

ORGANOFOSFORBESTRIJDINGSMIDDELEN

WESTERSCHELDE PERIODE 1990-1996

vóórkomen, emissies en effecten

Werkdocument RIKZ/ABD-97. 826X

23 mei 1997

**A.P. van Dijke
Hogeschool Zeeland
Technische en Maritieme Faculteit "De Ruyter"
Opleiding Aquatische Ecotechnologie**

**In opdracht van:
Rijkswaterstaat Directie Zeeland**

Dit afstudeerrapport is opgesteld in het kader van de afstudeerperiode voor de opleiding Aquatische Ecotechnologie, Technische en Maritieme Faculteit "De Ruyter" van de Hogeschool Zeeland. De conclusies zijn geheel voor rekening van de stagiair. De inhoudelijke informatie is voor een belangrijk deel gebaseerd op nog niet gepubliceerde en gerapporteerde gegevens afkomstig van onderzoek door het RIKZ, RIZA en RIVM en van onderzoek door derden. In verband hiermee is gebruik of aanhaling van de gegevens uitsluitend toegestaan met uitdrukkelijke toestemming van de betrokken onderzoeker (A.J.W. Phernambucq van de afdeling Advies en Beleidsanalyse Delta).

*Rijksinstituut voor Kust en Zee
Postbus 8035
4330 EA Middelburg
Tel. 0118-672200*

DANKWOORD

Het afstudeerrapport organofosforbestrijdingsmiddelen Westerschelde periode 1990-1996 is mede tot stand gekomen door bijdragen van de afdeling Advies en Beleidsanalyse Delta. Met name gaat dank uit naar mijn afstudeerbegeleidster, Anja Phernambucq, die met raad en daad dit afstudeerrapport mogelijk heeft gemaakt. Voor het statistisch onderzoek bedank ik graag Belinda Kater voor uitleg en kritisch bekijken van het statistische deel van het rapport. Dank gaat uit naar Gillis Wattel voor aanlevering van databestanden. Verder dank aan Bert van Eck, Albert Holland, Anton van Berchum, Frits Lefèvre en alle anderen die dit afstudeerrapport mogelijk hebben gemaakt.

Daarnaast gaat dank uit naar Annemarie van Wezel en Eric Evers van de afdeling Onderzoek en Strategie (RIKZ Den Haag) die beiden deskundig advies hebben gegeven.

Tot slot bedank ik Frans de Bruijkere voor het mogelijk maken van de stageplaats binnen het Rijksinstituut voor Kust en Zee te Middelburg.

LIJST MET GEBRUIKTE AFKORTINGEN

Instituten, onderzoeksinstituten, overheidsorganen

DPM	Delta Project Management
RIKZ	Rijksinstituut voor Kust en Zee
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne

Technische termen

ACh	Acetylcholine
AChE	Acetylcholinesterase
AChE-rem	Acetylcholinesterase-remming
Anti-AChE	Acetylcholinesterase-remming
Σ anti-AChE	Groepsparameter acetylcholinesterase-remming
Aldcbsfd	Aldicarb-sulfoxide
CB	Carbamaten
Cholrem	Cholinesterase-remming
Coumps	Coumaphos
DDVP	Dichloorvos
Demtn	Demeton
Diaznn	Diazinon
Dimtat	Dimethoaat
Disftn	Disulfoton
DONAR	Rijkswaterstaat-bestand routinematig waterkwaliteitsonderzoek
EC ₅₀	50% effect concentration
EtAzps	Azinfos-ethyl
Etpfs	Ethoprosfos
EtPrton	Parathion-ethyl
Fenitton	Fenitrothion
Fenton	Fenthion
GW	Grenswaarde
Heptnfs	Heptenofos
(i)MTR	(indicatief) Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
LC ₂₀	20% letale concentratie
LC ₅₀	50% letale concentratie
Malton	Malathion
Mevps	Mevinphos
MetAzps	Azinfos-methyl
MetPrton	Parathion-methyl
MetTcfs	Toclofos-methyl
¹ MON*I-lijst	Inventarisatie van I-lijst stoffen (RIZA/Project)
NOEC	No observed effect concentration
OPB('s)	Organofosforbestrijdingsmiddel(en)
p-waarde	Overschrijdingskans
Pirmcb	Pirimicarb
POLTOX	Rijkswaterstaat-bestand Pollution Toxicologie
Triazps	Triazophos
WKMSE	Waterkwaliteitsmodel Schelde-estuarium
WSV	Watersysteemverkenningen
¹ ZEEPEST	Inventarisatie- onderzoek voorkomen bestrijdingsmiddelen (RIKZ/Project)

¹ hetzelfde project

SUMMARY

Different studies demonstrated the presence of pesticides in the Western Scheldt. Regional and international policy required a total review of the presence of pesticides in the Western Scheldt. In the intermediate report 'Pesticides in the Western Scheldt: 1990-1996' the occurrence of pesticides in the Western Scheldt during the period 1990-1996 was reported.

This intermediate report shows that organophosphorus pesticides belong to the most important problem particles. Organophosphorus pesticides (OPBs) are extremely toxic to aquatic life. It is therefore desirable to get more insight into the effects of OPBs in the Western Scheldt and to identify the sources of discharge.

The following objectives have been realized in the intermediate report and thesis:

Intermediate report

☐ Description of the occurrence of pesticides and other problematic pollutants in the Western Scheldt during the period 1990-1996.

☐ Further details on the most problematic pollutants in the Western Scheldt during the period 1990-1996 with reference to structure, effect mechanisms, use and exceed of norms.

Thesis

☐ Description of available knowledge on the range of applications, the scale and route of emissions of detectable organophosphorus pesticides in the Western Scheldt.

☐ To gain a clear understanding into the (combined) effects of OPBs and acetylcholinesterase-inhibitors (anticholinesterases) in the aquatic system.

The problematic pollutants have been selected using the following criteria: degree of detectability; degree of exceeding safety standards and the relative number of measurements. Based on these criteria the OPBs showed to be the most problematic pollutants in the Western Scheldt.

Eighteen OPBs were detected at Schaar van Ouden Doel in the Western Scheldt and Sas van Gent in the canal Gent-Terneuzen. Seasonal variation in the detectable concentrations of OPBs could not be observed. The five most problematic OPBs are dichloorvos, diazinon, ethoprofos, malathion and mevinphos.

The calculated emissions of five organophosphorus pesticides exceed Belgian as well as French safety standards. Five pesticides (with the exception of dichloorvos) accumulate predominantly in the surface water of the Scheldt-estuary due to agricultural activity. Dichloorvos constitutes the largest part of the OPB load. The largest quantity of the OPB load near Rupelmonde originates in Flanders (the largest quantity of dichloorvos originates in Brussels).

The calculated load of five OPBs comes for azinfos-methyl from housekeepings; for dimethoat from housekeepings as well as agriculture; for mevinfos from atmospheric deposition and for parathion-ethyl from housekeepings as well as agriculture.

There are no available calculated emissions from Zeeland. It is wellknown that in region waters, which come out of the West Scheldt, OPBs occur in concentrations which exceed the norm.

The eighteen investigated OPBs and two CBs are extremely toxic to molluscs, worms, crustaceans and fishes but are less toxic to algae, in fresh as well as marine aquatic systems.

In the Western Scheldt the levels of dichloorvos and malathion exceed the safety standards set for crustacean toxicity most seriously.

In 42 percent of the detectable concentrations of anticholinesterases (specific effect from OPBs on the nerve system) the safety standards have been exceeded at Schaar van Ouden Doel. 81 percent at Sas van Gent.

A positive and negative correlation could be demonstrated only between the OPBs demeton and fenitrothion and the anticholinesterases respectively.

It is of utmost importance for the Scheldt-estuary to be able to determine the scale and route of emissions of pesticides, at home and abroad, enabling the implementation of policy measures.

Research on the effects of OPBs has to be aimed at the use of bio-assays (biological tests), using organisms that occur in the area, to obtain insight into combination effects.

OPBs in general are extremely toxic to organisms in the aquatic ecosystem of the Western Scheldt.

Therefore more research on effects of OPBs on humans is desirable.

In general the use of OPBs has to be restricted and, if possible, should be replaced by biologically safe control of insects.

SAMENVATTING

Uit verschillende onderzoeken blijkt dat bestrijdingsmiddelen voorkomen in de Westerschelde. Ten behoeve van regionaal en internationaal beleid bestond behoefte aan een totaal overzicht van het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde. In het tussenrapport 'Bestrijdingsmiddelen Westerschelde periode 1990-1996' is het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde voor de periode 1990-1996 beschreven.

Uit dit tussenrapport blijkt dat organofosforbestrijdingsmiddelen behoren tot de belangrijkste probleemstoffen. Organofosforbestrijdingsmiddelen (OPB's) hebben een zeer toxische werking op het aquatisch leven. Het is daarom wenselijk om meer inzicht te krijgen in enerzijds de effecten van OPB's in de Westerschelde en anderzijds de bronnen van belasting en het grensoverschrijdende karakter daarvan in het Schelde-stroomgebied.

De volgende doelstellingen zijn gerealiseerd in het tussen- en afstudeerrapport:

Tussenrapport

☐ Beschrijving van het voorkomen van bestrijdingsmiddelen en belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996

☐ Nadere uitwerking van belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996 met betrekking tot structuur, werkingsmechanismen, gebruik en normoverschrijding.

Afstudeerrapport

☐ Beschrijving beschikbare kennis over toepassingsgebieden, omvang emissies en emissieroutes van aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen in Westerschelde periode 1990-1996.

☐ Inzicht verkrijgen in (combinatie-)effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen en acetylcholinesterase-remmers in het aquatisch systeem.

De probleemstoffen zijn geselecteerd op basis van de criteria: mate van aantoonbaarheid; mate van normoverschrijding en het relatief aantal metingen. Uit de bewerking van de beschikbare meetgegevens van de Westerschelde blijkt dat tot de belangrijkste probleemstoffen relatief veel organofosforbestrijdingsmiddelen (OPB's) behoren.

Er zijn achttien organofosforbestrijdingsmiddelen aangetoond op de grenslocaties Schaar van Ouden Doel in de Westerschelde en Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen. Er is geen seizoensverloop waarneembaar in de aangetoonde concentraties van de organofosforbestrijdingsmiddelen. De vijf OPB's die tot de belangrijkste probleemstoffen behoren zijn dichloorvos, ethopros, diazinon, malathion en mevinphos.

De beschikbare berekende emissies van vijf organofosforbestrijdingsmiddelen zijn grensoverschrijdend vanuit zowel het Belgische als het Franse deel van het Schelde-stroomgebied. De vijf bestrijdingsmiddelen komen (m.u.v. van dichloorvos) hoofdzakelijk door landbouwkundige activiteiten in het Schelde-stroomgebied in het oppervlaktewater terecht. Het grootste aandeel aan de vracht OPB's komt van dichloorvos. Van de vracht aan vijf organofosforbestrijdingsmiddelen die Rupelmonde langskomt is over het algemeen het grootste deel afkomstig uit Vlaanderen (m.u.v. van dichloorvos, grootste deel afkomstig uit Brussel).

De berekende belasting van vijf organofosforbestrijdingsmiddelen komt van azinfos-methyl vanuit de landbouw; van dichloorvos vanuit de huishoudens; van dimethoat zowel vanuit de huishoudens als landbouw; van mevinfos vanuit atmosferische depositie; en van parathion-ethyl zowel vanuit huishoudens als landbouw.

Er zijn geen beschikbare berekende emissies vanuit Zeeland. Wel is bekend dat in regionale wateren, die uitkomen in de Westerschelde, OPB's voorkomen in concentraties die de norm overschrijden.

De achttien onderzochte organofosforbestrijdingsmiddelen en twee carbamaten zijn over het algemeen acuut en chronisch zeer toxisch voor weekdieren, wormen, kreeftachtigen en vissen en in mindere mate voor algen in zowel het zoete als zoute watersysteem.

De toxische waarde voor kreeftachtigen in het aquatisch systeem van de Westerschelde wordt het meest overschreden door dichloorvos en malathion op onderzochte locaties.

In 42 procent van de aangetoonde concentraties anticholinesterasen (specifieke werking van OPB's op het zenuwstelsel) wordt de norm overschreden op Schaar van Ouden Doel. Voor Sas van Gent is dit 81 procent.

Uit statistisch onderzoek is alleen voor demeton en fenitrothion resp. een positieve en een negatieve correlatie aangetoond tussen de concentraties en anticholinesterasen.

Het is belangrijk om voor het Schelde-stroomgebied de omvang en routes van emissies van bestrijdingsmiddelen vanuit het binnen- en buitenland te bepalen ten behoeve van op te stellen beleidsmaatregelen. Effecten-onderzoek van organofosforbestrijdingsmiddelen moet gericht zijn op het inzetten van bio-assays (biologische toetsen) bijvoorkeur met organismen die in het gebied thuishoren of voorkomen om op die manier inzicht te krijgen in de combinatie-effecten.

De organofosforbestrijdingsmiddelen hebben over het algemeen een zeer toxisch effect op de organismen in het watersysteem van de Westerschelde.

Onderzoek naar effecten van OPB's op de mens zijn wenselijk. Het gebruik van organofosforbestrijdingsmiddelen moet strikt beperkt worden en waar mogelijk vervangen worden door biologische bestrijding.

INHOUDSOPGAVE

LIJST MET GEBRUIKTE AFKORTINGEN

SUMMARY

SAMENVATTING

1	INLEIDING	1
	1.1 Probleemstelling	1
	1.2 Doelstelling	1
	1.3 Opbouw	1
2	WERKWIJZE EN TUSSENRESULTATEN	3
	2.1 Tussenrapport	3
	2.2 Afstudeerrapport	3
3	BRONNEN VAN EMISSIES EN GRENSOVERSCHRIJDING	6
	3.1 Inleiding	6
	3.2 Gebiedsbeschrijving	6
	3.3 Voorkomen organofosforbestrijdingsmiddelen	6
	3.4 Beschrijving organofosforbestrijdingsmiddelen	10
	3.4.1 Algemeen	10
	3.4.2 Individuele organofosforbestrijdingsmiddelen	10
	3.5 Bronnen van emissies	11
	3.5.1 Vrachten organofosforbestrijdingsmiddelen	11
	3.5.2 Bronnen grensoverschrijdende emissies	13
	3.5.3 Omvang emissies vanuit Nederlandse deel van het Schelde-stroomgebied	13
4	EFFECTEN ORGANOFOSFORBESTRIJDINGSMIDDELEN	14
	4.1 Inleiding	14
	4.2 Acetylcholinesteraseremming	14
	4.3 Omzettingsproducten van organofosforbestrijdingsmiddelen	16
	4.4 Toxische effecten in het zoete en zoute aquatisch systeem	16
	4.5 Toxische effecten op organismen in het aquatisch systeem van de Westerschelde	19
	4.6 Normoverschrijdingen anticholinesterasen in Westerschelde periode 1990-1996	20
5	GROEPSPARAMETER ANTICHOLINESTERASE	24
	5.1 Inleiding	24
	5.2 Statistische analyse	24
	5.3 Resultaten statistische analyse	25
6	CONCLUSIES	27
7	AANBEVELINGEN	29
	LITERATUUR	30

BIJLAGEN

vanaf pagina 31

Bijlage 1.	De mate van voorkomen bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde
Bijlage 2.	De mate van normoverschrijding bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde
Bijlage 3.	Tien belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996
Bijlage 4.	Chemische structuur organofosforbestrijdingsmiddelen
Bijlage 5.	Gebruikte classificatiesysteem voor aquatische toxiciteit
Bijlage 6.	Specifieke acute en chronische-effectconcentraties per stof
Bijlage 7.	Tabel Spearman-coëfficiënten

1 INLEIDING

Dit afstudeerrapport is opgesteld in het kader van de afstudeerstage, in opdracht van Rijkswaterstaat Directie Zeeland, afdeling Integraal Waterbeheer (AXW). De stage is ondergebracht bij het Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) te Middelburg.

De afstudeerperiode, 6 december 1996 tot 14 juni 1997, is in het kader van de opleiding Aquatische Ecotechnologie, Technische en Maritieme Faculteit "De Ruyter" van de Hogeschool Zeeland.

De laatste jaren zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in zoete en zoute oppervlaktewateren in Nederland. Vanwege de behoefte aan een totaal overzicht van de verschillende onderzoeksresultaten in de Westerschelde is een toestandsbeschrijving van bestrijdingsmiddelen in het watersysteem Westerschelde opgesteld in de eerste fase van de stage [1].

In de tweede fase van de stage (afstudeerfase) is op de problematiek van de organofosforbestrijdingsmiddelen nader ingegaan, namelijk de herkomst en combinatie-effecten van OPB's.

In het onderzoek naar de herkomst van OPB's is gekeken naar toepassingen, emissieroutes en omvang emissies OPB's. Het accent ligt op grensoverschrijdende belasting van OPB's in de Westerschelde vanuit het Schelde-stroomgebied.

Met het onderzoek naar combinatie-effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen in de Westerschelde, wordt meer inzicht gegeven in te verwachten effecten op het ecosysteem van de Westerschelde. Welke organofosforbestrijdingsmiddelen en verwante stoffen verantwoordelijk zijn voor bepaalde effecten en wat is het totale effect.

1.1 Probleemstelling

Ten behoeve van regionaal en internationaal beleid is een totaal overzicht van het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde wenselijk.

Aan de hand van de eerste resultaten bleek het wenselijk om meer inzicht te krijgen in herkomst, omvang grensoverschrijdende emissies en effecten van de meest problematische stoffen, namelijk de organofosforbestrijdingsmiddelen.

1.2 Doelstelling

De volgende doelstellingen kunnen worden onderscheiden:

- ☐ Beschrijving van het voorkomen van bestrijdingsmiddelen en belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996
- ☐ Nadere uitwerking van belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996 met betrekking tot structuur, werkingsmechanismen, gebruik en normoverschrijding.
- ☐ Beschrijving beschikbare kennis over toepassingsgebieden, omvang emissies en emissieroutes van aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen in Westerschelde periode 1990-1996.
- ☐ Inzicht verkrijgen in (combinatie-)effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen en acetylcholinesterase-remmers in het aquatisch systeem.

1.3 Opbouw

De opbouw van het afstudeerrapport is als volgt:

Hoofdstuk 2 betreft een samenvatting van het tussenrapport 'Bestrijdingsmiddelen Westerschelde periode 1990-1996'. Hierin wordt kort ingegaan op de resultaten van het bestrijdingsmiddelenonderzoek.

Daarnaast komen de werkwijze en tussenresultaten van het afstudeerrapport aan de orde.

In hoofdstuk 3 wordt een beschrijving gegeven van bronnen van emissies en grensoverschrijding. De volgende aspecten komen aan de orde: voorkomen organofosforbestrijdingsmiddelen Westerschelde, beschrijving organofosforbestrijdingsmiddelen Westerschelde, bronnen van emissies organofosforbestrijdingsmiddelen Westerschelde en het grensoverschrijdende karakter daarvan.

In hoofdstuk 4 worden de effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen beschreven. Er wordt nader ingegaan op de specifieke werking van OPB's, hierbij wordt ook ingegaan op normoverschrijdingen van anticholinesterasen. De toxische effecten van OPB's worden aan de hand van het aquatisch systeem van de Westerschelde beschreven.

Hoofdstuk 5 gaat over de groepsparameter anticholinesterase. Door middel van statistisch onderzoek is onderzocht of er een relatie tussen somconcentratie OPB en individuele OPB-concentraties met somconcentratie AChE-remming waarneembaar is.

Hoofdstuk 6 geeft de conclusies en aansluitend geeft hoofdstuk 7 de aanbevelingen.

2 WERKWIJZE EN TUSSENRESULTATEN

2.1 Tussenrapport

De eerste fase van de stage bestaat uit een beschrijving van beschikbare informatie over bestrijdingsmiddelen (meetgegevens van de Westerschelde plus algemene informatie). Aan de hand van de bewerking van beschikbare meetgegevens van bestrijdingsmiddelen zijn probleemstoffen vastgesteld. Aan de hand van chemische structuur, werkingsmechanismen, toepassingen, lokatiegebondenheid en seizoensverloop worden de probleemstoffen nader belicht.

Van de 128 onderzochte bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde (paragraaf 3.2 gebiedsbeschrijving) zijn er 79 aangetoond (Bijlage 1. De mate van voorkomen van bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde), waarvan er dertig de norm (grenswaarde of indicatief Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau ((i)MTR)) overschrijden (Bijlage 2. De mate van normoverschrijding van bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde). Tot de stoffen die het meest de norm overschrijden en veelvuldig voorkomen behoren de organofosforbestrijdingsmiddelen (OPB's).

Bij het toetsen aan normen is gekozen voor één type normstelsel voor zowel zoete en zoute wateren [1]. Aan de hand van de volgende criteria zijn probleemstoffen (Bijlage 3. Probleemstoffen in de Westerschelde in de periode 1990-1996) geselecteerd:

- ① de mate van de aantoonbaarheid van bestrijdingsmiddelen in metingen t.o.v. totaal aantal metingen;
- ② de mate van normoverschrijding van bestrijdingsmiddelen in metingen t.o.v. totaal aantal metingen;
- ③ relatief aantal metingen van het desbetreffende bestrijdingsmiddel.

Van de tien grootste probleemstoffen (atrazine, simazine, diuron, dichloorvos, ethoprofos, diazinon, malathion, mecoprop, mevinphos en dinoseb) in de Westerschelde behoren er vijf (dichloorvos, ethoprofos, diazinon, malathion en mevinphos) tot de organofosforbestrijdingsmiddelen [1].

2.2 Afstudeerrapport

In de tweede fase (afstudeerfase) zijn de emissieroutes van organofosforbestrijdingsmiddelen in zowel het Nederlandse als Belgische deel van het Schelde stroomgebied in kaart gebracht en is onderzoek verricht naar (combinatie-)effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen in de Westerschelde.

Emissieroutes organofosforbestrijdingsmiddelen

Bij het in kaart brengen van de emissieroutes organofosforbestrijdingsmiddelen is gebruik gemaakt van een eerder verricht onderzoek wat een gezamenlijk project was van RIKZ en DPM.

(Combinatie-)effecten organofosforbestrijdingsmiddelen

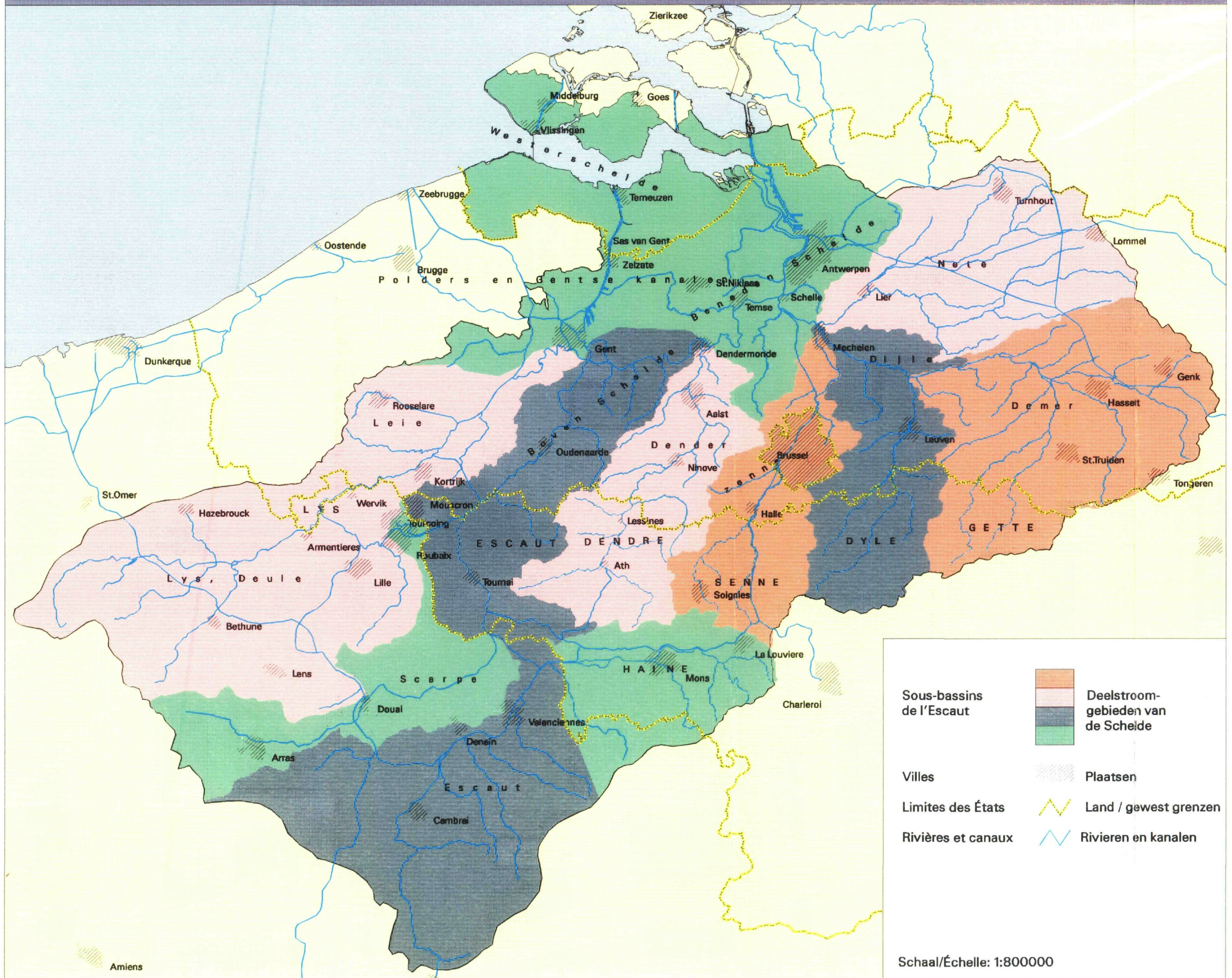
De organofosforbestrijdingsmiddelen hebben een sterk toxische werking (acetylcholinesterase-remming op organismen in het aquatisch systeem. Doordat verschillende OPB's gezamenlijk voorkomen is een combinatie van effecten te verwachten. Hiernaar is onderzoek verricht.

Door onderzoek te verrichten naar combinatie-effecten en emissieroutes van organofosforbestrijdingsmiddelen kan mogelijk tot een brongerichte aanpak van organofosforbestrijdingsmiddelen gekomen worden. Verder worden in deze tweede fase de organofosforbestrijdingsmiddelen (belangrijke probleemstoffen) uitgewerkt wat betreft het voorkomen op grenslocaties. De meetgegevens van de OPB's op de grenslocaties zijn verkregen uit het project ZEEPEST/MON*I-LIJST van het RIKZ en het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), beschreven in de rapporten "Speuren naar Sporen" I, II en III. In dit onderzoek wordt op landelijk niveau het voorkomen van bestrijdingsmiddelen geïnventariseerd [2,3,4]. Vanaf 1994 worden routinematig bestrijdingsmiddelen onderzocht bij grenslocatie Schaar van Ouden Doel en grenslocatie Sas van Gent. De gegevens worden opgeslagen in het bestand Data Opslag Natte Rijkswaterstaat (DONAR).

Op deze grenslocaties worden naast het voorkomen van organofosforbestrijdingsmiddelen de acetylcholinesteraseremmers (anticholinesterasen) in kaart gebracht. De meetgegevens van de anticholinesterasen zijn verkregen in het kader van het routinematig waterkwaliteitsonderzoek in Rijkswateren.

In het kader van de uitwerking van het voorkomen van organofosforbestrijdingsmiddelen op de grenslocaties wordt onderzoek gedaan naar de effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen. Voor dit deel van het onderzoek zijn de anticholinesterasen en toxiciteit bestudeerd.

Aan het opstellen van het afstudeerrapport 'Organofosforbestrijdingsmiddelen Westerschelde periode 1990-1996 (voorkomen, emissies en effecten)' is een inventarisatieperiode voorafgegaan, waarin via verschillende wegen informatie is verzameld.



Figuur 3.1: Stroomgebied van de Schelde

3 BRONNEN VAN EMISSIES EN GRENSOVERSCHRIJDING

3.1 Inleiding

Voor regionaal en internationaal beleid is het belangrijk inzicht te hebben in de belasting door zowel de grensoverschrijdende als de niet-grensoverschrijdende organofosforbestrijdingsmiddelen. Zowel in het Nederlandse als in het Belgisch/Franse deel van het Schelde-estuarium komen organofosforbestrijdingsmiddelen voor en worden ze aangetoond. Het voorkomen van organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten (carbamaten hebben net als de OPB's een acetylcholinesterase-remmende werking) wordt onderzocht op de grenslocaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent. Ook in het Nederlands deel van het Schelde-estuarium worden OPB's aangetoond. De grensoverschrijdende belasting van OPB's vanuit België/Frankrijk is onderzocht op de locaties Rupelmonde (nabij Schaar van Ouden Doel) en Tolhuisbrug (ligt in Gent in het Kanaal van Gent naar Terneuzen). Van de niet-grensoverschrijdende belasting van OPB's vanuit Zeeland zijn geen concrete gegevens beschikbaar.

3.2 Gebiedsbeschrijving

De rivier de Schelde stroomt door Frankrijk, België en Nederland. De Schelde is een regenrivier en de afvoer van de Schelde wordt bepaald door de hoeveelheid neerslag en is dus seizoensafhankelijk. De gemiddelde jaarafvoer ter hoogte van de grens bij lokatie Schaar van Ouden Doel bedraagt $130 \text{ m}^3/\text{s}$. Het afwateringsgebied is ongeveer 16500 km^2 groot en ligt voor een belangrijk deel in België. In Nederland beslaat het een gedeelte van de provincies Noord-Brabant en Zeeland. Figuur 3.1 toont het Schelde-stroomgebied.

Het Schelde-estuarium wordt verontreinigd door verschillende bronnen waaronder lozingen van huishoudelijk en industrieel afvalwater en polderwater. Een aanzienlijk deel van de hoeveelheid bestrijdingsmiddelen in het polderwater is afkomstig van de landbouw. De industrie langs de oevers van het estuarium is in hoofdzaak van petrochemische, chemische en metallurgische aard. In het Belgische deel zijn bedrijven gevestigd die bestrijdingsmiddelen produceren en formuleren.

De belangrijkste teelten in de land- en tuinbouw in de Nederlandse gebieden die afwateren op het Schelde-estuarium zijn qua areaal tarwe, consumptieaardappelen en suikerbieten. Landelijk gezien vormen ook de teelt van graszaad, gerst, snijmaïs en groenten in de volle grond een belangrijk aandeel. In België is een groot gebied in gebruik als weidegrond. Verschillende granen vormen de belangrijkste gewassen, daarnaast heeft teelt van maïs, suikerbieten en aardappelen plaats.

3.3 Voorkomen organofosforbestrijdingsmiddelen

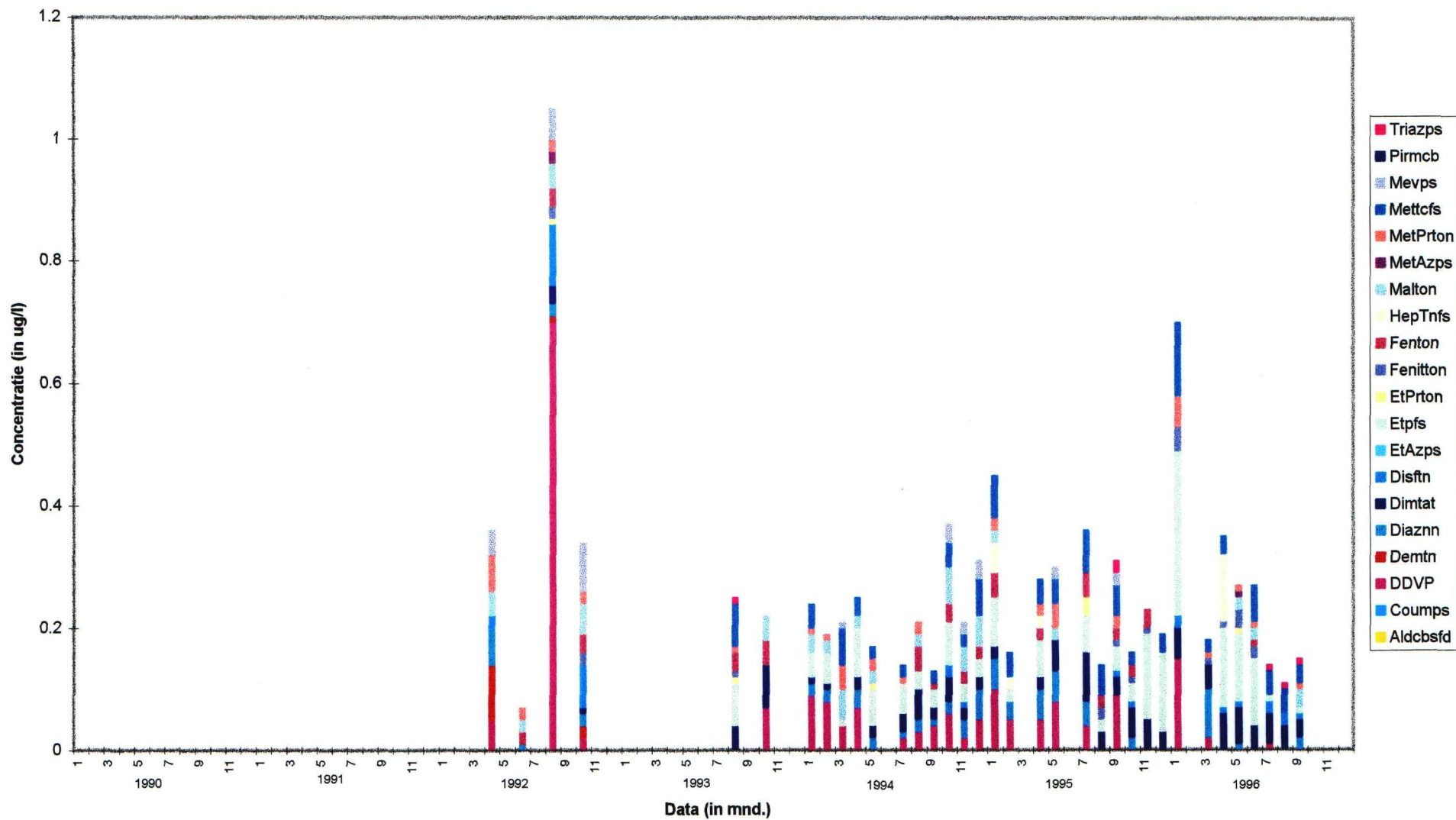
Op de grenslocaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent zijn in de periode 1990-1996 verschillende OPB's aangetoond. De meeste metingen, waarin OPB's zijn aangetoond, zijn op Schaar van Ouden Doel gedaan.

Schaar van Ouden Doel

In grafiek 3.1 staan de aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen in locatie Schaar van Ouden Doel. Daarbij zijn per datum alle concentraties boven elkaar uitgezet (cummulatief opgeteld). Dit is gedaan om direct onderscheid te zien tussen de verschillende stoffen.

De hoogste concentratie totaal organofosforbestrijdingsmiddelen (totaal OPB) in augustus 1992 werd veroorzaakt door dichloorvos. De OPB demeton is alleen in 1992 aangetoond, vanaf 1993 is een uitgebreider pakket bestrijdingsmiddelen t.o.v. vorige jaren onderzocht. De carbamaten aldicarbsulfoxide (aldicarbsfd) en pirimicarb (pirmcarb) zijn minder onderzocht. In de jaren 1995 en 1996 zijn de hoogste concentraties totaal OPB in de maand januari. In de maand januari 1996 wordt de totaal OPB-concentratiepiek veroorzaakt door ethopros (concentratie laat een stijgend verloop zien (periode 1993-1996)). In de concentraties totaal OPB is in de totale periode 1990-1996 geen seizoensverloop waarneembaar, wel hoogste somconcentratie in winterperiode.

Organofosforbestrijdingsmiddelen Schaar van Ouden Doel periode 1990-1996



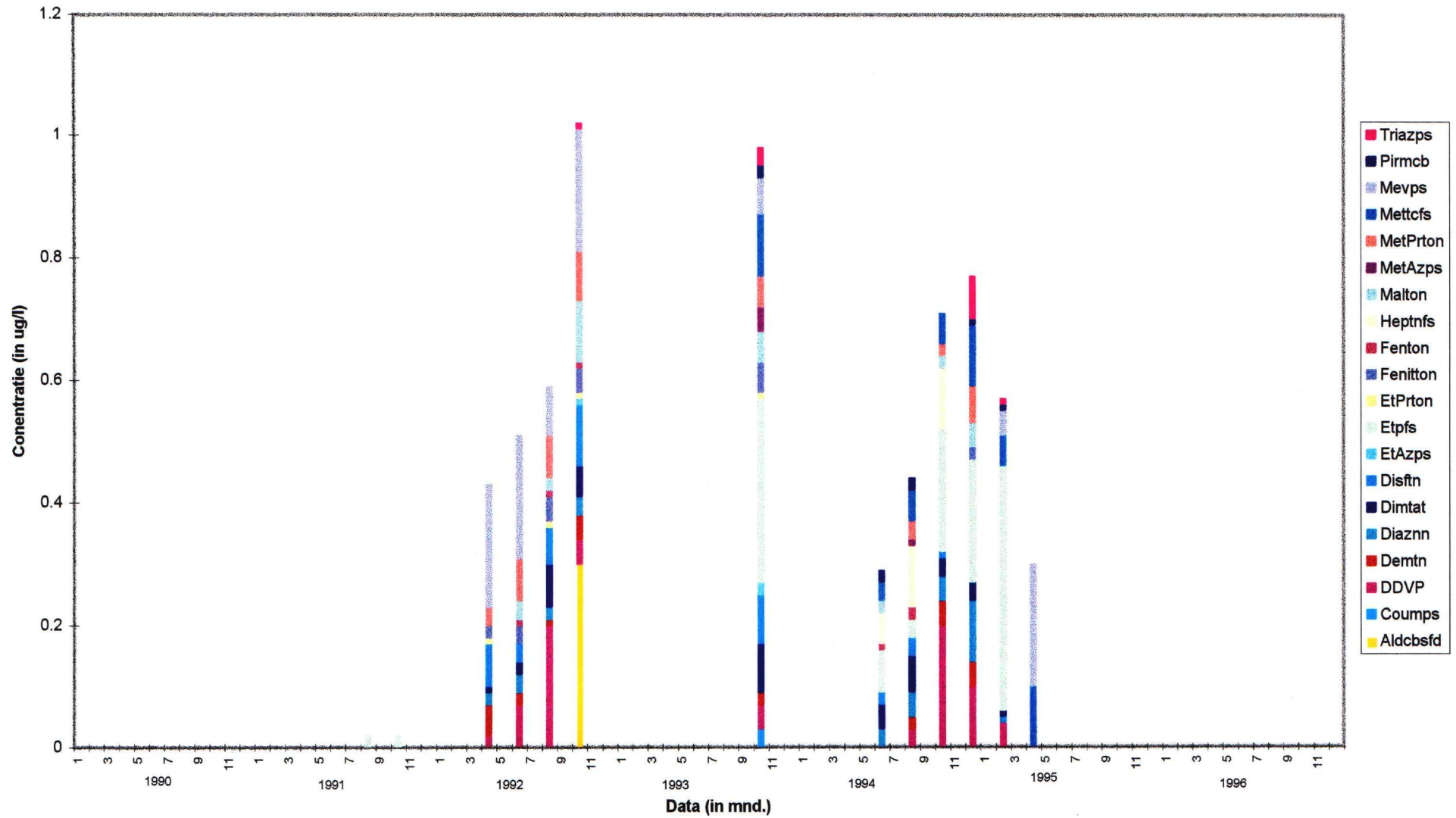
Sas van Gent

In grafiek 3.2 staan de aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten in lokatie Sas van Gent.

De stofgroep carbamaten en organofosforbestrijdingsmiddelen zijn samen verwerkt in één grafiek. De reden hiervan is dat beide stofgroepen overeenkomstig een remmende invloed hebben op het enzym acetylcholinesterase (paragraaf 4.2. Acetylcholinesteraseremming).

De hoogste concentratie totaal organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten (totaal OPB+CB) in oktober 1992 wordt veroorzaakt door aldicarbsfd. De OPB demeton is vanaf 1992 gemeten, vanaf 1993 is een uitgebreider pakket bestrijdingsmiddelen t.o.v. vorige jaren onderzocht. De carbamaten aldicarbsfd en pirimcarb zijn een aantal keren aangetoond. In de jaren 1993 en 1994 zijn de hoogste concentraties totaal OPB+CB resp. in de maand oktober en december. In de maand oktober 1993 werd de concentratie totaal OPB+CB voor het grootste deel veroorzaakt door ethoprofos (relatief groot concentratie-aandeel in concentratie totaal OPB+CB periode 1993-1995). In de concentraties totaal OPB+CB is in de totale periode 1990-1996 geen seizoensverloop waarneembaar, wel hoogste somconcentratie in winterperiode. Er is echter een geringer aantal meetresultaten (aangetoonde OPB+CB-concentraties) op lokatie Sas van Gent.

Organofosforbestrijdingsmiddelen en Carbamaten Sas van Gent periode 1990-1996



3.4 Beschrijving organofosforbestrijdingsmiddelen

3.4.1 Algemeen

De OPB's zijn bijna allemaal niet of slecht afbreekbare insecticiden met een brede werking. In de landbouw zijn nog ongeveer veertig verschillende organische fosforverbindingen in gebruik in de fruitteelt, in de kas- en vollegrondsgroenteteelt en in de akkerbouw [5]. In de volgende paragraaf wordt ingegaan op chemische structuur, werkingsmechanismen en toepassingen.

3.4.2 Individuele organofosforbestrijdingsmiddelen

De verschillende OPB's die op beide grenslocaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent zijn aangetoond, worden aan de hand van hun chemische structuur, werkingsmechanismen en gebruik nader toegelicht.

Chemische structuur.

De chemische structuur van de onderzochte organofosforbestrijdingsmiddelen wordt getoond in bijlage 4.

Werkingsmechanismen.

OPB's remmen de werking van het enzym acetylcholinesterase (paragraaf 4.2). Bij gebrek aan het enzym hoopt zich acetylcholine op in het lichaam. Dit leidt tot overprikkeling van de zenuwen. Omdat alle dieren acetylcholinesterase produceren voor de geleiding van prikkels, beperkt de toxiciteit van de OPB's zich niet tot insecten. Bij vergiftigde vissen, reptielen en vogels treden verschijnselen op die duiden op het slecht functioneren van het zenuwstelsel, zoals verlies van coördinatievermogen, beven, contractie van de pupillen en het ontbreken van reflexen. Hogere concentraties leiden tot spierverkramping en sterfte.

Gebruik / toepassingen.

De beschikbare gegevens van gebruik/toepassingen van OPB's zijn gehaald uit een pesticidenencyclopedie [6].

Azinfos-ethyl

Azinfos-ethyl is een insecticide en een acaricide (een mijtenbestrijdend middel). Het wordt toegepast om fruit, groente en andere gewassen te beschermen tegen insecten.

Azinfos-methyl

Azinfos-methyl is een insecticide en een acaricide (een mijtenbestrijdend middel). Het wordt toegepast om gewassen (vooral fruit) te beschermen tegen insecten.

Coumaphos

Coumaphos is een insecticide. Het wordt vooral toegepast in de bestrijding van insecten in de veeteelt.

Demeton

Demeton is een spuitmiddel tegen insecten en mijten in boomgaarden.

Diazinon

Diazinon is een insecticide. Tevens is het een beperkt acaricide. Het wordt toegepast om insecten op allerlei knolgroenten en gewassen te bestrijden (onder andere radijs, peen), maar tevens als grond- en ruimtebehandelingsmiddel tegen vliegen en luizen (eetbare paddestoelen). Diazinon wordt ook in de huishoudelijke sfeer gebruikt (planten, fruit, groente, chemische toiletten).

Dichloorvos

Dichloorvos is een insecticide. De werking is relatief kort, waardoor de stof veelal alleen in min of meer gesloten ruimten goed toepasbaar is. Dichloorvos wordt toegepast om gewassen te beschermen (vooral in de glastuinbouw), opgeslagen produkten te beschermen (voorraadbescherming), externe parasieten in (landbouw)huisdieren te verdrijven (veehouderijen) en om insecten te verdrijven uit stallen, huizen en gebouwen. Dichloorvos wordt tevens in huishoudens, nijverheid en industrie toegepast; vooral in de vorm van spuitbussen, strips en vlooiendoeken.

Dimethoat

Dimethoat is een insecticide en een acaricide. Het wordt toegepast om vooral diverse volle grondteeltgewassen te beschermen tegen insecten. Dimethoat wordt ook beperkt in huishoudens, nijverheid en industrie toegepast (bescherming van groente, fruit en planten).

Disulfoton

Disulfoton is een insecticide en een acaricide. Het wordt vooral toegepast om insecten en mijten op aardappels en allerlei groentegewassen te bestrijden.

Ethoprofos

Ethoprofos is een nematicide (een aaltjesbestrijdend middel) en insecticide. Het wordt voornamelijk als granulaat toegepast om gewassen in de volle grond (aardappelen) en in de glastuinbouw te beschermen tegen aaltjes.

Fenitrothion

Insectendoder voor gewasbehandeling en voorraadbescherming in de teelt van fruit, kool en granen.

Fenthion

Fenthion is een insecticide. Het wordt toegepast in de graanteelt. Effectief tegen fruitvliegen en bladluizen.

Heptenofos

Heptenofos kent brede toepassing in de akkerbouw, de bloemisterij en de fruitteelt ter bestrijding van bladluizen.

Malathion

Malathion is een insecticide. Het wordt voornamelijk toegepast om gewassen te beschermen in sierteelt, fruitteelt, groenteteelt en teelt van eetbare paddestoelen. Malathion wordt in beperkte mate toegepast in huishoudens, nijverheid en industrie (vooral op planten, fruit en groente).

Mevinphos

Mevinfos is een insecticide. De werking is slechts van korte duur. Het wordt vooral toegepast om bepaalde (volle grond)gewassen (onder meer sla en aardbeien) te beschermen tegen insecten.

Parathion-ethyl

Parathion is een insecticide. Het middel wordt toegepast om vele gewassen (sierteelt, groenteteelt, graanteelt, aardappelteelt), gras en graszaad te beschermen en om insecten en spint te verwijderen uit leegstaande kassen.

Parathion-methyl

Methylparathion is een insectendoder met een breed toepassingsgebied in de landbouw. In de fruitteelt gebruikt men het spuitmiddel tegen rupsen, kevers, wantsen en bladluizen. In de akkerbouw wordt het middel gespoten tegen rupsen, wantsen, tripsen en mineervliegen. Daarnaast zijn korrels met lokaas beschikbaar ter bestrijding van emelten, rupsen en pissebedden in kassen.

Tolclofos-methyl

Tolclofos-methyl is een fungicide. Het middel wordt voornamelijk toegepast in de bloembollenteelt (tulp, lelie, iris).

Triazofos

Triazofos bestrijdt onder andere mijten, rupsen, vliegen, bladrollers en tripsen in fruit, granen en bloemen. Daarnaast is het geschikt voor de behandeling van bloembollen in opslagplaatsen.

3.5 Bronnen van emissies

3.5.1 Vrachten organofosforbestrijdingsmiddelen

De aard van de toepassingen van de organofosforbestrijdingsmiddelen komt zowel in Nederland en België met elkaar overeen.

De beschikbare gegevens van grensoverschrijdende emissies van OPB's zijn berekende belastingen. De belastingen van het Schelde-estuarium van OPB's bij Rupelmonde en Tolhuisbrug. Van vijf OPB's zijn gegevens over grensoverschrijdende emissies beschikbaar.

De emissieroutes van vijf OPB's (azinfos-methyl, dichloorvos, dimethoat, mevinfos en parathion-ethyl) zijn grensoverschrijdend vanuit zowel het Belgische als het Franse deel van het Schelde-stroomgebied. De bestrijdingsmiddelen komen (m.u.v. van dichloorvos) hoofdzakelijk door landbouwkundige activiteiten in het Schelde-stroomgebied in het oppervlaktewater terecht. Van de vracht aan de vijf organofosforbestrijdingsmiddelen die Rupelmonde langskomt is over het algemeen het grootste deel (m.u.v. van dichloorvos, waarvan grootste deel afkomstig is uit Brussel) afkomstig uit Vlaanderen. Voor Tolhuisbrug is het grootste deel afkomstig uit Frankrijk [7].

De belastingen van het Schelde-estuarium op de locaties Rupelmonde en het Kanaal Gent-Terneuzen bij Tolhuisbrug worden berekend uit een gemiddelde jaarconcentratie en het debiet. Omdat de concentratie van bestrijdingsmiddelen sterk kan variëren in de tijd (afhankelijk van de periode van toediening in het seizoen) en geen concentratiegegevens bekend zijn voor Tolhuisbrug en Rupelmonde (wel voor locaties in de nabijheid; Sas van Gent resp. Schaar van Ouden Doel) is er een grote onzekerheid omtrent de jaarlijkse vracht bij beide locaties.

In tabel 3.1 en 3.2 zijn de gemiddelde, minimale en maximale vrachten weergegeven voor resp. Rupelmonde en Tolhuisbrug.

Tabel 3.1. Jaarvrachten vijf organofosforbestrijdingsmiddelen Rupelmonde

Vrachtgegevens (kg/jaar) periode 1991-1993			
Parameter	gemiddeld	minimaal	maximaal
Azinfos-methyl	< 35	< 30	63
Dichloorvos	325	< 30	2200
Dimethoaat	95	< 30	220
Mevinfos	< 90	< 30	< 63
Parathion-ethyl	< 40	< 30	250
Bron: Prognose grensoverschrijdende belasting via Schelde 1994-2015 (RIKZ-DPM)			

Tabel 3.2. Jaarvrachten vijf organofosforbestrijdingsmiddelen Tolhuisbrug

Vrachtgegevens (kg/jaar) periode 1991-1993			
Parameter	gemiddeld	minimaal	maximaal
Azinfos-methyl	< 10	< 5	15
Dichloorvos	40	15	125
Dimethoaat	30	5	50
Mevinfos	75	20	125
Parathion-ethyl	< 10	< 5	20
Bron: Prognose grensoverschrijdende belasting via Schelde 1994-2015 (RIKZ-DPM)			

De belasting door dichloorvos bij Rupelmonde is aanzienlijk vergeleken met de vracht bij Tolhuisbrug. De verklaring is dat het afvalwater van Brussel (huishoudelijk afvalwater) en omstreken grotendeels ongezuiverd Rupelmonde bereikt.

3.5.2 Bronnen grensoverschrijdende emissies

De gegevens over de vijf organofosforbestrijdingsmiddelen die afkomstig zijn vanuit de landbouw, huishoudens en atmosferische depositie zijn berekende vrachten. De berekening van de vrachten van de vijf organofosforbestrijdingsmiddelen zijn uitgevoerd met het waterkwaliteitsmodel voor het Schelde-estuarium (WKMSE). Bij de berekeningen is gebruik gemaakt van de meetgegevens uit 1994. Wanneer er geen meetgegevens uit 1994 beschikbaar waren is gebruik gemaakt van meetgegevens uit andere jaren [7].

Tabel 3.3. Berekende jaarvrachten vijf organofosforbestrijdingsmiddelen Rupelmonde

Belastingen (kg/jaar) periode 1990-1995				
Parameter	Huishoudens	Landbouw	Atmosferische depositie	Totaal
Azinfos-methyl	5	19	2	26
Dichloorvos	126	0	1	127
Dimethoaat	32	62	6	100
Mevinfos	7	4	20	31
Parathion-ethyl	8	13	6	27
Bron: Prognose grensoverschrijdende belasting via Schelde 1994-2015 (RIKZ-DPM)				

Tabel 3.4. Berekende jaarvrachten vijf organofosforbestrijdingsmiddelen Tolhuisbrug

Belastingen (kg/jaar) periode 1990-1995				
Parameter	Huishoudens	Landbouw	Atmosferische depositie	Totaal
Azinfos-methyl	2	7	1	10
Dichloorvos	19	0	1	20
Dimethoaat	16	32	5	53
Mevinfos	2	2	16	20
Parathion-ethyl	3	9	5	17
Bron: Prognose grensoverschrijdende belasting via Schelde 1994-2015 (RIKZ-DPM)				

Op beide locaties komt de belangrijkste belasting van azinfos-methyl vanuit de landbouw. De belangrijkste belasting van dichloorvos komt vanuit de huishoudens. De berekende belasting vanuit de landbouw is nul, wat merkwaardig is omdat dichloorvos een groot aantal toepassingen kent in de landbouw (paragraaf 3.4.2.). Een aandeel in de belasting van dichloorvos bij Rupelmonde zal daarentegen waarschijnlijk ook uit de glastuinbouwgebieden, gelegen rondom Brussel, afkomstig zijn. De belastingbijdrage van dimethoaat is zowel vanuit de huishoudens en landbouw aanzienlijk. De hoogst berekende belasting van mevinfos komt vanuit de atmosferische depositie. De hoog berekende jaarvracht aan atmosferische depositie valt enigszins te beredeneren vanuit de toepassing namelijk het vooral spuiten in vloeibare vorm van de stof.

De berekende belastingen van parathion-ethyl zijn zowel vanuit huishoudens en landbouw in dezelfde orde van grootte. De totaal berekende jaarvrachten per stof zijn op Rupelmonde ongeveer twee keer zo groot dan op Tolhuisbrug (voor dichloorvos ruim zes keer zo groot).

3.5.3 Omvang emissies vanuit Nederlandse deel van het Schelde-stroomgebied

De meetgegevens over emissies van OPB's in de Westerschelde vanuit het Nederlandse stroomgebied zijn beperkt. De belasting van OPB's vanuit Zeeland naar de Westerschelde is niet concreet in kaart gebracht. Uit gegevens van metingen in regionale wateren door de Zeeuwse waterschappen is gebleken dat in die wateren ook OPB's voorkomen in concentraties die de norm overschrijden. Echter met de huidige beperkte gegevens over OPB-concentraties in polderwateren en rioolwaterzuiveringsinstallaties, die op de Westerschelde uitwateren, kunnen geen berekeningen uitgevoerd worden..

4 EFFECTEN ORGANOFOSFORBESTRIJDINGSMIDDELEN

4.1. Inleiding

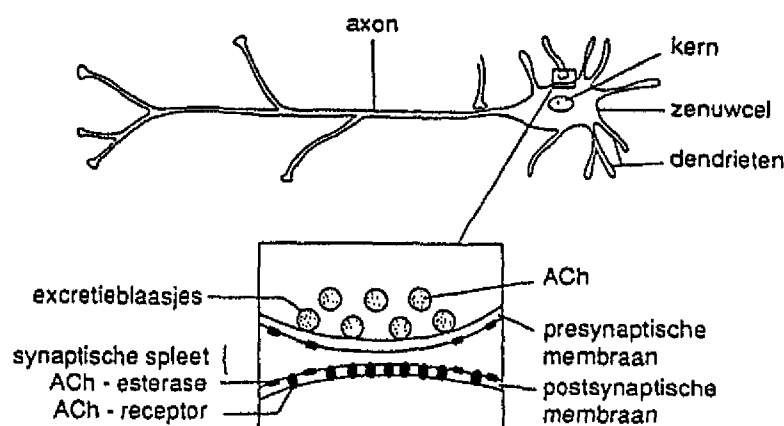
In veel studies naar toxiciteitseffecten van organofosforbestrijdingsmiddelen is gekeken naar de toxiciteitseffecten van de individuele organofosforbestrijdingsmiddelen. In de praktijk komen verschillende organofosforbestrijdingsmiddelen tegelijk voor en zal er een combinatie van effecten optreden. In het kader hiervan is het interessant inzicht te hebben in combinatie-effecten. Een volgende stap is onderzoek naar de oorzaak van acetylcholinesterase-remming door individuele en/of totaal organofosforbestrijdingsmiddelen. De organofosforbestrijdingsmiddelen (polaire stoffen) die in het oppervlaktewater aangetroffen worden, beïnvloeden met name de aanwezige waterorganismen (algen, weekdieren, kreeftachtigen en vissen), omdat ze goed oplosbaar zijn [8]. De beïnvloeding van de aanwezige waterorganismen berust voor het grootste deel in de remming van het enzym acetylcholinesterase. De gebruikte toxiciteitsgegevens van verschillende organismen in het zoete en zoute watersysteem zijn het meest recent en zijn geïnterpreteerd aan de hand van een classificatiesysteem.

4.2 Acetylcholinesteraseremming

Organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten veroorzaken een remming van het enzym acetylcholinesterase (AChE). In het algemeen noemt men stoffen die acetylcholinesterase en verwante cholinesterases remmen anticholinesterases.

Acetylcholine (ACh) is één van de belangrijkste neurotransmitters. Neurotransmitters zijn stoffen die, na aankomst van een actiepotentiaal in het uiteinde van een zenuwcel, vrijkomen in de synaptische spleet en een exciterende of inhiberende invloed hebben op het postsynaptische element (een andere zenuwcel, een spier of een klier). Synapsen waarin acetylcholine vrijkomt noemt men cholinerg; zulke synapsen zijn gelegen in de hersenen, ganglia, zenuw-klierverbindingen en bij (vertebraten) in zenuw-spierverbindingen. Bij insecten komt acetylcholine alleen voor in het centraal zenuwstelsel en speelt het geen rol bij de impulsoverdracht van zenuw naar spier. De exciterende invloed van acetylcholine op het postsynaptische element komt tot stand door zijn reactie met de acetylcholine-receptor, een eiwit in het postsynaptische membraan (figuur 4.1) [9].

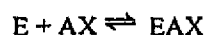
Figuur 4.1. Een eiwit in het postsynaptische membraan



Bij aanwezigheid van organofosforbestrijdingsmiddelen wordt het enzym AChE geremd, dit betekent dat het acetylcholine niet meer wordt afgebroken. Hierdoor worden de impulsen voortdurend doorgegeven aan de spiercellen van het organisme, wat tot gevolg heeft dat het organisme niet normaal kan functioneren.

In de synaptische spleet wordt ACh snel gehydrolyseerd door AChE in drie stappen: E= enzym; A=acetaat; X= choline.

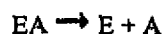
1. Complexvorming:



2. Acetylering: de acetaatgroep bindt aan het enzym

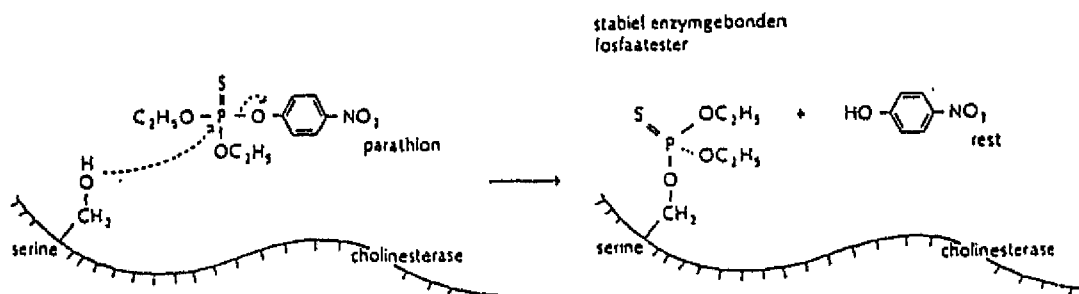


3. Deacetylering: het enzym reageert met water, vrijkomen acetaat



Remming van het AChE door OPB's vindt plaats volgens onderstaand schema, als voorbeeld is parathion genomen (figuur 4.2). Het OPB bindt zich aan de serinegroep in het actieve centrum van het enzym cholinesterase. Hierdoor kan cholinesterase geen ACh meer hydrolyseren. Dit veroorzaakt een voortdurende prikkeling van de receptorplaatsen, waardoor stuipreukingen, hartkloppingen, ademhalingsproblemen en uiteindelijk de dood optreden.

Figuur 4.2. Het globale werkingsmechanisme van organofosforbestrijdingsmiddelen



Eerst wordt een adsorptiecomplex gevormd tussen het parathion en het enzym. Vervolgens wordt een specifiek serine residu in het eiwit gefosforyleerd met verlies van een restgroep.

Reactivatie van het enzym is mogelijk doordat het fosfaat van het enzym wordt afgesplitst. Dit kan spontaan optreden afhankelijk van het soort organisme, het weefsel en het soort bestrijdingsmiddel.

4.3 Omzettingsproducten van organofosforbestrijdingsmiddelen

In een organisme kan biotransformatie van OPB's optreden door enzymen in de lever. De meest voorkomende activeringsreactie is die, waarbij een dubbelgebonden fosforzwavelverbinding ($P=S$) wordt omgezet in een dubbelgebonden fosforoxideverbinding ($P=O$). Deze verbinding heeft een grotere potentiële cholinesteraseremmende werking. Een goed voorbeeld is de biotransformatie van parathion in paraoxon. Deze laatste OPB is de meest toxische verbinding.

De $P=O$ verbindingen zijn instabieler en gevoeliger voor hydrolyse. De penetratie van deze verbindingen in de insectenhuid is geringer omdat de insectenhuid resistenter is voor polaire stoffen dan voor $P=S$ verbindingen (minder polair). Naast toename toxiciteit (door transformatie) kan in het organisme een afname in toxiciteit door voornamelijk oxidatie, reductie, hydrolyse en conjugatie optreden. Dit vindt voornamelijk plaats door fosfatasen. Hierbij wordt de restgroep van het organofosforbestrijdingsmiddel afgesplitst, hierdoor verlies toxische eigenschappen.

De omzetting van een $P=S$ verbinding naar een $P=O$ verbinding geeft verbindingen die de feitelijke acetylcholinesteraseremmers zijn.

Omzettingen in aquatisch milieu

Voor verschillende verbindingen blijkt deze omzetting van een $P=S$ verbinding naar een $P=O$ verbinding ook in oppervlaktewater plaats te vinden. Over het algemeen lijken omzettingen van organofosforbestrijdingsmiddelen in zout milieu iets langzamer te verlopen dan omzettingen in zoet milieu.

4.4 Toxische effecten in het zoete en zoute aquatisch systeem

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de *toxische effecten van de aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen* in de grenslocaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent.

De toxische effecten op soorten in watersystemen zijn onderverdeeld in acute en chronische effecten.

Vervolgens worden water- en waterbodemonismen onderscheiden in het zoete aquatische systeem. In het zoute aquatische systeem is geen onderscheid gemaakt in water- en waterbodemonismen vanwege relatief weinig beschikbare gegevens in vergelijking tot het zoete aquatische systeem. Bij het onderscheiden van water- en waterbodemonismen is op basis van trofisch niveau gekozen voor de volgende indeling:

-waterorganismen: algen, weekdieren, kreeftachtigen en vissen;

-waterbodemonismen: insecten(larven), alle overige kreeftachtigen en wormen.

De gegevens zijn geïnclassificeerd volgens het classificatiesysteem weergegeven in bijlage 5.

In tabel 4.1 wordt een overzicht gegeven van de mate van toxiciteit van de aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten. Er is gebruik gemaakt van acute-effectconcentraties (LC_{50} en/of EC_{50}) ($\mu g/l$) en de chronische-effectconcentraties ($NOEC$) ($\mu g/l$) van achttien aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen en twee aangetoonde carbamaten (aangetoonde carbamaten alleen op grenslocatie Sas van Gent).

De specifieke acute en chronische-effectconcentraties per stof zijn weergegeven in bijlage 6 [10].

Tabel 4.1 Overzicht toxiciteitsgegevens organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten

Organofosforbestrijdingsmiddelen							
Stofnaam	Zoet aquatisch milieu		Zout aquatisch milieu	Toxiciteit			
	water	bodem		zoet acuut	zoet chronisch	zout acuut	zout chronisch
² Azinfos-ethyl	vissen	#	#	+++	#	#	#
Azinfos-methyl	kreeftachtigen	kreeftachtigen	kreeftachtigen	+++	+++	+++	#
	vissen	larven(insect)	vissen	+++	+++	+++	#
	weekdieren		weekdieren	+--	+--	+--	#
	algen			+--	+--		
² Coumaphos	kreeftachtigen	#	kreeftachtigen	+++	#	+++	#
² Demeton	kreeftachtigen	#	kreeftachtigen	+++	#	+++	#
Diazinon	kreeftachtigen	kreeftachtigen	kreeftachtigen	+++	+++	+++	+++
	vissen algen	larven(insect)	vissen	+++ #	+++ +--	+++	+++
Dichloorvos	kreeftachtigen	kreeftachtigen	kreeftachtigen	+++	#	+++	#
	vissen	larven(insect)	vissen	+++	#	+++	#
			weekdieren algen			++ +--	+++ ++
Dimethoat	kreeftachtigen	kreeftachtigen larven(insect)	kreeftachtigen	++	++	++	#
			algen	+++	#	++	#
				+++	#		
	weekdieren			+++	#		
	vissen algen			++ +--	++ +--		
² Disulfoton	#	larven(insect)	kreeftachtigen	+++	#	+++	#
Ethoprofos	kreeftachtigen	#	kreeftachtigen	+++	#	+++	+++
	vissen		weekdieren	++	#	+--	#
	algen		vissen algen	+--	+--	+++ ++	++ #
² Fenitrothion	kreeftachtigen	#	kreeftachtigen	#	+++	+++	#
	vissen			#	+--		
	algen			#	++		
Fenthion	#	#	#	#	#	#	#
² Heptenofos	kreeftachtigen	#	#	+++	#	#	#
Malathion	kreeftachtigen	kreeftachtigen	kreeftachtigen	+++	+++	+++	#
		larven(insect)	weekdieren	+++	+++	++	#
	weekdieren		vissen	+++	#	+++	+++
	vissen		algen	+++	+++	#	+--
	algen			#	+--		

Organofosforbestrijdingsmiddelen							
Stofnaam	Zoet aquatisch milieu		Zout aquatisch milieu	Toxiciteit			
	water	bodem		zoet acuut chronisch	#	zout acuut chronisch	#
Mevinfos	kreeftachtigen vissen algen	kreeftachtigen larven(insect)	kreeftachtigen weekdieren vissen	+++ +++ #	# # ++	+++ ++ +++	# +-- #
² Parathion-ethyl	kreeftachtigen vissen algen	larven(insect)	kreeftachtigen	# # #	+++ +++ ++	#	+++
² Parathion-methyl	kreeftachtigen	#	kreeftachtigen	#	+++	+++	#
Tolclofos-methyl	kreeftachtigen vissen	#	#	+~ +++	# #	#	#
² Triazofos	kreeftachtigen	#	#	+++	#	#	#
Carbamaten							
² Aldicarb-sulfoxide	kreeftachtigen vissen	larven(insect)	kreeftachtigen vissen	+++ +++	# ++	# +++	+++ #
Pirimicarb	vissen algen	#	#	+~ +--	# +~	#	#
TOXICITEITS INDELING: +++ = zeer toxisch ++ = matig toxisch +~ = weinig toxisch +-- = zeer weinig toxisch SYMBOLEN: # = gegevens ontbreken							
² interpretatie RIVM-gegevens in relatie tot classificatiesysteem WSV							

Samenvattend

De organofosforbestrijdingsmiddelen (en carbamaten) zijn over het algemeen acuut en chronisch zeer toxisch voor weekdieren, wormen, kreeftachtigen en vissen en in mindere mate voor algen in zowel het zoete als zoute watersysteem.

Er zijn relatief weinig beschikbare toxiciteitsgegevens van het zoute aquatische systeem in vergelijking tot het zoete aquatische systeem. In de toxiciteitsgegevens is uitgegaan van vergelijkbare toxiciteitswaarden voor zoute aquatische systemen.

4.5 Toxische effecten op organismen in het aquatisch systeem van de Westerschelde

Aan de hand van toxiciteitsgegevens kan met de beschikbare gegevens van organismen in het ecosysteem van de Westerschelde een globale indruk gegeven worden van groepen die het meest onder druk staan. In het ecosysteem van de Westerschelde worden water- en waterbodemonismen onderscheiden in het zoete aquatische systeem. In het zoute aquatische systeem is geen onderscheid gemaakt in water- en waterbodemonismen. Bij het onderscheiden van water- en waterbodemonismen is op basis van trofisch niveau gekozen voor de volgende indeling:

-waterorganismen: algen, weekdieren, kreeftachtigen en vissen;

-waterbodemonismen: insecten(larven), alle overige kreeftachtigen en wormen.

Waterorganismen:

Algen

In de periode 1995 bestaat het fytoplankton op Schaar van Ouden Doel vooral uit kleine diatomeeën (=kiezelwieren) zoals kleine Centrales, Pennales en *Chaetoceros*-soorten en dinoflagellaten. In de brakwater -en zoute zone van de Westerschelde worden voornamelijk ook diatomeeën en dinoflagellaten gevonden [11]. De afwezigheid van zoöplankton, wat zich voedt met fytoplankton, en de aanvoer van fytoplankton van de zijrivieren zorgen voor erg hoge aantallen fytoplankton in dit gebied. Meer stroomafwaarts wordt het water steeds zouter en wordt het fytoplankton gedomineerd door grote diatomeeënsoorten.

Kreeftachtigen

De voornaamste consumenten van het fytoplankton zijn een piepklein roeipootkreeftje (Latijnse naam: *Eurytemora affinis*; een tot het plankton behorende copepode), de brakwateraasgarnaal (*Neomysis integer*) en de op de bodem levende gewone garnaal (*Crangon crangon*). De aasgarnalen consumeren roeipootkreeftjes (copepoden) en de aasgarnalen vallen ten prooi aan de gewone garnaal. Een hele reeks typerende Europese kreeftachtige brakwatersoorten komt in de Westerschelde niet of vrijwel niet meer voor.

Vissen

Rond 1940 stelde men nog 67 zoetwater-en zeevissen vast. Momenteel zijn de voornaamste soorten grondels, jonge haringachtigen (haring en sprot), en jonge zeebaars. Het oostelijk deel van de Westerschelde vervult een belangrijke functie als kinderkamer voor jonge platvisjes (tong en schol). De overige vissen in de Westerschelde waaronder anadrome soorten (vissen die voor hun voortplanting de rivier optrekken) zoals rivierprik, elft of harder worden nog amper waargenomen. De smelt, een zalmachtige van brakwater (vroeger één van de talrijkste soorten), ansjovis, puitaal en snoekbaars zijn in de Westerschelde veel zeldzamer dan in vergelijkbare Europese estuaria. Andere trekvisen zoals zee-prik, steur, fint, houting en zalm waren een eeuw geleden nog algemeen. De visfauna in de Westerschelde kunnen opgedeeld worden in enkele grote groepen:

anadrome vissen (vissen die vanuit zee de rivier opzwemmen om er in het zoetwater te gaan paaieren); zoals fint en rivierprik.

catadrome vissen (vissen die vooral in de rivieren leven en naar zee trekken om te paaieren); zoals bot.

estuariene vissen (vissen die gedurende hun levenscyclus in het estuarium blijven); zoals slakdolf, brakwatergrondel en kleine zeenaald.

jonge zeevissen (zeevissoorten die opgroeien in het estuarium); zoals tong, sprot, steenbolk, haring en zeebaars.

zoetwatervissen (zoetwatervissen zijn beperkt tot het zoetwatergetijdengebied); zoals gewone baars, snoekbaars, blankvoorn, snoek en tiendoornige stekelbaars.

zeevissen (zeevissen komen vooral voor in de mariene zone zonder dat het estuarium een specifieke levenscyclusfunctie heeft); zoals horsmakreel, rode poon en schol.

Waterbodemonismen:

In het ecosysteem van de Westerschelde nemen de (water)bodemonismen een belangrijke plaats in. Vele soorten bodemonismen vormen als consumenten van de primaire productie en detritus de schakel in het voedselweb naar de predatoren. De grotere bodemdieren (ook wel macrozoöbenthos) zijn het meest opvallend en bestaan hoofdzakelijk uit wormen, schelpdieren en kleine kreeftachtigen. Het macrozoöbenthos is het best vertegenwoordigd in de zoute zone van de Westerschelde.

In de periode 1965-1989 werden in de Westerschelde 75 soorten bodemdieren aangetroffen, voornamelijk wormen, schelpdieren en kreeftachtigen. In de periode najaar 1990 tot voorjaar 1995 werden in het kader van het BIOMON-onderzoek circa 120 taxa gevonden [12].

Insecten(larven)

Hierbij gaat het vooral om typische zoetwatersoortige larven zoals de larven van de rode dansvlieg (*Chironomus salinarius*), een muggesoort.

Allerlei kreeftachtigen

Zowel in de brakke als mariene zone van de Westerschelde komen typische vertegenwoordigers van de kreeftachtigen voor zoals de slijkgarnaal (*Corophium Arthropoda*), kniksprietkreeftje (*Bathyporeia Arthropoda*), zandvlokreeft (*Haustorius Arthropoda*), schorpioenkreeftje (*Bodotria Arthropoda*), zeespin (*Achelia echinata*), strandkrab (*Carcinus maenas Arthropoda*) en breedpootkrab (*Portumnus latipes Arthropoda*).

Wormen

Typische vertegenwoordigers bij de wormen zijn de zeeduizendpoot (*Nereis*), wadpier (*Arenicola marine*), zandzager (*Nephtys*) en draadworm (*Capitella capitata*). Er komen door de verontreiniging van water en bodem nog slechts enkele soorten Oligochaeta (dit zijn kleine, roodgekleurde wormpjes van de familie van de regenworm (Annelida) in de Westerschelde voor.

Resultaten toxiciteit OPB's op waterorganismen in zoet aquatisch systeem

Meestal wordt in een toxicologisch onderzoek gebruik gemaakt van een risico-beoordeling per stof, deze beoordeling gebeurt modelmatig. In dit onderzoek naar de toxicologische beoordeling van het aquatisch systeem is gebruik gemaakt van beschikbare gegevens van concentraties en toxische waarden.

Schaar van Ouden Doel

Van de 23 aangetoonde concentraties van dichloorvos overschrijden in de periode 1992 -1996 zeven de LC₅₀ voor kreeftachtigen, waarbij één keer een maximale overschrijdingsfactor van tien voorkomt.

Van de negentien aangetoonde concentraties van malathion overschrijden in de periode 1992 -1996 negentien de NOEC voor kreeftachtigen, waarbij één keer een maximale overschrijdingsfactor van acht voorkomt.

Van de vijf aangetoonde concentraties van parathion-ethyl overschrijdt in de periode 1992 -1996 één de NOEC voor insectenlarven waarbij één keer een maximale overschrijdingsfactor van één voorkomt.

Sas van Gent

Van de negen aangetoonde concentraties van dichloorvos overschrijden in de periode 1991 -1995 drie de LC₅₀ voor kreeftachtigen, waarbij twee keer een maximale overschrijdingsfactor van drie voorkomt.

Van de zeven aangetoonde concentraties van malathion overschrijden in de periode 1991 -1995 zeven de NOEC voor kreeftachtigen, waarbij één keer een maximale overschrijdingsfactor van 13 voorkomt.

Van de zeven aangetoonde concentraties van mevinphos overschrijden in de periode 1991-1995 vier de LC₅₀ voor kreeftachtigen waarbij vier keer een maximale overschrijdingsfactor van één voorkomt.

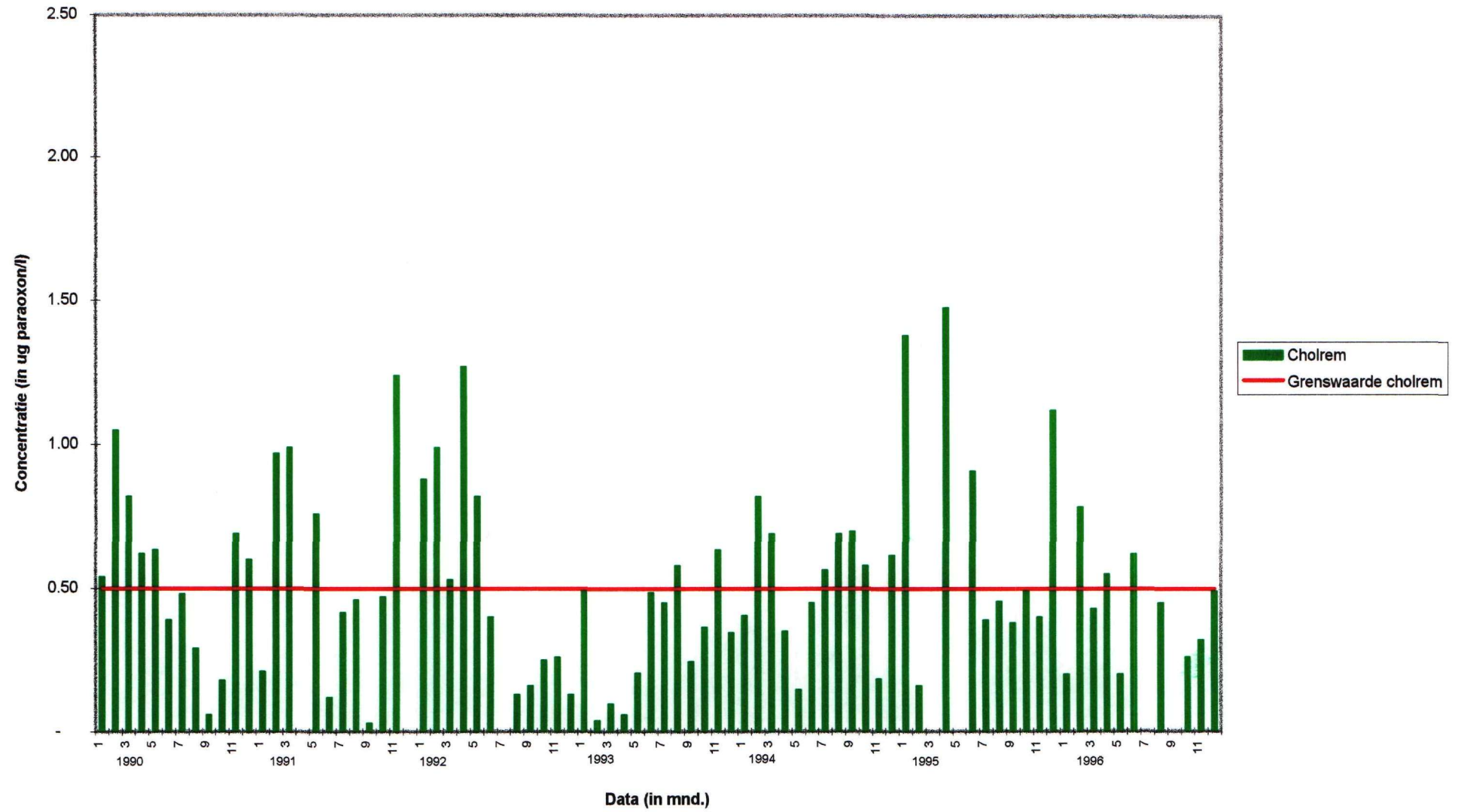
4.6 Normoverschrijdingen anticholinesterasen in Westerschelde periode 1990-1996

Naast individuele normoverschrijdingen van organofosforbestrijdingsmiddelen zijn de totaal acetylcholinesterase-remmende concentraties in het kader van het routinematig waterkwaliteitsonderzoek op de grenslocaties Schaar van Ouden Doel en op de locatie Sas van Gent in het water gemeten. De AChE-remming wordt uitgedrukt in de AChE-remmende activiteit van paraoxon (µg paraoxon/l). De anticholinesterase-concentraties kunnen afkomstig zijn van zowel organofosforbestrijdingsmiddelen als carbamaten. De carbamaten veroorzaken net als de organofosforbestrijdingsmiddelen een remming van het enzym acetylcholinesterase (AChE) in het zenuwstelsel.

Schaar van Ouden Doel

In grafiek 4.1. staan de AChE-rem concentraties uitgezet tegen de maanden (periode 1990-1996) op grenslocatie Schaar van Ouden Doel.

Cholinesteraseremmende concentraties Schaar van Ouden Doel periode 1990-1996



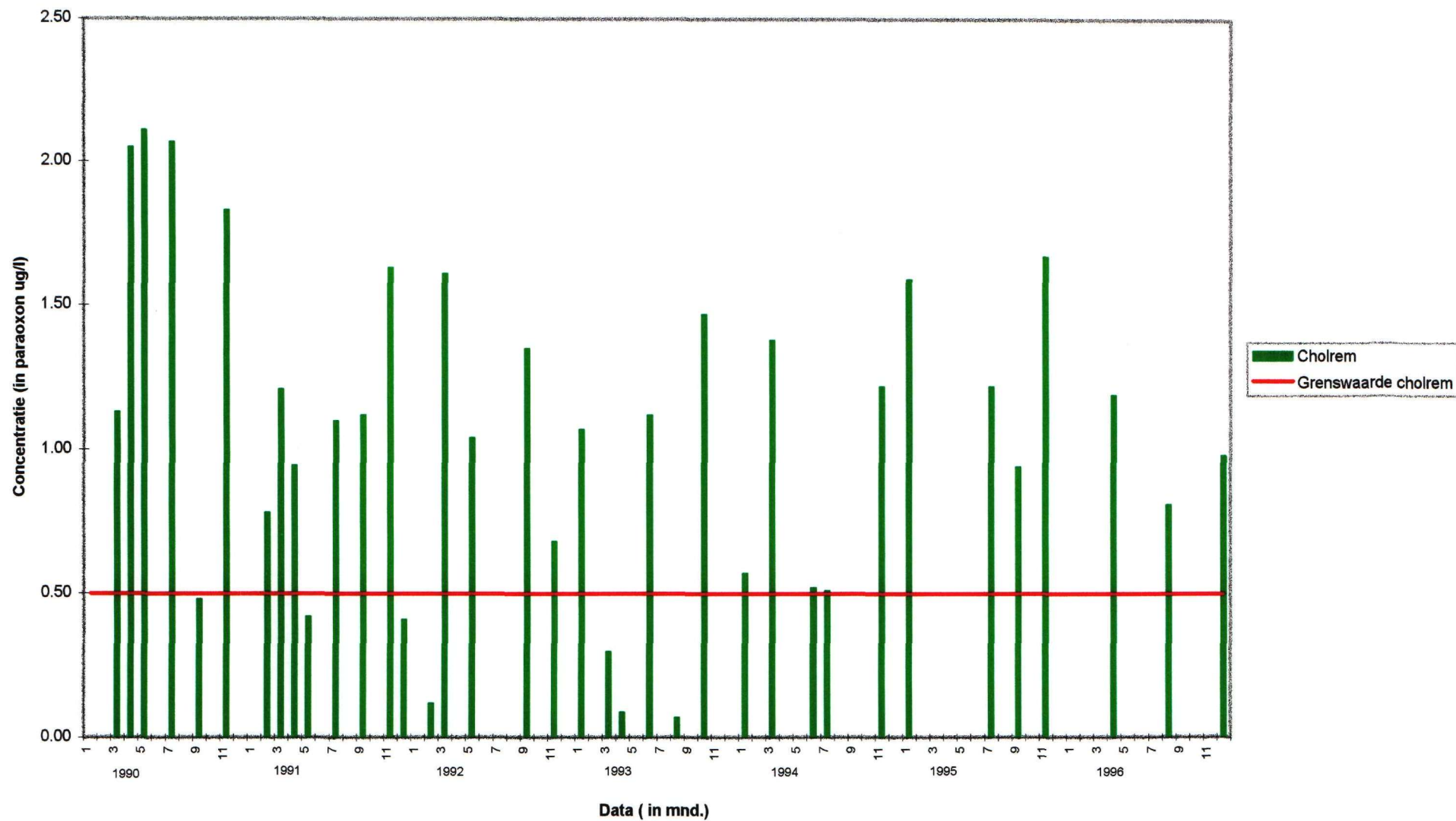
De hoogste AChE-remmende concentratie is gemeten in de maand april 1995. In de AChE-concentraties is geen seizoensverloop waarneembaar. Van de 77 aangetoonde AChE-remmende concentraties overschrijden 32 de grenswaarde (0.50 ug paraoxon/l), oftewel 41.6 procent overschrijdt de norm. Het aantal meetresultaten (aangetoonde AChE-remmende concentraties) op locatie Sas van Gent is lager dan de meetresultaten op locatie Schaar van Ouden Doel.

Sas van Gent

In grafiek 4.2. staan de AChE-rem concentraties uitgezet tegen de maanden (periode 1990-1996) op grenslocatie Sas van Gent.

De hoogste AChE-remmende concentratie is gemeten in de maand april 1990. In de AChE-concentraties is geen seizoensverloop waarneembaar. Van de 37 aangetoonde AChE-remmende concentraties overschrijden 30 de grenswaarde (0.50 ug paraoxon/l), oftewel 81.1 overschrijdt de norm. Het aantal metingen (aangetoonde AChE-remmende concentraties) op locatie Sas van Gent is lager dan de metingen op locatie Schaar van Ouden Doel.

Cholinesteraseremmende concentraties Sas van Gent periode 1990-1996



5 GROEPSPARAMETER ANTICHOLINESTERASE

5.1 Inleiding

Door middel van statistische analyse is onderzocht of er een relatie tussen somconcentratie OPB en individuele OPB concentraties met somconcentratie AChE-remming aan te tonen is.

In de Westerschelde zijn in de periode 1990-1996 op de grenslokatie Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent AChE-remmende concentraties aangetroffen (grafiek 4.1 en 4.2). De somparameter wordt bepaald door de aanwezigheid van individuele aangetoonde organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten. De effecten (AChE-remmende werking) van de individuele organofosforbestrijdingsmiddelen zijn grotendeels bekend. Het is niet duidelijk wat het relatieve aandeel is van individuele organofosforbestrijdingsmiddelen (en carbamaten) in de Σ anti-AChE.

5.2 Statistische analyse

De normoverschrijdingen van cholinesterase in deze locaties worden per individuele cholinesteraseremmende stof bekeken. De oorzaak van de normoverschrijding per individuele cholinesteraseremmende stof is tot nu toe onbekend.

Aan de hand van statistische berekeningen wordt onderzocht of er een relatie bestaat tussen organofosforbestrijdingsmiddelen plus carbamaten en acetylcholinesteraseremmende concentraties. Anderzijds tussen individuele organofosforbestrijdingsmiddelen plus carbamaten en acetylcholinesteraseremmende concentraties.

Er is onderzocht of er een correlatie is tussen de concentraties AChE-remming en OPB's:

- met Pearson, als data (al dan niet na transformatie) aan voorwaarden hiervoor voldoen (normaalverdeling getest met behulp van de 'Lilliefors-test');
- met Spearman, als niet aan voorwaarden is voldaan.

Als aan de voorwaarden voldaan is, wordt met behulp van een parametrische toets, in dit geval met de 'Pearson correlatie', bepaald of de correlatie significant is ($p(\text{overschrijdingskans}) < 5\%$). De 'Pearson coëfficiënt' wordt gebruikt als maatstaf bij een scheve verdeling waarbij het rekenkundig gemiddelde en de mediaan in het algemeen van elkaar verschillen [13].

Bij een niet normaalverdeelde concentratiereeks worden de concentratiereeksen met behulp van een non-parametrische toets, in dit geval met de 'Spearman correlatie', getoetst of de correlatie significant is ($p(\text{overschrijdingskans}) < 5\%$).

In tabel 5.1 zijn de resultaten van het statistisch onderzoek opgenomen.

5.3 Resultaten statistische analyse

Lokatie	Stofnamen	Lilliefors p-waarde ¹	Normaal verdeling	Pearson p-waarde ²	Spearman p-waarde ³	Significante correlatie
Schaar van Ouden Doel	Dichloorvos AChE-rem	0.363 0.874	ja	0.308	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Demeton AChE-rem	1.000 0.914	ja	0.020	n.v.t.	ja
Schaar van Ouden Doel	Diazinon AChE-rem	0.023 0.873	nee	n.v.t.	0.247	nee
Schaar van Ouden Doel	Dimethoat AChE-rem	0.140 0.261	ja	0.612	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Disulfoton AChE-rem	0.010 0.733	nee	n.v.t.	-0.130	nee
Schaar van Ouden Doel	Ethoprofos AChE-rem	0.699 0.451	ja	0.921	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Etparathion AChE-rem	0.001 0.849	nee	n.v.t.	0.354	nee
Schaar van Ouden Doel	Fenitrothion AChE-rem	0.002 0.094	nee	n.v.t.	-0.527	ja
Schaar van Ouden Doel	Fenthion AChE-rem	0.026 0.221	nee	n.v.t.	-0.180	nee
Schaar van Ouden Doel	Heptanofos AChE-rem	0.408 0.609	ja	0.843	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Malathion AChE-rem	0.000 0.578	nee	n.v.t.	-0.050	nee
Schaar van Ouden Doel	Metazinfos AChE-rem	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Schaar van Ouden Doel	Metparathion AChE-rem	0.004 0.874	nee	n.v.t.	0.027	nee
Schaar van Ouden Doel	Mettoclofos AChE-rem	0.114 0.273	ja	0.564	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Mevinfos AChE-rem	1.000 0.746	ja	0.493	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Triazophos AChE-rem	0.108 1.000	ja	0.407	n.v.t.	nee
Schaar van Ouden Doel	Totaal OPB TotAChE-rem	0.233 0.688	ja	0.477	n.v.t.	nee
¹ Lilliefors-test: voorwaarde normaalverdeling = $p > 0.05$ ² Pearson correlatie: voorwaarde = $p < 0.05$ ³ Spearman correlatie: voorwaarde = $p < 0.05$, zie bijlage 7. Spearman-coëfficiënten						

Schaar van Ouden Doel

Bij een stijgende demetonconcentratie neemt de AChE-remming toe. Bij een stijgende fenitrothionconcentratie neemt de AChE-remming af. Voor de resterende organofosforbestrijdingsmiddelen en anticholinesterasen zijn er geen correlaties gevonden.

Sas van Gent

Door onvoldoende aangetoonde concentraties van zowel organofosforbestrijdingsmiddelen als anticholinesterasen is geen statistisch onderzoek uitgevoerd. Aan de voorwaarde van minimaal drie paar aangetoonde concentraties, om een mogelijke correlatie te vinden, werd niet voldaan door zowel organofosforbestrijdingsmiddelen als anticholinesterasen.

- Voorkomen organofosforbestrijdingsmiddelen

De probleemstoffen zijn op basis van de criteria: mate van aantoonbaarheid; mate van normoverschrijding en het relatief aantal metingen geselecteerd. Uit de bewerking van de beschikbare meetgegevens van de Westerschelde blijkt dat tot de belangrijkste probleemstoffen relatief veel organofosforbestrijdingsmiddelen (OPB's) behoren. OPB's behoren in hoofdzaak tot de bestrijdingsmiddelengroep van de insecticiden en hebben een *acetylcholinesterase*-remmende (AChE-rem) werking.

Er zijn achttien organofosforbestrijdingsmiddelen aangetoond op de grenslocaties Schaar van Ouden Doel in de Westerschelde en Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen en twee carbamaten op Sas van Gent. Er is geen seizoensverloop waarneembaar in de aangetoonde concentraties van de organofosforbestrijdingsmiddelen op lokaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent. De vijf OPB's die tot de belangrijkste probleemstoffen behoren zijn dichloorvos, ethoprosfos, diazinon, malathion en mevinphos.

- Bronnen van emissies en grensoverschrijding

Er zijn alleen berekende gegevens beschikbaar van de volgende vijf OPB's azinfos-methyl, dichloorvos, dimethoaat, mevinfos en parathion-ethyl.

De emissies van de vijf organofosforbestrijdingsmiddelen zijn grensoverschrijdend vanuit zowel het Belgische als het Franse deel van het Schelde-stroomgebied. De vijf bestrijdingsmiddelen komen (m.u.v. van dichloorvos) hoofdzakelijk door landbouwkundige activiteiten in het Scheldé-stroomgebied in het oppervlaktewater terecht. Het grootste aandeel aan de vracht OPB's komt van dichloorvos. Van de vracht aan de vijf organofosforbestrijdingsmiddelen die Rupelmonde langskomt is over het algemeen het grootste deel (m.u.v. van dichloorvos, grootste deel afkomstig uit Brussel) afkomstig uit Vlaanderen. Voor Tolhuisbrug (Kanaal Gent-Terneuzen) is het grootste deel afkomstig uit Frankrijk.

- Bronnen van belasting

Volgens de berekeningen uit het gedane onderzoek blijkt dat de belangrijkste berekende belasting van vijf organofosforbestrijdingsmiddelen komt van achtereenvolgens azinfos-methyl vanuit de landbouw; van dichloorvos vanuit de huishoudens; van dimethoaat zowel vanuit de huishoudens als landbouw; van mevinfos vanuit atmosferische depositie; en van parathion-ethyl zowel vanuit huishoudens als landbouw.

- Omvang emissies vanuit het Nederlandse deel van het Schelde-stroomgebied

Met de huidige gegevens kunnen nauwelijks berekeningen uitgevoerd worden, desondanks komen in het water van de Westerschelde ook OPB's voor in concentraties die de norm overschrijden.

- Toxische effecten onderzochte organofosforbestrijdingsmiddelen en carbamaten

De achttien onderzochte organofosforbestrijdingsmiddelen en twee carbamaten zijn over het algemeen acuut en chronisch zeer toxisch voor weekdieren, wormen, kreeftachtigen en vissen en in mindere mate voor algen in zowel het zoete als zoute watersysteem.

- Toxische effecten op organismen in de Westerschelde

De toxische waarde voor kreeftachtigen wordt het meest overschreden door dichloorvos en malathion. De maximale overschrijdingsfactor van de toxische waarde is tien voor dichloorvos en is dertien voor malathion.

- Normoverschrijdingen anticholinesterasen

In 42 procent van de aangetoonde concentraties anticholinesterasen wordt de norm overschreden op Schaar van Ouden Doel en in 81 procent van de aangetoonde concentraties anticholinesterasen wordt de norm overschreden op Sas van Gent. Het aantal meetresultaten (aangetoonde concentraties anticholinesterasen) op lokatie Sas van Gent is lager dan de meetresultaten op lokatie Schaar van Ouden Doel.

- **Statistisch onderzoek organofosforbestrijdingsmiddelen en anticholinesterasen**

Uit statistisch onderzoek is alleen voor demeton en fenitrothion resp. een positieve en een negatieve correlatie aangetoond tussen de concentraties en anticholinesterasen.

Er zijn nauwelijks correlaties aanwezig, wat verklaarbaar is met de volgende aandachtspunten:

In de statistische toets zijn geen omzettingsproducten (transformatieproducten) meegenomen. De omzettingsproducten zijn meestal toxischer dan de uitgangsstof.

De aangetoonde concentraties in deze toets zijn waarden vanaf de detectiegrens (van de stof) gemeten. De concentratie onder de detectiegrens wordt op nul gesteld.

Onderlinge beïnvloeding van andere bestrijdingsmiddelen. Een stof kan toxischer of minder toxischer worden.

- **Bronnen van emissies en grensoverschrijding**

Voor het in kaart brengen van grensoverschrijdende emissies was een beperkte hoeveelheid informatie beschikbaar. Het is belangrijk dat de omvang en routes van deze emissies vanuit het binnen- en buitenland bepaald wordt in het kader van op te stellen beleidsmaatregelen.

Vooraf van de omvang en routes van emissies vanuit Zeeland naar de Westerschelde zijn geen gegevens bekend. Het in kaart brengen van deze emissies is ook hier van belang in het kader van beleidsmaatregelen.

- **Onderzoek naar effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen**

In het kader van onderzoek naar ecologische effecten van organofosforbestrijdingsmiddelen moet meer inzicht komen in bronnen en effecten.

Effecten-onderzoek van organofosforbestrijdingsmiddelen moet gericht zijn op het inzetten van bio-assays (biologische toetsen) bij voorkeur met organismen die in het gebied thuishoren of voorkomen om op die manier inzicht te krijgen in de combinatie-effecten.

- **Reduceren gebruik organofosforbestrijdingsmiddelen**

De organofosforbestrijdingsmiddelen hebben over het algemeen een zeer toxisch effect op de organismen in het watersysteem van de Westerschelde. Niet alleen het ecosysteem van de Westerschelde wordt verstoord. De mens consumeert o.a. kreeftachtigen en vissen, waarin mogelijk geaccumuleerde organofosforbestrijdingsmiddelen en aanverwante stoffen zitten.

Onderzoek naar effecten van OPB's op de mens zijn wenselijk. Het gebruik van organofosforbestrijdingsmiddelen moet strikt beperkt worden en waar mogelijk vervangen worden door biologische bestrijding.

LITERATUUR

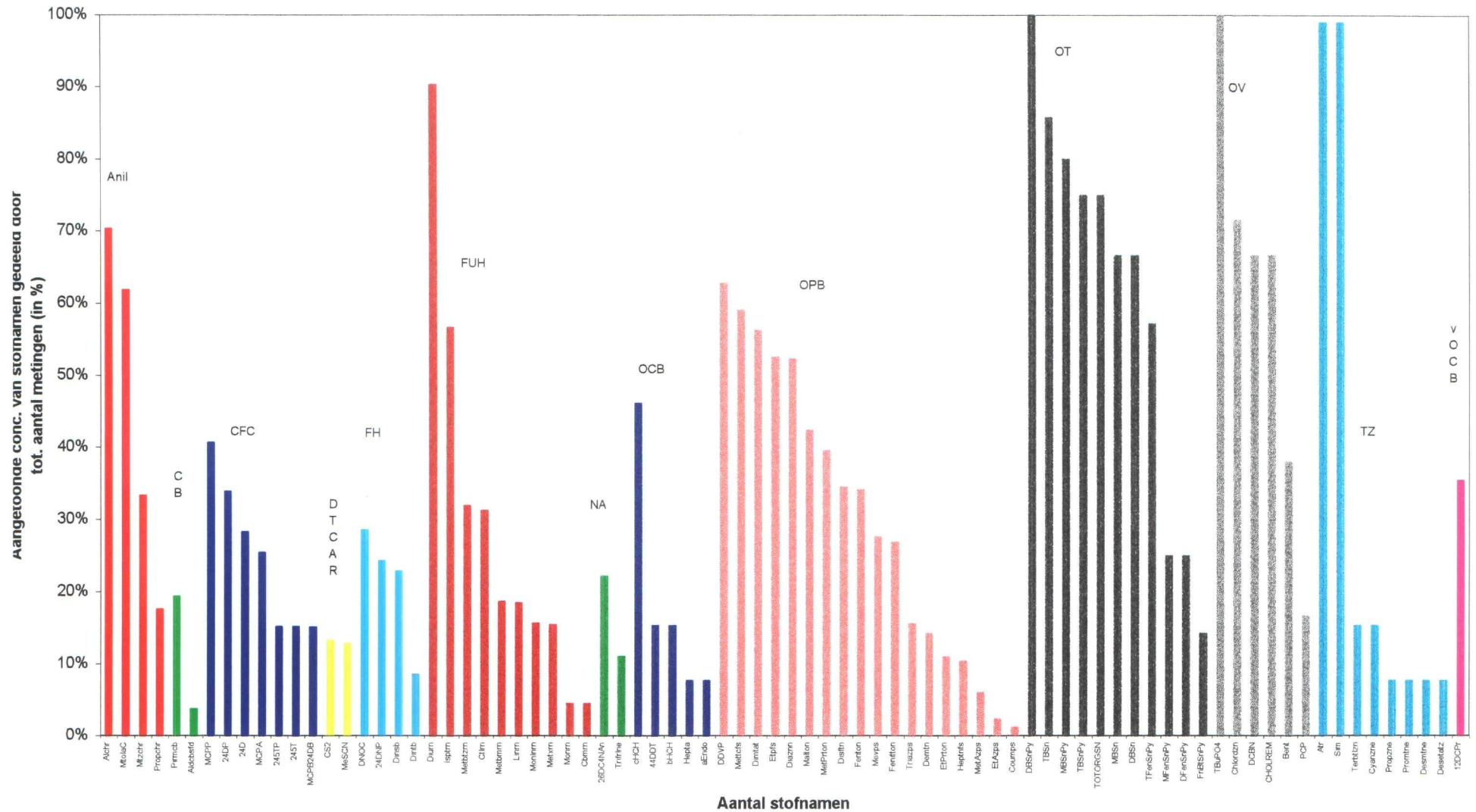
- 1 Dijke, van A.P.
Bestrijdingsmiddelen Westerschelde periode 1990-1996. Werkdocument RIKZ\AB-97.815X, 3 maart 1997.
- 2 Steenwijk, J.M., J.M. Lourens, J.H. van Meerendonk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld
Speuren naar Sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990-1991. RIZA-nota nr. 92.057, Rapport DGW 92.040, november 1992.
- 3 Meerendonk, J.H., J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld
Speuren naar Sporen II. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1992. Rapport RIKZ-94.007, RIZA-nota nr. 94.013, februari 1994.
- 4 Phernambucq, A.J.W., J.P.W. Geenen, H.L. Barreveld en P. Molegraaf
Speuren naar Sporen III. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1993. Rapport RIKZ-96.016, RIZA-nota nr. 96.035, mei 1996.
- 5 Teunissen-Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, M.A. Beek, J.M. van Steenwijk, T.E.M. ten Hulscher, P.C.M. Frintrop en E.H.G. Evers
Organofosforbestrijdingsmiddelen. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA Nota 94.043, RIKZ rapport 94.028, juli 1994.
- 6 Worthing, Charles R. en Raymond J. Hance
The pesticide manual, A World Compendium. Published by The British Crop Protection Council, 9th edition 1991.
- 7 Eck, van G.T.M. en E. Arens
Prognose grensoverschrijdende belasting via Schelde 1994-2015. Conceptrapport RIKZ/DPM, 1996.
- 8 Reus, J.A.W.A.
De meetlat langs het bestrijdingsmiddelengebruik (1995). Tijdschrift voor watervoorziening en afvalwaterbehandeling (H2O), jaargang 28, nummer 24.
- 9 Straalen, van N.M., J.A.C. Verkleij
Leerboek oecotoxicologie, Amsterdam, 1991.
- 10 Crommentuijn, T., D.F. Kalf, M.D. Polder, R. Posthumus en E. van de Plassche
Maximum permissible-and negligible concentrations for pesticides. National Institute of Public Health and Environment, Bilthoven, The Netherlands. Report nr. 679101020, concept June 1996.
- 11 Tripos (1996).
Biomonitoring van fytoplankton in de Nederlandse zoute en brakke wateren 1995. RIKZ-Rapport nr.96.0008a
- 12 Berchum, van A.M.
T₀ ecologie Westerschelde. Werkdocument RIKZ/AB-96.862X
- 13 Buijs, A.
Statistiek om mee te werken. Educatieve Partners Nederland, Leiden/Antwerpen, 1993.

BIJLAGEN

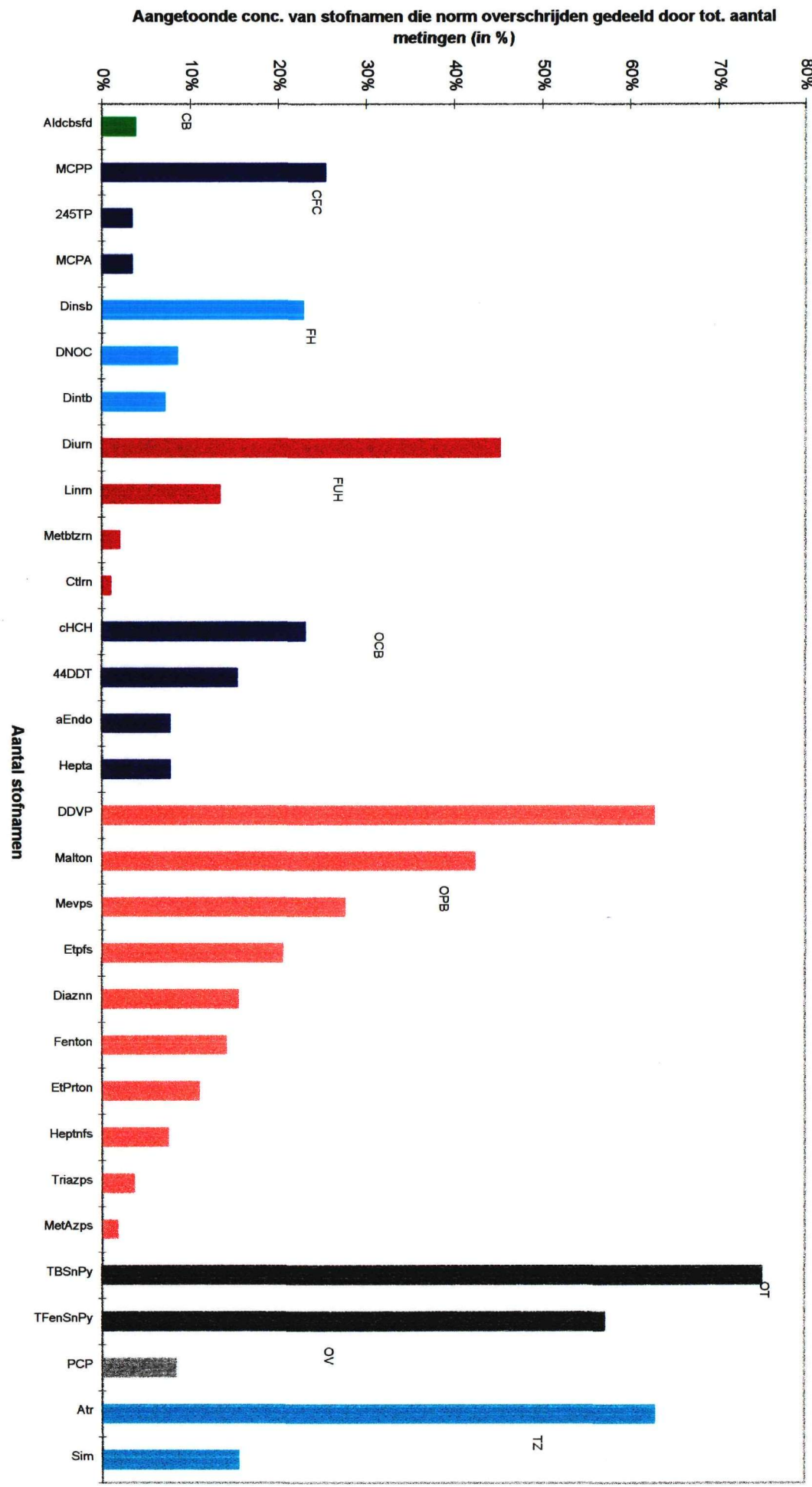
vanaf pagina 31

Bijlage 1.	De mate van voorkomen bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde
Bijlage 2.	De mate van normoverschrijding bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde
Bijlage 3.	Tien belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990- 1996
Bijlage 4.	Chemische structuur organofosforbestrijdingsmiddelen
Bijlage 5.	Gebruikte classificatiesysteem voor aquatische toxiciteit
Bijlage 6.	Specifieke acute en chronische-effectconcentraties per stof
Bijlage 7.	Tabel Spearman-coëfficiënten

Bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde periode 1990-1996



Bestrijdingsmiddelen in de Westerschelde 1990-1996



Bijlage 3. Tien belangrijkste probleemstoffen in de Westerschelde periode 1990-1996

Geselecteerde bestrijdingsmiddelen				
Stofnaam	Stofgroep	Afkorting	A/N	> GW
Atrazine	Triazinen	TZ	99%	63%
Simazine	Triazinen	TZ	99%	15%
Diuron	Fenylureumherbiciden	FUH	90%	45%
Dichloorvos	Organofosforbestrijdingsmiddelen	OPB	63%	63%
Ethoprosfos	Organofosforbestrijdingsmiddelen	OPB	53%	21%
Diazinon	Organofosforbestrijdingsmiddelen	OPB	52%	15%
Malathion	Organofosforbestrijdingsmiddelen	OPB	42%	42%
MCCP	Chloorfenoxycarbonzuren	CFC	41%	25%
Mevinphos	Organofosforbestrijdingsmiddelen	OPB	28%	28%
Dinoseb	Fenolherbiciden	FH	23%	23%
A/N = percentage aangetoonde stoffen gedeeld door totaal aantal metingen (%) > GW = percentage aangetoonde stoffen die grenswaarde en/of (indicatief) maximaal toelaatbaar risiconiveau overschrijden gedeeld door totaal aantal metingen (%)				

Organofosforbestrijdingsmiddelen		
Stofnaam	Molekuulformule	Structuurformule
Azinphos-ethyl	$C_{12}H_{16}N_2O_3PS_2$	
Azinphos-methyl	$C_{10}H_{12}N_2O_3PS_2$	
Coumaphos	$C_{14}H_{16}ClO_3PS$	
Demeton	$C_8H_{14}O_3PS_2$	
Diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	
Dichloorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	
Dimethoat	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	
Disulfoton	$C_8H_{19}O_3PS_3$	
Ethoprofos	$C_8H_{19}O_3PS_2$	

Organofosforbestrijdingsmiddelen		
Fenitrothion	$C_9H_{11}NO_3PS$	
Fenthion	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	
Heptenofos	$C_9H_{12}ClO_4P$	
Malathion	$C_{10}H_{19}O_4PS_2$	$(CH_3O)_2P(=S)SCHCH_2CO \cdot OC_2H_5$ $CO \cdot OC_2H_5$
Mevinphos	$C_7H_{13}O_6P$	
Parathion-ethyl	$C_{10}H_{14}NO_3PS$	
Parathion-methyl	$C_9H_{10}NO_3PS$	
Tolclofos-methyl	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	
Triazofos	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	

Bijlage 5. Gebruikte classificatiesysteem voor aquatische toxiciteit

Toxiciteit voor algen (96-h, EC_{50}), kreeftachtigen (48-h, LC_{50}) en vissen (96-h, LC_{50}):

<u>Klasse</u>	<u>$E(L)C_{50}$ (mg/l)</u>
zeer toxisch	< 1
matig toxisch	1 - 10
weinig toxisch	10 - 100
zeer weinig toxisch	> 100

Toxiciteit voor aquatische organismen: chronische testen:

<u>Klasse</u>	<u>NOEC (mg/l)</u>
zeer toxisch	< 0,01
matig toxisch	0,01 - 0,1
weinig toxisch	0,1 - 1
zeer weinig toxisch	> 1

APPENDIX 3A (cont.) TOXICITY DATA USED FOR EXTRAPOLATION FRESHWATER SPECIES

pesticide	taxonomic group	refined effect assessment	preliminary effect assessment	
		NOEC ($\mu\text{g/l}$)	L(E)C50 ($\mu\text{g/l}$)	NOEC ($\mu\text{g/l}$)
oxamyl	Insecta		180	
pirimicarb	Pisces		32,000	
group V: organophosphorus pesticides				
azinphos-ethyl	Pisces		1.1	
azinphos-methyl				
chlorfenvinphos	Crustacea		0.2	
coumaphos	Crustacea		0.074	
demeton	Crustacea		14	
diazinon	Crustacea	0.26		
	Crustacea	0.2		
	Insecta	0.83		
	Insecta	0.42		
	Insecta	1.79		
	Insecta	1.29		
	Insecta	3.29		
	Pisces	3.2		
	Pisces	45		
	Pisces	3.2		
dichlorvos	Crustacea		0.07	
dimethoate	Crustacea ^P	0.29		
	Coelenterata	100,000		
	Insecta	320		
	Mollusca ^Q	10,000		
	Amphibia ^R	1,000		
	Pisces ^S	320		
	Pisces ^T	100		
disulfoton	Insecta		8.2	
ethoprophos	Crustacea		50	
fenitrothion	(Algae)Cyanophyta	100		
	(Algae)Cyanophyta	500		
	(Algae)Cyanophyta	500		
	(Algae)Chlorophyta	1,000		
	(Algae)Chlorophyta	1,000		
	(Algae)Chlorophyta	100		
	(Algae)Chlorophyta	1,000		
	Protozoa	170		
	Crustacea	0.087		
	Pisces	88		
	Pisces ^U	67		
	Pisces ^V	130		
	Pisces	100		
heptenofos	Crustacea			

APPENDIX 3A (cont.) TOXICITY DATA USED FOR EXTRAPOLATION FRESHWATER SPECIES

pesticide	taxonomic group	refined effect assessment	preliminary effect assessment	
		NOEC (µg/l)	L(E)C50 (µg/l)	NOEC (µg/l)
group V: organophosphorus pesticides (continued)				
malathion	Crustacea	0.15		
	Crustacea	0.008		
	Insecta	0.17		
	Insecta	0.24		
	Insecta	0.28		
	Insecta	9.4		
	Insecta	1.7		
	Pisces	100		
	Pisces	8.6		
	Pisces	3.6		
	Pisces	200		
mevinphos	Crustacea		0.16 _y	
oxydemeton-methyl	Insecta		35	
parathion-ethyl	(Algae)Cyanophyta	34		
	(Algae)Chlorophyta	390		
	Crustacea	1		
	Crustacea	0.056 ^y		
	Insecta	0.025 ^y		
	Insecta	0.1		
	Pisces	0.17		
	Pisces	4		
	Pisces	7.1		
	parathion-methyl	Crustacea		
phoxim	Pisces		82	
pyrazophos	Crustacea		4	
tolclofos-methyl	Pisces		790	
triazophos	Crustacea		3	
trichlorfon	Insecta		0.1	

APPENDIX 3B TOXICITY DATA USED FOR EXTRAPOLATION MARINE SPECIES

pesticide	taxonomic group	refined effect assessment	preliminary effect assessment	
		NOEC (µg/l)	L(E)C50 (µg/l)	NOEC (µg/l)
group V: organophosphorus pesticides				
chlorfenvinphos	Pisces		230	
coumaphos	Crustacea ^d		2.0	
demeton	Crustacea		48	
dichlorvos	Crustacea ^e		9.5	
disulfoton	Crustacea		15	
ethoprofos	Pisces		6.3	
fenitrothion	Crustacea		0.2	
malathion	Pisces			18
mevinphos	Crustacea		11	
parathion-ethyl	Crustacea			1
parathion-methyl	Crustacea		75	
trichlorfon	Crustacea ^f		360	
group III: carbamates and dithiocarbamates				
aldicarb	Crustacea			1
benomyl	Pisces		11,000	
carbaryl	Crustacea			0.05
carbendazim	Pisces		40,000	
ETU	Bacteria	1	2,100,000	
maneb	Crustacea		94	
methomyl	Crustacea		23	
propoxur	Crustacea		41	
tri-allate	(Algae)Chlorophyta		390	

Bijlage 7. Tabel Spearman-coëfficiënten

TABLE P. TABLE OF CRITICAL VALUES OF r_s , THE SPEARMAN RANK CORRELATION COEFFICIENT*

N	Significance level (one-tailed test)	
	.05	.01
4	1.000	
5	.900	1.000
6	.829	.943
7	.714	.803
8	.643	.833
9	.600	.783
10	.564	.746
12	.506	.712
14	.450	.645
16	.425	.601
18	.399	.564
20	.377	.534
22	.359	.508
24	.343	.485
26	.329	.465
28	.317	.448
30	.308	.432

* Adapted from Olds, E. G. 1938. Distributions of sums of squares of rank differences for small numbers of individuals. *Ann. Math. Statist.*, 9, 133-148, and from Olds, E. G. 1949. The 5% significance levels for sums of squares of rank differences and a correction. *Ann. Math. Statist.*, 20, 117-118, with the kind permission of the author and the publisher.