

Risico bestrijdingsmiddelen in mest

Project: BO-43-011.01-022

Concept 23 juli 2020

1 Inleiding

In het rapport van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) wordt een mogelijke relatie gelegd tussen de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen en diergeneesmiddelen in mest van landbouwhuisdieren en de afname van weidevogels. Wageningen Environmental Research (WENR) en het College voor de Toelating van Gewasbeschermingsmiddelen en Biociden (Ctgb) hebben geconcludeerd dat het beschreven onderzoek methodologisch onvoldoende is onderbouwd om de relatie tussen individuele bestrijdingsmiddelen en diergeneesmiddelen in mest en de afname van weidevogels aan te tonen (Brock et al., 2020; Ctgb, 2020). Met andere woorden, de bewijslast in het rapport van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) is onvoldoende om de relatie te onderbouwen tussen de gemeten concentraties van individuele stoffen in mest en het ecologisch risico voor mest- en bodemleven, een belangrijke voedselbron voor weidevogels. Desondanks heeft het onderzoek van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) een belangrijke signalerende werking: bestrijdingsmiddelen verspreiden zich vanuit bedrijven naar het milieu, o.a. via de aankoop van krachtvoer en het gebruik van vliegenverdelgers in de stal, niet alleen binnen gangbare maar ook binnen biologische bedrijven.

De mogelijke blootstelling van het voedsel van weidevogels aan een mengsel van bestrijdings- en/of diergeneesmiddelen kan inderdaad mogelijk een blinde vlek in ons beeld van de risico's voor weidevogels zijn. Om na te gaan of een blootstelling aan mengsels inderdaad een mogelijk risico kan vormen voor bodem- en mestorganismen, worden in dit huidige project de door Buijs en Samwel-Mantingh (2019) gerapporteerde concentraties van individuele stoffen in mest getoetst op mogelijke risico's ten gevolge van mengseltoxiciteit.

2 Projectdoelstelling

Het doel van dit project behelst een nadere analyse van de door Buijs en Samwel-Mantingh (2019) gemeten concentraties van individuele stoffen in mest om na te gaan ~~tonen~~ of deze stoffen in combinatie een risico vormen voor mest- en bodemleven en daardoor via afname van voedsel een mogelijke bijdrage leveren aan de afname van weidevogels.

Hiervoor zijn 3 verschillende stappen gedefinieerd:

- Stap 1. Beoordeling van de betrouwbaarheid van de gerapporteerde analyseresultaten.
- Stap 2. Vormen de gemeten concentraties van afzonderlijke stoffen individueel en/of in combinatie een risico voor mest- en bodemleven?
- Stap 3. Welke emissieroutes spelen een rol bij de gemeten/berekende concentraties in mest en bodem?

Commented [s1.2e] (1): Voorstel: 'gerapporteerde'; omdat we wel enigszins vraagtekens hebben bij de metingen.

Commented [s1.2e] (2): Tekstvoorstel: "het is niet uit te sluiten dat..."

Stap 1. Beoordeling van de betrouwbaarheid van de gerapporteerde analyseresultaten.

In eerste instantie zal worden besproken of de laboratoriumanalyses voldoende betrouwbaar zijn. Er is tijdens het onderzoek van de bestrijdingsmiddelen o.a. met niet-gecertificeerde analysemethoden gewerkt en worden waarden gerapporteerd die onder de bepalingsgrenzen van de gebruikte analyses liggen. Indien de chemische analyses van onvoldoende kwaliteit zijn valt de basis onder een groot deel van het onderzoek weg.

Stap 2. Vormen de gemeten concentraties van de afzonderlijke stoffen individueel en/of in combinatie een risico voor mest- en bodemleven?

Deze vraag zal worden beantwoord op basis van een nadere toetsing van de aangetroffen concentraties aan beschikbare ecotoxicologische waarden voor bodem- en mestorganismen.

Hiervoor zijn toxiciteitsgegevens voor relevante testorganismen (bodem en mest) gezocht in databases. Naast toetsing van de door Buijs en Samwel-Mantingh (2019) gerapporteerde concentraties aan beschikbare ecotox-waarden, wordt de toxiciteit van het mengsel van stoffen beoordeeld op basis van zogenaamde Toxic Units. Dit houdt in dat de concentraties van de gemeten middelen worden genormaliseerd voor toxiciteit, waarna ze opgeteld mogen worden om de combinatiewerking te bepalen. De resultaten van deze evaluatie zijn echter sterk afhankelijk van de hoeveelheid en kwaliteit van de beschikbare gegevens, niet alleen voor wat betreft de gemeten concentraties maar ook voor wat betreft de beschikbare toxiciteitsgegevens.

Stap 3. Welke emissieroutes spelen een rol bij de gemeten/berekende concentraties in mest en bodem?

Omdat de verspreiding van gewasbeschermingsmiddelen, biociden en diergeneesmiddelen in het milieu normaliter gerelateerd is aan directe en streng gereguleerde toepassingen van deze middelen vormt een indirecte route via mest een mogelijke blinde vlek in de toelatingsprocedures. Hoewel uit Stap 2 zou kunnen blijken dat gevonden concentraties geen risico vormen voor mestinsecten en bodemleven is het van belang de emissieroutes van de gevonden stoffen in beeld brengen en de aannemelijkheid van deze routes te duiden. Mogelijke bronnen van bestrijdingsmiddelen zijn residuen in krachtvoer en residuen in het stro (bijv. bij stalmest). Een nadere analyse van de mogelijke bronnen en routes van de aangetroffen stoffen zal inzicht geven in de aannemelijkheid van de bijdrage in de gevonden concentraties ervan. De mate waarin dat zal kunnen, hangt af van de beschikbare (openbare) gegevens. Zo is bijvoorbeeld van diergeneesmiddelen bekend dat gegevens uit toelatingsdossiers zeer lastig te verkrijgen zijn.

Commented [5124] (3): Hier zou eventueel verwezen kunnen worden naar de ingediende potentieleroutes voor Biociden en GWB en deze zouden opgenomen kunnen worden in een Appendix.

3 Beoordeling van de betrouwbaarheid van de gerapporteerde laboratoriumanalyses

3.1 Eurofins

Volgens de beschrijving van de extractie/analyse methode (Buijs en Samwel-Mantingh, hoofdstuk 3.9) werden 4 verschillende typen monsters (mest, bodem, krachtvoer en kuilvoer) op dezelfde wijze geëxtraheerd en geanalyseerd. De extractie werd in duplo uitgevoerd zonder toevoeging van een interne standaard. Bij een pakket van maar liefst 664 werkzame stoffen en metabolieten lijkt het ook niet haalbaar om een geschikte interne standaard te vinden, of om alle 664 verbindingen als referentie toe te voegen.

Omdat het om 4 verschillende typen monsters gaat is het aannemelijk dat extractie-efficiency en de matrixeffecten per type monster en per component verschillend zijn. Om betrouwbare resultaten te hebben moeten deze op zijn minst per type matrix, maar bij voorkeur per monster, worden vastgesteld. Echter alle gegevens over de validatie van de methode ontbreken in de rapportage; informatie over de lineariteit van de kalibratie curve, informatie over het gebruik van externe en/of interne standaarden, blanco (chemicaliën), details omtrent de bepaling van Limit of Detection/Limit of Quantification (LOD/LOQ), informatie omtrent de waarde van het terugvinden van individuele stoffen (recovery) en/of variatie in de bepalingen zijn niet in het rapport te vinden.

In bovengenoemde hoofdstuk 3.9 wordt gewezen op een verlaging van de ondergrens van de limiet van detectie (Limit Of Detection; LOD) voor de meeste stoffen, van de standaard 10 µg/kg naar 0.1 µg/kg. Op welke manier dat wordt bereikt wordt niet nader aangegeven. In contrast met de genoemde LOD wordt echter in bijlage 10 voor ieder monster een rapportagegrens (Limit Of Quantification; LOQ) van 1 respectievelijk 0.1 µg/kg aangegeven.

De gerapporteerde concentraties zijn vaak lager dan de bijbehorende aangegeven LOQ. Het betreft daarbij zeer verschillende componenten en matrices, bijvoorbeeld monster 18CJ054 van bedrijf 8 en monster 18BR829 van bedrijf 20, beide met 8 getallen onder de LOQ. Voor een monster van bedrijf 23 (liquid manure, pag.163) ontbreken zowel het monsternummer als de LOQ. Als een LOQ van 0.1 µg/kg wordt verondersteld zijn 22 van de voor dit monster gerapporteerde concentraties lager dan de rapportagegrens (LOQ).

Voor deze analyses zijn de kwaliteitscriteria niet te achterhalen en omdat er ook met niet-gecertificeerde methodes is gewerkt, is het daarom niet duidelijk wat de betrouwbaarheid van de getallen is. Het is daarmee onduidelijk of de gerapporteerde LOQ juist is. Indien dit echter wel het geval is, dan kan het deel van de gerapporteerde resultaten dat onder de LOQ valt sowieso als onbetrouwbaar worden aangemerkt.

3.2 RIKILT

Een beschrijving van de validatie (lineariteit van de kalibratie curve, gebruik van externe en/of interne standaarden, gebruik van en bepalingen in blanco's, waarde van de individuele recoveries en variatie in resultaten) van extractie/analyse methode ontbreekt.

Het feit dat alle monsters in duplo zijn geëxtraheerd, met gebruik van toegevoegde interne standaarden, additie van de anti-parasitaire middelen aan 1 van de duplo's, suggereert dat op deze manier de extractie efficiency en matrixeffect/monster/component zijn vastgesteld. Het is echter onduidelijk of één algemene interne standaard voor de 21 componenten gebruikt is, of dat er per component een specifieke interne standaard is gebruikt.

Rapportage grenzen zijn vastgesteld per component in µg/kg vers gewicht, zowel voor als na analyse. Dat suggereert dat de LOQ specifiek per run is vastgesteld. De gebruikte methodiek wordt echter niet beschreven.

De in bijlage 4 gerapporteerde concentraties zijn altijd of hoger dan de hoogst vastgestelde rapportagegrens voor deze analyse of worden aangegeven als lager dan. Dat lijkt correct.

Voor ivermectine wordt voor 2 getallen boven de LOQ aangegeven dat er sprake is van grote meetonzekerheid, en dat de resultaten onbetrouwbaar zijn.

Door het ontbreken van gedetailleerde informatie omtrent de validatie van de methode kan niet worden beoordeeld in hoeverre de resultaten van de chemische analyses betrouwbaar zijn.

3.3 Conclusie

Sommige door Buijs en Samwel-Mantingh (2019) gerapporteerde en door Eurofins gemeten gehalten zijn beneden de opgegeven rapportagegrens en kunnen als onbetrouwbaar worden beschouwd.

De door Buijs en Samwel-Mantigh (2019) gegeven beschrijving van de door Eurofins en RIKILT uitgevoerde analyses is onvoldoende gedetailleerd, met name waar het de validatie van de analyses betreft. Hierdoor is het niet mogelijk de betrouwbaarheid te beoordelen en een goede risicoanalyse uit te voeren.

4 Beoordeling mogelijke risico's

De risico's die de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen, biociden en veterinaire middelen in mest veroorzaakt wordt beoordeeld door de (berekende) concentraties in bodem te vergelijken met toxiciteitsgegevens voor bodemorganismen. In de volgende secties wordt beschreven welke toxiciteitsgegevens zijn gebruikt en hoe de concentraties in de bodem zijn berekend.

4.1 Verzamelen toxiciteitsgegevens bestrijdingsmiddelen

Bij de toelating van gewasbeschermingsmiddelen worden met betrekking tot risico's voor bodemorganismen de volgende gegevens gevraagd:

- Subletale toxiciteit voor de aardworm (*Eisenia foetida* of *Eisenia andrei*). De test dient te zijn uitgevoerd volgens OECD richtlijn 222 (OECD, 2004) en er dient informatie te worden gegeven omtrent effecten op groei, reproductie en gedrag. Relevante eindpunten zijn EC10 of EC20 in combinatie met een NOEC.
- Toetsen op de springstaart *Folsomia candida* en de mijt *Hypoaspis aculeifer* (OECD, 2008) voor gewasbeschermingsmiddelen die rechtstreeks op grond worden toegepast tijdens de behandeling. Als tijdens de risicobeoordeling voor gewasbeschermingsmiddelen die op het gewas worden toegepast mogelijke risico's voor non-target invertebraten zijn geïdentificeerd kunnen ook gegevens voor andere invertebraten dan de aardworm vereist zijn en kunnen gegevens voor *Aphidius rhopalosiphii* and de roofmijt *Typhlodromus pyri* in een eerste risicobeoordeling worden gebruikt. De relevante eindpunten zijn EC10 of EC20 in combinatie met een NOEC.
- Gegevens met betrekking tot de invloed op bodem microbiële activiteit in relatie tot de omzetting van stikstof (OECD, 2000). De test dient te zijn uitgevoerd op twee concentratieniveaus, de PEC (maximale te verwachten concentratie in bodem) en als worst-case bij een veelvoud van de PEC. De resultaten worden gerapporteerd als verhouding tussen de nitraat-vormings snelheid bij de PEC en bij de controle, uitgedrukt als percentage van de snelheid van de controle.

Omdat in dit rapport de focus ligt op de risico's voor organismen die kunnen dienen als voedsel voor weidevogels (invertebraten) zijn de gegevens met betrekking tot micro-organismen die een rol spelen bij de omzetting van stikstof buiten beschouwing gelaten.

4.1.1 Standaard bodemorganismen

Voor alle werkzame stoffen die in mest werden aangetroffen werden indien mogelijk toxiciteitsgegevens verzameld voor de soorten die in de (EU) toelating als standaard bodemorganisme worden gebruikt. Dit betreft de worm *Eisenia foetida*, de springstaart *Folsomia candida* en de mijt *Hypoaspis aculeifer*.

Voor elke werkzame stof is gecontroleerd of een 'EFSA Conclusion' of 'EFSA Opinion' beschikbaar is op de website <http://www.efsa.europa.eu/en/publications>. Hierbij zijn de instructies gevolgd zoals beschreven door KEMI (2017). Indien er geen 'EFSA Conclusion' beschikbaar was bestond de volgende stap uit raadpleging van de EU Pesticide Database, waarbij voor elke gevonden stof werd gecontroleerd of er in de sectie 'review report' documenten werden genoemd die de gezochte gegevens bevatten (<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>).

Indien geen toxiciteitsgegevens beschikbaar waren, werd gezocht in hoeverre het Europees Agentschap voor Chemische Stoffen (ECHA) bodemgegevens (Predicted No Effect Concentrations; PNEC) voor de stof had afgeleid. Daarnaast werd gecontroleerd in hoeverre de 'Pesticides Properties Database' (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/index.htm>) gegevens bevatte.

Voor stoffen waarvoor in bovengenoemde bronnen geen gegevens, of gegevens voor slechts 1 soort, werden gevonden werd de U.S. EPA database geraadpleegd om gegevens voor één of meer van de genoemde standaard soorten te achterhalen. Indien dit geen gegevens opleverde werd in Scopus gezocht op toxiciteits gegevens voor niet-standaard bodemsoorten.

Indien hierna nog steeds geen toxiciteitsgegevens beschikbaar waren werd, waar mogelijk, de MTR voor sediment gebruikt als vervangende norm voor bodem. MTR_{sed} werd opgezocht op de website van het RIVM voor risico's van stoffen (<https://rvszoeksysteem.rivm.nl/>). Indien ook de MTR_{sed} niet beschikbaar was, werd uit de MTR voor water (opgeloste stof) een MTR voor sediment geschat als $MTR_{sed} = MTR_{water} * K_{oc} * F_{oc}$, waarbij werd aangenomen dat het organisch koolstofgehalte van bodem $F_{oc} = 0.043$ kg OC/kg bodem (Reijneveld et al., 2009), en K_{oc} de sorptie constante aan organische koolstof van de stof is.

Er werd voor bestrijdingsmiddelen geen openbare literatuur geraadpleegd. Gezien het grote aantal werkzame stoffen zou het buiten het bereik van dit project vallen om literatuur van voldoende kwaliteit te verzamelen, beoordelen en samen te vatten om er de gewenste kentallen uit te lichten.

4.1.2 Niet-standaard bodemorganismen

Er zijn verschillende kevers die erg algemeen voorkomen in het weidelandschap. Deze kevers, en met name hun larvale stadia, dienen als voedsel voor vogels en zoogdieren (mollen, dassen). Om deze reden was het interessant om te toetsen in hoeverre de aangetroffen bestrijdingsmiddelen mogelijk risico's vormen voor deze niet-standaard insecten.

Er is gezocht naar gegevens met betrekking tot de Rozenkever of Johanneskever (*Phyllopertha horticola*), waarvan de larven in grasland leven; de Junikever (*Amphimallon solstitiale*), waarvan de larven in bodem leven en worteldelen eten;

langpootmuggen (*Tipulidae*), die erg algemeen zijn en waarvan de larven (emelten) in grasland leven; en de Meikever (*Melolontha melolontha*) waarvan de larven in de bodem leven. Voor deze 4 soorten is gezocht in Scopus met zoektermen als 'soortnaam AND (toxic* OR pestic*)' en 'soil AND larvae AND pestic*'.

4.2 Verzamelen toxiciteitsgegevens veterinaire middelen

Voor de door Buijs en Samwel-Mantingh gerapporteerde veterinaire middelen (anti-parasitaire middelen) die door het RIKILT zijn gemeten (Bijlagen 2 en 3 van Buijs en Samwel-Mantingh, 2019) is getracht informatie te vergaren omtrent hun toxiciteit voor bodemorganismen. Er is via Google Scholar gezocht op de zoektermen 'veterinary parasiticides', 'parasitica', 'pesticides', 'insecticides', 'fungicides', 'insects', 'Coleoptera', 'Diptera', 'Aphodius', 'dung', 'manure', 'Onthophagus', 'Scarabidae', 'Scatophaga', 'cattle', 'NOEC', 'EC50', 'LC50', 'OECD', 'environmental risk assessment', in combinatie met de namen van de gerapporteerde veterinaire middelen (ivermectine, moxidectine, doramectine, fenbendazole, etc.).

4.3 Afleiding gebruikte toetsconcentraties

De gehalten van bestrijdingsmiddelen (metingen Eurofins) zijn getoetst aan een 'norm' voor effecten op bodemleven.

Het toetsen van de gevonden gehalten van bestrijdingsmiddelen aan effectconcentraties voor andere bodemorganismen (pestorganismen en/of hun larven: de Johanneskever *Phyllopertha horticola*, de Junikever *Amphimallon solstitiale*, de Langpootmug *Tipulidae*, en de meikever *Melolontha melolontha*) bleek helaas niet mogelijk omdat voor vrijwel geen bestrijdingsmiddelen toxiciteitswaarden voor deze organismen in de openbare literatuur beschikbaar waren.

De 'norm' voor effecten op bodemleven werd geschat op basis van de in de toelating gebruikte toxiciteitsgegevens voor de standaard bodemorganismen (de worm *Eisenia foetida*, de springstaart *Folsomia candida* en de mijt *Hypoaspis aculeifer*). De 'norm' werd als volgt afgeleid:

1. Indien een chronische NOEC/EC10 beschikbaar waren voor zowel *E. foetida* als voor *F. candida* en/of *H. aculeifer*, dan werd de laagste NOEC/10 gebruikt als 'norm'.
2. Indien slechts voor een enkele soort een chronische NOEC beschikbaar was, dan werd NOEC/100 gebruikt als 'norm'.
3. Als benadering voor de NOEC/EC10 kan – als chronische data ontbreken – gebruik worden gemaakt van EC50/10 als schatting van de NOEC/EC10.
4. Als slechts voor een enkele soort een EC50 beschikbaar is, dan wordt de 'norm' geschat als EC50/1000.

De gehalten aan veterinaire middelen (metingen RIKILT) werden getoetst aan effectconcentraties voor mestorganismen. Toetsing aan effectconcentraties voor standaard bodemorganismen (de worm *Eisenia foetida*, de springstaart *Folsomia candida* en de mijt *Hypoaspis aculeifer*) bleek niet mogelijk omdat voor deze bodemorganismen geen toxiciteitsgegevens werden gevonden.

Beoordeling combinatiewerking van mengsels van stoffen

Naast toetsing van de gemeten concentratie van elk der stoffen aan een voor die stof geldende norm of toxiciteitswaarde is getracht een indruk te krijgen in hoeverre de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen in grond/mest van eenzelfde bedrijf mogelijk tot risico's voor bodemorganismen zou kunnen leiden. Hierbij wordt het concept van 'concentratie additie' gehanteerd, waarbij wordt aangenomen dat elke stof, ongeacht zijn werkingsmechanisme, bijdraagt aan de totale toxiciteit naar rato van zijn aanwezigheid uitgedrukt als de verhouding tussen concentratie en norm. In concreto betekent dit dat de verhouding tussen concentratie en norm zoals die voor elke stof afzonderlijk wordt bepaald (zie sectie hierboven) wordt gesommeerd over alle aangetroffen stoffen.

Strikt genomen kan het 'Toxic Unit' concept alleen worden toegepast als de berekening van het aantal Toxic Units voor alle stoffen is gebaseerd op hetzelfde organisme. Dit is hier niet het geval omdat de 'norm' voor bodemleven voor de ene stof gebaseerd zal zijn op toxiciteit voor de worm en voor een andere stof mogelijk gebaseerd is op de toxiciteit voor de springstaart (als dat het gevoeligste organisme is voor die andere stof). Door Toxic Units voor elke afzonderlijke stof te baseren op de toxiciteit van het voor die stof meest gevoelige organisme wordt bij sommeren een hoger aantal Toxic Units berekend dan wanneer voor alle stoffen toxiciteitsgegevens voor dezelfde soort zouden zijn gebruikt. Daarom is de hier uitgevoerde sommatie een overschatting ('worst case') van het aantal Toxic Units dat voor iedere afzonderlijke soort zou zijn berekend (als de benodigde gegevens beschikbaar zouden zijn geweest voor iedere soort).

Een nadere verklaring van het 'Toxic Unit' concept is te vinden in het rapport van Weltje et al. (1995), dat een goed overzicht geeft van de aannames en methodieken die voor ons werk relevant geeft. Het meest relevant deel van dit rapport is overgenomen in bijlage 3.

Bij de berekening van het aantal Toxic Units wordt als concentratie C_i de voor iedere stof i de berekende concentratie in bodem gehanteerd. Als effectconcentratie $EC_{x,i}$ van stof i wordt de 'norm voor bodemorganismen' (berekend volgens de in 4.2 beschreven methodiek) genomen. De berekening geeft een indruk in hoeverre de aanwezigheid van meerdere stoffen leidt tot een gezamenlijke toxische belasting die mogelijk leidt tot chronische effecten op bodemorganismen in het algemeen.

4.4 Berekening blootstellingsconcentratie uit de meetgegevens

Het doel van het onderzoek is om na te gaan in hoeverre de stoffen die in mest aanwezig zijn mogelijk tot risico's voor bodemleven leiden. Om die reden werden de metingen die in voer, hooi en grond zijn uitgevoerd voor dit aspect niet verder in beschouwing genomen en werden alleen de concentraties in drijfmest en in vaste mest beoordeeld.

Aangenomen werd dat de mest wordt uitgereden en wordt ingewerkt in de grond, wat tot enige verdunning van de stoffen leidt. Bij de risicobeoordeling volgens de Biocidal Products Regulation (ECHA, 2017) wordt hierbij aangenomen dat de inwerkdiepte van vloeibare mest bij grasland 5 cm bedraagt en 20 cm bij grond voor akkerbouw ('arable land'). Voor inwerken van drijfmest is derhalve in de berekeningen een inwerkdiepte van 5 cm verondersteld, voor inwerken van vaste mest is een inwerkdiepte van 20 cm verondersteld.

Een inwerkdiepte van 5 cm correspondeert met een volume grond van $0.05 \times 100 \times 100 \text{ m}^3$ per hectare ($500 \text{ m}^3/\text{ha}$) wat bij een veronderstelde standaard droge bulkdichtheid van 1500 kg/m^3 (zoals ook gebruikt in de risicobeoordeling voor Biociden en voor GWB) leidt tot een gewicht van 750 ton bodem/ha.

De hoeveelheid uitgereden mest wordt in de ECHA risicobeoordeling (ECHA, 2017) gerelateerd aan het stikstofgehalte van de mest (jaarlijkse geoorloofde stikstofbelasting van 170 kg N/ha per jaar). Met een gemiddelde stikstofproductie van 144 kg/dier/jaar en een gemiddelde mestproductie van $28000 \text{ kg/dier/jaar}$ komt dit neer op uitrijden van circa 34 ton mest/ha/jaar. (Dierlijke mest en mineralen, 2017, CBS). Buijs en Samwel-Mantingh (2019, pagina 31) hanteren zelf een geschatte hoeveelheid mest van 10 - 50 ton/ha/jaar. We veronderstellen daarom hier een worst-case situatie waarbij 50 ton mest/ha/jaar wordt uitgereden.

Als 50 ton (drijf)mest per hectare per jaar wordt uitgereden leidt dit tot een verdunning van de mest in de grond met een factor 15. Voor stalmest wordt bij uitrijden op akkers verdunning met een factor 60 verondersteld (4x grotere inwerkdiepte).

Daarnaast wordt voor vaste mest verondersteld dat mestorganismen direct worden blootgesteld aan onverdunde mest. Dit zal met name optreden op mestvaalten etc., waar de stalmest enige tijd blijft liggen. De uitkomst van deze risicobeoordeling kan ook dienen als indicatie voor het risico voor mestorganismen van verse mest uitgescheiden op het land (koeienvlaaien). Deze verse weidemest is in het rapport van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) niet bemonsterd voor meting van de gehalten aan werkzame stoffen. De gehalten in stalmest staan derhalve model voor de gehalten in verse koeienvlaaien.

De door Eurofins en RIKILT gerapporteerde gehalten beneden de rapportagegrens van de betreffende stof ($< X \text{ } \mu\text{g/kg}$) zijn in de berekeningen geïnterpreteerd als 'de betreffende stof is niet aangetroffen' en het gehalte is gelijk aan nul verondersteld.

5 Resultaten

5.1 Toxiciteitswaarden bestrijdingsmiddelen

5.1.1 Standaard bodemorganismen

Voor enkele stofnamen was in eerste instantie niet goed duidelijk welke stoffen bedoeld werden, omdat voor de betreffende naam in de meetgegevens geen toelatingsgegevens werden gevonden. Het betreft hierbij 'DDAC' waarvoor de EU/EFSA toelatingsgegevens van didecyldimethylammonium-chloride zijn gebruikt, en BAC-12 en BAC-14 (die ook bekend staan onder de afkorting ADBAC). Voor deze laatste verbindingen, die ook als benzalkoniumchloride worden aangeduid, zijn geen toelatingsgegevens met betrekking tot toxiciteit voor bodemorganismen gevonden (volgens de Ctgb website is de stof toegelaten als biocide voor bestrijding van muizen binnenshuis en zijn daarom gegevens voor bodemorganismen niet vereist).

Volgens een persoonlijke mededeling van dhr. J. Buijs gaat het bij de als 'difenyyl' aangeduide stof om de stof met cas-nummer 92-52-4, en betreft het hier dus bifenyyl; om deze reden zijn voor 'difenyyl' gegevens van bifenyyl gebruikt.

Cinerin 1, Jasmolin 1 en Pyrethrin 1 (evenals Cinerin 2, Jasmolin 2 en Pyrethrin 2) vormen samen twee groepen van pyrethrines. Voor de afzonderlijke stoffen werden geen EU/EFSA toelatingsgegevens gevonden, wel voor de 'pyrethrins' als stofgroep. In de PPDB werden dezelfde toxiciteitsgegevens voor *Eisenia foetida* voor alle 6 de stoffen gegeven. Om deze reden zijn voor alle zes de stoffen de toxiciteitsgegevens voor *Eisenia foetida* voor 'pyrethrins' gebruikt zoals die in de EU/EFSA toelatingsgegevens voor 'pyrethrins' zijn gevonden.

Soms zijn geen toxiciteitswaarden voor bodemorganismen vereist omdat transport van de stoffen naar bodem bij de beoogde toepassing(en) onwaarschijnlijk wordt geacht. Voor het grootste gedeelte (89 van de 108) van de in mest aangetroffen bestrijdingsmiddelen werden acute en/of chronische toxiciteitsgegevens voor tenminste 1 standaard bodemorganismen gevonden, zodat voor deze stoffen een 'norm' voor de bodem kon worden afgeleid.

Voor 3 stoffen werden gegevens ontleend aan ECHA documenten, waaraan een PNEC voor bodem (piperonyl butoxide, norm 0.098 mg/kg) of een 14-dagen LC50 voor een bodemorganisme (BAC-12, BAC-14, norm 1 mg/kg gelijk verondersteld aan de norm voor DDAC) kon worden ontleend. De norm voor piperonyl butoxide is gebaseerd op toxiciteitsgegevens voor een muggenlarve, voor DDAC is de norm gebaseerd op toxiciteitsgegevens voor een worm.

Voor de stoffen hexachloorbenzeen, p,p'-DDT, permethrin-cis en permethrin-trans werden de gegevens aan de online database 'Pesticide Properties Database' (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/index.htm>) ontleend (voor beide permethrin isomeren werd dezelfde waarde voor permethrin uit de PPDB gebruikt).

Voor pentachlooraniline, pentachloorbenzeen en p,p'-DDE werden getallen uit een (offline) eerdere versie van de PPDB gebruikt.

De chronische NOEC_{worm} voor pirimifos-methyl (0.02 mg/kg) is ontleend aan de US EPA database. Het betreft een eindpunt (verstoring flux over membranen) dat niet gangbaar is als eindpunt in de risicobeoordeling, maar dat gezien het gebrek aan reguliere toxiciteitswaarden is gebruikt als conservatieve schatting van de toxiciteit en de voorkeur verdient boven een schatting van de toxiciteit op basis van een MTR_{water}.

De waarde voor de chronische NOEC_{worm} voor cyfluthrin is ontleend aan de US EPA database. Weliswaar bevatte de PPDB database een getal voor NOEC_{worm}, maar hier werd de NOEC gegeven als > 1000 mg/kg, terwijl de EPA database een concreet getal bevatte (0.384 mg/kg) dat gezien het verschil in grootte als conservatief kan worden beschouwd.

Geschatte waarden van MTR_{sediment} zijn gebruikt voor bifenyl (norm: 0.51 mg/kg), difenylamine (norm 0.212 mg/kg), mefosfolan (norm: 0.0000213 mg/kg) en vamidothion (norm 0.000572 mg/kg). Deze MTRs voor water zijn gebaseerd op toxiciteitsgegevens voor waterorganismen (vissen en kreeftachtigen). Uit de MTRs voor water zijn MTRs voor sediment geschat op basis van equilibrium partitie.

Voor 4 metabolieten (chlorothalonil-4-hydroxy, fipronil-sulfone, prochloraz-desimidazole-amino, prochloraz-desimidazole-formylamino) werden in het EU-dossier van de moederstof geen toxiciteitsgegevens voor bodemorganismen gevonden. Er is aangenomen dat dit aangeeft dat deze metabolieten niet relevant werden geacht voor effecten op bodemleven.

Voor cafeïne, deet, etoxyquin, fenylfenol-2, hexazinon en picaridin konden geen normen voor bodemleven worden gevonden en/of geschat omdat de hiervoor benodigde gegevens ontbraken.

5.1.2 Niet-standaard bodemorganismen

Het onderzoek naar toxiciteitswaarden voor de Meikever, Johanneskever, Junikever en Langpootmuggen leverde geen bruikbare getallen op.

In het onderzoek naar toxiciteitswaarden van veterinaire middelen voor mestorganismen (resultaten hiervan worden in een van de volgende secties beschreven) werden echter ook gegevens gevonden voor enkele insecticiden (dimethoaat, deltamethrin, cypermethrin en cyfluthrin). Het betreft waarden voor de mestkever *Aphodius constans*, de spiegelkever *Hister* spp. en de bruine mestkever *Ontophagus gazella*.

In onderstaande tabel is, indien waarden voor meerdere soorten beschikbaar waren, de waarde voor de meest gevoelige soort gebruikt. Indien meerdere waarden voor dezen soort beschikbaar waren is de laagste waarde opgenomen.

Tabel 1. Gevonden toxiciteitswaardes van bestrijdingsmiddelen voor niet-standaard bodemorganismen.

Stof	Soort	Chronische NOEC (ug/kg)	Acute EC50 (ug/kg)	Eindpunt	Referentie
Dimethoaat	<i>Aphodius constans</i>	1000	2800	Overleven larven 3 wk	Römbke et al., 2007
Deltamethrin	<i>Hister spp.</i>		10	Overleven	Vale et al., 2004
Cypermethrin	<i>Hister spp.</i>		60	Overleven	Vale et al., 2004
Cyfluthrin	<i>Onthophagus gazella</i>		40	Overleven	Vale et al., 2004

5.2 Toxiciteitswaarden veterinaire middelen

5.2.1 Standaard bodemorganismen

Voor de standaard bodemorganismen (*Eisenia foetida*, *Folsomia candida*, *Hypoaspis aculeifer*) werden geen toxiciteitsgegevens voor veterinaire middelen gevonden. Navraag bij het College ter Beoordeling van Geneesmiddelen, dat ook de toelating van veterinaire geneesmiddelen 'beheert', leverde geen toegang tot aanvullende gegevens voor standaard bodemorganismen op.

5.2.2 Niet-standaard bodemorganismen

De meeste toxiciteitswaarden die werden gevonden hebben betrekking op niet-Europese soorten. De meest interessante soorten betreffen twee vliegen en een kever die in Europa voor komen. De strontvlieg *Scatophaga stercoraria* komt zeer algemeen voor in Europa, evenals de vlieg *Musca autumnalis*. Daarnaast zijn er relatief veel gegevens gevonden voor de mestkever *Aphodius constans* welke in diverse Europese landen voorkomt. Indien een waarde voor een van deze drie soorten beschikbaar was, werd daaraan de voorkeur gegeven, en werd de waarde voor de meest gevoelige soort gebruikt. Indien geen waarden voor een van deze drie soorten beschikbaar waren werd de waarde voor de meest gevoelige niet-Europese soort gebruikt. Indien meerdere waarden voor deze soort beschikbaar waren, is de laagste waarde opgenomen. Uiteindelijk zijn waarden gebruikt voor de vlieg *Musca autumnalis*, de gele of gouden mestvlieg *Scatophaga stercoraria*, de mestkever *Aphodius constans*, de steekvlieg *Haematobia irritans*, en de bruine mestkever *Onthophagus gazella*.

Commented [4]: Klopt dit wel?

Tabel 2. Gevonden toxiciteitswaardes voor diergeneesmiddelen voor niet-standaard bodemorganismen.

Stof	Soort	Familie	Chronische NOEC (µg/kg)	Acute EC50 (µg/kg)	Eindpunt	Referentie
Ivermectine	<i>Musca autumnalis</i>	Diptera	1.1 – 3.3	4.65	Sterfte	Römbke et al., 2010
	<i>Scatophaga stercoraria</i>	Diptera		0.051	Sterfte	Köveccses & Marcogliese, 2005
	<i>Scatophaga stercoraria</i>	Diptera	0.84		Ontwikkelingstijd	Römbke et al., 2009

	<i>Saltella sphondylii</i>	Diptera		0.199	Emergence	Blanckenhorn et al., 2013
Moxidectine	<i>Aphodius constans</i>	Coleoptera		4000 – 5400		Hempel et al., 2006
	<i>Haematobia irritans</i>	Diptera	64			Fort Dodge, 1997
Doramectine	<i>Onthophagus gazella</i>	Coleoptera	2.4	12.5	Reproductie	Pfizer inc., 1996
Fenbendazole	<i>Onthophagus gazella</i>	Coleoptera	>770	770		Hoechst-Roussel, 1995

5.2.3 Samenvatting gevonden toxiciteitsgegevens

Voor standaard bodemorganismen werden voor 92 van de 108 gerapporteerde bestrijdingsmiddelen een EC50, NOEC of PNEC gevonden voor tenminste 1 van de standaard organismen. Voor 6 bestrijdingsmiddelen werd een MTR voor sediment berekend uit een MTR voor water. Voor 4 metabolieten werden in de dossiers van de moederstof geen gegevens vermeld en is aangenomen dat de betreffende metaboliet niet relevant werd geacht voor effecten op bodemleven. Voor 6 bestrijdingsmiddelen werden geen toxiciteitsgegevens voor standaard bodemorganismen gevonden (niet toegelaten of gegevens niet vereist vanwege gering geschatte kans op blootstelling in de bodem). Voor geen enkele van de gerapporteerde veterinaire middelen werden toxiciteitsgegevens voor standaard bodemorganismen gevonden.

Voor niet-standaard bodemorganismen werden voor 3 van de gerapporteerde bestrijdingsmiddelen (cyfluthrin, cypermethrin en deltamethrin) en voor 4 van de gerapporteerde veterinaire middelen (doramectine, fenbendazole, ivermectine en moxidectine) toxiciteitsgegevens voor een of meer soorten gevonden.

5.3 Resultaten toetsing individuele stoffen aan standaard bodemorganismen

De voor grond berekende danwel rechtstreeks in mest gemeten concentraties bestrijdingsmiddelen en veterinaire middelen worden vergeleken met de 'norm' of chronische toxiciteit voor standaard bodemorganismen. In deze sectie gebeurt dat per individuele stof. Een indicatie wat de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen in mest van eenzelfde bedrijf mogelijk betekent voor het risico voor bodemleven (combinatietoxiciteit) gebeurt in een latere sectie.

5.3.1 Bestrijdingsmiddelen

Er zijn in totaal 975 metingen in drijfmest of vaste mest waaruit een concentratie in bodem is berekend. Van de 975 berekende concentraties in bodem konden er 69 niet worden getoetst aan de norm voor bodemorganismen omdat die voor de betreffende stoffen niet beschikbaar was (41 metingen) of omdat de meting resulteerde in een gehalte beneden de rapportagegrens (28 metingen). Bij deze 69 niet-getoetste concentraties betreft het metingen aan de 15 stoffen in onderstaande tabel.

Tabel 3. Bestrijdingsmiddelen welke niet getoetst konden worden.

Stof	Aantal metingen in drijf- of vaste mest
Caffeïne	11 ^A
Glyphosate	8
Glufosinate	15
Glufosinate-ammonium	4
Chlorothalonil-4-hydroxy	3 ^A
Deet	5 ^A
Fenylfenol-2	5 ^A
Hexazinon	1 ^A
Fipronil-sulfone	3 ^A
Picaridin	2 ^A
AMPA	1
Prochloraz-desimidazole-amino	4 ^A
Prochloraz-desimidazole-formylamino	2 ^A
2,4-DB	1 ^A
Etoxyquin	4 ^A

^A Metingen niet getoetst aan bodemnorm omdat er geen waarde voor de norm beschikbaar was; niet gemarkeerde metingen zijn niet getoetst aan bodemnorm omdat de meetwaarde beneden de rapportagegrens was.

Van de in bodem berekende concentratie werden er 906 getoetst aan de norm voor bodemorganismen, waarvan in slechts een enkel geval sprake was van een overschrijding van deze norm. De 'top 10' qua overschrijding of benadering van de norm voor bodemorganismen is in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 4. Top 10 van stoffen welke de norm voor bodemorganismen het dichtste benaderen.

Stofnaam	Bedrijf	Matrix	$C_{\text{bodernorm}}$ / Bodemnorm
Epoxiconazole	25	Drijfmest	2.47
Pirimifos-methyl	25	Drijfmest	0.69
Epoxiconazole	3	Drijfmest	0.54
Epoxiconazole	17	Vaste mest	0.42
Epoxiconazole	24	Vaste mest	0.20
Epoxiconazole	4	Drijfmest	0.17
Mefosfolan	23	Drijfmest	0.16
Tebuconazole	25	Drijfmest	0.10
Metconazole	25	Drijfmest	0.07
Deltamethrin	25	Drijfmest	0.05

Alleen voor epoxiconazole wordt de norm voor bodemorganismen overschreden. Er staan 6 verschillende stoffen in de 'top 10': epoxiconazole (5 keer), pirimifos-methyl, mefosfolan, tebuconazole, metconazole en deltamethrin (allen 1 keer). Voor de 'top 10' geldt dat de in bodem berekende concentratie van een individuele stof hoger is dan 5% van de norm voor bodemorganismen, voor alle andere metingen in mest geldt dat de berekende concentraties van individuele stoffen lager zijn dan 5% van de norm voor bodemorganismen.

5.3.2 Veterinaire middelen

Door het ontbreken van gegevens met betrekking tot de toxiciteit van veterinaire middelen voor standaard bodemorganismen is toetsing niet mogelijk.

5.4 Resultaten toetsing individuele stoffen aan niet-standaard bodemorganismen

De rechtstreeks in mest gemeten concentraties bestrijdingsmiddelen en veterinaire middelen worden vergeleken met de 'norm' of chronische toxiciteit voor niet-standaard bodemorganismen. In deze sectie gebeurt dat per individuele stof. Een indicatie wat de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen in mest van eenzelfde bedrijf mogelijk betekent voor het risico voor bodemleven (combinatietoxiciteit) gebeurt in een latere sectie.

5.4.1 Bestrijdingsmiddelen

Op één van de bedrijven zijn cypermethrin en deltamethrin gevonden in vaste mest in gehalten van 0.10 µg/kg vers gewicht en 2.85 µg/kg vers gewicht resp. De EC50 (overleven) voor de spiegelkever *Hister* spp. van deze stoffen bedraagt 60 en 10 µg/kg mest resp. Cypermethrin is derhalve in vaste mest aanwezig in concentraties waarvan geen acute risico's verwacht mogen worden. Deltamethrin is op dit bedrijf aanwezig in vaste mest in concentraties die mogelijk acute effecten in deze keversoort zouden kunnen veroorzaken.

5.4.2 Veterinaire middelen

Van de veterinaire middelen waarvoor toxiciteitsgegevens voor mestorganismen beschikbaar zijn (doramectine, fenbendazole, ivermectine en moxidectine) zijn de gehalten in vaste mest allen beneden de rapportagegrens. Een uitzondering vormen 2 metingen voor ivermectine, die hoger zijn dan de rapportagegrens. Van deze gerapporteerde getallen wordt echter aangegeven dat zij wegens de grote meetonzekerheid indicatief en minder betrouwbaar zijn.

Voor doramectine ligt de rapportagegrens in vaste mest op 1 µg/kg, terwijl de chronische toxiciteitswaarde op 2.4 µg/kg ligt. De gehalten in vaste mest zijn dus mogelijk slechts weinig lager dan de niveaus waarop chronische effecten zijn te verwachten. Met zekerheid kan hierover echter geen uitspraak worden gedaan, omdat het werkelijke gehalte doramectine onbekend is.

Voor fenbendazole ligt de rapportagegrens in vaste mest op 1 µg/kg, terwijl de chronische toxiciteitswaarde 770 µg/kg bedraagt. De gehalten in vaste mest zijn dus beduidend lager dan het niveau waarop een chronisch risico kan worden verwacht.

Voor ivermectine zijn voor 2 monsters relatief hoge gehalten (2 resp. 12 µg/kg) gerapporteerd, maar is aangegeven dat er sprake was van grote onbetrouwbaarheid in de verkregen resultaten. Interpretatie van deze gehalten in termen van mogelijk risico is daarom niet goed mogelijk. Alle andere gerapporteerde gehalten in vaste mest liggen

beneden de rapportagegrens van 1 µg/kg, terwijl de chronische toxiciteitswaarde 0.84 µg/kg bedraagt. Deze gehalten in vaste mest zijn dus mogelijk (enigszins) hoger dan het niveau waarop chronische effecten zijn te verwachten. Met zekerheid kan hierover echter geen uitspraak worden gedaan, omdat het werkelijke gehalte ivermectine onbekend is.

Voor moxidectine ligt de rapportagegrens in vaste mest op 5 µg/kg, terwijl de acute toxiciteitswaarde 4000 – 5000 µg/kg bedraagt (geen chronische toxiciteitswaarde beschikbaar). De gehalten in vaste mest zijn dus beduidend lager dan het niveau waarop een acuut risico kan worden verwacht.

5.5 Resultaten toetsing mengsels van stoffen aan standaard bodemorganismen

De voor bodem berekende dan wel rechtstreeks in mest gemeten concentraties bestrijdingsmiddelen en veterinaire middelen worden vergeleken met de 'norm' of chronische toxiciteit voor standaard bodemorganismen. In deze sectie gebeurt dat op een zodanige manier dat rekening wordt gehouden met de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen in grond/mest door de bijdrage van individuele stoffen te sommeren over alle aangetroffen stoffen (combinatietoxiciteit). Hierbij wordt het concept van 'concentratie additie' gehanteerd, waarbij wordt aangenomen dat elke stof, ongeacht zijn werkingsmechanisme, bijdraagt aan de totale toxiciteit naar rato van zijn aanwezigheid uitgedrukt als de verhouding tussen concentratie en norm.

5.5.1 Bestrijdingsmiddelen

Er zijn in totaal 26 monsters drijfmest of vaste mest geanalyseerd op de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen. Deze monsters waren afkomstig van 22 bedrijven. Op bedrijven 1, 7 en 10 werd geen mest bemonsterd, terwijl op bedrijven 16, 21 en 24 zowel drijf- als vaste mest werd bemonsterd, en op bedrijf 20 drijfmest van zowel rundvee als van varkens afzonderlijk bemonsterd werd.

Onderstaande tabel geeft een overzicht per bedrijf hoeveel verschillende bestrijdingsmiddelen in de mest werden aangetroffen en waarvoor een concentratie in de grond is uitgerekend, en hoeveel 'Toxic Units' (berekend op basis van de norm voor bodemorganismen) aan bestrijdingsmiddelen dit omvatte.

Tabel 5. Mengseltoxiciteit van bestrijdingsmiddelen in grond.

Bedrijf	Matrix	Aantal BM aangetroffen	Aantal Toxic Units in bodem op basis van norm bodemorganismen	Stof met hoogste aantal Toxic Units bodem
2	Vaste paardenmest	10	0.022	Prothioconazole
3	Drijfmest	24	0.567	Epoxiconazole
4	Drijfmest	16	0.214	Epoxiconazole
5	Drijfmest	9	0.016	Fthalimide
6	Drijfmest	10	0.063	Metamitron
8	Drijfmest	23	0.016	Fthalimide
9	Drijfmest	12	0.026	Deltamethrin
11	Drijfmest	7	0.003	Glyphosate
12	Drijfmest	11	0.018	Epoxiconazole
13	Drijfmest	10	0.036	Epoxiconazole
14	Drijfmest	4	0.004	Diflubenzuron
15	Drijfmest	9	0.005	Thiamethoxam
16	Drijfmest	6	0.001	Prothioconazool-desthio
16	Vaste mest	4	0.001	Glyphosate
17	Vaste mest	26	0.432	Epoxiconazole
18	Drijfmest	26	0.035	Epoxiconazole
19	Vaste mest	11	0.082	Epoxiconazole
20	Drijfmest	11	0.003	Glyphosate
20	Drijfmest varkens	24	0.018	Piperonyl butoxide
21	Vaste mest	8	0.017	Epoxiconazole
21	Drijfmest	11	0.039	Epoxiconazole
22	Drijfmest	12	0.040	Pyrethrin 1
23	Drijfmest	46	0.170	Mefosfolan
24	Vaste mest	26	0.135	Epoxiconazole
24	Drijfmest	8	0.026	Epoxiconazole
25	Drijfmest	28	3.48	Epoxiconazole

Er zijn grote verschillen tussen de monsters, zowel qua aantal aangetroffen bestrijdingsmiddelen, als ook voor wat betreft het aantal 'Toxic Units' en de stoffen die daar in de hoogste mate aan bijdragen.

Het aantal Toxic Units voor bodemorganismen, gesommeerd over alle stoffen, overschrijdt de waarde van 0.1 eenheden in 6 van de berekende bodemconcentraties. Op bedrijven 3, 4, 23 en 25 is dit het gevolg van het uitrijden van drijfmest, terwijl op bedrijven 17 en 24 het uitrijden van vaste mest leidt tot meer dan 0.1 Toxic Units.

Bij de drijfmest van bedrijf 23 is het gesommeerde aantal Toxic Units 0.17, waarvan de stof mefosfolan 0.158 Toxic Units voor zijn rekening neemt. Mefosfolan is een van de stoffen waarvoor het aantal Toxic Units vanwege het ontbreken van 'reguliere toxiciteitsgegevens' voor bodemorganismen op basis van een MTR wordt berekend. Bovendien is de concentratie van de stof in drijfmest (0.051 µg/kg) beneden de (veronderstelde want in de rapportage niet expliciet vermelde) rapportagegrens van 0.1 µg/kg. Het voor mefosfolan berekende aantal Toxic Units is dan ook zeer onzeker.

5.5.2 Veterinaire middelen

Door het ontbreken van gegevens met betrekking tot de toxiciteit van veterinaire middelen voor standaard bodemorganismen is toetsing niet mogelijk.

5.6 Resultaten toetsing mengsels van stoffen aan niet-standaard bodemorganismen

De rechtstreeks in mest gemeten concentraties bestrijdingsmiddelen en veterinaire middelen worden vergeleken met de 'norm' of chronische toxiciteit voor niet-standaard bodemorganismen. In deze sectie gebeurt dat op een zodanige manier dat rekening wordt gehouden met de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen in mest door de bijdrage van individuele stoffen te sommeren over alle aangetroffen stoffen (combinatietoxiciteit). Hierbij wordt het concept van 'concentratie additie' gehanteerd, waarbij wordt aangenomen dat elke stof, ongeacht zijn werkingsmechanisme, bijdraagt aan de overall toxiciteit naar rato van zijn aanwezigheid uitgedrukt als de verhouding tussen concentratie en norm.

5.6.1 Bestrijdingsmiddelen

De enige (niet-standaard) soort waarvoor toxiciteitsgegevens beschikbaar zijn voor meerdere (2) stoffen is de spiegelkever *Hister* spp., voor alle andere niet-standaard bodemorganismen zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om combinatiewerking van stoffen te toetsen.

Zoals reeds bij de analyse van individuele stoffen vermeld, werden op één van de bedrijven cypermethrin en deltamethrin gevonden in vaste mest in gehalten van 0.10 µg/kg vers gewicht en 2.85 µg/kg vers gewicht resp. De EC50 (overleven) voor *Hister* spp. van deze stoffen bedraagt 60 en 10 µg/kg mest resp. Het 'mengsel' wordt derhalve gedomineerd door de aanwezige concentratie van deltamethrin, dat op dit bedrijf in vaste mest aanwezig is in een concentratie die mogelijk acute effecten in de keversoort *Hister* spp. zouden kunnen veroorzaken.

5.6.2 Veterinaire middelen

Van de veterinaire middelen waarvoor toxiciteitsgegevens voor mestorganismen beschikbaar zijn (doramectine, fenbendazole, ivermectine en moxidectine) zijn de gehalten in vaste mest allen beneden de rapportagegrens. Een uitzondering vormen 2 metingen voor ivermectine, die hoger zijn dan de rapportagegrens. Aangezien alleen ivermectine mogelijk is aangetroffen boven de rapportagegrens is er geen sprake van een 'mengsel' van veterinaire middelen.

5.7 Samenvatting toetsing aan normen

Voor 975 metingen in drijfmest of vaste mest werd een concentratie in bodem berekend. Hiervan werden er 906 getoetst aan de norm voor bodemleven. Er was slechts in een

enkel geval sprake van overschrijding van de norm voor bodemleven (epoxiconazool, bedrijf 25).

Op een van de bedrijven is deltamethrin aanwezig in vaste mest in concentraties die 30% van de acute effectconcentratie voor de spiegelkever *Hister* spp. bedragen, en dus mogelijk enige acute effecten voor deze kever zouden kunnen veroorzaken.

Voor doramectine zijn de gerapporteerde gehalten in vaste mest allen beneden de rapportagegrens van 1 µg/kg, terwijl de chronische toxiciteitswaarde op 2.4 µg/kg ligt. De gehalten in vaste mest zijn dus mogelijk slechts weinig lager dan de niveaus waarop chronische effecten zijn te verwachten. Met zekerheid kan hierover echter geen uitspraak worden gedaan, omdat het werkelijke gehalte doramectine onbekend is.

Voor ivermectine zijn voor 2 monsters relatief hoge gehalten (2 resp. 12 µg/kg) gerapporteerd, maar is aangegeven dat er sprake was van grote onbetrouwbaarheid in de verkregen resultaten. Interpretatie van deze gehalten in termen van mogelijk risico is daarom niet goed mogelijk. Alle andere gerapporteerde gehalten in vaste mest liggen beneden de rapportagegrens van 1 µg/kg, terwijl de chronische toxiciteitswaarde 0.84 µg/kg bedraagt. Deze gehalten in vaste mest zijn dus mogelijk (enigszins) hoger dan het niveau waarop chronische effecten zijn te verwachten. Met zekerheid kan hierover echter geen uitspraak worden gedaan, omdat het werkelijke gehalte ivermectine onbekend is.

Van de 26 mestmonsters zijn er 6 waarvoor het gezamenlijke in de bodem berekende gehalte aan bestrijdingsmiddelen (sommatie van 'Toxic Units' over alle bestrijdingsmiddelen) hoger is dan 0.1 Toxic Unit.

Bij de drijfmest van bedrijf 23 is het gesommeerde aantal Toxic Units 0.170, waarvan de stof mefosfolan 0.158 Toxic Units voor zijn rekening neemt. Mefosfolan is een van de stoffen waarvoor het aantal Toxic Units vanwege het ontbreken van 'reguliere toxiciteitsgegevens' voor bodemorganismen op basis van een MTR wordt berekend. Bovendien is de in mest gerapporteerde concentratie waarschijnlijk beneden de rapportagegrens en daarom onbetrouwbaar.

Bij de drijfmest van bedrijf 25 is het gesommeerde aantal Toxic Units 3.48, waarvan de stoffen epoxiconazool (2.47 Toxic Units) en pirimifos-methyl (0.69 Toxic Units) het grootste gedeelte voor hun rekening nemen.

Stoffen in de top-10

Onderstaande tabel geeft de 'top-10' van stoffen waarvoor in bodem het hoogste aantal 'Toxic Units' is berekend. De tabel geeft de in mest gemeten concentraties. Bij alle monsters betreft het drijfmest, behalve waar is aangegeven dat het om vaste mest gaat.

Tabel 6. Top-10 van bestrijdingsmiddelen in mest, op basis van Toxic Units.

Stofnaam	Bedrijf	Matrix	C _{mest} (µg/kg vers)
Epoxiconazole	25	Drijfmest	31
Pirimifos-methyl	25	Drijfmest	2.1
Epoxiconazole	3	Drijfmest	6.8
Epoxiconazole	17	Vaste mest	21
Epoxiconazole	24	Vaste mest	9.8
Epoxiconazole	4	Drijfmest	2.1
Mefosfolan	23	Drijfmest	0.05
Tebuconazole	25	Drijfmest	229
Metconazole	25	Drijfmest	9.6
Deltamethrin	25	Drijfmest	11.4

Epoxiconazole is een fungicide uit de groep van de azolen. Het wordt gebruikt in granen tegen meeldauw en verschillende vormen van roest. Er zijn meerdere gewasbeschermingsmiddelen op basis van (onder meer) epoxiconazole toegelaten in Nederland tot 1 januari 2023.

Pirimifos-methyl is een organofosfor insecticide dat wordt gebruikt in granen in opslag tegen kevers, rupsen en vlinders. Er zijn gewasbeschermingsmiddelen op basis van pirimifos-methyl toegelaten in Nederland tot 12 januari 2023 (Actellic 50).

Mefosfolan is een organofosfor insecticide. Het is niet toegelaten (geweest) in de EU en is ook niet toegelaten in de USA.

Tebuconazole is een fungicide uit de groep van de azolen. Het wordt gebruikt in verschillende granen tegen meeldauw en verschillende vorm van roest en als houtconserveringsmiddel. Er zijn meerdere gewasbeschermingsmiddelen toegelaten tot 2022 en meerdere biociden toegelaten tot 2025.

Metconazole is een fungicide uit de groep van de azolen. Het wordt gebruikt in verschillende granen tegen bladplekkenziekte, bruine roest en Fusarium. Er zijn meerdere gewasbeschermingsmiddelen toegelaten tot 2022.

Deltamethrin is een insecticide uit de groep van de synthetische pyrethroiden. Het wordt gebruikt in verschillende akkerbouwgewassen tegen luizen, kevers en trips en als biocide binnenshuis tegen meerdere kruipende insecten. Er zijn meerdere middelen toegelaten als biocide en gewasbeschermingsmiddel in Nederland tot 2028 en 2021 resp. Synthetische pyrethroiden worden bij toepassing vaak gecombineerd met piperonyl butoxide dat de afbraak van het pyrethroid vertraagt en daarmee de werkzaamheid vergroot. Het is daarom waarschijnlijk geen toeval dat piperonyl butoxide in een relatief hoge concentratie wordt gevonden op een bedrijf waar ook een hoge concentratie deltamethrin in de mest werd gevonden.

Opvallend is dat fungiciden uit de groep van de azolen (epoxiconazool, tebuconazool en metconazool) relatief sterk vertegenwoordigd zijn. De middelen met deze stoffen worden vooral ingezet in granen tegen meeldauw, roest en bladvlekkenziekten.

6 Discussie

6.1 Algemeen

In Over het algemeen lijken de berekende concentraties aan bestrijdingsmiddelen ver beneden concentraties waarbij effecten op bodemorganismen kunnen worden verwacht. In 10 gevallen bedraagt de voor bodem berekende concentratie van een individuele stof meer dan 5% van de norm voor bodemorganismen. De enige stof waarvoor een concentratie in bodem is berekend die de norm voor bodemorganismen overschrijdt is epoxiconazool waarvoor op bedrijf 25 een hoge concentratie in drijfmest (31 µg/kg) is gerapporteerd.

Op een van de bedrijven is deltamethrin aanwezig in vaste mest in concentraties die 30% van de acute effectconcentratie voor de spiegelkever *Hister* spp. bedragen, en dus mogelijk acute effecten in deze kever zouden kunnen veroorzaken.

Omdat de werkelijke gehalten voor de gerapporteerde veterinaire middelen onbekend zijn (want: gerapporteerd als beneden de rapportage grens, of gekenmerkt als weinig betrouwbaar) kan voor doramectine en ivermectine niet met zekerheid worden gezegd in hoeverre de aanwezigheid van deze stoffen tot effecten op bodemleven zal leiden. Voor de overige gerapporteerde veterinaire middelen ontbreken toxiciteitsgegevens om een uitspraak over mogelijke risico's te kunnen doen.

De voor de analyse beschikbare gegevens (in mest gemeten concentraties van bestrijdingsmiddelen en veterinaire middelen) weerspiegelen een momentopname, omdat er sprake is van eenmalige bemonstering. Dit maakt het niet mogelijk om algemeen geldende conclusies te trekken. Er zijn slechts twee waarnemingen waarvoor is geconstateerd dat er mogelijk sprake is van risico voor bodemleven. Dit betreft de aanwezigheid van epoxiconazool in drijfmest van een enkel bedrijf, en de aanwezigheid van deltamethrin in vaste mest die in onverdunde vorm aanwezig is in concentraties die mogelijk acute effecten in een keversoort zouden kunnen veroorzaken.

6.2 Tijdsaspect

De door Buijs et al. (2019) gerapporteerde concentraties in mest en andere matrices geven de situatie op het moment van bemonstering weer. Onduidelijk is in hoeverre deze momentopname representatief is voor de situatie op andere momenten.

Het lijkt aannemelijk dat de gerapporteerde gehalten in stalmest de gehalten in verse vlaaien onderschatten. Afbraak van de stoffen tussen het tijdstip van uitscheiding en het moment van bemonstering/meting kan hebben bijgedragen aan een verlaging van het gehalte. Daar staat tegenover dat afbraak gedurende de blootstelling van

Commented [6126] (5): Misschien goed om hier het toaal aantal metingen nog eens te herhalen, dat plaatst het onderstaande in het juiste perspectief.

bodemorganismen, wat zou leiden tot een gemiddeld lagere blootstellingsconcentratie, wordt verwaarloosd en het risico voor sommige stoffen derhalve wordt overschat. Daarnaast wordt ook de afbraak die mogelijk optreedt tussen het tijdstip van monsternamen en het moment van uitrijden/inwerken verwaarloosd. Ook dit leidt mogelijk tot een overschatting van het werkelijk optredende risico.

Om een beter beeld te krijgen van de maximale en gemiddelde concentraties van bestrijdingsmiddelen in mest zou het nodig zijn om verse mest te bemonsteren en opgeslagen mest in de tijd te volgen.

6.3 Simultane aanwezigheid van meerdere stoffen: combinatiewerking

In de beoordeling van de risico's die mogelijk optreden als gevolg van de gelijktijdige aanwezigheid van meerdere stoffen (mengsel- of combinatietoxiciteit) is aangenomen dat de concentratie van alle stoffen, mits genormeerd naar de toxiciteit van de stof en derhalve uitgedrukt als 'Toxic Unit', zal bijdragen aan de totale risico naar rato van zijn aanwezigheid/concentratie. Dit betekent dat sommatie van Toxic Units plaats vindt over stoffen met verschillend werkingsmechanisme. Dit is een pragmatische keuze omdat 1) werkingsmechanismen voor niet-doelwit soorten veelal onbekend zijn en dus groepering naar werkingsmechanismen niet goed mogelijk is, en 2) in praktijk veelal blijkt dat het gebruik van concentratie-additie over alle werkingsmechanismen leidt tot een 'worst case' schatting van de te verwachten toxiciteit (Deneer et al., 2000).

Bovendien is de sommatie van Toxic Units uitgevoerd over een 'norm' voor bodemleven die niet voor elke stof is gebaseerd op hetzelfde organisme (welk organisme het gevoeligst is voor een stof zal per stof verschillen). Daarom is de hier uitgevoerde sommatie een overschatting van het aantal Toxic Units dat voor iedere afzonderlijke soort zou zijn berekend (als de benodigde gegevens beschikbaar zouden zijn geweest voor iedere soort), zodat ook hier sprake is van een 'worst case' schatting van de te verwachten toxiciteit.

Men dient echter te bedenken dat het eventueel optreden van interacties in de werking van stoffen in de vorm van antagonisme (verzwakking van het effect) of synergisme (versterking van het effect) kan leiden tot onjuistheden in de geschatte risico's. Er is relatief weinig informatie omtrent het optreden van dergelijke interacties in de bodem. Voor waterorganismen zijn meer studies naar combinatiewerking van stoffen met verschillend werkingsmechanismen uitgevoerd, waarbij het optreden van interacties relatief zeldzaam is gebleken (Deneer et al., 2000; Cedergreen, 2014).

Voor de situaties waarin combinatiewerking zoals berekend met concentratie-additie een indicatie geeft dat er mogelijk sprake is van risico's voor bodemleven wordt het 'mengsel' zodanig gedomineerd door de aanwezigheid van 1 of 2 stoffen dat de beoordeling van de combinatiewerking weinig toevoegt ten opzichte van de beoordeling op basis van individuele stoffen.

Een mogelijke manier om aannames omtrent het al dan niet optreden van synergisme of antagonisme tussen stoffen te vermijden is het inzetten van bio-assays, waarbij eventuele interacties tussen stoffen tot uiting komen in het resulterende effect. Nadeel van het gebruik van bio-assays is het ontbreken van informatie omtrent de oorzaak van eventueel geconstateerde effecten. Bio-assays dienen als men causaliteit aan wil tonen dan ook altijd gecombineerd te worden met de resultaten van chemische analyses en met toxiciteitsgegevens voor de soorten waarvoor effecten zijn geconstateerd.

6.4 Conclusies beoordeling risico's

Voor 98 van de 108 in mest aangetroffen bestrijdingsmiddelen waren voldoende toxiciteitsgegevens beschikbaar om een 'norm' voor bodemorganismen af te leiden. Voor geen enkele van de gerapporteerde veterinaire middelen werden toxiciteitsgegevens voor standaard bodemorganismen gevonden in de geraadpleegde toelatingsdossiers.

Voor niet-standaard bodemorganismen werden voor 3 van de gerapporteerde bestrijdingsmiddelen (cyfluthrin, cypermethrin en deltamethrin) en voor 4 van de gerapporteerde veterinaire middelen (doramectine, fenbendazole, ivermectine en moxidectine) toxiciteitsgegevens voor een of meer soorten gevonden.

Voor de bestrijdingsmiddelen waren slechts 10 van de 906 getoetste berekende gehalten in bodem hoger dan 5% van de norm voor bodemorganismen, en slechts in een enkel monster werd deze norm overschreden (epoxiconazool in drijfmest van bedrijf 25).

Op een van de bedrijven was deltamethrin aanwezig in vaste mest in een concentratie die 30% van de acute effectconcentratie voor de spiegelkever *Hister* spp. bedroeg, en die mogelijk geringe acute effecten in deze kever zou kunnen veroorzaken.

Voor doramectine zijn de gerapporteerde gehalten allen beneden de rapportagrens (1 µg/kg), wat slechts weinig lager is dan de chronische toxiciteitswaarde van 2.4 µg/kg. Het is onduidelijk of doramectine effecten zou kunnen veroorzaken omdat de werkelijke gehalten onbekend zijn. Voor ivermectine zijn voor 2 mestmonsters relatief hoge, maar onbetrouwbare, gehalten gerapporteerd. Alle overige gehalten van ivermectine waren beneden de rapportagegrens (1 µg/kg), terwijl de chronische toxiciteitswaarde 0.84 µg/kg bedraagt. Het is onduidelijk of ivermectine effecten zou kunnen veroorzaken omdat de werkelijke gehalten onbekend zijn.

Voor de 6 situaties waarin combinatiewerking zoals berekend met concentratie-additie een indicatie geeft dat er mogelijk sprake is van risico's voor bodemleven (gesommeerde concentratie > 0.1 Toxic Unit) wordt het 'mengsel' zodanig gedomineerd door de aanwezigheid van 1 of 2 stoffen dat de beoordeling van de combinatiewerking weinig toevoegt ten opzichte van de beoordeling op basis van individuele stoffen.

Eventuele interacties tussen stoffen zullen tot uiting komen in het resulterende effect indien gebruik wordt gemaakt van bio-assays. Nadeel van het gebruik van bio-assays is het ontbreken van informatie omtrent de oorzaak van eventueel geconstateerde effecten. Bio-assays dienen als men causaliteit aan wil tonen dan ook altijd gecombineerd te worden met de resultaten van chemische analyses en met toxiciteitsgegevens voor de soorten waarvoor effecten zijn geconstateerd.

Conclusies

Door Buijs en Samwel-Mantingh (2019) zijn voor 26 mestmonsters, verzameld op 22 verschillende bedrijven, analyseresultaten voor 108 bestrijdingsmiddelen en 21 veterinaire (anti-parasitaire) middelen gerapporteerd.

Door de onvoldoende gedetailleerde beschrijving van de gebruikte analysemethodieken, en name van de uitgevoerde validaties, voor bestrijdingsmiddelen (Eurofins) en veterinaire middelen (RIKILT) is het niet mogelijk de betrouwbaarheid van de analyses te beoordelen. Een deel van de door Eurofins gerapporteerde getallen is beneden de opgegeven rapportagegrens en lijkt daarmee sowieso onbetrouwbaar.

Van de 975 metingen van bestrijdingsmiddelen in drijf- of vaste mest konden er 906 worden getoetst aan een 'norm' voor bodemorganismen. Slechts 10 van de 906 getoetste berekende gehalten in bodem waren hoger dan 5% van de norm voor bodemorganismen, en slechts in een enkel monster werd deze norm overschreden (epoxiconazool in drijfmest van bedrijf 25).

Op een van de bedrijven werd deltamethrin aangetroffen in vaste mest in een concentratie die hoog genoeg was (30% van de acute effectconcentratie) om effecten in de spiegelkever *Hister spp.* te kunnen veroorzaken.

Doordat de gerapporteerde gehalten van veterinaire middelen allen beneden de rapportagegrens of onbetrouwbaar waren kan de vrijwel alle veterinaire middelen geen uitspraak met betrekking tot risico's voor bodemleven worden gedaan. Voor doramectine en voor ivermectine kan niet met zekerheid worden gezegd in hoeverre hun aanwezigheid tot effecten of bodemleven zou kunnen leiden.

Er zijn slechts 2 waarnemingen waarvoor is geconstateerd dat er mogelijk sprake is van risico voor bodemleven. Dit betreft de aanwezigheid van epoxiconazool in drijfmest en de aanwezigheid van deltamethrin in vaste mest die in onverdunde vorm aanwezig is in concentraties die mogelijk acute effecten in een keversoort zouden kunnen veroorzaken.

7 Referenties

- Blanckenhorn, W. U., N. Puniamoorthy, M. A. Schafer, A. Scheffczyk, and J. Rombke (2013). Standardized laboratory tests with 21 species of temperate and tropical sepsid flies confirm their suitability as bioassays of pharmaceutical residues (ivermectin) in cattle dung. *Ecotox. Environ. Saf.* 89, 21 – 28.
- Boxall, A.B.A., L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, A. Croxford (2004). Veterinary medicines in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 180, 1 – 91.
- Buijs, J., M. Samwel-Mantingh (2019). Een onderzoek naar mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen op veehouderijbedrijven. Buijs Agro-Services, Bennekom, April 2019.
- Brock, Th., J. Lahr, D. Melman, T. Visser, L. Wipfler (2019). Duiding van het rapport 'Een onderzoek naar de mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen op veehouderijen' dor Jelmer buijs en Margriet Samwel-Mantingh. Wageningen Environmental Research, 19 april 2019.
- Cedergreen, N. (2014). Quantifying synergy: A systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. *PLoS ONE* 9 (5), e96580.
- Ctgb (2019). Appreciatie van het rapport "Een onderzoek naar mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen op veehouderijbedrijven (Buijs, J en M. Samwel-Mantingh (2019)) door het Ctgb." Commissie
- Deneer, J.W. (2000). Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. *Pest Man Sci* 56, 516 – 520.
- ECHA (2017). European Chemicals Agency, Guidance on Biocidal Products Regulation Volume IV, Environment Parts B + C, Version 2.0, October 2017. (https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/bpr_guidance_ra_vol_iv_part_b-c_en.pdf/e2622aea-0b93-493f-85a3-f9cb42be16ae).
- Fort Dodge (1997). Animal Health, Environmental Assessment – CYDECTIN moxidectin 0.5% Pour-On for Cattle, Z154314; pp. 1–32.
- Hempel, H., A. Scheffczyk, H.-J. Schallnaß, J.-P. Lumaret, M. Al-vinerie, J. Römcke (2006). Toxicity of four veterinary parasiticides on larvae of the dung beetle *Aphodius constans* in the laboratory. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 3155 – 3163.
- Hoehst-Roussel Ag-Vet Co. (1995) Environmental assessment: febendazole suspension 10% in dairy cattle of breeding age. Report NADA 128-620. Hoechst-Roussel Ag-Vet Co., Somerville.

KEMI (2017). Kemikalienspektionen, Swedish Chemicals Agency, Practical guidance on how to access information from the EU pesticide registration process. Version 05.1, 2017-10-02.

Kövecses, J., D.J. Marcogliese (2005). Avermectins: Potential Environmental Risks and Impacts on Freshwater Ecosystems in Quebec. Scientific and Technical Report ST-233E. Environment Canada - Quebec Region Environmental Conservation St. Lawrence Centre; pp. 1 – 72.

Lahr, J. (2004). Ecologische risico's van diergeneesmiddelengebruik. Een oriëntatie op het terrestrische milieu. Alterra rapport 976, Alterra, Wageningen.

Lahr, J. (2017), N. Bondt, T. de Koeijer, L. Wipfler, B. Berendsen, P. Hoeksma, L. van Overbeek, D. Mevius. A step towards the environmental prioritisation of veterinary medicines from animal manure. Water matters (H2O) 2017 (2).

Lumaret, J.-P., F. Errouissi, K. Floate, J. Römbke, K. Wardhaugh (2012). A review on the toxicity and non-target effects of macrocyclic lactones in terrestrial and aquatic environments. Curr. Pharmac. Biotechnol. 13, 1004 – 1060.

Mensink, B.J.W.G. (2008). Environmental risk limits for pirimiphos-methyl. RIVM Letter report 601716011/2008. RIVM.

Oste, L., R. Keijzers, V. Mastalerz (2010). Afleiding van het ecotoxicologische deel voor 28 ad hoc MTR's voor 2009. Deltares rapport 1203121-001, Deltares.

Pfizer Inc. (1996). Finding of no significant impact: Dectomax (doramectin) injectable solution for use in swine. NADA 141-061 C0013. Pfizer: Groton.

Reijneveld, J.A., J. van Wensem, O. Oenema (2009). Soil organic carbon contents of agricultural land in the Netherlands between 1984 and 2004. Geoderma 152, 231 – 238.

Römbke, J., H. Hempel, A. Scheffczyk, H. Schallnass, M. Alvinerie, J.P. Lumaret (2007). Environmental risk assessment of veterinary pharmaceuticals: development of a standard laboratory test with the dung beetle *Aphodius constants*. Chemosphere, 70, 57 – 64.

Römbke, J., K.D. Floate, R. Jochmann, M.A. Schaefer, N. Puniamoorthy, S. Knaebe, J. Lehnhus, B. Rosenkranz, A. Scheffczyk, T. Schmidt, A. Sharples, W.U. Blanckenhorn (2009). Lethal and sublethal toxic effects of a test chemical (ivermectin) on the yellow dung fly (*Scathophaga stercoraria*) based on a standardized international ring test. Environ. Toxicol. Chem. 28, 2117 – 2124.

Römbke, J., K. Barrett, W.U. Blanckenhorn, T. Hargreaves, N. Kadiri, S. Knäbe, J. Lehnhus, J.-P. Lumaret, B. Rosenkranz, A. Scheffczyk, T. Sekine (2010). Results of an international ring test with the dung fly *Musca autumnalis* in support of a new OECD test guideline. Sci. Tot. Environ. 408, 4102 – 4106.

Rijkswaterstaat (2008). Afleiding van 41 ad hoc MTR's 2007. Waterdienst rapport 2008.007. Mei 2008 (https://rvs.rivm.nl/sites/default/files/2018-05/afleiding_41adhoc_mtrs_2007_0.pdf)

Vale, G.A., I. F. Grant, C. F. Dewhurst, and D. Aigreau (2004). Biological and chemical assays of pyrethroids in cattle dung. *Bulletin of Entomological Research* 94, 273 – 282.

Weltje, L., L. Posthuma, F.C. Mogo, E.M. Dirven - van Breemen, R.P.M. van Veen (1995). Toxische effecten van combinaties van cadmium, zink en koper op terrestrische oligochaeten in relatie tot bodem-chemische interacties. RIVM rapport 719102043, Bilthoven.

Zorge, J.A. van, J.H. van Wijnen, R.M.C. Theelen, K. Olie, M. van den Berg (1989). Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of equivalency factors (TEF). *Chemosphere* 19, 1881 – 1895.

8 Bijlagen

Bijlage 1. Toxiciteitswaarden voor bestrijdingsmiddelen aangetroffen in mest ontleend aan EU Pesticides Database of Pesticides Properties Database (PPDB getallen zijn gemarkeerd met *) of de US EPA database (gemarkeerd met #). Zie Bijlage 1B voor de hieruit geschatte norm voor bodemorganismen (zie sectie 4.3 voor de procedure om de norm af te leiden).

Stofnaam	Acute EC50 worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Folsomia</i> (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Hypoaspis</i> (mg/kg droog)
2,4-D	-	62.5	-	-
3,4-Dichlooraniline	> 20 *	-	-	-
6-Benzyladenine	> 500	-	-	-
AMPA	> 1000 *	-	315 #	320 #
Anthrachinon	> 1000 *	-	-	-
Azoxystrobin	283	3000000	54.9 #	-
BAC-12	-	-	-	-
BAC-14	-	-	-	-
Bentazon	> 1000	-	< 10 #	-
Benzovindiflupyr	-	7.81	47.7	-
Bixafen	-	100	7.74	-
Boscalid	-	1.2 *	> 1000 *	-
Caffeine	-	-	-	-
Carbendazim	-	1	-	-
Carbetamide	660	-	-	-
Carbofuran	< 0.84	-	0.21	10.4
Chloorprofam	132 *	30 *	17.2 *	-
Chlorantraniliprole	-	350	0.39	100
Chlorothalonil-4-hydroxy	-	-	-	-
Cinerin 1	> 10 *	0.25 *	-	-
Clothianidin	-	2.5 *	-	-
Cyfluthrin	-	0.384 #	-	-
Cypermethrin	-	> 5.3 *	4 #	-
Cyproconazool	-	0.75 *	55.8	-
Cyprodinil	192	> 1000 *	-	-
Cyromazine	-	333	-	-
DDAC	> 1000	-	-	-
Deet	-	-	-	-
Deltamethrin	-	0.165 *	3.2 #	-
Dichlobenil	135 *	-	>= 33.8	-
Dichlorprop	1000	-	-	-
Difenyl	-	-	-	-
Difenylamine	-	-	-	-
Diflubenzuron	-	500 *	0.165 *	-
Diflufenican	-	500	438	-
Dimethenamid	147.2	-	-	-
Dinotefuran	-	0.2 *	-	-
Dodemorph	-	51.5	-	-
Epoxiconazole	62.5	0.084	-	-
Etoxyquin	-	-	-	-

Stofnaam	Acute EC50 worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Folsomia</i> (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Hypoaspis</i> (mg/kg droog)
Etofenprox	> 24.6	-	-	-
Fenamiphos	-	0.12	-	-
Fenamiphos sulfone	1000 *	-	-	-
Fenamiphos sulfoxide	1000 *	-	-	-
Fenpiclonil	100 *	-	-	-
Fenpropimorph	-	4.96	-	-
Fenthion	375	-	-	-
Fenuron	400 #	-	-	-
Fenylfenol-2	-	-	-	-
Fipronil	-	1000	0.06 #	-
Fipronil-sulfone	-	-	-	-
Fluazifop	> 300 *	-	-	-
Fluazifop-P-butyl	> 300 *	-	-	-
Fluazinam	-	< 0.175	0.785	-
Fludioxonil	380	> 5.1	14.4	-
Fluopicolide	-	62.5	-	-
Fluopyram	-	11.42 *	103.8 *	-
Fluoxastrobin	-	1.33	5 *	-
Fluroxypyr	-	3.05 *	-	-
Flusilazool	388 *	8.82 *	-	-
Fluxapyroxad	-	21.3 *	-	-
Fosthiazate	-	100 *	-	-
Fthalimide	-	2.18 *	-	-
Furalaxyl	510 *	-	-	-
Glufosinate	> 1000	-	-	-
Glufosinate-ammonium	> 1000 *	-	-	-
Glyphosate	-	28.8 *	1000 *	-
Haloxifop	415	-	-	-
Hexachloorbenzeen	> 1000	-	-	-
Hexazinon	-	-	-	-
Imazalil	271	-	-	-
Imidacloprid	10.7	>= 0.178	0.2	>= 2.67
Isopyrazam	> 500	30	-	-
Jasmolin 1 en 2	> 10	0.25	-	-
Lambda-cyhalothrin	> 500	3.125	2.73	-
Lenacil	> 1000	-	-	-
MCPA	325	-	-	-
MCPB	263	-	-	-
Mecoprop	494	-	-	-
Mefosfolan	-	-	-	-
Metalaxyl	830	35.63	125	16.6
Metamitron	914	28	-	-
Metconazole	500	0.9	-	-
Monolinuron	1000	-	-	-
Nicosulfuron	> 1000	-	-	-
DDD + DDT	-	588 #	950 #	-
p,p-DDE	61	-	-	-
p,p-DDT	> 1000	280	176	-

Stofnaam	Acute EC50 worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC worm (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Folsomia</i> (mg/kg droog)	Chronische NOEC <i>Hypoaspis</i> (mg/kg droog)
Pentachlooraniline	100 *	-	-	-
Penconazool	331.5	5	-	-
Pentachloorbenzeen	134 *	-	-	-
Permethrin	1440	-	-	-
Picaridin	-	-	-	-
Picoxystrobin	3.4	-	1469 #	-
Piperonyl butoxide	432 #	-	-	-
Pirimicarb	>= 60	-	-	-
Pirimifos-methyl	-	0.02 #	-	-
Prochloraz	> 500	4.2	-	-
Prochloraz-desimidazole-amino	-	-	-	-
Prochloraz-desimidazole-formylamino	-	-	-	-
Propiconazool	-	6.17	100	22.4
Prosulfocarb	71.8	-	-	-
Prothioconazool	> 249.3	1.33	-	100
Prothioconazool-desthio	> 1000	1	-	-
Pyraclostrobin	35.2	0.443	-	-
Pyrethrin 1 en 2	> 10	0.25	-	-
Spirodiclofen	> 1000	-	-	-
Spiroxamine	> 500	>= 5	32	-
Tebuconazool	1381	< 1.5	250	50
Terbuthylazine	44.1	0.563	21.12	-
Terbuthylazine-desethyl	-	2.8	-	-
Tetraconazool	71	8.2	-	-
Thiabendazole	224.5	2.1	25	-
Thiamethoxam	> 1000	5.34	-	-
Trifloxystrobin	-	3.5	249	249
Vamidotion	-	-	-	-

Bijlage 2. Waarden bodemnorm voor bestrijdingsmiddelen aangetroffen in mest, afgeleid uit de getallen zoals gegeven in Bijlage 1A, volgens de procedure beschreven in sectie 4.3.

Stofnaam	Afgeleide 'norm' voor bodem (mg/kg droog)	Bron	Opmerkingen
2,4-D	0.625	EU NOEC worm	
3,4-Dichlooraniline	> 0.02	PPDB EC50 worm	
6-Benzyladenine	> 0.5	EU EC50 worm	
AMPA	31.5	EPA NOEC Folsomia	
Anthrachinon	> 10	PPDB EC50 worm	
Azoxystrobin	2.83	EU EC50 worm	
BAC-12	1	EU EC50 worm	Zelfde waarde gebruikt voor BAC-12, BAC-14 en DDAC
BAC-14	1	EU EC50 worm	Zelfde waarde gebruikt voor BAC-12, BAC-14 en DDAC
Bentazon	< 1	EPA NOEC Folsomia	
Benzovindiflupyr	0.781	EU NOEC worm	
Bixafen	0.774	EU NOEC Folsomia	
Boscalid	0.12	PPDB NOEC worm	
Caffeine			
Carbendazim	0.01	EU NOEC worm	
Carbetamide	0.66	EU EC50 worm	
Carbofuran	0.021	EU NOEC Folsomia	
Chloorprofam	1.72	EU NOEC Folsomia	
Chlorantraniliprole	0.039	EU NOEC Folsomia	
Chlorothalonil-4-hydroxy			
Cinnerin 1	0.0025	EU NOEC worm	Waarde voor pyrethrin
Clothianidin	0.025	PPDB NOEC worm	
Cyfluthrin	0.00384	EPA NOEC worm	
Cypermethrin	0.4	EPA NOEC Folsomia	
Cyproconazool	0.075	PPDB NOEC worm	
Cyprodinil	0.192	EU EC50 worm	
Cyromazine	3.33	EU NOEC worm	
DDAC	>1	EU EC50 worm	Zelfde waarde gebruikt voor BAC-12, BAC-14 en DDAC
Deet			
Deltamethrin	0.0165	PPDB NOEC worm	
Dichlobenil	1.35	PPDB EC50 worm	
Dichlorprop	1	PPDB EC50 worm	
Difenyl	0.51	Geschat uit MTR water	Verondersteld dat met 'difenyl' bifenyl is aangeduid
Difenyldamine	0.212	Geschat uit MTR water	

Stofnaam	Afgeleide 'norm' voor bodem (mg/kg droog)	Bron	Opmerkingen
Diflubenzuron	0.0165	PPDB NOEC Folsomia	
Diflufenican	43.8	EU NOEC Folsomia	
Dimethenamid	0.1472	EU EC50 worm	
Dinotefuran	0.002	PPDB NOEC worm	
Dodemorph	0.515	EU NOEC worm	
Epoxiconazole	0.00084	EU NOEC worm	
Etoxyquin			No data submitted, not relevant
Etofenprox	>0.0246	PPDB EC50 worm	
Fenamiphos	0.0012	EU NOEC worm	
Fenamiphos sulfone	1	PPDB EC50 worm	
Fenamiphos sulfoxide	1	PPDB EC50 worm	
Fenpiclonil	0.1	PPDB EC50 worm	
Fenpropimorph	0.0496	EU NOEC worm	
Fenthion	0.375	PPDB EC50 worm	
Fenuron	0.4	EPA EC50 worm	
Fenylfenol-2			EFSA: Chronic risk to earthworm is not expected because of indoor use
Fipronil	0.006	EPA NOEC Folsomia	
Fipronil-sulfone			
Fluazifop	>0.3	PPDB EC50 worm	Gegevens fluazifop-P-butyl
Fluazifop-P-butyl	>0.3	PPDB EC50 worm	
Fluazinam	0.0175	EU NOEC worm	
Fludioxonil	1.44	EU NOEC Folsomia	
Fluopicolide	0.625	EU NOEC worm	
Fluopyram	1.142	PPDB NOEC worm	
Fluoxastrobin	0.133	EU NOEC worm	
Fluroxypyr	0.0305	PPDB NOEC worm	
Flusilazool	0.0882	PPDB NOEC worm	
Fluxapyroxad	0.213	PPDB NOEC worm	
Fosthiazate	1	PPDB NOEC worm	
Fthalimide	0.0218	PPDB NOEC worm	
Furalaxyl	0.51	PPDB EC50 worm	
Glufosinate	> 1	EU EC50 worm	
Glufosinate-ammonium	> 1	PPDB EC50 worm	
Glyphosate	2.88	PPDB NOEC worm	
Haloxifop	0.415	EU EC50 worm	
Hexachloorbenzeen	> 1	PPDB EC50 worm	
Hexazinon			
Imazalil	0.271	EU EC50 worm	
Imidacloprid	0.02	EU NOEC Folsomia	
Isopyrazam	0.3	EU NOEC worm	
Jasmolin 1 en 2	0.0025	EU NOEC worm	Waarde voor pyrethrin
Lambda-cyhalothrin	0.273	EU NOEC Folsomia	
Lenacil	> 1	EU EC50 worm	
MCPA	0.325	EU EC50 worm	

Stofnaam	Afgeleide 'norm' voor bodem (mg/kg droog)	Bron	Opmerkingen
MCPB	0.263	EU EC50 worm	
Mecoprop	0.494	EU EC50 worm	
Mefosfolan	2.13 10 ⁻⁵	Geschat uit MTR water	
Metalaxyl	1.66	EU NOEC Hypoaspis	
Metamitron	0.28	EU NOEC worm	
Metconazole	0.009	EU NOEC worm	
Monolinuron	1	PPDB EC50 worm	
Nicosulfuron	> 1	EU EC50 worm	
DDD + DDT			
p,p-DDE	0.061	PPDB EC50 worm	
p,p-DDT	17.6	PPDB NOEC Folsomia	
Penconazool	0.05	EU NOEC worm	
Pentachlooraniline	0.1	PPDB EC50 worm	
Pentachloorbenzeen	0.134	PPDB EC50 worm	
Permethrin	1.44	PPDB EC50 worm	
Picaridin			
Picoxystrobin	0.034	EU EC50 worm	
Piperonyl butoxide	0.098	ECHA PNEC	
Pirimicarb	> 0.06	EU E50 worm	
Pirimifos-methyl	0.0002	EPA NOEC worm	
Prochloraz	0.042	EU NOEC worm	
Prochloraz-desimidazole-amino			
Prochloraz-desimidazole-formylamino			
Propiconazool	0.617	EU NOEC worm	
Prosulfocarb	0.0718	EU EC50 worm	
Prothioconazool	0.133	EU NOEC worm	
Prothioconazool-desthio	0.01	EU NOEC worm	
Pyraclostrobin	0.00443	EU NOEC worm	
Pyrethrin 1 en 2	0.0025	EU NOEC worm	Waarde voor pyrethrin
Spirodiclofen	> 1	EU EC50 worm	
Spiroxamine	3.2	EU NOEC Folsomia	
Tebuconazool	0.15	EU NOEC worm	
Terbutylazine	0.0563	EU NOEC worm	
Terbutylazine-desethyl	0.028	EU NOEC worm	
Tetraconazool	0.082	EU NOEC worm	
Thiabendazole	0.21	EU NOEC worm	
Thiamethoxam	0.1	EPA NOEC Folsomia	
Trifloxystrobin	0.35	EU NOEC worm	
Vamidotion	0.000572	Geschat uit MTR water	

Bijlage 1C: Toxiciteitswaarden voor standaard bodemorganismen ontleend aan de U.S. EPA database; indien geen waarde werd gevonden is dit aangegeven met een '?'.

2-(2,4-Dichlorophenoxy)acetic acid

2d LC50 *Eisenia fetida* = 61.6 AI ug/cm² (Mortality)(Roberts and Dorough, 1984, Environ. Toxicol. Chem.3(1): 67-78

56d LOEL *Eisenia fetida* = 10 mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers) (Correia and Moreira, 2010, Bull. Environ. Contam. Toxicol.85(3): 264-268)

3,4-Dichlooraniline

?

6-Benzyladenine

?

AMPA

56d EC50 *Eisenia fetida* = 654.7 AI mg/kg dry soil (Reproduction) (Von Merrey et al. 2016, Environ. Toxicol. Chem.35(11): 2742-2752)

28d NOEL *Eisenia fetida* =198.1 AI mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers)(Von Merrey et al. 2016, Environ. Toxicol. Chem.35(11): 2742-2752)

28d NOEL *Folsomia candida*=315 mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers and survival) (Von Merrey et al. 2016, Environ. Toxicol. Chem.35(11): 2742-2752)

14d NOEL *Hypoaspis aculeifer*=320 mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers and survival) (Von Merrey et al. 2016, Environ. Toxicol. Chem.35(11): 2742-2752)

Anthrachinon

?

Azoxystrobin

2d LC50 *Eisenia fetida* = 2.72 ug/cm² (Mortality) (Wang et al, 2012. Chemosphere88(4): 484-491)

14d LC50 *Eisenia fetida* = 327.4 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al, 2012. Chemosphere 88(4): 484-491)

7d LOEL *Eisenia fetida* = 0.1 mg/kg (genetic damage, Enzyme catalase, Reactive oxygen species)
(Han et al, 2014. Ecotoxicol. Environ. Saf.107:214-219)

28D EC20 *Folsomia candida* = 54.9 AI mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers)(Leitao et al.
2014. Appl. Soil Ecol. 76(0): 124-131)

28D EC20 *Folsomia candida* = 92 AI mg/kg dry soil (Progeny counts/numbers)(Leitao et al.
2014. Appl. Soil Ecol. 76(0): 124-131)

BAC-12

?

BAC-14

?

Bentazon

2d LC50 *Eisenia fetida* = 3.27 (2.50-4.28) kg/ha (Mortality) (Pizl 1988, Pedobiologia32(3/4): 227-
232)

Benzovindiflupyr

?

Bixafen

?

Boscalid

?

Caffeine

2D NOEL *Eisenia fetida* = 19.3 ug/cm² (Biochemistry Phenylalanine) (McKelvie, 2011. Environ.
Pollut.159(12): 3620-3626).

2D LC50 *Eisenia fetida* = 58 ug/cm² (Mortality) (Roberts and Dorough, 1984. Environ. Toxicol.
Chem.3(1): 67-78)

Carbendazim

28d LOEC *Eisenia andrei* = 0.1 AI mg/kg dry soil (growth biomass) (De Silva et al. 2009. Chemosphere76(10): 1410-1415)

14d LOEL *Eisenia andrei* = 3.16 AI mg/kg soil (mortality) (Buch et al. 2013. Appl. Soil Ecol.69:32-38)

14d LOEL *Eisenia fetida* = 10 AI mg/kg dry soil (population biomass) (Garcia 2004, Effects of Pesticides on Soil Fauna: Development of Ecotoxicological Test Methods for Tropical Regions, Ecology and Development Series 19, Center for Development Research, Bonn, Germany:290 p.)

14d NOEL *Folsomia candida* = <10 mg/kg dry soil (mortality and Reproduction) (Coja et al. 2006. Ecotoxicology15(1): 61-72)

Carbetamide

?

Carbofuran

28d LOEC *Eisenia andrei* = 0.5 AI mg/kg dry soil (growth biomass) (De Silva 2009. Chemosphere76(10): 1410-1415)

56d LOEC *Eisenia andrei* = 0.5 AI mg/kg dry soil (reproduction progeny counts/numbers) (De Silva 2009. Chemosphere76(10): 1410-1415)

28d NOEC *Eisenia andrei* = <0.5 AI mg/kg dry soil (growth biomass) (De Silva 2009. Chemosphere76(10): 1410-1415)

60d NOEL *Eisenia fetida* = 0.2 mg/kg media (Sexual development) (Bouwman and Reinecke 1987. Bull. Environ. Contam. Toxicol.38(1): 171-178)

14d EC50 *Folsomia candida* = 0.066 mg/L (Immobile) (Houx et al. 1996. Arch. Environ. Contam. Toxicol.30(1): 9-14)

210d NOEL *Hypoaspis aculeifer* = 2.24 AI kg/ha (population abundance) (Martin 1978. N. Z. J. Agric. Res.21:307-319).

Chloorprofam > Chlorpropham

5dNOEL *Eisenia veneta* = 0.16 mg/ml (Immunity, general) (Bunn et al, 1996. Bull. Environ. Contam. Toxicol.57(4): 632-639).

5dLOEL *Eisenia veneta* = 1.23 mg/ml (Immunity, general) (Bunn et al, 1996. Bull. Environ. Contam. Toxicol.57(4): 632-639).

Chlorantraniliprole

7dLOEL *Eisenia fetida* = 5 AI ug/kg dry soil (Enzyme(s) catalase) (Hackenberger et al, 2018. Ecotoxicol. Environ. Saf.148:480-489).

Chlorothalonil-4-hydroxy > Chlorothalonil

56d NOEC *Eisenia andrei* = 5 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Leitao et al. 2014. Appl. Soil Ecol.76(0): 124-131).

28d NOEC *Eisenia andrei* = 50 AI mg/kg dry soil (population biomass) (Leitao et al. 2014. Appl. Soil Ecol.76(0): 124-131).

37d LOEL *Eisenia fetida* = 0.849 g/4719 cm³ soil (Mortality survival) (Roark and Dale, 1979. Ark. Acad. Sci. Proc.33:71-79).

101d NOEL *Eisenia fetida* = 0.1 % (Mortality survival) (Roark and Dale, 1979. Ark. Acad. Sci. Proc.33:71-79).

28d NOEL *Folsomia candida* = 19.4 AI mg/kg soil (Mortality survival) (Simoes et al. 2019. Sci. Total Environ.675:90-97).

28d EC50 *Folsomia candida* = 14.9 AI mg/kg soil (Reproduction Fecundity) (Simoes et al. 2019. Sci. Total Environ.675:90-97).

Cinerin 1

?

Clothianidin

56d EC50 *Eisenia fetida* = 0.368 mg/kg soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Wang et al. 2015. Chemosphere132:120-126)

14d LC50 *Eisenia fetida* = 0.93 mg/kg soil (Mortality)(Wang et al. 2015. Chemosphere132:120-126)

14d LOEC *Eisenia fetida* = 503 ng/g dw soil (Growth, general)(De Perre, et al. 2015. Environ. Toxicol. Chem.34(2): 258-265).

14d NOEC Eisenia fetida = 256 ng/g dw soil (Growth, general) (De Perre, et al. 2015. Environ. Toxicol. Chem.34(2): 258-265).

56d NOEL Eisenia fetida = 0.01 mg/kg soil (Weight) (Wang et al. 2015. Chemosphere132:120-126).

Cyfluthrin

14d NOEC Eisenia fetida = 0.384 µg/g dry soil (Growth Weight) (De Perre, et al. 2015. Environ. Toxicol. Chem.34(1): 197-207).

Cypermethrin

28/56d NOEC Eisenia fetida ssp. Andrei = 40 mg/kg (Reproduction Progeny counts/numbers) (Zhou et al. 2011. J. Environ. Sci.23(4): 676-680).

21d NOEC Folsomia candida = 4 mg/kg (Reproduction Fecundity) (Sorensen and Holmstrup, 2005. Ecotoxicol. Environ. Saf.60(2): 132-139).

21d NOEC Folsomia candida = 8 mg/kg (Mortality) (Sorensen and Holmstrup, 2005. Ecotoxicol. Environ. Saf.60(2): 132-139).

Cyproconazool > Cyproconazole

14D LC50 Eisenia fetida = 211.8 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012. Chemosphere88(4): 484-491).

Cyprodinil

?

Cyromazine

?

DDAC

?

Deet

?

Deltamethrin

42d NOEL *Eisenia fetida* = 50 mg/kg dry soil (growth Weight) (Shi et al. 2007. Pestic. Biochem. Physiol.89(1): 31-38).

3d LD50 *Folsomia candida* = 6.36 AI g/ha (mortality) (Chowdhury et al. 2005. Int. J. Pest Manag.51(4): 253-263).

28d NOEL *Hypoaspis aculeifer* = 3.2 mg/kg soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Owojori et al. 2014. Environ. Toxicol. Chem.33(1): 230-237).

28d EC50 *Hypoaspis aculeifer* = 9.88 mg/kg soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Owojori et al. 2014. Environ. Toxicol. Chem.33(1): 230-237).

Dichlobenil > Casoron

28d LC50 *Eisenia fetida* = 270 mg/kg (mortality) (Ballhorn et al. 1984. Forschungsbericht No.106 04 011/02, Umweltbundesamt Berlin ()): (OECDG Data File):201 p.).

Dichlorprop

?

Difenyl > Diphenyl?

Onduidelijk welke stof het moet zijn

Difenylamine > Diphenylamine

?

Diflubenzuron

121.7d LOEL *Folsomia quadrioculata* = 25 AI g/ha (Population abundance) (Becket al. 2004. Eur. J. Soil Sci.40(1): 55-62).

13-45d NOEL *Hypoaspis sp.* = 4 g/m² (Population abundance) (Ali et al. 1999. Exp. Appl. Acarol.23(1): 65-77).

Diflufenican

?

Dimethenamid

?

Dinotefuran

?

Dodemorph

?

Epoxiconazole

14d LC50 *Eisenia fetida* = 33.1 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012. Chemosphere88(4): 484-491).

Etoxyquin > Ethoxyquin

?

Etofenprox

?

Fenamiphos

28d LC50 = *Eisenia fetida* 318 mg/kg soil (Mortality) (Heimbach 1984. Pestic. Sci.15:605-611)

Fenamiphos sulfone

?

Fenamiphos sulfoxide

?

Fenpiclonil

?

Fenpropimorph

?

Fenthion

14d LC50 *Eisenia fetida* = 243.7 mg/kg (Mortality) (Wang et al. 2012 Ecotoxicol. Environ. Saf.79:122-128).

Fenuron

14d LC50 *Eisenia fetida* = 399.9 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012. Chemosphere88(4): 484-491).

Fenylfenol-2

?

Fipronil

56d EC50 *Eisenia andrei* = >1000 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2013. Chemosphere90(11): 2674-2682).

56d LOEC *Eisenia andrei* = 62.5 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2013. Chemosphere90(11): 2674-2682).

56d NOEC *Eisenia andrei* = 1 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2013. Chemosphere90(11): 2674-2682).

14d LC50 *Folsomia candida* = 59.62 AI mg/kg dry soil (Mortality) (Alves et al. 2014. Ecotoxicol. Environ. Saf.105:65-71).

28d NOEC *Folsomia candida* = 0.06 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2014. Ecotoxicol. Environ. Saf.105:65-71).

Fipronil-sulfone

?

Fluazifop > Fluazifop-P-Butyl

14d LC50 *Eisenia fetida* = 4.16.4 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012. Chemosphere88(4): 484-491)

Fluazinam

?

Fludioxonil

?

Fluopicolide

?

Fluopyram

?

Fluoxastrobin

7d LOEL *Eisenia fetida* = 0.1 AI mg/kg soil (Reactive oxygen species) (Zhang et al. 2018. Sci. Total Environ.642:567-573).

28d NR-ZERO *Eisenia fetida* = 2.5 AI mg/kg soil (Mortality) (Zhang et al. 2018. Sci. Total Environ.642:567-573).

Fluroxypyr

?

Flusilazool > Flusilazole

?

Fluxapyroxad

?

Fosthiazate

?

Fthalimide > Phthalimide

14d LC50 *Eisenia fetida* = 451.7 mg/kg dry soil (Mortality) (Haque and Ebing 1983. J. Plant Dis. Prot.90(4): 395-408)

Furalaxyl

?

Glufosinate

?

Glufosinate-ammonium

14d LC50 *Eisenia fetida* = 162.2 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012. Chemosphere88(4): 484-491).

Glyphosate

14d NOEL *Eisenia andrei* = 47 AI mg/kg soil (Mortality) (Buch et al. 2013. Appl. Soil Ecol.69:32-38).

56d LOEL *Eisenia fetida* = 10 mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Correia and Moreira 2010, Bull. Environ. Contam. Toxicol.85(3): 264-268).

70d NOEL *Eisenia fetida* = 500 mg/kg soil (Reproduction Fecundity) (Garcia-Torres et al. 2014. Bull. Environ. Contam. Toxicol.93(2): 209-214).

56d NOEL *Eisenia hortensis* = 2160 ug/kg dry soil (Weight Growth and Reproduction Progeny counts/numbers) (Hackenberger et al. 2018. Chemosphere208:722-730).

28d NOEL *Folsomia candida* = 14.08 AI mg/kg soil (Mortality Survival and Reproduction Fecundity) (Simoes et al. 2019. Sci. Total Environ.675:90-97).

Haloxypop

?

Hexachloorbenzeen > Hexachlorobenzene

28d LC50 *Eisenia fetida* = >1000 mg/kg (Mortality) (Ballhorn et al. 1984. Forschungsbericht No.106 04 011/02, Umweltbundesamt Berlin ()): (OECDG Data File):201 p.).

Hexazinon > Hexazinone

?

Imazalil > Enilconazole > chloramizole

?

Imidacloprid

56d NOEC *Eisenia andrei* = < 0.75 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2013. Chemosphere90(11): 2674-2682).

14d NOEC *Eisenia fetida* = 0.745 mg/kg soil (Food consumption, Progeny counts/numbers, Survival and Weight) (Gomez-Eyles et al. 2009. Ecotoxicol. Environ. Saf.72(1): 71-79).

28d NOEC *Folsomia candida* = 0.1 mg/kg dry soil (Mortality Survival) (Idinger 2002. J. Plant Dis. Prot.109(5): 512-529).

28d NOEC *Folsomia candida* = <0.06 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2014. Ecotoxicol. Environ. Saf.105:65-71).

43d LOEL *Typhlodromus pyri* = 0.4 AI oz/100 gal (Population Abundance) (Reissig et al. 1998. Arthropod Manag. Tests23:31-33).

Isopyrazam

?

Jasmolin 1 en 2

?

Lambda-cyhalothrin

56d NOEC *Eisenia andrei* = 3.16 AI mg/kg dry soil (Population abundance) (Garcia et al. 2011. Environ. Pollut.159(2): 398-400).

43d LOEL *Typhlodromus pyri* = 0.4 AI oz/100 gal (Population Abundance) (Reissig et al. 1998. Arthropod Manag. Tests23:31-33).

Lenacil

?

MCPA

14d LC50 *Eisenia fetida* = 753 mg/kg dry soil (Mortality) (Kaczynska and Cycon 2004. Pestycydy1/2:105-111).

MCPB

?

Mecoprop

?

Mefosfolan > Mephosfolan

?

Metaxyl

?

Metamitron

14d LC50 *Eisenia fetida* = 195.2 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012, Chemosphere88(4): 484-491).

Metconazole

?

Monolinuron

?

Nicosulfuron

?

DDD + DDT > DDT

56d EC50 *Eisenia fetida* = 588 mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Hund-Rinke and Simon 2005, J. Soils Sediments5(1): 59-65).

28d EC50 *Folsomia candida* = 950 mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Hund-Rinke and Simon 2005, J. Soils Sediments5(1): 59-65).

p,p-DDE

?

p,p-DDT

?

Pentachlooraniline > Pentachloroaniline > 2,3,4,5,6-Pentachlorobenzenamine?

14d LC50 *Eisenia andrei* = 1014 mg/kg dry soil (Mortality) (Van Gestel and Ma 1993, Water Air Soil Pollut.69(3/4): 265-276).

Pentachloorbenzeen > Pentachlorobenzene

14d LC50 *Eisenia andrei* = 134 mg/kg (Mortality) (Van Gestel et al. 1991, *Sci. Total Environ.*109/110:589-604).

Permethrin

2d LC50 *Eisenia fetida* = > 1000 AI ug/cm2 (Mortality) (Roberts and Dorough 1984, *Environ. Toxicol. Chem.*3(1): 67-78).

Picaridin > Icaridin

?

Picoxystrobin

56d EC50 *Eisenia fetida* = 4.8 AI umol/kg dry soil (Growth weight) (Schnug et al. 2014, *Soil Biol. Biochem.*74:115-126).

14d LC50 *Eisenia fetida* = 7.22 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al 2012, *Chemosphere*88(4): 484-491).

56d EC50 *Folsomia fimetaria*= >4000 AI umol/kg dry soil (Population abundance) (Schnug et al. 2014, *Soil Biol. Biochem.*74:115-126).

Piperonyl butoxide

2d LC50 *Eisenia fetida* = 432 mg/L (Mortality) (Roberts and Dorough 1984, *Environ. Toxicol. Chem.*3(1): 67-78).

Pirimicarb

5d NOEL *Eisenia veneta* = 0.013 mg/ml (Immunity, general) (Bunn et al. 1996, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*57(4): 632-639).

Pirimifos-methyl > Pirimiphos-methyl

28d LOEL *Eisenia andrei* = 0.02 AI mg/kg (*Physiology Flux, across membranes*) (Velki and Hackenberger 2013, *Chemosphere*90(3): 1216-1226).

Prochloraz

?

Prochloraz-desimidazole-amino

?

Prochloraz-desimidazole-formylamino

?

Propiconazool > Propiconazole

7d NOEL *Eisenia fetida* = 83.3 AI ug/kg dry soil (Enzyme Catalase) (Hackenberger et al. 2018, Ecotoxicol. Environ. Saf.148:480-489).

Prosulfocarb

?

Prothioconazool > Prothioconazole

?

Prothioconazool-desthio

?

Pyraclostrobin

?

Pyrethrin (1 en 2)

?

Spirodiclofen

28d NOEL *Eisenia andrei* = 0.6 AI mg/kg dry soil (Growth Weight) (Santos et al. 2011, Appl. Soil Ecol.48(3): 294-300).

Spiroxamine

?

Tebuconazool > Tebuconazole

28D NOEL *Eisenia fetida* = 28 mg/kg soil (Enzyme Catalase) (Chen et al. 2018, Sci. Rep.8(2967): 9 p.).

14d LC50 *Eisenia fetida* = 180 mg/kg dry wt (Mortality) (Rico et al. 2016, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*127:222-229).

28d NOEC *Folsomia candida* = 50 mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Guimaraes et al. 2018, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*165:284-290)

Terbutylazine

56d LOEL *Eisenia andrei* = 1 ug/g dry fd (Net Reproductive Rate) (Brunninger et al. 1994, *Biol. Fertil. Soils*18:83-88).

140d NOEL *Eisenia andrei* = 10 AI ug/g dry fd (Mortality Hatch) (Viswanathan, 1997, *Chemosphere*35(1-2): 323-334).

Terbutylazine-desethyl

?

Tetraconazol > tetraconazole

?

Thiabendazole

29d LOEL *Eisenia fetida* 0.283 g/4719 cm³ soil (Mortality Survival) (Roark and Dale, 1979, *Ark. Acad. Sci. Proc.*33:71-79).

Thiamethoxam

56d NOEC *Eisenia andrei* = 250 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2013, *Chemosphere*90(11): 2674-2682).

28d NOEC *Folsomia candida* = 1 AI mg/kg dry soil (Reproduction Progeny counts/numbers) (Alves et al. 2014, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*105:65-71).

Trifloxystrobin

14d LC50 *Eisenia fetida* = 401.3 mg/kg dry soil (Mortality) (Wang et al. 2012, *Chemosphere*88(4): 484-491).

Vamidotion

?

Bijlage 3.: Vergelijk chronische toxiciteit worm (uit NOEC of EC50/10) en MTRsediment van de 'Risico van Stoffen' website van het RIVM (<https://rvszoekstysteem.rivm.nl/>).

Stofnaam	Chron. Tox worm (mg/kg droog)	MTR sediment RIVM (mg/kg)	Verhouding
2,4-D	62.5	0.035	1786
2,4-Dichlooraniline	2	0.12	16.7
AMPA	100	22.8	4.39
Antrachinon	100	0.0129	7752
Boscalid	1.2	0.026	46.2
Carbofuran	0.84	0.002	420
Cypermethrin	5.3	0.0004	13250
Deltamethrin	0.165	0.00054	306
Fenthion	37.5	0.0004	93750
Fipronil	1000	0.000004	2.5E8
Hexachloorbenzeen	100	0.005	20000
Lambda-cyhalothrin	3.125	0.000046	67935
Metamitron	28	0.095	295
Penconazool	5	0.17	29.4
Pentachlooraniline	10	0.06	167
Pentachloorbenzeen	13.4	0.1	134
Picoxystrobine	0.34	0.001	340
Pirimicarb	6	0.002	3000
Tebuconazool	1.5	2.7	0.55
Thiamethoxam	5.34	0.0026	2054

Bijlage 3: Uitleg van combinatietoxiciteit en het 'Toxic Units' concept

Onderstaande tekst is integraal overgenomen uit Weltje et al. (1995), RIVM rapport 719102043, pagina's 19 – 20.

Het toxic unit concept heeft als doel stoffen optelbaar te maken, zodat de concentratie-additie hypothese getest kan worden. Daartoe worden stoffen geschaal in toxiciteit, door middel van een van te voren gekozen toxicologisch eindpunt (een ECx die gelijkgesteld wordt aan een toxic unit (TU)). Alle concentraties van een stof i zijn nu uit te drukken in fracties van de ECx,i (in dimensieloze toxic units) met behulp van formule (1), waarin C_i staat voor de concentratie van stof i .

$$TU_i = \frac{C_i}{EC_{x,i}} \quad (1)$$

De concentraties van alle aanwezige componenten in een mengsel kunnen op deze manier omgerekend worden naar toxic units, mits hun individuele toxicologische eindpunten bekend zijn uit eerdere of (bij voorkeur) synchroon lopende enkelvoudige blootstellingsexperimenten. Een vergelijkbare benadering wordt ook toegepast bij groepen organochloorverbindingen (PCDD en PCB) onder de naam Toxiciteits Equivalentie Factor (TEF), waarmee aangegeven wordt hoeveel minder toxisch een bepaalde congeneer is dan 2,3,7,8-TCDD (van Zorge et al., 1989).

Onder aanname van concentratie-additie geldt voor een mengsel van n stoffen formule (2).

$$TU_{mix} = \sum_{i=1}^n TU_i \quad (2)$$

Als de concentratie-additie aanname opgaat heeft een mengsel met een totaalconcentratie van een TU een effect behorende bij het gekozen toxicologische eindpunt (bijv. EC50). In de praktijk wordt dit model vaak toegepast op *equitoxische* mengsels; dat zijn mengsels waarin elk van de aanwezige stoffen vertegenwoordigd is met een zelfde fractie van zijn ECx. De verwachting is dat interacties tussen stoffen het best aantoonbaar zijn met equitoxische mengsels, omdat dan beide stoffen in gelijke effect-doses aanwezig zijn, volgens de concentratie-additie-hypothese.

Bijlage 4: Enkele losse observaties

De (ad-hoc) MTR waarden voor water en sediment van piperonyl-butoxide (Rijkswaterstaat, 2008) overgenomen uit het RIVM zoekstelsel (<https://rvszoekstelsel.rivm.nl/Stoffen>). De MTR in sediment/grond (0.389 µg/kg droog) is correct. De MTR in water (0.000083 µg/L) bleek bij controle onjuist in het stelsel te staan als 0.00083 µg/L, wat op 19 februari 2020 aan het RIVM is gemeld. Hierop is de waarde op 24 februari in het zoekstelsel aangepast.

De waarde voor MTR_{water} van piperonyl butoxide is gebaseerd op een 96-uurs LC50 waarde van de stof voor een marine kreeftachtige (*Penaeus duorarum*; LC50=1.25 µg/L) die veel gevoeliger lijkt dan op basis van LC50-waarden voor andere vissen (LC50 0.19 – 0.49 mg/L) en kreeftachtigen (LC50 1.6 – 12 mg/L) kan worden verwacht. De afgeleide MTR lijkt erg conservatief omdat voor de afleiding van MTR_{water} alleen een enkele acute toxiciteitswaarde beschikbaar was en een erg hoge veiligheidsfactor (3000 en additionele factor van 5 wegens mogelijke doorvergiftiging) zijn gebruikt (mondelinge mededeling RIVM, 19 februari 2020). Omdat er een alternatieve waarde (ECHA PNEC van 0.098 mg/kg) beschikbaar was is de MTR voor piperonyl butoxide niet gebruikt.

Bij de meetresultaten voor krachtvoer bemonsterd op bedrijf 3 worden 2 verschillende waarden gegeven voor het gehalte aan piperonyl-butoxide (3.89 resp. 2.08 µg/kg vers gewicht). Dit heeft verder voor dit onderzoek geen consequenties omdat de metingen in krachtvoer niet zijn gebruikt voor een ecotoxicologische beoordeling.

De waarde voor MTR_{water} van pirimifos-methyl (Mensink, 2008) is gebaseerd op een NOEC van de stof voor de watervlo *Daphnia magna*. Er is een 'normale' veiligheidsfactor (100) gebruikt in de afleiding van de MTR_{water} .

De waarde voor MTR_{water} van mefosfolan (Oste et al., 2010) is gebaseerd op een 96-uurs LC50 waarde van de stof voor een zoetwater vis (*Carassius auratus*, de Goudvis) waarvan wordt aangegeven dat de waarde een 'lage betrouwbaarheid' heeft. Er is een hoge veiligheidsfactor (3000) gebruikt in de afleiding van MTR_{water} .