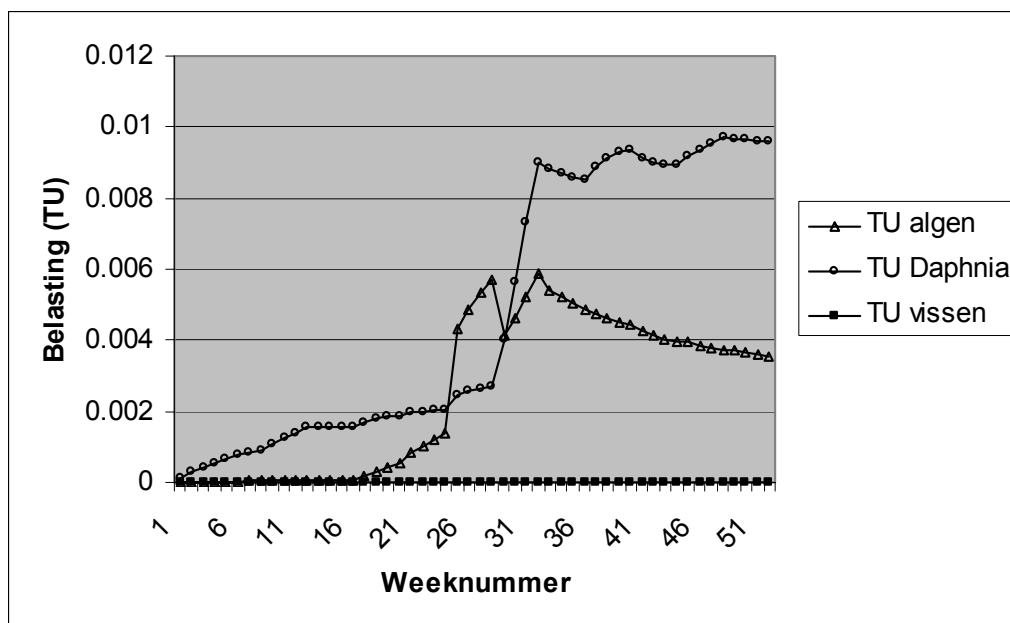
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Stavoren aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



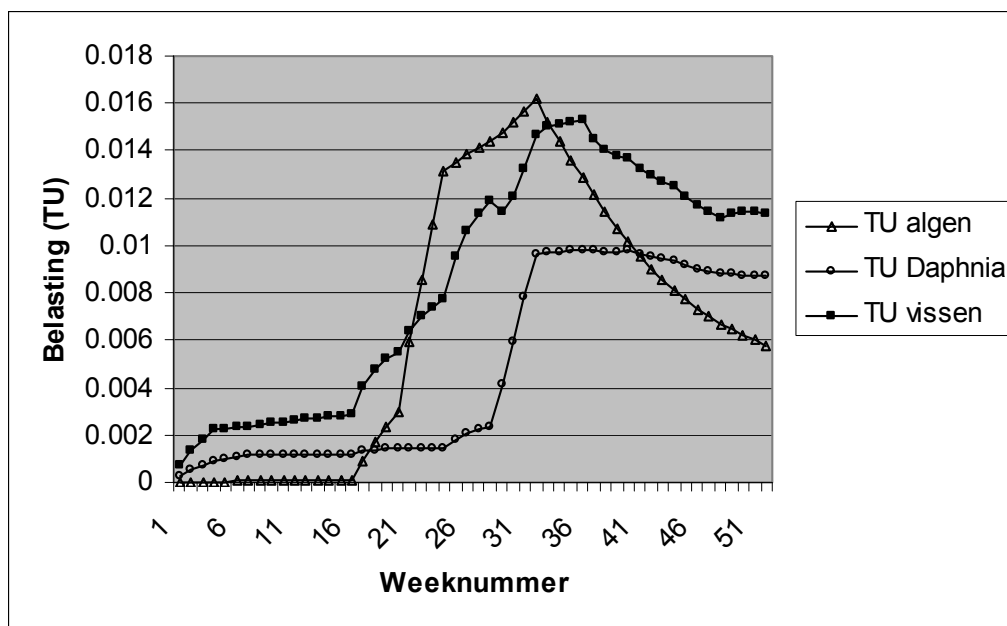
Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Veendam aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Wijndrade aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie Yerseke aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen



Berekende verloop van de belasting in de tijd door de op locatie De Zilk aangetroffen gewasbeschermingsmiddelen

