



**Universiteit
Leiden**
The Netherlands

Analyse aanwezigheid, normoverschrijdingen en toxische druk van bestrijdingsmiddelen in geselecteerde meetpunten binnen het Nederlands oppervlaktewater

Visser, M.D.; Zelfde, M. van 't; Hallman, C.; Barmentlo, S.H.

Citation

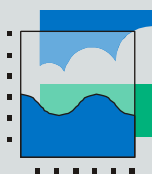
Visser, M. D., Zelfde, M. van 't, Hallman, C., & Barmentlo, S. H. (2023). Analyse aanwezigheid, normoverschrijdingen en toxische druk van bestrijdingsmiddelen in geselecteerde meetpunten binnen het Nederlands oppervlaktewater. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3636684>

Version: Publisher's Version

License: [Creative Commons CC BY 4.0 license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3636684>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).



CML

Centrum voor Milieuwetenschappen

Analyse Aanwezigheid, Normoverschrijdingen en Toxische Druk van Bestrijdingsmiddelen in Geselecteerde Meetpunten Binnen het Nederlands Oppervlaktewater

Samenstelling:

Marco D. Visser (CML)

Maarten van 't Zelfde (CML)

Caspar Hallmann (Demostat-RU)

Henrik Barmantlo (CML)

Met medewerking van:

M. Vijver

T. A. P. Nederstigt



Universiteit Leiden

ISBN: 978-90-5191-208-1

© Institute of Environmental Sciences (CML), Leiden, 2023

Toxische Druk van Bestrijdingsmiddelen in Geselecteerde Meetpunten Binnen het Nederlands Oppervlaktewater

Samenstelling:

Marco D. Visser (CML)

Maarten van 't Zelfde (CML)

Caspar Hallmann (Demostat-RU)

Henrik Barmantlo (CML)

Met medewerking van:

M. Vijver

T. A. P. Nederstigt

Centrum voor Milieuwetenschappen, afdeling Environmental Biology

Universiteit Leiden

Postbus 9518

2300 RA Leiden

ISBN: 978-90-5191-208-1

Datum: 15 Augustus 2023

Onderzoek uitgevoerd in opdracht van de Natuur & Milieu.

Abstract

This report, commissioned by Natuur & Milieu, investigates a specific group of pesticides known as Potentially Higher Risk (PHR) substances and examines their presence and environmental impact. The primary objective is to determine, through post-registration monitoring, whether these substances have a disproportionate contribution to the exceedance of regulatory norms and toxic pressure in Dutch waters, especially in or near nature and recreational areas.

The research focused on analyzing data concerning pesticides in Dutch fresh surface waters from 2014 to 2021, with a specific emphasis on PHR substances and the “Toxic 12” subgroup within this category (T12). To investigate the detection and exceedance of regulatory norms for PHR substances, we adopted a hierarchical mixed-effect model approach, which accounted for local trends and unequal sample sizes while predicting national trends. Additionally, we utilized the msPAF metric to assess mixture toxicity and conducted an exploratory analysis to examine spatial variation. To quantify temporal trends of mixture toxicity (msPAF), we employed GAMMs. Lastly, we evaluated the impact of PHR substances on mixture toxicity by employing theoretical and statistical models.

In total, 79% of the PHR substances were detected, including all T12 substances, at 153 sampling points. However, their occurrence varied significantly across different areas. While we observed regulatory norm exceedances for most PHR and T12 substances, there were no distinct trends compared to other substances or over time. Moreover, there was no clear decline in the likelihood of detection or norm exceedances between 2014 and 2021. Both chronic and acute toxic pressure (msPAF) decreased for all pesticides since 2014, though the decline in acute msPAF was less pronounced. We observed that detecting additional PHR and T12 substances leads to significantly faster increases in msPAF values compared to the average substance. This is evident in chronic msPAF, which increases 300% and 370% faster, and acute msPAF, which increases 290% and 400% faster per detected substance for PHR and T12, respectively. A theoretical model based on toxicity data partially explains this phenomenon, indicating higher toxicity as the reason.

This study aligns with previous reports, which also did not reveal a clear decreasing trend in the likelihood of detection or norm exceedances during the same time period. While the decrease in chronic toxic pressure appears consistent with earlier research, the lack of simultaneous decreases in norm exceedances raises questions about potential changes in the compositions and mixtures of substances. We found indications that PHR and T12 substances may contribute to increased toxic pressure in mixtures, however, it is essential to emphasize that this effect may be attributed to only few substances within the T12 group. Therefore, conducting substance-specific analyses is crucial for gaining a better understanding of the observed trends before definitively determining the ecotoxicological impact of PHR substances on Dutch aquatic life.

The Centre for Environmental Sciences (CML) independently conducted this research and prepared the corresponding report, using provided lists of substances and locations.

Samenvatting

Dit rapport, in opdracht van Natuur & Milieu, onderzoekt specifiek een groep bestrijdingsmiddelen die we aanduiden als Potentieel Hoger Risicostoffen (PHR-stoffen) en hun aanwezigheid en milieu-impact. Het doel is om via Post-registratiemonitoring te bepalen of deze stoffen disproportioneel bijdragen aan normoverschrijdingen en toxische druk in Nederlandse wateren, vooral in of nabij natuur- en recreatiegebieden.

Het onderzoek analyseerde gegevens over bestrijdingsmiddelen in het Nederlandse zoete oppervlaktewater tussen 2014 en 2021, met de focus op PHR-stoffen en specifiek de T12-subgroep ("Toxic 12"). We hebben een hiërarchische mixed-effect modelbenadering gebruikt om nationale trends te voorspellen, waarbij we rekening hielden met lokale trends en ongelijke steekproefgroottes. Daarnaast hebben we de msPAF-methode toegepast om de mengseltoxiciteit te beoordelen, en een verkennende analyse uitgevoerd om ruimtelijke variatie te onderzoeken. Om de veranderingen in mengseltoxiciteit (msPAF) in de loop van de tijd te meten, hebben we GAMMs gebruikt. Tot slot hebben we de impact van PHR-stoffen op mengseltoxiciteit geëvalueerd met behulp van theoretische en statistische modellen.

In totaal zijn 79% van de PHR-stoffen en alle T12-stoffen aangetroffen op 153 meetpunten, maar de frequentie van aantreffen varieerde sterk en verschilde per gebied. We hebben normoverschrijdingen waargenomen bij de meerderheid van PHR- en T12-stoffen, maar er zijn geen opvallende trends vergeleken met andere stoffen of over de tijd. Bovendien is er geen duidelijke afname in de kans op detectie of normoverschrijdingen waargenomen tussen 2014 en 2021. De chronische en acute toxische druk (msPAF) is afgenomen sinds 2014 voor alle bestrijdingsmiddelen, maar de afname voor de acute msPAF is minder opvallend. Verder vinden we dat het aantreffen van PHR- en T12-stoffen significant snellere toenames in msPAF-waarden vergeleken met de gemiddelde stof. Dit is te zien bij zowel de chronische msPAF, die respectievelijk 300% en 370% sneller toeneemt, als bij de acute msPAF, die 290% en 400% sneller toeneemt per gedetecteerde stof voor PHR en T12. Een theoretisch model gebaseerd op toxiciteitsgegevens verklaart dit fenomeen gedeeltelijk en wijst op een hogere toxiciteit voor PHR en T12 stoffen.

Dit onderzoek sluit aan bij eerdere rapporten die ook geen duidelijke dalende trend in de kans op detectie of normoverschrijdingen laten zien in dezelfde onderzochte periode. De afname in chronische toxische druk lijkt overeen te komen met eerdere onderzoeken, maar het ontbreken van gelijktijdige afname in normoverschrijdingen roept vragen op, omdat dit kan duiden op veranderende stofmengselsamenstellingen. We zien aanwijzingen dat PHR- en T12-stoffen de toxische druk in mengsels verhogen, maar we benadrukken echter dat dit effect mogelijk wordt veroorzaakt door enkele stoffen binnen de T12-groep. Stof-specifieke analyses zijn daarom nodig om de waargenomen trends beter te begrijpen voordat de ecotoxicologische impact op het Nederlandse waterleven van PHR-stoffen definitief kan worden bepaald.

Het Centrum voor Milieuwetenschappen (CML) heeft dit onderzoek onafhankelijk uitgevoerd en het bijbehorende rapport opgesteld.

Inhoudsopgave

Samenvatting.....	2
Inhoudsopgave.....	3
1. Introductie	5
1.1 Achtergrondinformatie.....	5
1.2. Potentieel Hoger Risicostoffen	5
1.3 Probleemstelling	6
1.4 Afbakening.....	8
1.5 Leeswijzer	9
2. Methodologie:.....	9
2.1 Overzicht	9
2.2 Beschikbare data.....	10
2.3 Locatie selectie.....	10
2.4 Stof selectie.....	11
2.5 Gebruikte dataset.....	12
2.6 Analyses.....	12
2.6.1 Globale aanpak	12
2.6.2 Kans van aantreffen en normoverschrijding op de verschillende locaties.	13
2.6.3 Kans van aantreffen en normoverschrijding over tijd.	13
2.6.4 Rapportage limieten	14
2.6.5 Marginale (R_m^2) en conditionele (R_c^2) R-kwadraatwaarden.....	14
2.7 Toxische druk.....	14
2.7.1 Achtergrond en context.....	14
2.7.2 Globale aanpak	16
2.7.3. Kwantificeren mengsel toxiciteit.....	16
2.7.4 Toxische druk over de tijd.	17
2.7.5 Aandeel PHR-stoffen, waaronder de T12, aan toxische druk.....	17
2.7.6 Theoretische benadering van het gemiddelde PHR-stof effect	18
2.7.7 Statistische benadering van het gemiddelde PHR-stof effect.....	18
3.Resultaten.....	19
3.1 Samenvatting van de bevindingen	19
3.2 Aangetroffen en normoverschrijdende stoffen.....	20

3.3 Kans van aantreffen en normoverschrijding over tijd.....	22
3.5 Toxische druk over de tijd.....	28
3.6 Aandeel PHR-stoffen aan toxische druk.....	29
4. Discussie, aanbevelingen en conclusies.....	31
4.1 Samenvatting.....	31
4.1 Discussie.....	31
4.2. Tijdsgebonden fluctuaties in detectie en normoverschrijdingen	31
4.3 Tijdsgebonden variaties in toxische belasting milieu.....	32
4.4 Bijdrage van PHR- en T12-stoffen aan de toxische druk.....	33
4.5 De toxische druk en de invloed van stoffen op soorten en ecosystemen.....	33
4.6 Aanbevelingen.....	34
4.6 Conclusies	35
Literatuur	36
Bijlage 1: PHR-stoffen lijst.....	43
Bijlage 2: Aangetroffen PHR stoffen	44
Bijlage 3: Stoffen en Top 10 locaties die de JG-MKN/MTR overschreden (PHR-stoffen)	45
Bijlage 4: Stoffen en Top 10 locaties die de MAC-MKN overschreden (PHR-stoffen)	47
Bijlage 5: Rapportage limieten.....	49
Bijlage 6: Hiërarchische modellen.....	49

1. Introductie

1.1 Achtergrondinformatie

Dit rapport is in opdracht van Natuur & Milieu samengesteld met als doel de aanwezigheid en mogelijke milieu impact van een selecte groepen bestrijdingsmiddelen in Nederlandse wateren te onderzoeken. Het onderzoek richt zich specifiek op een lijst van openbare wateren en recreatiegebieden, verstrekt door Natuur & Milieu, en legt in bijzonder nadruk op een lijst stoffen die ook door Natuur & Milieu is aangeleverd en door het Pesticide Action Network (PAN) zijn bestempeld als potentieel schadelijk voor de menselijke gezondheid en het milieu. Voor het overgrote deel behoren de stoffen op de aangeleverde lijst tot de EU lijst "Candidates for Substitution" (CfS). Wij zullen in dit document verwijzen naar deze lijst van stoffen als Potentieel Hoger Risicostoffen (PHR-stoffen, zie sectie 1.2 hieronder).

Natuur & Milieu heeft dit onderzoek geïnitieerd vanwege hun bezorgdheid over de aanwezigheid van PHR-stoffen in Nederlandse wateren. Gezien het feit dat velen van deze stoffen eerder zijn geïdentificeerd als zorgwekkend vanwege effecten op menselijke gezondheid en milieu (Silva et al., 2022), is het van algemeen belang om informatie te hebben over de aanwezigheid, normoverschrijdingen en ecologische gevolgen van deze stoffen.

Een tweede belangrijke reden voor dit onderzoek is om te bepalen of PHR-stoffen disproportioneel bijdragen aan normoverschrijdingen en schade aan ecosystemen over de tijd. Natuur & Milieu heeft het Centrum voor Milieuwetenschappen van de Universiteit Leiden gevraagd om via post-registratiemonitoring te onderzoeken of er aanwijzingen bestaan dat de als PHR gelabelde stoffen relatief meer bijdragen aan milieu impact van mengsels van bestrijdingsmiddelen dan gemiddeld gezien voor bestrijdingsmiddelen (Vijver *et al.* 2017).

Het Centrum voor Milieuwetenschappen (CML) heeft onafhankelijk van Natuur & Milieu dit onderzoek en de bijbehorende rapportage opgesteld, waarbij gebruik is gemaakt van de aangeleverde lijsten van stoffen en locaties. Hierbij rapporteren wij veranderingen in normoverschrijdingen van de PHR-stofgroep over tijd als geheel, zonder analyse van individuele stoffen.

1.2. Potentieel Hoger Risicostoffen

Deze classificaties verwijzen naar specifieke lijsten van chemische stoffen met potentieel schadelijke eigenschappen (zie volledige lijst in bijlage 1). Hoofdzakelijk bestaat de lijst uit "Candidates for Substitution" (Cfs). Dit zijn werkzame stoffen die lidstaten van de Europese Unie dienen te beoordelen op hun mogelijkheid tot vervanging door veiligere alternatieven of niet-chemische bestrijdingsmethoden (Faust et al. 2014). Recente studies benadrukken de mogelijke risico's van deze stoffen, omdat ze veel gebruikt worden of vanwege hun hogere gezondheidsrisico's (Silva et al. 2022). De classificatie van werkzame stoffen als CfS is

gebaseerd op een evaluatie van hun chemische eigenschappen, toxicologie, milieu-impact en ecotoxicologische indicatoren. Criteria voor opname van een bestrijdingsmiddel in de Cfs-lijst omvatten factoren als een lage aanvaardbare dagelijkse inname, mogelijke risico's voor het grondwater, aanwezigheid van inactieve isomeren, classificatie als kankerverwekkend of reproductie-toxisch, en eigenschappen die het endocriene systeem kunnen verstoren. De eerste Cfs-lijst werd gepubliceerd in 2015 en is sindsdien gestaag gegroeid. Werkzame stoffen die op de Cfs-lijst staan zijn goedgekeurd door de Europese Commissie en blijven op de EU-markt. Vanwege de frequente aanwezigheid van Glyfosaat in het oppervlaktewater, heeft Natuur & Milieu het CML verzocht om Glyfosaat toe te voegen aan de lijst. De lijst kan daarom gezien worden als Cfs+ voor de gevonden Cfs-stoffen inclusief Glyfosaat. Een specifiek subgroep van alle PHR-stoffen zijn de zogenoemde "Toxic 12" ('T12'). Dit is een groep van 12 stoffen opgesteld door het Pesticide Action Network (PAN). Deze stoffen vormen een deelverzameling van de EU-lijst van Candidates for Substitution. Volgens PAN zijn dit de meest schadelijke stoffen op de Cfs-lijst, geïdentificeerd na een risico-evaluatie van alle Cfs-stoffen. De totstandkoming van de T12-lijst, zoals vastgesteld door het PAN, is niet publiek beschikbaar. Om die reden zal het CML zich onthouden van het doen van evaluaties of uitspraken met betrekking tot de potentieel hogere relatieve toxiciteit van deze stoffen in vergelijking met andere Cfs-stoffen. Wel zullen de trends gepresenteerd en beschreven worden in relatie tot alle bestrijdingsmiddelen. De 12 stoffen omvatten: Lambda-Cyhalothrin (insecticide), Cypermethrin (insecticide), Cyprodinil (fungicide), Difenoconazole (fungicide), Esfenvaleraat (insecticide), Fludioxonil (fungicide), Metalaxyl (fungicide), Methoxyfenozide (insecticide), Pendimethalin (herbicide), Pirimicarb (insecticide), Pro-pyramide en Tebuconazole (fungicide).

De specifieke lijst van bestrijdingsmiddelen die in dit rapport worden onderzocht is verstrekt door Natuur & Milieu en betreffen alleen stoffen die zijn gevonden in Nederlandse wateren en een toelatingsnorm hebben (zie bijlage 1 voor de volledige lijst).

1.3 Probleemstelling

Hoewel de waterkwaliteit in Nederland aanzienlijk is verbeterd in de afgelopen decennia (Vijver et al., 2008, Hallman en Jongejans 2021), blijven er aanzienlijke uitdagingen bestaan op het gebied van nutriëntenbeheer, bescherming van drinkwaterbronnen, en normoverschrijdingen van bestrijdingsmiddelen (PBL, 2020), vooral binnen de context van de Kader Richtlijn Water (KRW). Zo worden normen voor bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater vaak overschreden, en ten minste twee derde van de meetpunten voldoet niet aan de waterkwaliteitsnormen (Verschoor et al 2019). Onderzoek van Postma et al. (2021) toont bijvoorbeeld aan dat tussen 2013 en 2018 de kans op het aantreffen van een bestrijdingsmiddel met hoge of zeer hoge toxiciteit op een monitoringslocatie 87% was. Afhankelijk van de gevonden concentratie, suggereert dit dat de aquatische levensgemeenschappen in Nederland, ondanks verbeteringen, waarschijnlijk nog regelmatig worden aangetast door bestrijdingsmiddelen.

Observaties zoals deze, gecombineerd met recente verbanden met menselijke gezondheid (Vickers et al. 2011, Whitmee et al 2015, Hertz-Picciotto et al 2018), voeden de bezorgdheid bij natuurorganisaties en het grote publiek. Dit wordt gekenmerkt door

initiatieven zoals het EU-burgerinitiatief om glyfosaat te verbieden (Europese Commissie, 2017), en recente rechtszaken die het gebruik van bestrijdingsmiddelen in de buurt van bewoonde gebieden beperken (ECLI:NL:RBNNE:2023:2333). Onder invloed van hogere calorierijke diëten en een groeiende bevolking, staan landbouwsystemen tegelijkertijd onder toenemende druk om meer voedsel te produceren (Nellemann et al., 2009). Strikte fytosanitaire regelgeving voor internationale handel leidt ook tot bestrijdingsmiddelengebruik om producten pest en ziekte vrij te maken (e.g. Hong *et al.* 2019). Post-registratiemonitoring kan helpen bij het opsporen van groepen schadelijke bestrijdingsmiddelen die (grote) onvoorziene milieu-impacts veroorzaken (Vijver *et al.* 2017). Hierdoor kan het doelgericht bijdragen aan de verrijking van het huidige toelatingsbeleid, waarbij een beter evenwicht kan worden gevonden tussen de noodzakelijke voedselproductie en de bescherming van volksgezondheid en milieu.

Risico's voor ecosystemen hangen voornamelijk af van de concentratie, de duur van de aanwezigheid van een stof in het oppervlaktewater, hun biobeschikbaarheid en hun toxiciteit (Owsianiak et al 2023). Binnen de groep van bestrijdingsmiddelen bestaan duizenden werkzame stoffen en zijn er aanzienlijke verschillen in gebruik, milieubelasting en toxiciteit, wat resulteert in diverse risicogradaties, afhankelijk van de specifieke stof (Kruijne et al., 2020; Wenneker et al., 2022; CBS, 2022, Lewis & Tzilivakis, 2017). Het is daarom belangrijk om gestandaardiseerde methoden te gebruiken om de risico's van milieurelevante concentratie van deze bestrijdingsmiddelen in het milieu in te schatten (e.g. Finizio & Villa 2002, Jepsen et al 2020). Gezien er aanwijzingen zijn dat slechts enkele stoffen het overgrote deel van ecologische schade veroorzaken in het oppervlaktewater (Verschoor et al 2019), is identificatie van potentiële risicogroepen waarschijnlijk effectief. Dit kan ervoor zorgen dat doelgerichte kosteneffectieve maatregelen mogelijk zijn op stoffen die werkelijk het grootste risico vormen.

Om deze redenen wordt er vaak geprobeerd om stoffen te groeperen op basis van hun toxische eigenschappen. Zo heeft de EU in 2015 een aantal stoffen aangemerkt als CfS-stoffen, voornamelijk gebaseerd op hun chemische eigenschappen en potentiële gezondheids- en milieurisico's (zie achtergrondsectie). Deze zijn verder onderverdeeld in de T12 door het PAN, een netwerk van Europese NGO's, door hun eigenschappen te rangschikken op de Pesticide Properties Database (Lewis et al., 2016). Het is echter niet bekend of PAN deze stoffen heeft gerangschikt met behulp van standaardmethoden. Het feit dat stoffen volgens PAN meer zorgwekkende kenmerken hebben, betekent niet dat ze noodzakelijkerwijs boven de norm worden gevonden in oppervlaktewater. Het is ook niet bekend of er een significant risico bestaat op het aantreffen van dergelijke stoffen, aangemerkt als potentieel gevaarlijk, in openbare recreatiegebieden in Nederland. Het in kaart brengen van deze factoren is een logische eerste stap om te bepalen of dergelijke groeperingen geschikte kandidaten zijn voor gerichte maatregelen in Nederland.

Nederland beschikt over een uniek waterkwaliteitsmonitoringsprogramma, dat wordt onderhouden door nauwgezette metingen van onder meer waterschappen, drinkwaterbedrijven en Rijkswaterstaat. Deze gegevens zijn openbaar toegankelijk en worden voor het brede publiek op een overzichtelijke manier gepresenteerd op www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl. Tot op heden is er geen specifieke aandacht besteed aan de PHR-groep van stoffen in openbare recreatie wateren. Het in kaart brengen van de mogelijke ecologische effecten van deze stoffen is complex en afhankelijk van vele factoren

(zie bijv. Posthuma & De Zwart, 2014). De potentieel aangetaste fractie van soorten (PAF) is een vaak gebruikte maatstaf voor de potentiële ecologische schade die een chemische stof kan aanrichten. Deze maatstaf, die wereldwijd wordt gebruikt om de toxische druk van stoffen(mengsels) te bepalen, is beschikbaar voor het publiek (bijv. toxische druk op www.atlasnatuurlijkkapitaal.nl). Echter, de specifieke rol van PHR-stoffen, waaronder Cfs en T12, is niet direct zichtbaar. Natuur & Milieu vraagt zich daarom af of er bewijs is dat deze lijst van stoffen daadwerkelijk een onevenredige toxische druk veroorzaakt.

Het Centrum voor Milieuwetenschappen (CML) brengt in opdracht van Natuur & Milieu de kans op aanwezigheid, de overschrijding van de norm en trends over tijd van bovengenoemde stoffen in kaart voor een selectie van gebieden. Dit rapport is een eerste verkennend onderzoek naar de rol van PHR-stoffen, met speciale aandacht voor de T12-subgroep, in de bepaling van verschillende maten van normoverschrijdingen en de fractie van potentieel aangetaste soorten in Nederlandse oppervlaktewateren.

1.4 Afbakening

Het onderzoek dat door CML werd uitgevoerd, vond plaats in de periode van juni tot augustus 2023. Vanwege de beperkte tijdsduur lag de nadruk voornamelijk op het verkennen van landelijke trends binnen twee groepen stoffen, namelijk de PHR en de T12-stoffen. Hierdoor was er minder aandacht voor gedetailleerde lokale trends en de specifieke bijdragen en trends van individuele stoffen.

Het is essentieel om op te merken dat, vanwege de complexiteit en de diverse reeks van factoren, geen uitgebreide risicobeoordeling hebben uitgevoerd voor individuele soorten en ecosystemen. Voor dergelijke beoordelingen zou gedetailleerdere informatie nodig zijn over de blootstelling van verschillende soorten en biotopen aan deze stoffen, wat buiten de scope van dit project valt. Daarnaast hebben we geen rekening gehouden met andere stressoren, zoals zware metalen, andere anorganische stoffen (zoals stikstof en fosfor) of PAKs (polycyclische aromatische koolwaterstoffen).

In dit onderzoek hebben we ons specifiek gericht op stoffen die aan de toelatingsnormen in Nederland voldoen en waarvan ten minste één meting in oppervlaktewater is gedaan tussen 2014 en 2021. Het is echter belangrijk op te merken dat de lijsten, zoals die van de Cfs, een bredere reeks stoffen bevatten dan hier onderzocht. Hierdoor kunnen onze analyses geen volledig beeld geven van alle Cfs-stoffen.

Verder is het belangrijk om op te merken dat de analyses in dit onderzoek betrekking hebben op een specifieke set van locaties in Nederland, namelijk openbare wateren en recreatiegebieden die bewust gekozen zijn vanwege hun openbare toegankelijkheid en recreatieve karakter (zie figuur 1). De trends die hier worden gepresenteerd weerspiegelen dus specifiek de situatie van deze locaties en kunnen niet zonder meer worden gegeneraliseerd naar andere gebieden in Nederland.

Desondanks zijn de steekproefgrootte en de intensiteit van de stofbemonstering door de tijd heen vergelijkbaar met andere locaties in het nationale meetnet. Dit zorgt ervoor dat de bemonsteringsintensiteit van de data vergelijkbaar blijft met die van andere locaties, ondanks de specifieke kenmerken van de geselecteerde locaties. Hoewel de analyses dus

niet de gehele Nederlandse situatie weerspiegelen, blijft er toch een zekere vergelijkbaarheid met andere locaties behouden.

Dit onderzoek biedt waardevolle inzichten, maar het is belangrijk om te benadrukken dat het niet als een allesomvattend onderzoek kan worden beschouwd naar de aanwezigheid en mogelijke ecologische risico's van PHR-stoffen in alle Nederlandse wateren. Het dient voornamelijk als een eerste stap richting een dieper en breder begrip van dit onderwerp.

1.5 Leeswijzer

Hoofdstuk 1 van dit rapport behandelt de achtergrond, doelstelling, probleemstelling en afbakening van het onderzoek. Hoofdstuk 2 beschrijft de aanpak, data en analysemethoden voor het bepalen van de kans op aantreffen en normoverschrijdingen per stofgroep op de meetpunten, evenals de berekening van de toxische druk over de locaties en de tijd, en het aandeel van stofgroepen aan de toxische druk. In Hoofdstuk 3 wordt een overzicht gegeven van de aangetroffen PHR- en T12-stoffen, de variatie in frequentie van aantreffen en normoverschrijdingen op meetpunten, en worden trends in aantreffen en normoverschrijdingen over de tijd besproken. Het hoofdstuk eindigt met de resultaten die suggereren dat PHR- en T12-stoffen mogelijk een hogere milieu-impact hebben. Hoofdstuk 4 omvat de discussie, conclusies en aanbevelingen, terwijl de achtergrondinformatie te vinden is in de bijlagen van dit rapport.

2. Methodologie:

2.1 Overzicht

Dit onderzoek maakte gebruik van gegevens over bestrijdingsmiddelen die tussen 2014 en 2021 in het Nederlandse (zoete) oppervlaktewater zijn gemeten. Onze analyses richtte zich op PHR-stoffen, waarbij we de T12-stoffen als specifieke subgroep behandelen. Dit doen we in vergelijking met alle andere stoffen die gemeten zijn op dezelfde locaties.

Om de detectie en normoverschrijding van PHR-stoffen in geselecteerde openbare oppervlaktewaterlichamen te analyseren, werd een hiërarchische mixed-effect modelbenadering toegepast. Deze modellen kwantificeeren de kans op detectie en normoverschrijding van PHR-stoffen per stof, en corrigeren voor ongestandaardiseerde meetpakketten en locatiespecifieke trends. Hierdoor worden gecorrigeerde voorspellingen verkregen van de detectie- en normoverschrijdingskansen voor deze stoffen, en een nauwkeuriger beeld van de landelijke trends.

Voor de analyse van de temporele en ruimtelijke trends van mengseltoxiciteit en de bijdrage van PHR-stoffen werden verschillende methoden toegepast. Het msPAF-model werd gebruikt om de toxiciteitsdruk van mengsels te berekenen, waarbij stoffen met vergelijkbare toxiciteit werden geaggregeerd. Generalized Additive Mixed Models (GAMMs) werden gebruikt om het temporele en ruimtelijke verloop van mengseltoxiciteit (msPAF) te modelleren, waarbij rekening werd gehouden met niet-lineaire relaties tussen complexe voorspellers zoals seizoenen, ruimtelijke verschillen en het aantal geteste en gedetecteerde stoffen.

Om de impact van mengsels van PHR-stoffen op soorten te beoordelen, werd een theoretisch model gebruikt dat de verwachte verandering in mengseltoxiciteit per aangetroffen PHR-stof benaderde op basis van toxiciteitsgegevens. Vervolgens werd een statistisch model toegepast om te verifiëren of de verwachte effecten overeenkwamen met waarnemingen.

2.2 Beschikbare data

In Nederland worden metingen van bestrijdingsmiddelen in (zoet) oppervlaktewater uitgevoerd door verschillende instanties, waaronder waterschappen, drinkwaterbedrijven en Rijkswaterstaat. Deze meetgegevens worden jaarlijks verzameld op verschillende meetpunten verspreid over het land. Het Informatiehuis Water (IHW) verzamelt gegevens via de Landelijke Enquête Waterkwaliteit (LEW) en stuurt deze door naar het Centrum voor Milieukunde Leiden (CML) voor controle volgens een vastgesteld foutenprotocol. Vervolgens worden producten op basis van deze gegevens gepresenteerd in de Bestrijdingsmiddelenatlas (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). Gedetailleerde beschrijvingen van de gegevens en controles zijn beschikbaar in het onderzoek van Vijver et al. (2008) en op de website bestrijdingsmiddelenatlas.nl. Voor specifieke informatie over gemeten bestrijdingsmiddelen op bepaalde locaties wordt aangeraden om contact op te nemen met de verantwoordelijke organisaties die de gegevens verzamelen, waaronder waterschappen, Rijkswaterstaat, de Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn tegen Verontreiniging (RIWA) en het drinkwaterbedrijf Groningen.

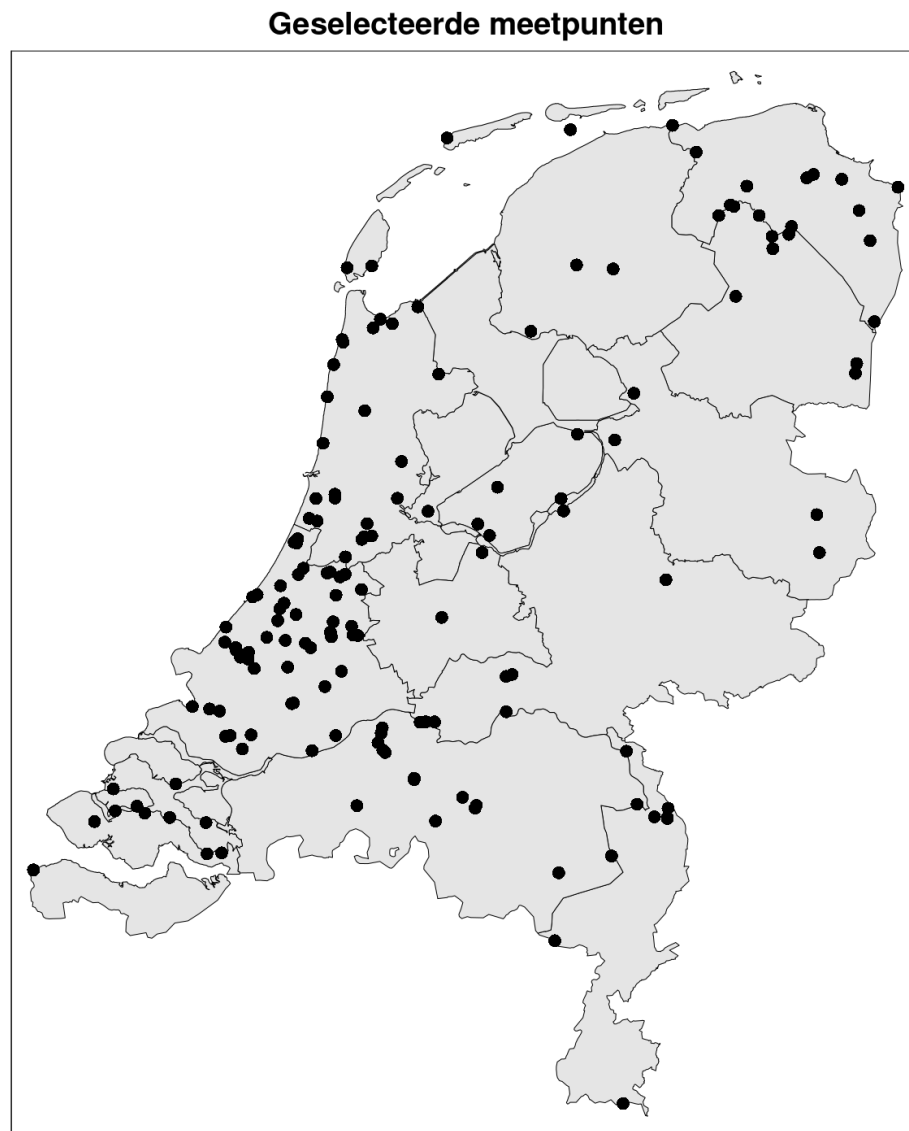
2.3 Locatie selectie

Natuur & Milieu heeft interesse geuit in meetlocaties die zich in of nabij recreatiegebieden bevinden. De classificatie van recreatiegebieden werd uitgevoerd met behulp van de kaart "Natuur- en recreatiegebied" uit 2015, opgesteld door het Planbureau voor de Leefomgeving, welke te raadplegen is in de Atlas van de Regio. Meetlocaties uit de Bestrijdingsmiddelenatlas werden in kaart gebracht op deze PBL-kaart. Een meetlocatie in of direct nabij het recreatiegebied werd vervolgens gedefinieerd als:

- Het meetpunt bevindt zich in een natuur- of recreatiegebied.
- Indien het meetpunt zich niet in het gebied bevindt, is gecontroleerd of het meetpunt zich in het toe- of afstroomgebied van het water bevindt.

Meetpunten werden handmatig geselecteerd, maar het handmatige karakter van de selectie kan betekenen dat niet alle potentiële meetpunten zijn meegenomen. In totaal zijn er 157 unieke meetpunten geselecteerd als eindresultaat (Figuur 1). Van de 157 unieke punten vertoonden 4 geen enkel PHR-stof in het meetpakket, waardoor ze werden uitgesloten van de analyse. Dit heeft geen gevolgen voor de berekeningen gepresenteerd in dit rapport. Het Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden (CML) was niet betrokken bij de locatieselectie, maar heeft berekend dat de geselecteerde locaties gemiddeld 44 m (met een standaarddeviatie van 141 m) verwijderd waren van natuur en recreatiegebieden, in vergelijking met 107 m (met een standaarddeviatie van 216 m) voor alle monitoringslocaties. Van de gekozen meetpunten bevond 70% zich op een afstand van

minder dan een halve meter van een natuur- en recreatiegebied (110/157), vergeleken met 51% van alle beschikbare meetpunten (429/834).



Figuur 1: Aangeleverde locaties en hun verspreiding in Nederland.

2.4 Stofselectie

Dit onderzoek omvat de volgende groepen stoffen, eerder beschreven in sectie 1.2:

- 'Candidates for Substitution' (CfS). De CfS-lijst wisselt in aantal over de jaren (Robin & Marchand, 2023) maar voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van de lijst die beschikbaar was op september 2022.

- De 'Toxic 12' (T12) lijst van PAN Nederland: hoewel alle T12-stoffen ook onder de CfS-categorie vallen, werd er in dit onderzoek afzonderlijk beschouwd of er aanwijzingen zijn in de post-registratiemonitoring data voor opvallende trends, en of de T12 stoffen daadwerkelijk bijzonder hoge toxiciteit vertonen.
- Vanwege de maatschappelijke discussie rond glyfosaat, is deze stof ook opgenomen in de analyse.

Niet alle CfS-stoffen zijn in de analyse meegenomen, een stof werd uitgesloten wanneer deze niet gemeten werd (in geen enkel meetpakket zit), geen toelating kent voor gebruik in Nederland, of geen gestelde normen heeft. In totaal zijn 38 stoffen meegenomen in de analyse. Het Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden (CML) was niet betrokken bij de stofselectie.

2.5 Gebruikte dataset

De dataset, na selectie, omvat een totaal van 153 locaties die over heel Nederland verspreid zijn (zie Figuur 1). Er zijn 6915 unieke metingen uitgevoerd, waarbij in totaal 712 unieke stoffen ten minste één keer zijn geanalyseerd tussen 2014 en 2021. Van deze stoffen zijn er 329 minstens één keer aangetroffen. Niet alle locaties worden jaarlijks gemeten, maar gemiddeld worden 104 locaties minstens één keer per jaar bemonsterd. Van de geselecteerde 38 PR-stoffen zijn in totaal 6310 metingen verricht, waarbij alle 38 stoffen ooit zijn gedetecteerd. Voor de T12 subset zijn in totaal 6110 metingen uitgevoerd, waarbij alle 12 stoffen ooit zijn aangetroffen. Voor de temporele analyses in dit document zijn alleen stoffen en locaties meegenomen waarover gedurende een periode van minstens 3 jaar tussen 2014 en 2021 gegevens beschikbaar waren. Dit resulteerde in een dataset van 139 locaties en metingen, met ruim 6600 metingen waarvoor de kans op aanwezigheid en normoverschrijding is berekend.

Voor de berekeningen van toxische druk beperken we ons tot locaties waar stofconcentraties boven de rapportagegrens zijn waargenomen. Dit resulteerde in een dataset van 139 locaties en metingen, met ruim 6600 metingen.

2.6 Analyses

2.6.1 Globale aanpak

Omvangrijke analyses van grootschalige monitoringsdata gaan vaak gepaard met diverse uitdagingen. Zo kan er variatie zijn in het aantal gemonitorde stoffen, het pakket van onderzochte stoffen, de gevoeligheid van de metingen en de toegepaste analysetechnieken over de jaren heen (rapportagelimiten). Verschillende van deze uitdagingen kunnen worden overbrugd door passende statistische technieken en modellen te gebruiken. Dit is vaak noodzakelijk om een eerlijke vergelijking te maken tussen verschillende stoffen of locaties in de tijd. Het is echter belangrijk om te bedenken dat het corrigeren van de data, hoewel het wellicht een nauwkeuriger beeld van trends kan geven, ook de onzekerheid van de berekeningen kan vergroten.

Om deze reden hebben we in dit onderzoek ervoor gekozen om dicht bij de meetresultaten te blijven wanneer we statistieken berekenen voor elke stof of locatie. Het

is mogelijk dat de statistieken van een stof overwegend worden beïnvloed door specifieke locaties, of dat de statistieken van een locatie voornamelijk worden gedomineerd door bepaalde stoffen. Om nationale trends te berekenen, maken we gebruik van modellen die gestandaardiseerde trends weergeven, rekening houdend met verschillen tussen stoffen en locaties, de omvang van de steekproef en beschikbare toxiciteitsgegevens. Het doel is om een gebalanceerde presentatie te bieden bij het aggregeren van data.

2.6.2 Kans van aantreffen en normoverschrijding op de verschillende locaties.

Hier bekeken we welke PHR-stoffen minstens één keer gedetecteerd zijn tussen 2014 en 2021 en welke minstens één keer de MAC-MKN (maximaal aanvaardbare concentratie – milieu kwaliteitsnorm); en JG-MKN/MTR(jaargemiddelde concentratie – milieu kwaliteitsnorm) hebben overschreden. We definiëren 'gedetecteerd' als stoffen met concentraties boven de rapportagegrens. Voor de normen gebruiken we de actuele normen. Hierbij is het belangrijk te vermelden dat voor de MAC één meting die de norm overschrijdt al voldoende om als een overschrijding te worden beschouwd. Bij de JG wordt de concentratie uitgemiddeld over het hele jaar, en moet de gemiddelde waarde onder de norm blijven om aan de norm te voldoen. Verder hebben we de frequentie van detectie of normoverschrijdingen voor alle PHR-stoffen per locatie onderzocht, rekening houdend met de bemonsteringsintensiteit. Dit betekent dat we de frequentie (ratio) van detectie berekenen als een verhouding van het aantal keer dat een stof is aangetroffen en het aantal keer dat de stof daadwerkelijk is bemonsterd, hetzij op een specifieke locatie (per stof), hetzij over alle locaties heen (per stof).

2.6.3 Kans van aantreffen en normoverschrijding over tijd.

Voor vergelijking over tijd is een zeker mate van standaardisatie nodig voordat we vergelijkingen kunnen maken met data tussen meetpunten die sterk verschillen in steekproefgroottes, meetpakketten, biofysische eigenschappen en landgebruik. Ongelijke steekproefgroottes in verschillende locaties en tijden kunnen tot vervormingen leiden bij het aggregeren van gemiddelden op populatieniveau. Zo is het bekend dat het aantal gedetecteerde bestrijdingsmiddelen positief is gecorreleerd met het aantal gemeten stoffen (Schreiner *et al.* 2016), en kunnen grotere steekproeven een zwaardere invloed hebben op het totale gemiddelde. Daarnaast kan selectiebias, het niet-willekeurig selecteren van steekproeven, leiden tot een niet-representatieve steekproef, waardoor er mogelijk verkeerde conclusies en generalisaties over de populatie worden getrokken. Voor bepaalde stoffen kan deze bias versterkt zijn doordat ze vaker in de steekproeven opduiken vanwege hun vermeende schadelijkheid. Ook kunnen locatie specifieke omstandigheden en de correlaties op lager niveau invloed hebben op de geaggregeerde landelijke resultaten wanneer de data op een hoger niveau worden geanalyseerd. Statistische modellen kunnen gebruikt worden om deze potentiële bronnen van bias en ongelijkheid te verminderen om zo een nauwkeuriger beeld van de situatie te schetsen.

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van hiërarchische mixed-effect modellen om te corrigeren voor ongelijke steekproefgroottes over ruimte en tijd. Hiermee hebben we de jaarlijkse trends van de waarschijnlijkheid van detectie en normoverschrijdingen van PR-stoffen sinds 2014 geanalyseerd en vergeleken met alle stoffen. Met de modellen hebben

we vervolgens we voorspellingen gedaan op landelijk niveau, rekening houdend met variaties in steekproefgrootte en lokale trends (als in eerdere onderzoeken e.g. Tamis & 't Zelfde 2017). Deze voorspellingen bieden een representatiever beeld van de waarschijnlijkheid van detectie en normoverschrijdingen, waarbij alle locaties gelijk worden gewogen. Meer details over de gebruikte modellen zijn te vinden in Bijlage 6.

2.6.4 Rapportage limieten

Rapportagelimieten, die aangeven wat de laagste meetbare concentratie van een stof is die betrouwbaar kan worden vastgesteld, zijn belangrijk bij het interpreteren van trends in de aanwezigheid van chemicaliën in water. De detectie van een stof in de loop der tijd wordt beïnvloed door zowel de concentratie van de stof als de factoren die van invloed zijn op de rapportagelimiet. Deze limieten kunnen variëren door verschillende factoren, zoals analysemethode, eigenschappen van de stof, en veranderingen in rapportagemethoden over tijd. Als concentraties boven de rapportagegrens liggen, bevestigt dit de aanwezigheid van een stof.

Voor de kwantificatie van de gemiddelde afname van rapportagelimieten over alle stoffen hebben we hiërarchische modellen toegepast, die eerst een trend per stof voorspellen en vervolgens de gemiddelde trend over alle stoffen. Dit is van belang bij het interpreteren van de kans op aantreffen. De vaststelling van normen gebeurt onafhankelijk van de rapportagelimieten, maar een hogere nauwkeurigheid van de rapportagelimieten kan ertoe leiden dat bepaalde stoffen vaker de norm overschrijden, vooral wanneer de normen onder de rapportagelimieten liggen, zoals het geval is bij een aantal stoffen (Verschoor et al., 2019).

2.6.5 Marginale (R_m^2) en conditionele (R_c^2) R-kwadraatwaarden

Het R-kwadraat geeft aan hoe goed een model de variatie in de data verklaart, waarbij hogere waarden een grotere proportie van verklaarde variatie suggereren. Een hiërarchisch statistisch model kan zowel marginale (R_m^2) als conditionele (R_c^2) R-kwadraatwaarden hebben, die de voorspellende kracht van aanduiden (Nakagawa & Schielzeth, 2013; Johnson, 2014; Nakagawa *et al.* 2017). De marginale R²-waarden geven de verklaarde variantie weer door de hoogste niveau-voorspellers (alleen op nationaal niveau), terwijl de conditionele R²-waarden de verklaarde variantie weergeven door alle voorspellers op lagere niveaus (per locatie of stof). Als de marginale R² ongeveer gelijk is aan de conditionele R², duidt dit op een homogene trend tussen niveaus. Als de marginale R² lager is dan de conditionele R², betekent dit dat trends binnen locaties en stoffen verschillen en dat de gegevens op lager niveau heterogeen zijn.

2.7 Toxische druk

2.7.1 Achtergrond en context

Het gelijktijdig voorkomen van verschillende stoffen in oppervlaktewater kan risico's vormen voor zoetwaterecosystemen. Zelfs bij concentraties onder individuele drempelwaarden ('No Effect Concentrations'; 'NOECs') kunnen chemische mengsels

aanzienlijke 'mengseltoxiciteit' veroorzaken (Kortenkamp et al., 2009; Backhaus et al., 2010). Conventionele waterkwaliteitsnormen, gericht op individuele stoffen, bieden mogelijk onvoldoende bescherming tegen deze risico's, vooral als de concentraties van alle stoffen onder de norm liggen (Carvalho et al., 2014). Daarom is het cruciaal om rekening te houden met de impact van bestrijdingsmiddelenmengsels bij het beoordelen van ecologische risico's en het begrijpen van de invloed van stoffen zoals de PHR-stoffen op aquatische ecosystemen.

Het effect van meerdere stressoren is complex en kan niet simpelweg worden gesommeerd, omdat de toxiciteit van een stoffenmengsel antagonistisch, additief of synergistisch kan zijn. Een benadering om dit te kwantificeren is het berekenen van mengseltoxiciteit op basis van watermonsters verzameld door waterschappen (De Zwart en Posthuma, 2005). Met deze methode kunnen stoffen met vergelijkbare toxicologische mechanismen worden opgeteld en gezamenlijk gewogen. In dit onderzoek hebben we de zogenaamde msPAF-waarden (Multi Substance Potentially Affected Fraction) berekend.

De msPAF van een groep stoffen in een monster varieert van 0 tot 1 (0 tot 100%) en is gebaseerd op toxiciteitsgegevens uit laboratoriumtesten van elke stof afzonderlijk op verschillende organismen. Testen kunnen acuut of chronisch zijn, waarbij acute testen kortstondige blootstelling aan hoge concentraties gebruiken om onmiddellijke reacties te beoordelen, terwijl chronische testen langdurige blootstelling aan lagere concentraties gebruiken om langetermijneffecten te bestuderen. Het onderscheid tussen deze tests leidt tot de beoordeling van zowel de acute als de chronische toxische druk van stoffen. Hiermee worden respectievelijk de chronische en acute msPAF bedoeld.

De msPAF maakt gebruik van "soortgevoeligheidsdistributie modellen" (Species Sensitivity Distribution, SSD) om het ecologische risico van mengsels te beoordelen (de Zwart en Posthuma, 2005). Deze modellen zijn gebaseerd op laboratoriumtesten, waarbij drempelconcentraties worden vastgesteld, vaak zijn dit EC50 waarden (Posthuma *et al.* 2019). De EC50-waarden geven aan welke concentratie 50% van de testpopulatie in het lab beïnvloedt, bijvoorbeeld in termen van mobiliteit of reproductie. Een SSD-model geeft voor verschillende soorten en taxonomische groepen aan welk deel van de soorten mogelijk wordt beïnvloed door de blootstellingsconcentratie van een bepaalde chemische stof (PAF) door aan te geven welk deel van de soorten boven de drempelwaarden valt. SSDs worden wereldwijd veel gebruikt om rekening te houden met variaties in soortgevoeligheid bij risicobeoordelingen (Fox et al. 2021, Jesenska et al. 2013).

Het msPAF-model integreert meerdere SSDs en berekent een risicowaarde voor stoffen met zowel gedeelde als niet-gedeelde toxische werkingsmechanismen (TMoA). Het levert een msPAF-waarde op die de potentiële fractie van soorten aangeeft die mogelijk worden beïnvloed door blootstelling aan een mengsel (de Zwart en Posthuma, 2005; Traas et al., 2002). De nadelen van SSD-modellering omvatten onder meer een gebrek aan ecologisch realisme, waarbij er een gebrek kan zijn aan gegevens voor representatieve soorten en ecologische interacties en daarmee samenhangende indirecte effecten niet worden meegenomen (zie o.a. Forbes en Calow 2002).

Desalniettemin is de msPAF een veelbelovende proxy voor ecologische risicobeoordeling (ERA) van chemische mengsels. Posthuma en de Zwart (2012) stelden voor om msPAF te beschouwen als een relatieve maat voor de toxische druk die een watermonster kenmerkt, dat niet direct de ecologische impact voorspelt, maar waarvan de waarde wel degelijk gerelateerd is aan de ware ecologische impact. De basis van het

msPAF-model is individueel experimenteel gevalideerd, waarbij waargenomen effecten van bekende mengsels overeenkwamen met de voorspelde effecten van de respectievelijke modellen (Altenburger et al., 2000; Faust et al., 2003). Verder hebben verschillende studies significante relaties aangetoond tussen msPAF-waarden en waargenomen taxonomische- en functionele diversiteit van ecosystemen (Jesenska et al., 2013; Posthuma et al., 2016a; Posthuma en de Zwart, 2012; Smetanová et al., 2014).

Dekker *et al.* (2021) hebben kwalitatieve klassegrenzen vastgesteld om de mogelijke mate van belemmering voor aquatisch leven te beoordelen. Deze klassegrenzen houden rekening met zowel de acute als de chronische msPAF-waarden (wanneer er weinig acute effecten verwacht worden, kijkt men naar de langetermijneffecten). Bij een msPAF acuut-waarde van >0.1 wordt een potentiële zeer hoge druk op het aquatisch leven gesuggereerd, terwijl een msPAF acuut-waarde van 0.005 tot ≤ 0.1 als een mogelijke hoge druk wordt beschouwd. Wanneer de msPAF chronisch-waarde >0.05 is, maar de msPAF acuut-waarde ≤ 0.005 , wordt de situatie als matig beoordeeld. Daarentegen worden waarden van msPAF chronisch tussen 0.005 en ≤ 0.05 als mogelijk goed beschouwd, en msPAF chronisch-waarden van ≤ 0.005 suggereren een zeer goede situatie voor het aquatisch leven (weinig langetermijneffecten verwacht).

2.7.2 Globale aanpak

We berekenden de mengseltoxiciteit (msPAF) van de focuspunten met gegevens van bestrijdingsmiddelen die sinds 2014 worden gemonitord. In eerste instantie presenteren we simpelweg de gemiddelde toxische druk per locatie. Echter, voor het beschrijven van temporele patronen, houden we wederom rekening met variërende omstandigheden, en hier ook met niet-lineaire relaties, door het gebruik van hiërarchische statistische modellen. Dit stelt ons in staat om een nauwkeurige inschatting te geven van ecologische risico's, ondanks eventuele selectiebias en niet-genormaliseerde gegevens.

2.7.3. Kwantificeren mengsel toxiciteit

We hebben de toxische druk, aangegeven als msPAF-waarde, per locatie en meetmoment berekend met de STOWA rekentool van het Chemie-spoor van de Sleutel Factor Toxiciteit (Dekker et al 2021). Deze tool werkt op basis van concentraties en soorten van stoffen in lokale mengsels, en gebruikt gemeten concentraties van gedetecteerde stoffen (stoffen met een concentratie boven de rapportagegrens) in het watersysteem. Het is belangrijk op te merken dat de berekende mengseltoxische druk naar waarschijnlijkheid een onderschatting is, omdat deze alleen gebaseerd is op lokaal gedetecteerde stoffen. Stoffen die niet zijn gedetecteerd (onder of gelijk aan de rapportagegrens), kunnen dus niet bijdragen aan de toxische druk, hoewel bekend is dat moeilijk detecteerbare stoffen toch een sterke bijdrage kunnen leveren aan de toxische druk (Verschoor et al 2019).

We berekenden msPAF-waarden voor alle stoffen met gemeten concentraties voor een locatie op een meetmoment. Na voor alle meetmomenten en locaties combinatie-msPAF-waarden te hebben berekend, keken we naar de gemiddelde msPAF per locatie en stof.

2.7.4 Toxische druk over de tijd.

Bij het gebruik van lineaire modellen voor bestrijdingsmiddelen en de potentieel aangetaste fractie stoffen wordt impliciet aangenomen dat alle relaties tussen de afhankelijke variabele en de voorspellers lineair zijn. Gezien de aard van de msPAF-berekeningen is er echter reden om aan te nemen dat de relaties niet lineair zullen zijn. Bovendien zijn er onbekende functionele relaties tussen de ruimtelijke en temporele voorspellers die niet eenvoudig kunnen worden afgeleid uit een scatterplot, waardoor het moeilijk is om hun vorm te begrijpen. Vanwege de verwachte sterke niet-lineaire relaties is ervoor gekozen om gebruik te maken van Generaliseerde Additieve Mixed Modellen (GAMMs), waarmee modellen kunnen worden gefit zonder een specifieke vorm vooraf aan te nemen.

We passen GAMMs toe om het jaarlijkse verloop en de ruimtelijke verspreiding van msPAF in Nederland te modelleren, waarbij we de niet-gestandaardiseerde aard van de data in acht nemen. De modellen houden rekening met seizoensinvloeden (maand), ruimtelijke verschillen tussen meetpunten, het totaal aantal geteste stoffen, het aantal stoffen opgenomen in de msPAF-berekening, en het aandeel stoffen boven de rapportagelimiet ten opzichte van het totale aantal geteste stoffen. Deze laatste drie factoren trachten verschillen in de hoeveelheid geteste en gedetecteerde stoffen tussen monsters te corrigeren bij het vaststellen van tijd- en ruimtetrends. Dit is bijvoorbeeld nodig omdat de beschikbaarheid van toxiciteitsgegevens voor stoffen varieert en sommige stoffen in mengsels geen SSD-gegevens hebben. Daarom speelt het aantal stoffen opgenomen in de msPAF-berekeningen een rol, aangezien dit kan leiden tot hogere msPAF-waarden wanneer er meer SSD-gegevens beschikbaar en gebruikt zijn (Posthuma *et al.* 2016b).

We benadrukken dat een lagere bemonsteringsfrequentie of minder stoffen opgenomen in msPAF-berekeningen niet noodzakelijk wijzen op een lager ecologisch risico volgens SSD-gegevens, omdat dit kan voortkomen uit selectiebias in steekproeven. De gebruikte GAMMs corrigeren hiervoor en geven een meer gestandaardiseerd beeld van ecologische risico's.

2.7.5 Aandeel PHR-stoffen, waaronder de T12, aan toxische druk

De msPAF-waarden worden afgeleid uit wiskundige modellen en algoritmen (e.g. Zelm *et al.* 2007). Daarom hebben we ervoor gekozen om eerst een theoretische benadering te volgen, waarbij we door middel van toxiciteitsdata bepalen of de stijging van de msPAF-waarden bij toevoeging van een PHR en T12-stof sneller is dan bij gemiddelde stoffen. Dit geeft een eerste indicatie of de gemiddelde msPAF-waarde voor gedetecteerde mengsels sneller toeneemt per gedetecteerde PHR-stof dan per gedetecteerde niet-PHR stof, wat inzicht geeft in de verwachte (relatieve) bijdrage van PHR-stoffen op potentiële milieu-impacts

Na deze theoretische exploratie passen we de verkregen inzichten toe op de msPAF-datasets en onderzoeken we of de voorspelde trends in de gegevens waarneembaar zijn. We voeren een statistische analyse uit om te controleren of de gemiddelde PAF

daadwerkelijk sneller stijgt bij elke aangetroffen PHR of T12-stof in vergelijking met het totale aantal gedetecteerde stoffen (details hieronder).

2.7.6 Theoretische benadering van het gemiddelde PHR-stof effect

Zoals eerder aangegeven vormt de SSD de basis voor het voorspellen van msPAF-waarden. SSD's voorspellen het percentage soorten dat potentieel wordt beïnvloed door een specifieke concentratie van een enkel bestrijdingsmiddel. Meer specifiek is een SSD een cumulatieve kansdichtheidsfunctie die toxiciteitsgegevens gebruikt, zoals de gemiddelde NOEC gemeten over verschillende soorten en de variatie daarin, om de PAF van soorten te voorspellen:

$$PAF = SSD(C, \mu, \sigma)$$

Waarbij C de gemeten concentratie is, μ de gemiddelde NOEC-concentratie voorstelt in het geval van de chronische PAF, en σ de spreiding in NOEC-waardes tussen soorten. Om de toekomstige vergelijking met de data te vereenvoudigen kijken we naar de odds ratio, oftewel de kansenverhouding van het potentieel aantal aangetaste soorten (PAF) ten opzichte van het aantal potentieel niet-aangetaste soorten ($1-PAF$), wat een standaardmaat voor risico is. Als we dan voor het gemak aannemen dat alle stoffen een gedeelde toxische werkingswijze hebben, kunnen we het gemiddelde effect van het aantreffen van een stof op de verwachte concentratie benaderen met twee formules:

$$C(n) = n \bar{C}$$

Met andere woorden de aangetroffen concentratie kan benaderd worden als een lineaire functie van het aantal aangetroffen stoffen n en de gemiddelde concentratie van alle stoffen ($\bar{C}$). De verandering in aangetaste fractie als functie van elke nieuwe aangetroffen stof wordt dan gegeven door toepassing van de quotent en ketting regel:

$$\frac{d}{dn} \left(\log \left(\frac{SSD(C(n))}{1 - SSD(C(n))} \right) \right) = \frac{C'(n) SSD'(C(n))}{SSD(C(n)) - SSD(C(n))^2}$$

Hier werken we direct met de logaritme van de kansenverhouding, omdat dit meer geschikt is voor latere statistische analyse. Met de bovenstaande formule kunnen we inschatten, gebaseerd op toxiciteitsgegevens van de STOWA rekentool (Dekker et al 2021), of we verwachten dat de PAF sneller toeneemt voor de gemiddelde PHR-stof dan andere stoffen.

2.7.7 Statistische benadering van het gemiddelde PHR-stof effect

Hier hebben we een lineair gemengd-effect model gebruikt op de log-odds van msPAF-waarden, rekening houdend met locatie en tijds-specifieke effecten. De log-odds transformatie is een gangbare methode voor het analyseren van proportionele data, zoals de msPAF-waarden in deze studie. Hiermee hebben we specifiek onderzocht hoe de msPAF varieert met het aantal bemonsterde PHR-stoffen, inclusief T12 stoffen. Hierbij kijken we of

de hellingshoek sneller stijgt met elke aangetroffen PHR of T12-stof, en vergelijken we dit met inzichten van onze eerder beschreven theoretische benadering. De geschatte toename werd vervolgens gevalideerd via een betrouwbaarheidsinterval voor statistische significantie.

3.Resultaten

3.1 Samenvatting van de bevindingen

In totaal zijn 79% van de onderzochte PHR-stoffen en alle T12-stoffen aangetroffen op de meetpunten. De frequentie van aantreffen varieerde sterk tussen verschillende stoffen, met percentages van 0,03% tot 59% voor PHR-stoffen en van 0,24% tot 21% voor T12-stoffen.

Wat betreft de chronische milieu kwaliteitsnorm (JG-MKN) zijn in totaal 34% van de PHR-stoffen en 75% van de T12-stoffen overschrijdend geweest op de meetpunten. De frequentie van normoverschrijding varieerde per stof, met percentages van 0,2% tot 7,5% voor PHR-stoffen en van 0,09% tot 7,2% voor T12-stoffen.

Volgens de acute MAC-MKN zijn 34% van de PHR-stoffen en 50% van de T12-stoffen norm overschrijdend geweest. De frequentie van normoverschrijding varieerde per stof, met percentages van 0,2% tot 7,5% voor PHR-stoffen en van 0,1% tot 7,2% voor T12-stoffen.

Geen opvallende trends in aantreffen en normoverschrijdingen zijn gevonden tussen PHR- en T12-stoffen in vergelijking met alle stoffen. Statistische modellen laten geen significante verandering in waarschijnlijkheid van aantreffen of normoverschrijding over de tijd zien.

De toxische druk, gemeten in msPAF-waarden, varieerde aanzienlijk tussen de locaties. Er was een netto afname van de chronische en acute msPAF-waarden voor alle meegenomen bestrijdingsmiddelen sinds 2014. Een statistische trend toonde aan dat de potentiële fractie van aangetaste soorten (PAF) sneller toeneemt met elke aangetroffen PHR en T12-stof, wat suggereert dat T12-stoffen een hogere milieu impact hebben dan andere gemeten stoffen. Het detecteren van PHR en T12 stoffen leidt tot respectievelijk 3.0 en 3.7 keer snellere toenames in msPAF-waarden bij chronische msPAF en 2.9 en 4.0 keer snellere toenames bij acute msPAF. Een theoretisch model op basis van toxiciteitsgegevens verklaart dit deels door een hogere toxiciteit.

In het algemeen wijzen de resultaten op de aanwezigheid van diverse bestrijdingsmiddelen in Nederlandse oppervlaktewateren, met variatie in frequentie van aantreffen en normoverschrijdingen tussen verschillende stoffen en locaties. De afname van toxische druk over de tijd is een positieve ontwikkeling, maar er blijft behoefte aan vervolgonderzoek naar specifieke stoffen en hun bijdrage aan het ecologische risico is relevant om meer gedetailleerde informatie te verkrijgen.

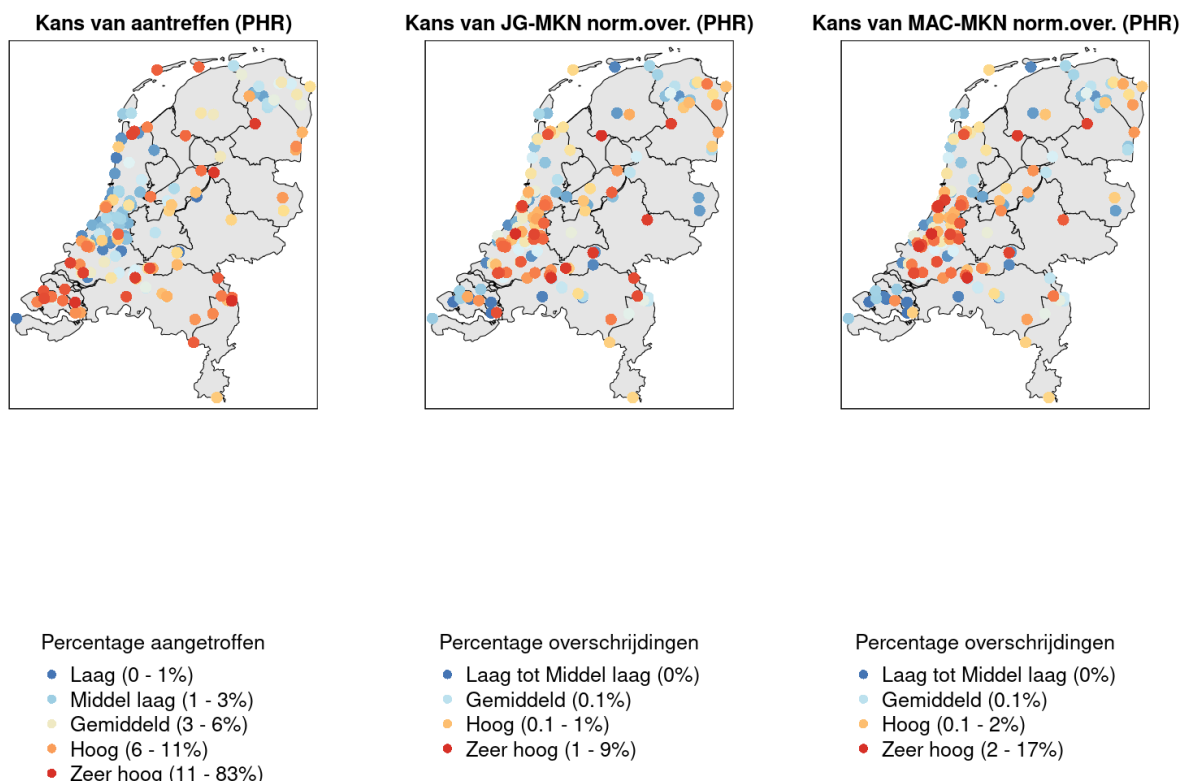
3.2 Aangetroffen en normoverschrijdende stoffen

In totaal zijn 30 van de 38 onderzochte PHR-stoffen en alle 12 T12-stoffen aangetroffen op de 153 meegenomen meetpunten. De gemiddelde frequentie van aantreffen, over alle jaren en meetpunten, varieerde sterk tussen de verschillende stoffen, met percentages variërend van 0,03% tot 58% voor PHR-stoffen en van 0,24% tot 21% voor de T12-stoffen. Wat betreft de chronische milieu kwaliteitsnorm (JG-MKN) hebben in totaal 13 van de 36 PHR-stoffen met een norm en 9 van de 12 T12-stoffen met een norm op minstens één meetpunt en gedurende ten minste één jaar de chronische milieu kwaliteitsnorm (JG-MKN) overschreden. De frequentie van normoverschrijding varieerde per stof, met percentages variërend van 0,2% voor tebuconazole tot 7,5% voor de groepstof esfenvaleraat, beide behorend tot de T12-stoffen. Daarnaast zijn 10 van de 17 PHR-stoffen met een norm en 6 van de 8 T12-stoffen met een norm, overschrijdend geweest volgens de acute MAC-MKN. De frequentie van normoverschrijding varieerde wederom per stof, met de laagste en hoogste percentages respectievelijk voor de twee T12-stoffen pirimicarb (0,09%) en esfenvaleraat (7,2%).

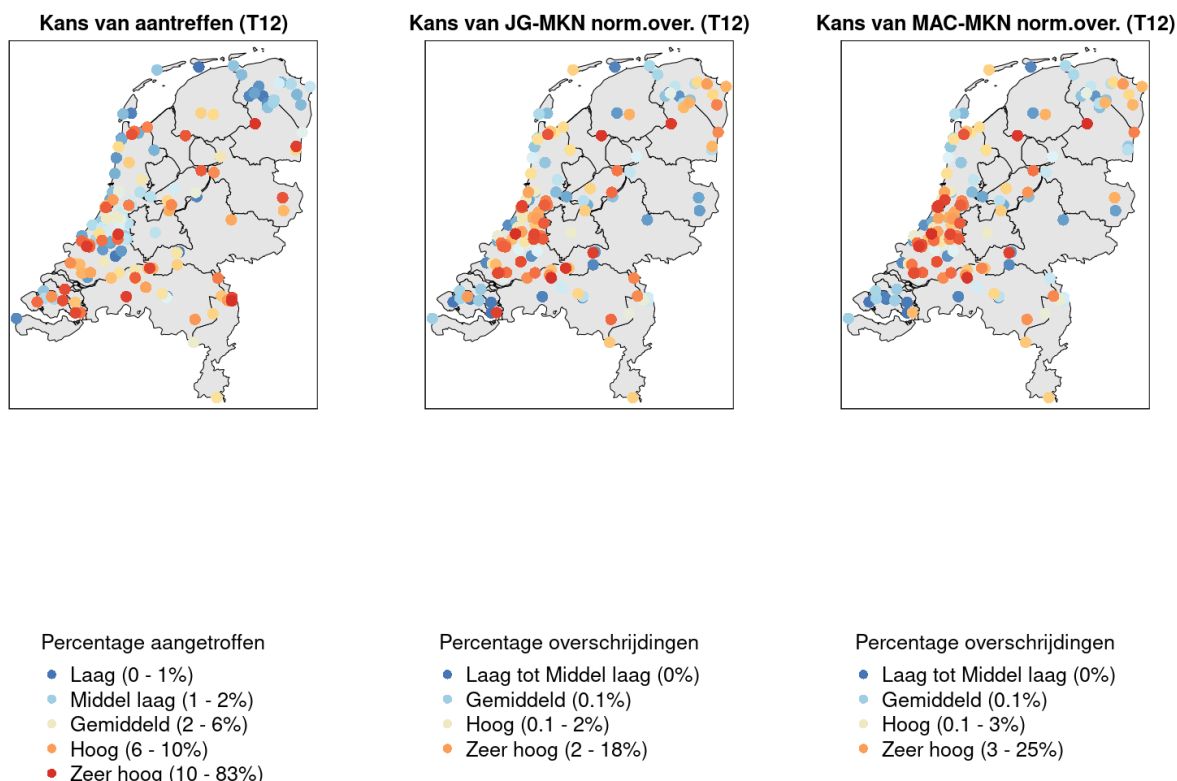
In Bijlage 2 t/m 4 worden de lijsten weergegeven van de aangetroffen PHR-stoffen en de normoverschrijdingen tussen 2014 en 2021. Deze lijsten zijn gerangschikt op basis van het aantal keren dat de stof daadwerkelijk is gedetecteerd in het meetpakket op een locatie of normoverschrijding heeft plaatsgevonden. Dit geeft een overzicht van de aanwezigheid en normoverschrijdingen van PHR- en T12-stoffen op de geselecteerde meetpunten, samen met de bemonsteringsintensiteit, en vormt de basis voor verdere analyses en interpretatie van de resultaten.

We zien grote verschillen tussen gebieden in de frequentie van normoverschrijdingen. Figuur 2 en 3 tonen de frequentie van aantreffen en normoverschrijdingen (JG-MKN/MTR & MAC-MKN) voor PHR-stoffen en T12 stoffen respectievelijk over alle locaties tussen 2014 en 2021.

Op in totaal 138 van de 153 onderzochte locaties werden ten minste één keer PHR-stoffen aangetroffen in de periode tussen 2014 en 2021. T12-stoffen zijn minstens één keer waargenomen op 126 locaties gedurende dezelfde periode. Met betrekking tot normoverschrijdingen zijn er bij in totaal 63 van de 153 onderzochte locaties minstens één keer normoverschrijdingen geconstateerd voor PHR-stoffen, zowel volgens de JG- als de MAC-MKN-normen, gedurende ten minste één jaar tussen 2014 en 2021. Voor T12-stoffen gold dit voor 59 van de meetpunten. Specifiek voor de JG-MKN/MTR-normen waren er 58 locaties met dergelijke overschrijdingen, terwijl dit voor T12-stoffen gold voor 55 van de 153 locaties. Wat betreft de MAC-MKN-normen werden respectievelijk 59 en 55 van de 153 locaties aangetroffen met normoverschrijdingen voor zowel PHR- als T12-stoffen.



Figuur 2: de frequentie van het aantreffen van PHR-stoffen en het overschrijden van de JG-MKN/MAC-MKN norm voor elke gemeten stof (voor de periode 2014-2021). De kleuren in de legenda geven de frequentie van detectie/normoverschrijding weer, waarbij een warmere kleur aangeeft dat de betreffende stofgroep vaker is aangetroffen/norm overschrijdend was. De kleurschaal in de legenda is gebaseerd op de kwantielen van de waargenomen waarden. Laag vertegenwoordigt de onderste 20% van de waarden, middel laag staat voor waarden tussen het 20e en 40e percentiel, gemiddeld staat voor 40e en 60e, hoog vertegenwoordigt het 60e tot 80e percentiel, zeer hoog staat voor het 80 tot 100e percentiel.



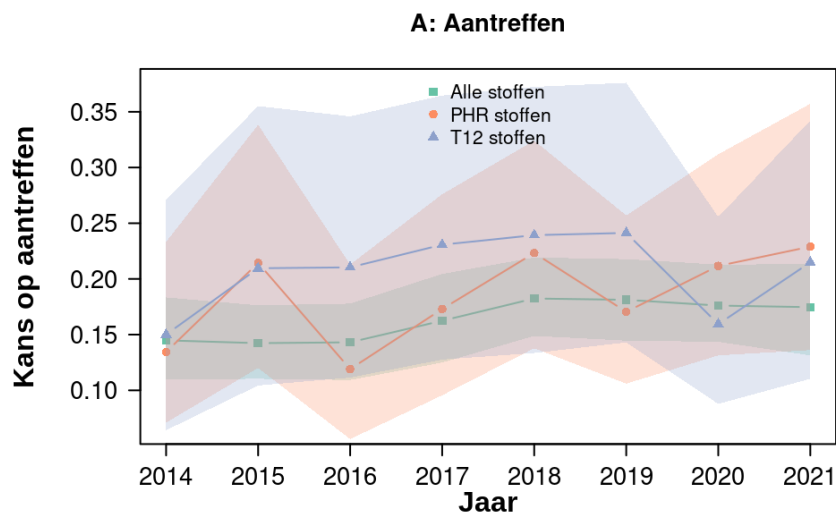
Figuur 3: de frequentie van het aantreffen van T12-stoffen en het overschrijden van de JG-MKN/MAC-MKN norm voor elke gemeten stof (voor de periode 2014-2021). De kleuren in de legenda geven de frequentie van detectie weer, waarbij een warmere kleur aangeeft dat de betreffende stof vaker is aangetroffen/norm overschrijdend was. De kleurenschaal in de legenda is gebaseerd op de kwantielen van de waargenomen waarden. Laag vertegenwoordigt de onderste 20% van de waarden, middel laag staat voor waarden tussen het 20e en 40e percentiel, gemiddeld staat voor 40e en 60e, hoog vertegenwoordigt het 60e tot 80e percentiel, zeer hoog staat voor het 80 tot 100e percentiel.

3.3 Kans van aantreffen en normoverschrijding over tijd.

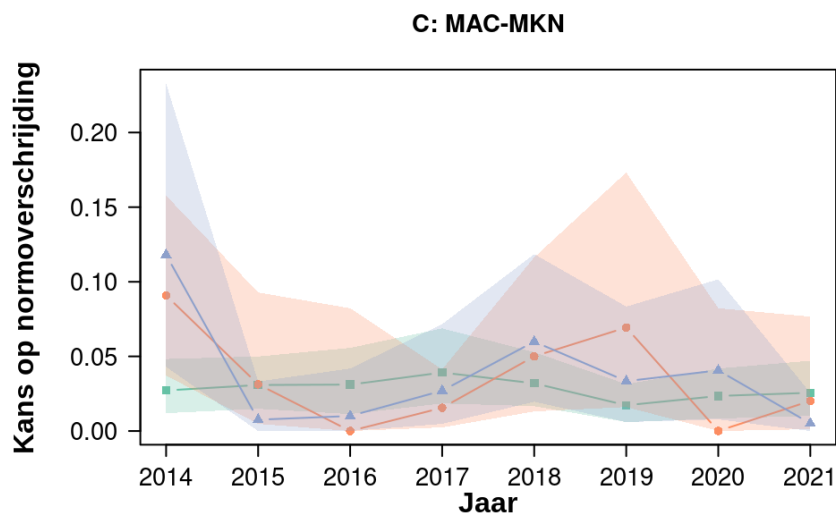
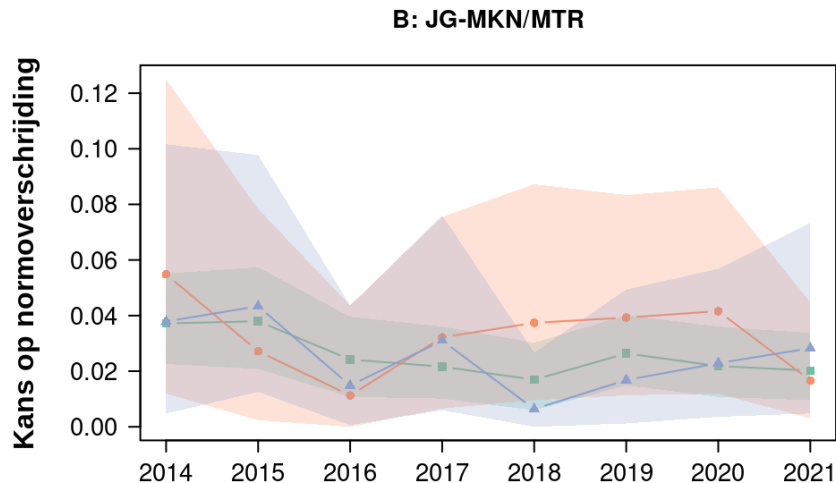
Onze model analyse toont aan dat er geen opvallende verschillen zijn in trends tussen PHR- en T12-stoffen vergeleken met alle stoffen wat betreft zowel het aantreffen als het overschrijden van de JG-MKN/MTR en MAC-MKN (Figuur 4). Na correctie voor heterogeniteit en ongelijke steekproefgrootte, hebben we geen significante verschillen vastgesteld in de waarschijnlijkheid van aantreffen of normoverschrijding. Evenmin hebben we bewijs gevonden voor een stijging of afname van deze waarschijnlijkheid over de tijd. Sinds 2014 is er geen duidelijke trend zichtbaar in de frequentie waarmee PHR en T12 stoffen worden aangetroffen, of in de overschrijding van de normen (JG/MAC-MKN) per stof. We zien een kleine stijging in de kans van aantreffen voor alle stoffen tezamen,

maar deze verandering is statistisch gezien niet significant (zie figuur 4 A). De 95% betrouwbaarheidsintervallen van 2014 overlappen met die van 2021. Er is echter een lichte daling zichtbaar in de kans op overschrijding van de JG-MKN/MTR-norm voor alle stoffen samen (zie figuur 4B). Deze verandering is marginaal statistisch significant, aangezien de 95% betrouwbaarheidsintervallen van 2014 en 2021 net niet overlappen bij nauwkeurige decimale plaatsen. Dit resultaat moet dan ook met enige voorzichtigheid worden geïnterpreteerd. Deze bevindingen sluiten grotendeels aan bij eerdere rapporten waarin eveneens weinig verbetering in normoverschrijdingen werd vastgesteld in de afgelopen jaren (Buis et al 2022; PBL, 2020; Postma et al., 2021; Tamis & 't Zelfde 2017; Verschoor et al., 2019).

We noteren hier dat de interpretatie van de bovenstaande trends in aantreffingskans wordt gecompliceerd door de interactie tussen de ware concentratie van een stof en de rapportagelimiet. We hebben vastgesteld dat de gemiddelde rapportagelimiet met ongeveer 28% is afgenomen in de periode 2014-2021 (Bijlage 5). Een verbeterde rapportagelimiet zorgt ervoor dat kleinere hoeveelheden van de stof worden gedetecteerd, wat de kans op aantreffen vergroot. Zelfs bij lagere concentraties van de stof is er een grotere kans op detectie. Het feit dat de aantreffingskans nagenoeg gelijk blijft bij een verbeterde rapportagelimiet betekent niet direct dat de concentraties zijn afgenomen, aangezien andere factoren, zoals de samenstelling van het monster waarin de stof zich bevindt (monstermatrix), ook een rol kunnen spelen.



Figuur 4: Vergelijking van trends in aantreffen (A) en normoverschrijding (B & C) tussen PHR-, T12- en alle stoffen. De gearceerde gebieden geven de 95% betrouwbaarheidsintervallen van de gemiddelde waarschijnlijkheden aan. De marginale en conditionele R^2 -waarden zijn respectievelijk 3% en 14% (A), 1% en 11% (B) en 1% en 13% (C). Zie ook bijlage 3 & 4.



3.4 Toxische druk

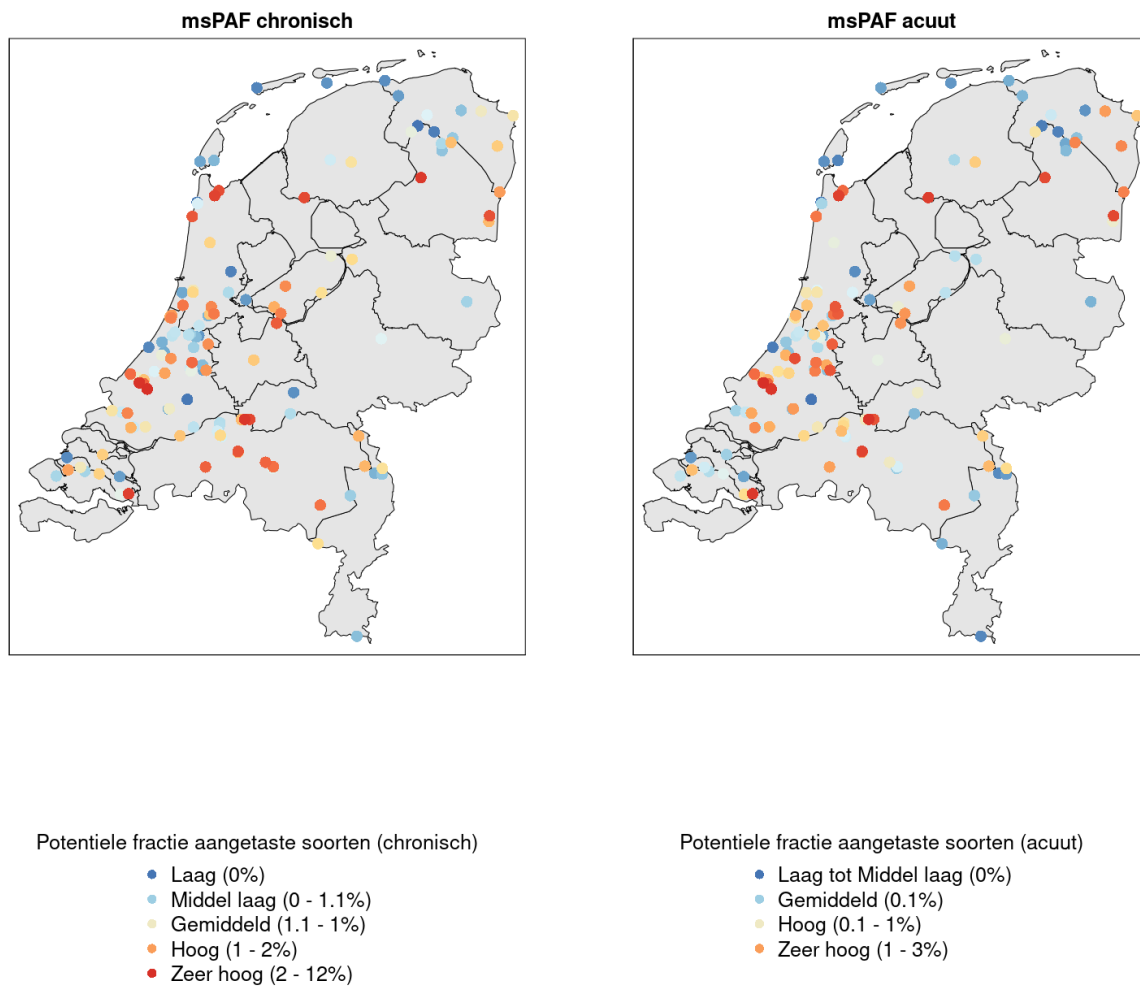
We hebben aanzienlijke verschillen en variatie gevonden in de gemiddelde mengsel toxiciteit of msPAF-waarden over de geselecteerde locaties. Figuur 5 geeft een weergave van de ruimtelijke spreiding van de msPAF-waarden op kaarten, waarbij verschillende kleuren worden gebruikt om de variatie aan te geven. Hierdoor krijgen we inzicht in de ruimtelijke verspreiding van het ecologisch risico dat wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van meerdere bestrijdingsmiddelen. Er is aanzienlijke variabiliteit in de msPAF-waarden tussen de geselecteerde locaties. Tabel 1 en 2 tonen de gemiddelde msPAF-waarden voor de tien locaties met de hoogste msPAF-waarden, zowel voor acute als chronische situaties, sinds 2014. De gemiddelde chronische msPAF-waarden varieerden tussen <0,01% en 12%, terwijl de acute waarden tussen <0,01% en 3% lagen tussen 2014 en 2021. Hierbij dient in acht genomen te worden dat de msPAF-waarden uitsluitend zijn berekend voor stoffen met gemeten concentraties. We hebben geen rekening gehouden met stoffen waarvan de concentraties mogelijk onder de rapportagelimiëten liggen. Voor een uitgebreidere discussie hierover verwijzen wij naar sectie 4.6.

Beschrijvende naam meet locatie	Code	msPAF	Metingen	Jaren
Broekpolder, Influent gemaal krooshek	NL15_OW122-002	0.12	483	6
Kralingenpolder_kreekbrug nabij zijslot	NL15_OW114-001	0.10	960	5
Poederoijen - BurgemeesterPosweg - A-Watergang	NL09_BOMW0010	0.09	650	7
Suermonds- of Dikke Wijk, voorbij tennis	NL59_1SUEW60	0.08	1871	5
Broekpolder, koelfilter gemaal	NL15_OW122-001	0.07	188	8
Noordzijde Bathpolderweg, Rilland	NL42_MPN8335	0.06	652	8
Kleine Sluis, voor krooshek gemaal Wijdenes Spaans	NL12_GBM033	0.06	338	2
Aalst - Capreton - capreton	NL09_BOMW0020	0.06	466	8
Oudemirdum, noordoost	NL02_1845	0.05	863	4
Gemaal Balgdijk te Ewijcksluis	NL12_GBM032	0.05	1075	8

Tabel 1: Top 10 gemiddelde chronische msPAF-observaties tussen 2014 en 2021. De kolommen in de tabel geven van links naar rechts de naam van de meetlocatie waar de metingen zijn uitgevoerd (beschrijvende naam meetlocatie), de identificatiecode van de meetlocatie (code), de berekende msPAF-waarde op basis van de gemeten concentraties (msPAF), het aantal keren dat een stof boven de rapportage grens is gemeten op de locatie over alle jaren, en het aantal jaren met ten minste 1 meting. Op een locatie worden gemiddeld 340 metingen uitgevoerd over alle jaren, en het gemiddelde aantal bemonsteringsjaren op een locatie is 5.

Beschrijvende naam meet locatie	Code	msPAF	Metingen	Jaren
Kralingenpolder_kreekbrug nabij zijlsloot	NL15_OW114-001	0.03	960	5
Poederoijen - BurgemeesterPosweg - A-Watergang	NL09_BOMW0010	0.03	650	7
Broekpolder, Influent gemaal krooshek	NL15_OW122-002	0.02	483	6
Noordzijde Bathpolderweg, Rilland	NL42_MPN8335	0.02	652	8
Oudemirdum, noordoost	NL02_1845	0.02	863	4
Kleine Sluis, voor krooshek gemaal Wijdenes Spaans	NL12_GBM033	0.02	338	2
Uitstroom Rietveld put 5	NL25_590970	0.01	22	2
Sloot kassen Kl'veen stuw postweg tnw van Barger Compascuum	NL33_1631	0.01	644	8
Suermonds- of Dikke Wijk, voorbij tennis	NL59_1SUEW60	0.01	1871	5
Nieuwe Driemans Midden op Zandwinplas, Zoetemeer	NL13_ROP022A03	0.01	66	8

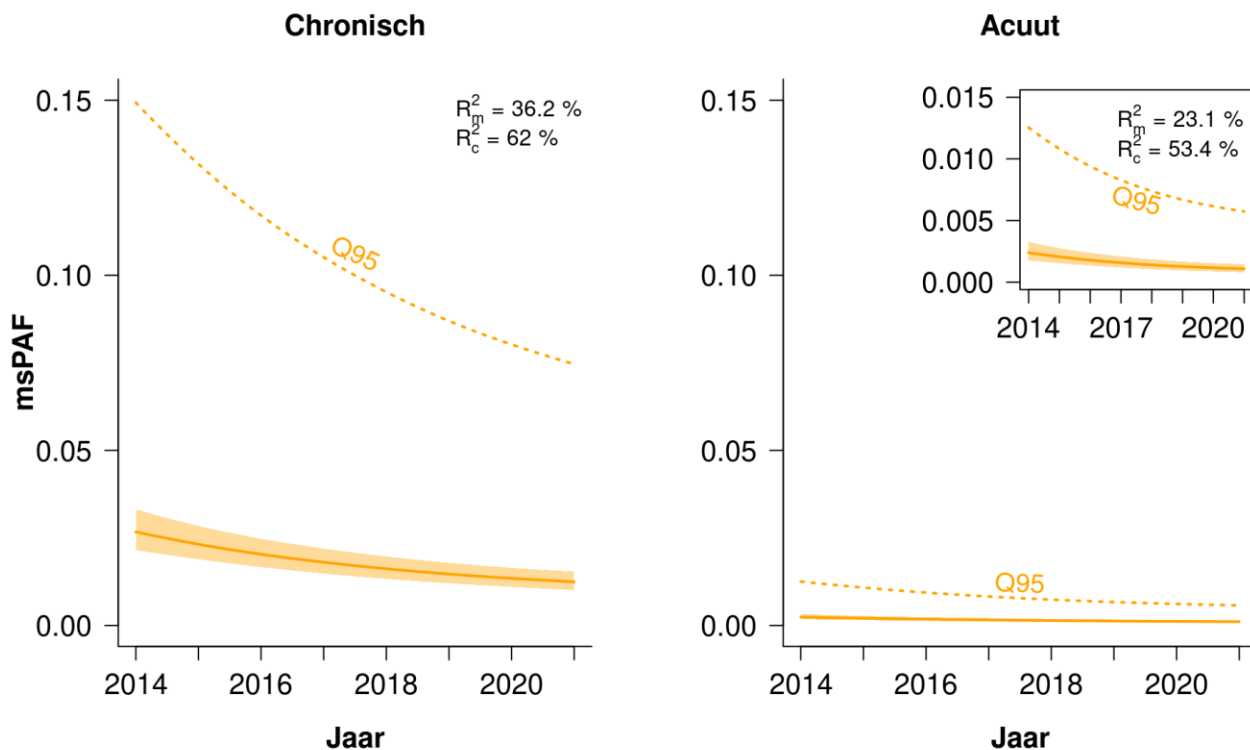
Tabel 2: Top 10 gemiddelde acute msPAF-observaties tussen 2014 en 2021. De kolommen in de tabel geven van links naar rechts de naam van de meetlocatie waar de metingen zijn uitgevoerd (beschrijvende naam meetlocatie), de identificatiecode van de meetlocatie (code), de berekende msPAF-waarde op basis van de gemeten concentraties (msPAF), het aantal keren dat een stof boven de rapportage grens is gemeten op de locatie over alle jaren, en het aantal jaren met ten minste 1 meting. Op een locatie worden gemiddeld 340 keer een stof boven de rapportage grens is gemeten over alle jaren, en het gemiddelde aantal bemonsteringsjaren op een locatie is 5.



Figuur 5: Gemiddelde berekende toxische druk (msPAF) voor de locaties gedurende de periode van 2014 tot 2021. De kleurenschaal in de legenda is gebaseerd op de kwantielen van de berekende msPAF-waarden. Laag vertegenwoordigt de onderste 20% van de waarden, middel laag staat voor waarden tussen het 20e en 40e percentiel, gemiddeld staat voor 40e en 60e, hoog vertegenwoordigt het 60e tot 80e percentiel, zeer hoog staat voor het 80 tot 100e percentiel.

3.5 Toxische druk over de tijd.

We vinden een netto afname van msPAF-waarden voor alle meegenomen bestrijdingsmiddelen sinds 2014, dit geldt voor zowel de modellen gebaseerd op chronische en, in mindere mate, op acute ecotoxicologische gegevens. Figuur 6 toont de gemiddelde msPAF-waarden over de tijd voor de geselecteerde locaties. Echter, deze figuur onthult ook een aanzienlijke spreiding in de gemeten waarden, zoals te zien is aan de gestippelde lijn die het 95% kwantiel representeert in Figuur 6.



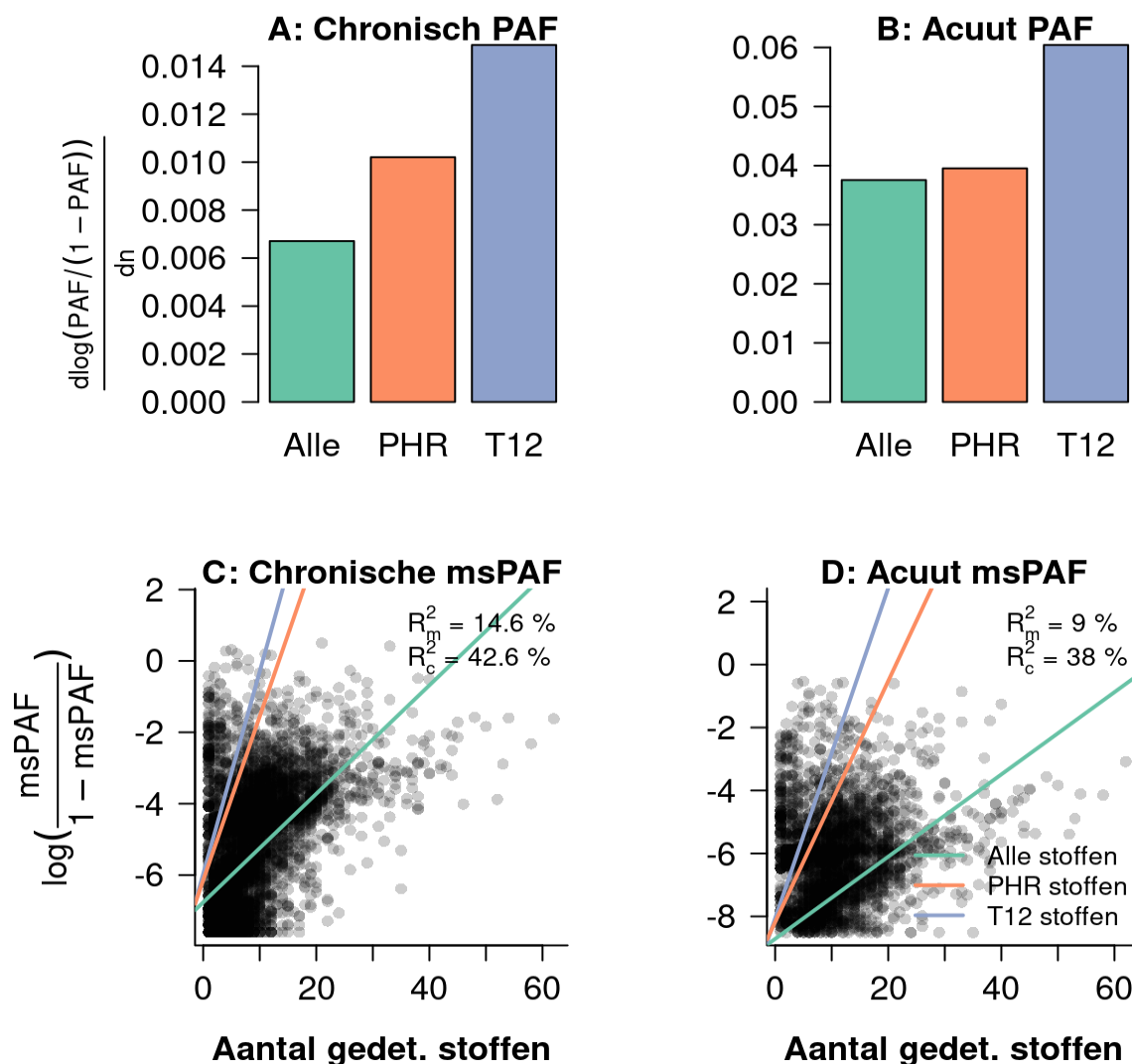
Figuur 6: De solide lijn geeft de verwachte en gestandaardiseerde gemiddelde msPAF weer voor alle locaties tussen 2014 en 2021. De msPAF-voorspellingen zijn verkregen met behulp van een GAMM-model, waarbij rekening is gehouden met verschillen in steekproefomvang en beschikbare toxiciteitstijdgegevens om vergelijkingen tussen locaties mogelijk te maken. De gekleurde regio rond de gemiddelde lijn geeft de 95% betrouwbaarheidsintervallen van het gemiddelde aan. De gestippelde lijn illustreert de 95% voorspellingsintervallen, die 95% van de voorspelde waarnemingen bevatten. Dit suggereert dat 5% van de waarnemingen waarden vertonen die deze lijn overschrijden. In de inlegruit wordt een ingezoomd beeld gegeven van de trend in de acute msPAF, waardoor beter te zien is dat de acute msPAF ook is afgenomen sinds 2014.

3.6 Aandeel PHR-stoffen aan toxische druk

Onze theoretische benadering voorspelt dat de potentiële fractie van aangetaste soorten (PAF) gemiddeld sneller zal toenemen voor elke toegevoegde PHR- en T12-stof in vergelijking met andere stoffen, gebaseerd op gemiddelde gemeten concentraties (Figuur 7, A & B). Het is echter belangrijk op te merken dat dit een theoretische benadering betreft: we weten niet uit welke stoffen een typisch mengsel bestaat (dit is niet onderzocht in deze studie). Verder onderzoek is nodig om te bepalen hoe vaak deze stoffen daadwerkelijk samen voorkomen.

Een lineair gemengd-effectmodel, toegepast op de log-odds van de msPAF-waarden, toont aan dat er een statistische trend is waarbij de potentiële fractie van aangetaste soorten significant sneller toeneemt met elke bemonsterde PHR en T12-stof in vergelijking met de gemiddelde stof (Figuur 7, C & D). Bij chronische msPAF neemt het respectievelijk 3.0 en 3.7 keer sneller toe, terwijl bij acute msPAF de toename 2.9 en 4.0 keer sneller is per gedetecteerde stof voor PHR en T12 (hellingshoeken met standaardfout gegeven in legenda figuur 7). Deze bevindingen bevestigen de eerder besproken theoretische verwachting. De overeenkomst tussen de theoretische voorspellingen suggereert dat PHR en T12-stoffen gemiddeld genomen een hogere milieu-impact hebben in Nederlandse oppervlaktewateren. Deze verhoogde impact kan deels worden toegeschreven aan een hogere mate van toxiciteit in vergelijking met andere gemeten stoffen, en deels aan de aangetroffen concentraties in het milieu.

Het is belangrijk op te merken dat deze analyse slechts een algemeen beeld geeft van het ecologische risico in relatie tot de toevoeging van gemiddelde PHR- en T12-stoffen. Hoewel we inzicht hebben gekregen in de gemiddelde toename van het risico, geeft deze analyse geen gedetailleerde informatie over individuele stoffen. Door specifieke stoffen te onderzoeken, kunnen we bepalen of dit effect wordt gedreven door één of slechts enkele T12 stoffen, of dat het een algemeen patroon is dat wordt waargenomen bij meerdere stoffen binnen de T12- en PHR-groepen. Het is daarom relevant om een vervolganalyse uit te voeren waarbij specifieke stoffen en hun bijdrage aan het ecologische risico nader worden onderzocht.



Figuur 7: Paneel A en B tonen staafdiagrammen van de verwachte toename in chronische en acute msPAF-waarden voor de gemiddelde SSD (species sensitivity distribution) van de verschillende categorieën stoffen bij hun gemeten gemiddelde concentraties. Op basis van toxiciteitsgegevens van de STOWA rekentool, blijkt dat we verwachten dat de PAF-waarden voor T12- en PHR-stoffen sneller zullen stijgen per aangetroffen stof. Paneel C en D tonen de waargenomen toename in de msPAF-waarde (op logitschaal) als een functie van het aantal gedetecteerde stoffen voor elke werkelijke stofcategorie. Dit is gebaseerd op zowel toxiciteitsgegevens, waargenomen concentraties en het aantal gedetecteerde stoffen. De hellingshoeken van de lijnen (modelvoorspellingen) in C & D kwantificeren de toename met elke aangetroffen gemiddelde, PHR en T12 stof. In C zijn de hellingshoeken respectievelijk 0.15 ± 0.004 , 0.46 ± 0.02 en 0.56 ± 0.02 voor alle, PHR en T12 stoffen. In D zijn de hellingshoeken respectievelijk 0.13 ± 0.004 , 0.38 ± 0.02 en 0.52 ± 0.03 voor alle, PHR en T12 stoffen. Hierbij zijn de hellingshoeken gegeven met de standaardfout van de steekproef.

4. Discussie, aanbevelingen en conclusies

4.1 Samenvatting

Dit rapport onderzoekt normoverschrijdingen en toxiciteit van bestrijdingsmiddelen, met focus op stof groepen (PHR en T12-stoffen). Er is geen significant verschil in aantreffen of normoverschrijdingen vastgesteld tussen de groepen, en ook geen noemenswaardig trends over tijd. Sinds 2014 merken we een daling op in zowel de chronische als de acute toxiciteit van msPAF. Maar het is belangrijk om te benadrukken dat de msPAF waarden aanzienlijk variëren, niet alleen tussen verschillende regio's, maar ook binnen de berekende waarden zelf, zoals te zien is in Figuur 5 en 6. Onze resultaten laten zien dat de waarden van zowel chronische als acute msPAF sneller stijgen wanneer er PHR- en T12-stoffen worden gedetecteerd in een monster. Dit wijst erop dat deze specifieke stoffen een hogere toxiciteitsbelasting veroorzaken in mengsels dan een gemiddelde stof. Het is echter moeilijk om definitieve conclusies te trekken over de implicaties van deze bevindingen voor het aquatisch leven. Hoewel eerdere onderzoeken duidelijke verbanden hebben aangetoond, is de correlatie tussen potentieel getroffen soorten en de daadwerkelijke impact op het milieu complex. Daarom bevelen we aanvullend onderzoek aan naar de oorzaken van deze trends. Het uitvoeren van analyses die specifiek gericht zijn op bepaalde stoffen zou hierbij van essentieel belang zijn.

4.1 Discussie

In deze studie hebben we postregistratiemonitoring uitgevoerd voor de groeperingen van bestrijdingsmiddelen, geclassificeerd als Potentieel Hoog Risico (PHR) en T12-stoffen. We onderzochten hun detecteerbaarheid, potentiële normoverschrijdingen en toxische druk, met een specifieke focus op de multisubstance Potentially Affected Fraction (msPAF) op geselecteerde meetlocaties. Onze analyse toont aanzienlijke variaties aan in alle berekende statistieken over de verschillende locaties en stoffen binnen de genoemde groepen. Deze verschillen worden nog duidelijker wanneer we kijken naar de marginale en conditionele R-kwadraat statistieken van alle gebruikte modellen. Dit toont aan dat een landelijk gemiddelde vaak beperkt inzicht geeft in de specifieke patronen binnen bepaalde gebieden of voor individuele stoffen (zie bijvoorbeeld Posthuma et al. 2008). Dit maakt het uitdagend om algemene conclusies te trekken die geldig zijn voor alle stoffen in de groepen en op alle locaties. Het beperkt ook de inzichten die we kunnen verkrijgen uit deze vorm van postregistratiemonitoring betreffende mogelijke grote, onvoorziene milieueffecten die deze stoffen kunnen veroorzaken. Ondanks deze beperkingen zullen we de belangrijkste resultaten in de volgende paragrafen bespreken.

4.2. Tijdsgebonden fluctuaties in detectie en normoverschrijdingen

We zien geen significante veranderingen in normoverschrijdingen of de kans van aantreffen over tijd (Figuur 4). Het gebrek aan een duidelijke dalende trend sluit aan bij eerdere rapporten die trends in dezelfde periode beschrijven (Buis et al 2022; PBL, 2020; Postma et al., 2021; Tamis & 't Zelfde 2017; Verschoor et al., 2019). Dit zou kunnen wijzen op een mogelijke consistentie over de tijd in de milieuconcentraties en het gebruik van bestrijdingsmiddelen binnen de geobserveerde groepen. Echter, verdere analyse is vereist

om deze hypothese te bevestigen (bijv. door te compenseren voor censurering in stof specifieke analyses; zie sectie 4.6).

Het is belangrijk op te merken dat deze studie primair was gericht op het identificeren van patronen in groepen van stoffen, zoals PHR en T12, in plaats van het onderzoeken van gedetailleerde verklaringen voor veranderingen over tijd. Door deze focus kunnen er verschillende redenen zijn voor de waargenomen fluctuaties in normoverschrijdingen. Markontwikkeling kan bijvoorbeeld leiden tot een variërend gebruik van individuele stoffen, resulterend in verschillende trends van toename, afname of stagnatie. Marktfluctuaties, gedreven door veranderingen in vraag en aanbod, kunnen significante impact hebben op het gebruik van specifieke stoffen. Daarnaast kunnen veranderingen in regelgeving rondom de goedkeuring van individuele stoffen ook aanzienlijke verschuivingen in hun prevalentie veroorzaken. Veranderende overheidsbeleidsmaatregelen en milieuvorschriften kunnen resulteren in inconsistente trends in de goedkeuring en het gebruik van specifieke stoffen. Dit veroorzaakt vervolgens meer variabiliteit in gegevens van samengevoegde groepen stoffen. Dit benadrukt het belang van gedetailleerde analyses van individuele stoffen binnen deze groepen in de toekomst. Dergelijke onderzoeken zullen essentieel zijn om de specifieke oorzaken achter de waargenomen trends in normoverschrijdingen te ontrafelen.

4.3 Tijdgebonden variaties in toxische belasting milieu

Aan de andere kant is er een afname in toxiciteit opgemerkt wat betreft de chronische en acute msPAF (Figuur 6). De exacte oorzaak van deze trend blijft onzeker en complex, maar is consistent met eerdere studies en suggereert dat de gemiddelde concentratie van mengsels mogelijk is afgenomen (Hallman en Jongejans 2021). Het is echter dan wel opvallend dat deze veronderstelde algemene daling in concentratie niet noodzakelijkerwijs gepaard gaat met verschillen in normoverschrijdingen (Figuur 4). Dit kan suggereren dat de afname mogelijk te wijten is aan variaties in het gebruik van verschillende soorten bestrijdingsmiddelen. Het is niet noodzakelijk dat alle stoffen een daling in concentratie laten zien om de gemiddelde msPAF-waarde te verlagen. Het is mogelijk dat enkele specifieke stoffen hiervoor verantwoordelijk zijn. Dit betekent dat we een daling in de msPAF kunnen waarnemen, zelfs als er geen trends zijn voor PHR en T12 stoffen. Dit zou kunnen suggereren dat de daling in de msPAF-waarden wordt veroorzaakt door andere stoffen. Dit lijkt in lijn te zijn met de waargenomen lichte (marginaal significante) daling in de kans op overschrijding van de JG-MKN/MTR-norm voor alle stoffen samen (zie Figuur 4), ondanks het ontbreken van trends voor PHR en T12 stoffen. Omdat de JG-MKN/MTR-norm zich richt op het jaarlijks gemiddelde, is dit consistent met een daling voor een deel van de stoffen, evenals met veranderingen in het gebruik van verschillende soorten bestrijdingsmiddelen. Toekomstige analyses die zich richten op specifieke bestrijdingsmiddelen kunnen hier meer duidelijkheid over verschaffen.

De rol van niet-toetsbare stoffen in deze context blijft onduidelijk. Deze stoffen onderscheiden zich doordat hun rapportagelimieten hoger zijn dan de gestelde normen, en omvatten enkele PHR-stoffen (van der Zaan et al., 2021). Gezien het feit dat het gebruik van deze stoffen de afgelopen jaren is toegenomen (CBS, 2021), is de neerwaartse trend die we waarnemen in de msPAF onzeker wanneer deze niet-toetsbare stoffen in overweging worden genomen. In deze studie hebben we niet gekeken of de compositie van de stoffen in mengsels verandert richting een hoger percentage van deze niet-toetsbare stoffen. Gezien

het feit dat de berekening van de msPAF alleen kan worden gedaan op stoffen die boven de rapportagelimieten worden gedetecteerd, en dat niet-toetsbare stoffen moeilijkere te detecteren zijn, is het mogelijk dat een stijgend percentage van deze stoffen in mengsels kan leiden tot een onderschatting van de toxische druk (zie ook Verschoor et al., 2019). Toekomstige analyses die rekening houden met het 'censureren' door rapportagelimieten, kunnen wellicht een oplossing bieden voor dit vraagstuk.

Daarnaast is het belangrijk te benadrukken dat het vergelijken van chronische en acute msPAF complex wordt gemaakt door de verschillen in beschikbare toxiciteitsgegevens (bijvoorbeeld, zie Posthuma et al., 2019). De statistische modellen die we gebruikt hebben kunnen deze ongelijkheden slechts gedeeltelijk compenseren. Dit benadrukt de behoefte aan verder onderzoek gericht op het uitbreiden en verbeteren van de toxiciteitsgegevens die beschikbaar zijn voor individuele stoffen.

4.4 Bijdrage van PHR- en T12-stoffen aan de toxische druk

In betrekking tot PHR en T12-stoffen is opgemerkt dat ze in mengsels een verhoogde toxische druk lijken uit te oefenen. Bij elke nieuwe stof die aan het mengsel wordt toegevoegd, zien we een significant snellere stijging van de msPAF-waarde voor PHR en T12 stoffen dan een gemiddelde stof (Figuur 7, C & D). Deels wordt dit veroorzaakt door hun relatief hogere toxiciteit, wat blijkt uit de verwachte theoretische toename in het aantal aangetaste soorten per gedetecteerde stof (Figuur 7, A & B). Echter een belangrijke hiaat is dat de trends gedreven kunnen worden door enkele stoffen in de T12 groep, die een subset is van de PHR groep. Dit benadrukt dat aanvullend onderzoek vereist is om de mate waarin T12 stoffen in mengsels voorkomen in combinatie met hun waargenomen milieuconcentraties te bepalen. Zulk onderzoek zou ons in staat stellen om de relatieve bijdrage van individuele PHR en T12 stoffen tot aan de totale ecologische impact te beoordelen (Posthuma et al., 2016a).

4.5 De toxische druk en de invloed van stoffen op soorten en ecosystemen

Het evalueren van de impact van bestrijdingsmiddelen op soorten en ecosystemen binnen de context van waterkwaliteit en ecotoxicologie is een complex proces (Posthuma *et al.* 2006). Het vereist een grondige evaluatie van diverse factoren, zoals de gevoeligheid van soorten, hun ecologische rol, mogelijke langetermijneffecten van middelen, alsook milieueigenschappen die de toxiciteit beïnvloeden. Ook moeten we rekening houden met genomen maatregelen om de effecten van bestrijdingsmiddelen te verminderen. Hier benadrukken we dat de voorgestelde maat van toxische druk (percentages van potentieel aangetaste soorten) correlatieve maat is dat niet een compleet beeld kan geven van wat werkelijk in het milieu gebeurt, aangezien dit afhankelijk is van een reeks van factoren. We proberen dit beknopt te schetsen hierbeneden.

De multi-substance potentially affected fraction (msPAF) is een nuttige maatstaf die aangeeft welk percentage van aanwezige soorten potentieel wordt aangetast (Posthuma en De Zwart. 2014). De msPAF biedt een waardevolle maat voor een screening-level ecologische risicobeoordeling van chemische mengsels. Meerdere studies hebben aangetoond dat de msPAF correleert met de diversiteit en abundantie van soorten in het veld (Posthuma en De Zwart, 2006, 2012).

Echter, de msPAF geeft geen informatie over ecologische relaties tussen soorten; het identificeert het percentage meest gevoelige soorten die zijn aangetast als een maatstaf.

Het doel is om het percentage van deze soorten dat wordt beïnvloed te bepalen, maar mogelijke interacties tussen verschillende soorten en daarmee samenhangende indirecte effecten van stoffen op individuele soorten en voedselwebben worden hierbij niet overwogen. Een cruciale factor die meegenomen dient te worden in de interpretatie van msPAF-waarden is of aangetaste soorten vergelijkbare ecologische functies vervullen, aangezien dit een grotere impact kan hebben dan wanneer de aangetaste soorten willekeurig zijn verdeeld. De msPAF biedt daarom slechts een indicatie van ecologische impact, en onderschat de milieu belasting wanneer soorten niet willekeurig zijn aangetast gezien hun ecologische functies.

Verder dient de kwaliteit van de data waaruit de Species Sensitivity Distributions (SSDs) zijn opgebouwd (die ten grondslag liggen aan de msPAFs) meegewogen te worden in de interpretatie van msPAFs. SSDs zijn veelal opgesteld met behulp van toxiciteits data welke afgeleid zijn van standaardmodel organismen, en deze organismen (en de omstandigheden waarin de toxiciteitstesten zijn uitgevoerd) zijn niet per sé representatief voor de organismen op de locaties van interesse.

4.6 Aanbevelingen

Over het algemeen adviseren we aanvullend onderzoek naar de oorzaken van de waargenomen stagnaties en afnames. Dit moet specifiek gericht zijn op stofanalyses en zou ook landelijk moeten plaatsvinden, niet alleen op geselecteerde locaties. Bij deze analyses moeten rekening gehouden worden met het historisch gebruik en de toelating van middelen, evenals veranderingen in rapportagegrenzen voor bepaalde stoffen. Dit is belangrijk omdat censurering van concentraties invloed heeft op de msPAF-berekeningen. We berekenden msPAF-waarden nu alleen voor alle stoffen met gemeten concentraties. Deze kunnen daardoor kunstmatig laag uitvallen, omdat stoffen met concentraties onder de rapportagelimieten niet kunnen worden meegenomen. In het geval van bepaalde stoffen kan dit potentieel grote implicaties hebben, vooral waar de milieukwaliteitsnormen onder de rapportagegrenzen liggen. Modellen tonen aan dat enkele stoffen, waaronder enkele T12-stoffen, mogelijk verantwoordelijk zijn voor het grootste deel van de ecologische schade (Verschoor et al., 2019).

Het gebruik van modellen die compenseren voor censurering, zoals tobit-regressies, kan een hogere zekerheid bieden. Tobit-regressies zijn speciaal ontworpen om correcties aan te brengen voor de invloed van rapportagegrenzen op de schattingen van stofconcentraties. Ze kunnen dus bijdragen aan een nauwkeuriger beeld van stofconcentraties en betrouwbaardere schatting van msPAF en de kans op detectie en normoverschrijdingen, zelfs bij gedeeltelijk gecensureerde metingen. Door deze methoden te implementeren, kunnen we betrouwbare schattingen verkrijgen ondanks veranderingen in rapportagegrenzen, voor relevante variabelen en stofgroepen zoals PHR, CfS en T12. Op dit moment zijn er echter nog geen methoden voor censureringsanalyse toegepast, maar de toepassing hiervan op het niveau van individuele stoffen zou enorm nuttig zijn voor een diepgaander inzicht in de relatie tussen veranderende stofmengsels, variërende stofconcentraties, rapportagelimieten en de kans op detectie en normoverschrijding – en hoe deze variabelen elkaar kunnen 'verstoren'.

4.6 Conclusies

Deze rapportage biedt een overzicht van de huidige situatie van Potentieel Hoog Risico (PHR) stoffen op een aantal locaties in Nederland. We observeren aanzienlijke variaties tussen de gemonitorde gebieden en geen eenduidige indicaties van afnames in de kans op detectie of normoverschrijdingen. Ondanks dat we een afname waarnemen in zowel de chronische als de acute toxische druk, is de trend onzeker vanwege de mogelijke significante invloed van niet-toetsbare stoffen. Bovendien is het niet duidelijk in welke mate de daling het resultaat is van verlaagde gemiddelde concentraties of veranderende mengsels van stoffen (zie hiervoor Sectie 4.3).

Onze bevindingen suggereren dat PHR- en T12-stoffen aanzienlijk sneller leiden tot hoge toxische druk. We benadrukken echter dat dit effect mogelijk het resultaat is van enkele specifieke stoffen binnen de T12 subgroep. Daarnaast is het mogelijk dat de bijdrage van PHR- en T12-stoffen aan de toxische druk onderschat wordt, aangezien een deel van deze stoffen onder de categorie niet-toetsbare stoffen valt (zie ook Verschoor et al., 2019). Daarom raden we aan om in toekomstige studies specifieke analyses van individuele stoffen uit te voeren. Hierbij moet rekening worden gehouden met censuur door rapportagelimieten voordat definitieve uitspraken kunnen worden gedaan over de waargenomen trends op het gebied van detectiekans, overschrijding van normen en toxiciteit. Dit is essentieel voordat we gegronde conclusies kunnen trekken met betrekking tot de ecotoxicologische impact van PHR-stoffen op het Nederlandse waterleven.

Literatuur

Altenburger, R., Backhaus, T., Boedeker, W., Faust, M., Scholze, M., & Grimme, L. H. (2000). Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to *Vibrio fischeri*: Mixtures composed of similarly acting chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2341-2347.

Backhaus, T., Blanck, H., & Faust, M. (2010). Hazard and risk assessment of chemical mixtures under REACH: State of the art, gaps, and options for improvement. Swedish Chemicals Agency, Bromma, Sweden.

Buijs, S., Meiracker, R., Tamis, W. L. M., Zelfde, M., & Visser, M. D. (2022). Landelijk Meetnet Gewasbeschermingsmiddelen Land-en Tuinbouw, Evaluatie resultaten 2021. Landelijk Meetnet Gewasbeschermingsmiddelen Land-en Tuinbouw, Evaluatie resultaten 2021.

Bürkner, P. -C. (2017). brms: An R Package for Bayesian Multilevel Models Using Stan. *Journal of Statistical Software*, 80(1), 1-28. doi:10.18637/jss.v080.i01

Carvalho, R. N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A.,... Lettieri, T. (2014). Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? *Toxicological Sciences*, 141(1), 218-233.

CBS, PBL, RIVM, WUR (2021). Gewasbeschermingsmiddelen in oppervlaktewater 2013-2019 (indicator 0547, versie 08 , 7 mei 2021). www.clo.nl. Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS), Den Haag; PBL Planbureau voor de Leefomgeving, Den Haag; RIVM Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven; en Wageningen University and Research, Wageningen.

CBS (2022). Gewasbeschermingsmiddelen in de landbouw; werkzame stof, gewas, toepassing. CBS Statline. Gewijzigd op: 12 oktober 2022. Geraadpleegd 12 Juli 2023.

<https://opendata.cbs.nl/statline/#/CBS/nl/dataset/85130NED/table?ts=1668697687881>

Dekker, E., Slootweg, J., Koopman, R., Osté, L., & Posthuma, L. (2021). Protocol gebruik rekentool Chemie-spoor SFT2. Achtergronddocument beschikbare kennis bij de sleutelfactor Toxiciteit. Versie 1, 30 november 2021. KIWK-Toxiciteit Notitie. Amersfoort, the Netherlands Kennis Impuls Water Kwaliteit.

De Zwart, D., & Posthuma, L. (2005). Complex mixture toxicity for single and multiple species: Proposed methodologies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10), 2665-2676.

European Commission (2017). Commission registers 'Ban Glyphosate' European Citizens' Initiative. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_17_28

Faust, M., Altenburger, R., Backhaus, T., Blanck, H., Boedeker, W.,... Grimme, L. H. (2003). Joint algal toxicity of 16 dissimilarly acting chemicals is predictable by the concept of independent action. *Aquatic Toxicology*, 63, 43-63.

Forbes, V. E., & Calow, P. (2002). Species Sensitivity Distributions revisited: A critical appraisal. *Human Ecology Risk Assessment*, 8(3), 473-492.

Fox, D. R., Van Dam, R. A., Fisher, R., Batley, G. E., Tillmanns, A. R.,... McTavish, K. (2021). Recent developments in species sensitivity distribution modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(2), 293-308.

Finizio, A., & Villa, S. (2002). Environmental risk assessment for pesticides: A tool for decision making. *Environmental Impact Assessment Review*, 22(3), 235-248.

Gelman, A. (2006). Multilevel (hierarchical) modeling: What it can and cannot do. *Technometrics*, 48(3), 432-435.

Hallmann, C. A., & Jongejans, E. (2021). Long-term trends and drivers of aquatic insects in The Netherlands. Stowa.

Hertz-Picciotto, I., Sass, J. B., Engel, S., Bennett, D. H., Bradman, A.,... Whyatt, R. (2018). Organophosphate exposures during pregnancy and child neurodevelopment: Recommendations for essential policy reforms. *PLoS Medicine*, 15(10), e1002671.

Hong, Y. A., Gallardo, R. K., Fan, X., Atallah, S., & Gómez, M. I. (2019). Phytosanitary regulation on Washington apple producers under an apple maggot quarantine program. *Journal of Agricultural and Resource Economics*, 44(3), 646-663.

Jepson, P. C., Murray, K., Bach, O., Bonilla, M. A., & Neumeister, L. (2020). Selection of pesticides to reduce human and environmental health risks: A global guideline and minimum pesticides list. *The Lancet Planetary Health*, 4(2), e56-e63.

Jesenska, S., Nemethova, S., & Blaha, L. (2013). Validation of the species sensitivity distribution in retrospective risk assessment of herbicides at the river basin scale—the Scheldt river basin case study. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 6070-6084. doi:10.1007/s11356-013-1644-7

Johnson, P. C. D. (2014). Extension of Nakagawa & Schielzeth R_{GLMM}^2 to random slopes models. *Methods in Ecology and Evolution*, 5, 44-946.

Kortenkamp, A., Backhaus, T., & Faust, M. (2009). State of the Art Report on Mixture Toxicity. The School of Pharmacy. University of London, ULSOP. Final Report, Study Contract Number 070307/2007/485103/ETU/D.1.

Kruijne, R., Wenneker, M., Montforts, M., De Weert, J., & Van Loon, A. (2020). Analyse van de bijdrage van verschillende emissieroutes van gewasbeschermingsmiddelen aan de waterkwaliteit. STOWA, KIWK 2020-12.

Lewis, K., & Tzilivakis, J. (2017). Development of a data set of pesticide dissipation rates in/on various plant matrices for the Pesticide Properties DataBase (PPDB). *Data*, 2(3), 28. DOI: 10.3390/data2030028

Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242

Nellemann, C., MacDevette, M., Manders, T., Eickhout, B., Svihus, B., Prins, A. G., et al. (2009). The environmental food crisis – The environment's role in averting future food crises. United Nations Environment Programme, GRID-Arendal.

Owsianiak, M., Hauschild, M. Z., Posthuma, L., Saouter, E., Vijver, M. G.,... Fantke, P. (2023). Ecotoxicity characterization of chemicals: Global recommendations and implementation in USEtox. *Chemosphere*, 310, 136807.

PBL (2020). Nationale analyse waterkwaliteit. Onderdeel van de Delta-aanpak Waterkwaliteit. PBL-publicatienummer: 4002.

Posthuma, L., Traas, T. P., & Suter, G. W., II (Eds.). (2002). Species sensitivity distributions in ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Posthuma, L., & De Zwart, D. (2006). Predicted effects of toxicant mixtures are confirmed by changes in fish species assemblages in Ohio, USA, rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1094-1105.

Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., & Vijver, M. G. (2006). Toxische stoffen, normen en ecologische risico's-hoe zit dat. *Milieu Dossier*, 7, 19-23.

Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., Koelmans, A. A., & Vijver, M. G. (2008a). Ecological effects of diffuse mixed pollution are site-specific and require higher-tier risk assessment to improve site management decisions: A discussion paper. *Science of the Total Environment*, 406, 503-517.

Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., Koelmans, A. A., & Vijver, M. G. (2008b). Ecological effects of diffuse mixed pollution are site-specific and require higher-tier risk assessment to improve site management decisions: A discussion paper. *Science of the Total Environment*, 406, 503-517.

Posthuma, L., & De Zwart, D. (2012). Predicted mixture toxic pressure relates to observed fraction of benthic macrofauna species impacted by contaminant mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 2175-2188.

Posthuma, L., & De Zwart, D. (2014). Species Sensitivity Distributions. In *Encyclopedia of Toxicology*, 3rd edition (pp. 363-368). Elsevier Inc., Academic Press.

Posthuma, L., Dyer, S. D., De Zwart, D., Kapo, K., Holmes, C. M., ... Burton, J. G. A. (2016a). Eco-epidemiology of aquatic ecosystems: Multiple stressors separating chemicals from multiple stressors. *Science of the Total Environment*, 573, 1303-1319.

Posthuma, L., De Zwart, D., & Van Der Oost, R. J. P. 2016b. Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 3: Technische handleiding en tips Esf-toxiciteit chemie tool. STOWA rapport.

Posthuma, L., van Gils, J., Zijp, M. C., van De Meent, D., & de Zwart, D. (2019). Species sensitivity distributions for use in environmental protection, assessment, and management of aquatic ecosystems for 12 386 chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(4), 905-917.

Postma, J., Keijzers, R., Slootweg, J., & Posthuma, R. (2021). Toxiciteit van Nederlands oppervlaktewater in de jaren 2013-2018. STOWA-rapport nr. 2021-43. Amersfoort. (pdf (pdf, 10 MB)) <https://www.stowa.nl/publicaties/toxiciteit-van-nederlands-oppervlaktewater-de-jaren-2013-2018>

R Core Team (2023). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>

Rechtbank Noord-Nederland. (2023). Zaaknummer C/19/143817/KG ZA 23-48. Geraadpleegd van <https://uitspraken.rechtspraak.nl/>

Robin, D. C., & Marchand, P. A. (2023). The slow decrease of active substance candidates for substitution in the framework of the European pesticide Regulation (EC) No 1107/2009. *European Journal of Risk Regulation*, 14(1), 191-212.

Schreiner, V. C., Szöcs, E., Bhowmik, A. K., Vijver, M. G., & Schäfer, R. B. (2016). Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Science of the Total Environment*, 573, 680-689.

Smetanova, S., Blaha, L., Liess, M., Schafer, R. B., & Beketov, M. A. (2014). Do predictions from species sensitivity distributions match with field data? *Environmental Pollution*, 189, 126-133.

Tamis, W. L. M., & Zelfde, M. van 't (2017). Uitwerking referentieperiode Tweede nota Duurzame Gewasbescherming. CML-rapport no. 191. Leiden: CML.

Nakagawa, S., & Schielzeth, H. (2013). A general and simple method for obtaining R^2 from Generalized Linear Mixed-effects Models. *Methods in Ecology and Evolution*, 4, 133-142.

Nakagawa, S., Johnson, P. C. D., & Schielzeth, H. (2017). The coefficient of determination R^2 and intra-class correlation coefficient from generalized linear mixed-effects models revisited and expanded. *Journal of the Royal Society Interface*, 14, 20170213.

Van der Zaan, B., Meiracker, R. Beeltje, H., Smit, E., Lahr, J., Niet-toetsbare gewasbeschermingsmiddelen. Deltaris, Delft.

Van Zelm, R., Huijbregts, M. A., Harbers, J. V., Wintersen, A., Struijs, J.,... Van de Meent, D. (2007). Uncertainty in msPAF-based ecotoxicological effect factors for freshwater ecosystems in life cycle impact assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, 3(2), 203-210.

Verschoor, A., Zwartkruis, J., Hoogsteen, M., Scheepmaker, J., De Jong, F.,... Leendertse, P. (2019). Tussenevaluatie van de nota 'Gezonde Groei, Duurzame Oogst': Deelproject Milieu.

Vickers, P. U. C., & Haefliger, P. B. R. (2011). Knowns and unknowns on burden of disease due to chemicals: A systematic review. *Environmental Health*.

Vijver, M. G., Hunting, E. R., Nederstigt, T. A., Tamis, W. L., van den Brink, P. J.,... van Bodegom, P. M. (2017). Post-registration monitoring of pesticides is urgently required to protect ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(4), 860-865.

Vijver, M. G., Van'T Zelfde, M., Tamis, W. L., Musters, K. J., & De Snoo, G. R. (2008). Spatial and temporal analysis of pesticides concentrations in surface water: Pesticides atlas. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 43(8), 665-674.

Wenneker, M., Gooijer, Y., Kruijne, R., Mul, M., & Montforts, M. (2022). Gewasbeschermingsmiddelen: Vergelijking van erfafspoeling en spuitdrift als emissieroutes naar het oppervlaktewater. STOWA, KIWK 2022-17.

Whitmee, S., Haines, A., Beyrer, C., Boltz, F., Capon, A. G., de Souza Dias, B. F.,... Horton, R. (2015). Safeguarding human health in the Anthropocene epoch: Report of The Rockefeller Foundation–Lancet Commission on planetary health. *The Lancet*, 386(10007), 1973-2028.

Bijlage 1: PHR-stoffen lijst

Naam	Toxic12
1-methylcyclopropeen	0
aclonifen	0
benzovindiflupyr	0
bromuconazool	0
chloortoluron	0
cyhalothrin, lambda- (groepstof)	1
cypermethrin (groepstof)	1
cyprodinil	1
diclofop	0
difenoconazool	1
diflufenican	0
dimoxystrobine	0
emamectin-benzoaat (groepstof)	0
esfenvaleraat (groepstof)	1
etoxazool	0
fludioxonil	1
flufenacet	0
fluometuron	0
fluopicolide	0
flurochloridon	0
glyfosaat	0
imazamox	0
lenacil	0
metalaxyl (groepstof)	1
metam-natrium	0
metconazool	0
methoxyfenozide	1
metribuzine	0
metsulfuron-methyl	0
nicosulfuron	0
oxamyl	0
oxyfluorfen	0
paclobutrazol	0
pendimethalin	1
pirimicarb	1
propyzamide	1
prosulfuron	0
sulcotrione	0
tebuconazool	1
tebufenpyrad	0
tembotrione	0
triallaat	0
ziram	0

Bijlage 2: Aangetroffen PHR stoffen

Stofnummer	Freq	k	n	Naam
102	0.575	820	1426	Glyfosaat
1327	0.365	601	1646	Fluopicolide
176	0.226	981	4351	Tebuconazole
57	0.182	811	4467	Chlorotoluron
150	0.132	753	5706	Pirimicarb
2109	0.113	513	4540	Metalaxyl
159	0.103	371	3606	Propyzamide
977	0.078	301	3852	Methoxyfenozide
236	0.073	134	1841	Lenacil
938	0.07	73	1037	Fludioxonil
147	0.065	256	3963	Pendimethalin
519	0.059	249	4214	Cyprodinil
124	0.048	233	4873	Metribuzin
2243	0.042	3	71	Benzovindiflupyr
545	0.033	113	3417	Nicosulfuron
241	0.029	73	2501	Paclobutrazol
939	0.029	55	1906	Flufenacet
140	0.027	99	3742	Oxamyl
71	0.024	95	4019	Difenoconazool
972	0.02	28	1406	Metconazole
187	0.019	79	4239	Tri-allate
1776	0.017	8	477	Tembotrione
4747	0.011	58	5128	Esfenvaleraat (groepstof)
778	0.004	14	3147	Sulcotrione
4741	0.004	19	4353	Cypermethrin (groepstof)
506	0.004	20	4616	Aclonifen
4870	0.003	14	4449	lambda-Cyhalothrin (includes gamma-cyhalothrin)
1219	0.002	5	2311	Prosulfuron
130	0.002	7	3687	Metsulfuron-methyl
525	<0.001	2	2640	Diflufenican

De kolommen in de tabel geven het stofnummer weer zoals vermeld in de bestrijdingsmiddelenatlas, de frequentie van voorkomen (ruwe kans of aantreffen per meting; k/n), het aantal keren dat het stof is aangetroffen, en het totale aantal metingen.

Bijlage 3: Stoffen en Top 10 locaties die de JG-MKN/MTR overschreden (PHR-stoffen)

Stofnummer	Freq	k	N	Naam
4747	0.08	52	687	Esfenvaleraat (groepstof)
147	0.03	15	528	Pendimethalin
4741	0.03	16	573	Cypermethrin (groepstof)
4870	0.02	13	600	lambda-Cyhalothrin (includes gamma-cyhalothrin)
977	0.02	12	593	Methoxyfenozide
1776	0.01	1	70	Tembotrione
150	0.01	8	753	Pirimicarb
938	0.01	1	152	Fludioxonil
124	0.01	4	677	Metribuzin
1219	0.01	2	348	Prosulfuron
130	<0.01	2	545	Metsulfuron-methyl
519	<0.01	2	588	Cyprodinil
176	<0.01	1	610	Tebuconazole

Tabel B3-1: De kolommen in de tabel geven het stofnummer weer zoals vermeld in de bestrijdingsmiddelenatlas, de frequentie van normoverschrijding (ruwe kans op normoverschrijding per meting; k/n), het aantal keren dat het stof is norm overschrijdend was, en het totale aantal berekende jaar gemiddelden over alle meetpunten en jaren. Let op, bij de MAC (Maximale Aanvaardbare Concentratie) is één meting die de norm overschrijdt al voldoende om als een overschrijding te worden beschouwd. Bij de JG-MKN/MTR (Jaargemiddelde) wordt de concentratie uitgemiddeld over het hele jaar, en moet de gemiddelde waarde onder de norm blijven om aan de norm te voldoen.

Beschrijvende naam meet locatie	Code	Freq	k	N	Jaren
Oudemirdum, noordoost	NL02_1845	0.06	6	96	4
Poederoijen - BurgemeesterPosweg - A-Watergang	NL09_BOMW0010	0.05	8	149	7
Suermonds- of Dikke Wijk, voorbij tennis	NL59_1SUEW60	0.04	9	219	8
Tiel - Noorderhavenweg - Tiel	NL09_BE0578	0.04	2	50	2
Gouwepolder v a brugje Randenburgseweg no 23	NL13_ROP040A04	0.04	6	155	8
Noordzijderpolder overst.naar boezemwater bij Duinscho- ten nr.31	NL13_ROP25525	0.04	6	159	8
Afwatering Het Oudeland van Middelharnis	NL40_FOP_1710	0.04	4	109	8
Drinkwaterinname Keizersveer (M865)	NL101_KEI	0.03	3	91	8
Afleidingskanaal Smakt	NL60_OAFLE900	0.03	2	62	5
Kleine Sluis, voor krooshek gemaal Wijdenes Spaans	NL12_GBM033	0.03	1	31	2

Tabel B3-2: De top 10 meetpunten met de meest voorkomende overschrijdingen van de JG-MKN/MTR-norm tussen 2014 en 2021 worden weergegeven. In de tabel worden de kolommen van links naar rechts gevuld met de naam van de meetlocatie waar de metingen zijn uitgevoerd (beschrijvende naam meetlocatie), de identificatiecode van de meetlocatie (code), de berekende frequentie van normoverschrijdingen (Freq), het aantal keren dat een stof boven de norm is gemeten op die locatie gedurende alle jaren (k), het aantal normtoetsingen (N), en het aantal jaren waarin ten minste één normtoetsing heeft plaatsgevonden (Jaren). Bovenstaand worden alleen meetpunten getoond waarvoor gedurende minstens 2 jaar metingen zijn uitgevoerd.

Bijlage 4: Stoffen en Top 10 locaties die de MAC-MKN overschreden (PHR-stoffen)

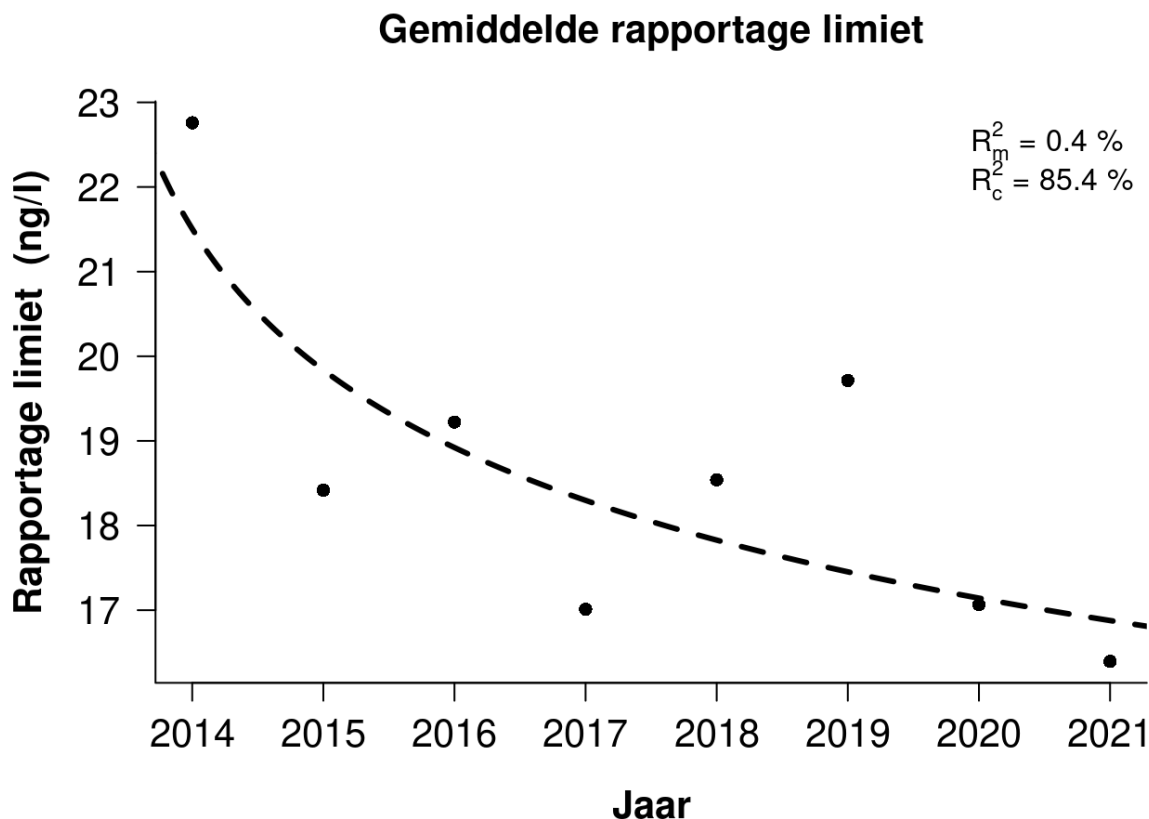
Stofnummer	Freq	k	N	Naam
147	0.08	41	528	Pendimethalin
4747	0.07	50	687	Esfenvaleraat (groepstof)
4741	0.03	16	573	Cypermethrin (groepstof)
4870	0.02	13	600	lambda-Cyhalothrin (includes gamma-cyhalothrin)
1776	0.01	1	70	Tembotrione
130	0.01	3	545	Metsulfuron-methyl
506	<0.01	1	571	Aclonifen
519	<0.01	1	588	Cyprodinil
124	<0.01	1	677	Metribuzin
150	<0.01	1	753	Pirimicarb

Tabel B4-1: De kolommen in de tabel geven het stofnummer weer zoals vermeld in de bestrijdingsmiddelenatlas, de frequentie van normoverschrijding (ruwe kans op normoverschrijding per meting; k/n), het aantal keren dat het stof is norm overschrijdend was, en het totale aantal observaties (jaar-meetpunten combinaties). Let op, bij de MAC (Maximale Aanvaardbare Concentratie) is één meting die de norm overschrijdt al voldoende om als een overschrijding te worden beschouwd. Bij de JG-MKN/MTR (Jaargemiddelde) wordt de concentratie uitgemiddeld over het hele jaar, en moet de gemiddelde waarde onder de norm blijven om aan de norm te voldoen.

Beschrijvende naam meet locatie	Code	Freq	k	N	Jaren
Kralingenpolder kreekbrug nabij zijlsloot	NL15_OW114-001	0.10	6	62	5
Noordzijderpolder overst.naar boezemwater bij Duinscho- ten nr.31	NL13_ROP25525	0.09	8	87	8
Suermonds- of Dikke Wijk, voorbij tennis	NL59_1SUEW60	0.09	11	123	8
Leidse trekvaart vanaf brug in het Manpad t.z.v.Leiduin	NL13_RO016	0.08	6	72	7
Oudemirdum, noordoost	NL02_1845	0.08	5	61	4
Tiel - Noorderhavenweg - Tiel	NL09_BE0578	0.08	2	26	2
Oosterduinse sloten aan de zuidzijde van Oosterduinse meer	NL13_RO609	0.07	6	87	8
Gouwepolder v a brugje Randenburgseweg no 23	NL13_ROP040A04	0.06	5	85	8
Afwatering Het Oudeland van Middelharnis	NL40_FOP_1710	0.06	4	72	8
Dorppolder nabij tijdelijk gemaal	NL15_OW105-027	0.05	3	60	5

Tabel B4-2: De top 10 meetpunten met de meest voorkomende overschrijdingen van de MAC-MKN-norm tussen 2014 en 2021 worden weergegeven. In de tabel worden de kolommen van links naar rechts gevuld met de naam van de meetlocatie waar de metingen zijn uitgevoerd (beschrijvende naam meetlocatie), de identificatiecode van de meetlocatie (code), de berekende frequentie van normoverschrijdingen (Freq), het aantal keren dat een stof boven de norm is gemeten op die locatie gedurende alle jaren (k), het aantal normtoetsingen (N), en het aantal jaren waarin ten minste één normtoetsing heeft plaatsgevonden (Jaren). Bovenstaand worden alleen meetpunten getoond waarvoor gedurende minstens 2 jaar metingen zijn uitgevoerd.

Bijlage 5: Rapportage limieten



De figuur laat zien dat de gemiddelde rapportage limiet met ongeveer 28 % is afgenomen. Er is geen bewijs gevonden voor een significant verschil in afname (sneller of langzamer) in rapportage limiet voor PHR- en T12-stoffen in vergelijking met alle stoffen.

Bijlage 6: Hiërarchische modellen

Hiërarchische modellen zijn analysetools die rekening houden met verschillende niveaus van afhankelijkheid binnen gegevens, waardoor heterogeniteit kan worden opgevangen en algemene trends en gemiddelde effecten kunnen worden geïdentificeerd. In de context van waterkwaliteitsmetingen kunnen ze variaties tussen groepsfactoren zoals jaren, chemicaliën en locaties aanpakken, en ook rekening houden met afhankelijkheden tussen datapunten. Hiërarchische modellen schatten de kans op normoverschrijding per locatie en vervolgens de landelijke trends op basis van de gemiddelden van alle locaties, waardoor bias verminderd wordt. Dit resulteert in nauwkeurigere schattingen en maakt het mogelijk om landelijke trends in kaart te brengen door alle beschikbare data gezamenlijk te analyseren.

Samengevat, het hiërarchische model biedt een methodologie om vertekeningen te corrigeren die voortkomen uit selectieve bemonstering en locatiespecifieke eigenschappen. Het levert accuratere inschattingen van de kans op normoverschrijding op diverse locaties in vergelijking met schattingen puur gebaseerd op ruwe data (Gelman 2006). Bovendien, stelt het ons in staat om landelijke trends te visualiseren door een gecombineerde analyse van alle beschikbare gegevens uit te voeren.

In onze analyse hebben we modellen opgezet om de kans op detectie van een stof in het water en de kans op overschrijding van de norm door de tijd heen op nationaal niveau te voorspellen. Deze modellen houden rekening met variaties in steekproefomvang en lokale trends, waardoor we schattingen kunnen maken alsof elke locatie dezelfde steekproefomvang heeft (gebaseerd op de mediaan van het aantal metingen per jaar voor een locatie, vastgesteld op 6 keer). De modellen hebben de volgende gegeneraliseerde lineaire vorm:

$$\ln\left(\frac{\mu_{ijk}}{n_{ijk} - \mu_{ijk}}\right) = \beta_0 + \beta_i + \beta_j + \beta_k + \beta_{ik} + \beta_{jk}$$

In deze formule staat μ_{ijk} voor het voorspelde aantal detecties of overschrijdingen voor n metingen waarbij stof i aanwezig was in het meetpakket voor locatie j in jaar k . Modellen werden gefit in R (R Core Team, 2023) met behulp van het brms pakket (Bürkner, 2017). Alle modellen werden uitgevoerd tot de mpsrf (multivariate potential scale reduction factor) kleiner was dan 1,03, gebaseerd op 4 kettingen. De 95% betrouwbaarheidsintervallen voor voorspellingen werden gegenereerd door herhaaldelijk steekproeven uit de posteriorverdeling te trekken.

Met behulp van deze modellen hebben we nationale voorspellingen gedaan voor de kans op detectie en de kans op normoverschrijding voor alle stoffen, PHR, als de T12-stoffen. Deze gecorrigeerde voorspellingen geven een meer representatieve weergave van de kans op detectie en normoverschrijding, met een gelijke weging van alle locaties, ongeacht de specifieke steekproefgrootte van elke locatie.