



Grutto's en pesticiden

Een verkennend onderzoek

Joost Lommen en Roy Gommer (CLM) en
Martine Bruinenberg en Nick van Eekeren
(Louis Bolk Instituut)



Grutto's en pesticiden

Een verkennend onderzoek

Abstract: Analyse op pesticiden in 14 weidevogelmonsters: 11 grutto eieren en 3 dode grutto's. In de alle 14 monsters is DDT aangetroffen en in een adulte grutto is DEET aangetroffen. De mogelijke effecten van de gemeten concentraties en de mogelijke contaminatieroutes staan beschreven. Daarnaast vergelijken we onze resultaten met vergelijkbaar pesticideonderzoeken.

Auteurs: Joost Lommen en Roy Gommer (CLM Onderzoek en Advies),
Martine Bruinenberg en Nick van Eekeren (Louis Bolk Instituut)

© CLM, publicatienummer 1070, april 2021

CLM Onderzoek en Advies

Postbus:

Postbus 62
4100 AB Culemborg

Bezoekadres:

Gutenbergweg 1
4104 BA Culemborg

T 0345 470 700

F 0345 470 799

www.clm.nl

Inhoud

Samenvatting	3
1 Inleiding	5
2 Methode	6
2.1 Beschikbare monsters	6
2.1.1 Monsterverzameling	6
2.1.2 Locaties	6
2.1.3 Versheid monsters	7
2.2 Analyse pesticiden	7
2.2.1 Voorbehandeling	8
2.2.2 Bepaling door GC-MSMS	8
2.2.3 Bepaling door LC-MSMS	8
2.2.4 Bepaling glyfosaat	9
3 Resultaten	10
3.1 Gevonden pesticiden	10
3.2 Eigenschappen gevonden stoffen	10
3.2.1 DDT	10
3.2.2 DEET	12
4 Discussie	13
4.1 Monsterverzameling	13
4.2 Onderzoeksmethodiek	13
4.3 Vergelijkbaar onderzoek	14
4.3.1 Aantal stoffen	14
4.4 Contaminatie routes	15
4.4.1 Mogelijke contaminatie	15
5 Conclusies en aanbevelingen	19
5.1 Conclusies	19
5.1.1 Gemeten stoffen en concentraties	19
5.1.2 Toxiciteit	19
5.1.3 Mogelijke contaminatieroutes	19
5.1.4 Vergelijking uitkomsten met soortgelijke studies	20
5.2 Aanbevelingen	20
Referenties	21
Bijlage: Analysepakket pesticiden GC-MSMS & LC-MSMS	23

Samenvatting

Vijfentachtig procent van de Europese grutto populatie (*Limosa limosa*) broedt in het Nederlandse weidegebied. De grutto's komen vanaf eind februari aan in Nederland, en vertrekken in juli en augustus weer naar hun overwinteringsgebieden in westelijk Afrika, Spanje en Portugal. Het aantal grutto's dat broedt in Nederland lag rond 1975 op circa 120.000 broedparen. Momenteel is dat aantal kleiner dan 35.000. De afname wordt geweten aan een intensivering van de landbouw, hierover is al veel bekend. Een mogelijk andere oorzaak, waar minder over bekend is, is een mogelijk ongewenst neveneffect van chemische stoffen, waaronder pesticiden. Dit kan door directe blootstelling van de grutto aan deze chemische stoffen, doorvergiftiging (indirecte blootstelling) of een kleiner insectenaanbod. In dit verkennend onderzoek, in het kader van het Project Winst & Weidevogels, gefinancierd door de Provincie Zuid-Holland, is het al dan niet voorkomen van pesticiden in grutto's onderzocht. Veertien gruttomonsters zijn geanalyseerd, bestaande uit 11 niet-uitgekomen eieren en 3 dode grutto's. Deze monsters zijn geanalyseerd op 727 verschillende pesticiden.

In de onderzochte grutto's en eieren is dichloordifenyiltrichloorethaan (DDT) (13x) en *N,N*-diethyl-meta-tolueenamide (DEET) (1x) aangetroffen, boven de rapportagegrens. In de twee overige monsters is eveneens DDT aangetroffen, maar onder de rapportagegrens van het laboratorium. Opvallend is dat alle eieren DDT bevatten. De hoogste DDT-concentraties zijn gemeten in de eieren (hoogste concentratie 0,620 mg/kg), met een gemiddelde van 0,235 mg/kg, gevolgd door het kuiken van 0,070 mg/kg, en dan door de 2 adulte grutto's (0,025 mg/kg). Het goede nieuws is dat het om relatief weinig stoffen gaat in vergelijking tot onderzoeken bij boerenzwaluwen en mezen. Wel zijn de DDT-concentraties in de eieren en juveniel hoger dan in het onderzoek van boerenzwaluwen en mezen. De vraag die open staat is wat het effect van deze concentraties is op de overleving van de grutto:

- De gevonden concentraties DDT in grutto's lijken dusdanig laag dat acute en chronische toxische effecten voor adulte grutto's niet te verwachten zijn. Hierbij dient wel vermeld te worden dat de gehele vogels zijn geanalyseerd, waardoor de concentraties en aantal gedetecteerde stoffen lager kan liggen dan als specifieke weefsels onderzocht waren.
- De hoogst gevonden concentratie DDT (0,620 mg/kg) in grutto-eieren is weliswaar vijf keer lager als het kritische niveau in eieren voor succesvolle reproductie, ingeschat op 3 mg/kg voor bruine pelikanen, maar is hoger dan het berekende niveau waarbij geen effect op de reproductie optreedt (0,5 mg/kg). Of de door ons gevonden concentraties effect hebben op de dikte van de eierschalen en/of overleving van het embryo en kuiken vergt nader onderzoek specifiek voor grutto's.

DDT is zeer persistent en is mede bekend vanwege met name het negatieve effect op de dikte van eierschalen van vogels waardoor het broedsel mislukt. DDT is een insecticide dat sinds 1973 niet meer toegelaten is in Nederland en ook niet meer gebruikt mag worden in Europa. In Nederland wordt DDT nog op allerlei plekken aangetroffen, vooral in (water)bodems. In onder andere West-Afrika is het middel nog toegestaan in de strijd tegen de malariamug; het middel wordt binnenshuis en op klamboes gebruikt. Voor volwassen grutto's wordt voor DDT de bodem - en de daarin

levende bodemfauna – als belangrijkste contaminatieroute beschouwd. Tijdens het foerageren in de vochtige bodem komen ze met hun snavel mogelijk in contact met DDT. In de overwinteringsgebieden in Spanje, Portugal en in West-Afrika vindt rijstteelt plaats. Onbekend is of in deze gebieden en in deze teelt vroeger DDT als gewasbeschermingsmiddel is gebruikt. Ook is onbekend of het water vervuild is met restanten gewasbeschermingsmiddelen. In organismen bindt DDT aan het vet en via het ei wordt het doorgegeven aan de volgende generatie.

Onduidelijk is of restanten DDT in de (water)bodems in de overwinteringsgebieden in Zuid-Europa en West-Afrika aanwezig zijn. Hiervoor zouden op de bekende overwinteringsgebieden monsters genomen kunnen worden. In dit onderzoek zijn maar 2 adulte grutto's geanalyseerd. Tijdens vervolgonderzoek zouden meer adulte grutto's geanalyseerd kunnen worden. Pesticiden hopen waarschijnlijk op, in de lever en in het lichaamsvet. Daarom bevelen we aan om in het vervolg niet de gehele vogel te analyseren, maar enkel de weefsels waarvan bekend is dat er stoffen in accumuleren; dan is de analyse gevoeliger en bestaat de mogelijkheid dat meer en/of hogere concentraties worden vastgesteld. Ook is het, indien het gaat om eieren, interessant om de dikte van de eischaal te meten, zodat de relatie tot de gevonden concentratie DDT meegenomen kan worden. Bij een te grote afname van de dikte van de eischaal kan deze namelijk breken, met als gevolg dat de eieren niet uitkomen. Daarnaast is nodig om te onderzoeken in welke mate de concentratie aan DDT in het ei, invloed heeft op de ontwikkeling van het embryo en de eerste fase van het kuiken.

1

Inleiding

Vijfentachtig procent van de Europese grutto populatie broedt in het Nederlandse weidegebied. De grutto's (*Limosa limosa*) komen vanaf eind februari aan in Nederland, en vertrekken in juli en augustus weer naar hun overwinteringsgebieden in westelijk Afrika, Spanje en Portugal. Het aantal grutto's dat broedt in de Nederlandse weilanden neemt al enkele decennia af. Rond 1975 waren er in Nederland circa 120.000 broedparen, momenteel zijn dat er minder dan 35.000.

De afname van grutto-broedparen in de Nederlandse weilanden wordt voornamelijk geweten aan de intensivering van de landbouw. Bij grootschalige landbouw, waarbij grasland heel frequent bewerkt wordt met grote machines, is de kans op vliegvlugge pullen gering. Daarnaast hebben drainage, waterpeilverlaging, een intensievere bemesting met kunst- en drijfmestinjectie (in plaats van het gebruik van ruige mest) een negatief effect op het bodemleven. Het hiermee samenhangende verminderde voedselaanbod heeft vervolgens een negatief effect op de aantallen grutto's. Een mogelijk andere oorzaak voor de afname van de Nederlandse grutto-broedparen is het neven-effect van chemische stoffen, waaronder landbouwpesticiden. Dit kan zowel een direct effect zijn, door directe blootstelling van de vogels aan pesticiden, als indirect, door een verminderd voedselaanbod bij gebruik van insecticiden (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019).

Onder landbouwpesticiden vallen insecticiden, fungiciden en herbiciden om gewassen te beschermen, evenals vliegenmiddelen (biociden), om te voorkomen dat bijvoorbeeld koeien op stal of in de wei last hebben van dazen, muggen en (steek)vliegen. Ook krijgt een deel van het vee ontwormingsmiddelen. In al deze producten zitten werkzame stoffen die een breed scala aan ziekten en plagen beheersen. Veel van deze middelen hebben echter een brede werking en ongewenste neveneffecten op niet-doelsoorten.

Regenwormen, emelten en bovengronds levende insecten vormen een belangrijke voedselbron voor grutto's. Buiten de broedtijd eten grutto's in zuidwest Europa en westelijk Afrika graszaden en rijstkorrels uit de vochtige rijstvelden. Het gebruik van chemische middelen in de landbouw heeft een potentieel negatieve invloed op de aantallen insecten en daarmee de voedselbeschikbaarheid. Pullen zijn hiervoor het meest kwetsbaar. Nat en koud weer, en een lage beschikbaarheid van (grote) bovengronds levende insecten, kan binnen korte tijd dodelijk zijn voor hen. Daarnaast zou het kunnen dat stoffen via het voedsel en/of andere contaminatieroutes in weidevogels terechtkomen, waarbij de stoffen ook matернаal (via het vrouwtje/ei) doorgegeven kunnen worden aan jonge grutto's.

Doel van het onderzoek: indicatief bepalen of grutto's, eieren van grutto's en kuikens van grutto's al dan niet blootgesteld zijn aan pesticiden. Welke stoffen worden aangetroffen en wat is hun concentratie?

2

Methode

2.1 Beschikbare monsters

2.1.1

Monsterverzameling

Gedurende het broedseizoen van 2020 zijn monsters verzameld van eieren, pullen en adulte vogels. Het doel was om 5 eieren, 5 pullen en 5 adulte vogels te bemonsteren. Echter, er werden logischerwijs meer verlaten eieren gevonden dan dode kuikens en/of adulte vogels. Uiteindelijk zijn er 11 eieren van grutto's, 1 grutto kuiken, 2 adulte grutto's en 1 adulte scholekster bemonsterd. Dit beperkte aantal kuikens en adulte vogels maakt het onderzoek indicatief.

De weidevogelvrijwilligers hebben de monsterverzameling voor hun rekening genomen. Als een verlaten nest of een dode vogel werd gevonden, dan is het materiaal verzameld en ingevroren. De monsters zijn verzameld en ingevroren tot de verzending voor analyse.

Eén ei-monster (monsternummer 5, zie tabel 3.1) betrof een mengmonster van 3 eieren. Dit betrof één nest waarbij de eieren in bevroren toestand, niet van elkaar gescheiden konden worden. Dit is de reden dat ervoor gekozen is om het gehele monster op te sturen en te laten analyseren.

2.1.2

Locaties

De monsters zijn afkomstig uit 2 Zuid-Hollandse (Project Winst & Weidevogels) en 2 Friese (Project Vogels & Voorspoed) gebieden, te weten: Krimpenerwaard (voornamelijk graslandteelt, veenweide), Zoeterwoude (veenweide), Hallum (voornamelijk grasland) en Blessum (voornamelijk grasland), zie tabel 2.1.

Tabel 2.1: Aantal monsters per gebied en type monster (ei, kuiken, adult) van grutto en scholekster (= *)

Omgeving	#monsters (ei)	#monsters (kuiken)	#monsters (adult)
Krimpenerwaard (ZH)	3	-	1+1*
Zoeterwoude (ZH)	1	-	-
Hallum (FR)	1	-	-
Blessum (FR)	6	1	1
Totaal	11	1	2+1*

2.1.3

Versheid monsters

Pesticiden breken af over tijd. De afbraak stopt zodra een monster in de diepvries ligt. Daarom zijn de monsters direct na de vondst ingevroren. Het is onbekend hoe lang het monstermateriaal in het veld heeft gelegen.

Het is onbekend waar de adulten aan zijn doodgegaan, het nest van het kuiken is gepredeerd. Wat betreft de eieren is niet altijd duidelijk waarom het nest is verlaten of waarom de eieren niet zijn uitgekomen. Alle beschikbare informatie is weergegeven in tabel 2.2.

2.2

Analyse pesticiden

De monsters zijn in het Eurofins laboratorium in Graauw, Zeeuws-Vlaanderen, geanalyseerd op pesticiden met behulp van twee methoden:

1. GC-MSMS: gaschromatografie in combinatie met een verbeterde massaspectrometrie;
2. LC-MSMS: liquid chromatografie in combinatie met een verbeterde massaspectrometrie.

Tabel 2.2: Achtergrondinformatie per monster..

GRUTTOMONSTERS				
Monsternummer	Omgeving	Materiaal	Gewicht	Bijzonderheden
1	Krimpenerwaard, veen	Ei	51	Gaaf ei, gevonden 18 mei
2	Zoeterwoude, veen	Ei	39	Gaaf ei, gevonden 29 mei
3	Krimpenerwaard, veen	Ei	33	Gaaf ei, Bergambacht 1, 26 mei
4	Krimpenerwaard, veen	Ei (3x)	102	Eieren in nestmateriaal. Beschadigd en niet te splitsen. Nestmateriaal zoveel mogelijk verwijderd voor analyse, Bergambacht 2, 26 mei.
5	Hallem, klei	Ei	42	Gaaf ei, ong 20 mei
6	Blessum, klei	Ei	34	Gaaf ei, bedrijf A, ong 20 mei
7	Blessum, klei	Ei	39	Gaaf ei, bedrijf B, ong 20 mei
		Ei	37	17 mei 3 eieren, 19 mei 4 eieren, 27 mei: nest verlaten. 3 gave eieren voor analyse, apart geanalyseerd
8	Blessum, klei			
9	Blessum, klei	Ei	35	Zie no. 8
10	Blessum, klei	Ei	37	Zie no. 8
11	Blessum, klei	Ei	40	Nest verlaten, gaaf ei, bedrijf C, ong 20 mei.
		Kuiken	14	Predatie nest, kuiken 1 dag oud, niet beschadigd, begin juni.
12	Blessum, klei			
13	Krimpenerwaard, veen	Adult	274	Geen aanwijsbare doodsoorzaak, 26 mei
14	Blessum, klei	Adult	338	Geen aanwijsbare doodsoorzaak, begin juni.
SCHOLEKSTER MONSTER				
Monsternummer	Omgeving	Materiaal	Gewicht	Bijzonderheden
15	Krimpenerwaard, veen	Adult	367	29 juni

Gevonden eieren en vogels zijn zo voorzichtig mogelijk opgepakt, direct dubbel verpakt in plastic en zo snel mogelijk in de diepvries geplaatst. Eieren en vogels zijn in de meeste gevallen opgepakt door een plastic zak als handschoen te gebruiken. In een enkel geval zijn de monsters met blote handen opgepakt.

Hiermee kunnen in totaal 727 stoffen en metabolieten aangetoond worden, zie bijlage 1. Onder de 727 stoffen vallen de meeste werkzame stoffen die gebruikt worden in pesticiden, biociden en diergeneesmiddelen. Glyfosaat zit niet in deze standaardpakketten, dit is eveneens met de LC-MSMS methode bepaald.

2.2.1

Voorbehandeling

Elk vogellichaam is gemalen met behulp van een maalmolen en gehomogeniseerd met behulp van droogijs. Van de eieren is alleen het eigeel en eiwit gebruikt. De eischal is niet meegenomen in de monsterpreparatie. Een submonster van het gehomogeniseerde monster is ingewogen in een extractiebuis. Dit submonster is geëxtraheerd met aceton, gevolgd door extractie met dichloormethaan/petroleumether, ondersteund door extractiezouten (versterken extractie door partitionering en verzadiging waterfase en bufferende werking). Een deel van het extract is ingedampt en heropgelost.

2.2.2

Bepaling door GC-MSMS

Na extractie van het gehomogeniseerde analysemonster met aceton, gevolgd door dichloormethaan met interne std-oplossing/petroleumether, wordt een deel van het extract ingedampt en heropgelost in iso-octaan/tolueen (9:1). De kwantitatieve bepaling van de pesticiden wordt uitgevoerd met gaschromatografie-massaspectrometrie in EI-mode (GC-EI-MSMS) en gaschromatografie-electron capture detectie, GC-ECD.

De identificatie vindt plaats op basis van multiple reaction monitoring (MRM) met 2 massa-overgangen bij GC-MS-TQ en op basis van retentietijd bij GC-ECD.

2.2.3

Bepaling door LC-MSMS

Na extractie van het gehomogeniseerde analysemonster, wordt een deel van het extract ingedampt en heropgelost in methanol aangezuurd met 0,02% azijnzuur [CHEM-799]. De kwantitatieve bepaling van de pesticiden wordt uitgevoerd met vloeistofchromatografie-massaspectrometrie met turbo-ionspray-ionisatie (LC-ESI-MSMS) in positieve en negatieve ionisatie modus.

De identificatie vindt plaats op basis van multiple reaction monitoring (MRM) met 2 massa-overgangen.

Kwantificering voor LC- en GC-analyse vindt plaats met behulp van de externe standaardmethode. Het gehalte aan pesticiden wordt berekend met behulp van een kalibratielijn ondersteund door standaardadditie.

Bevestiging van de identiteit van de pesticide vindt plaats op basis van de retentietijd, twee MSMS-overgangen en piekvorm, in combinatie met de kalibratielijn en de standaardadditie.

De analyses laten de concentraties van de stoffen zien, aanvullend zijn ook stoffen genoemd, waarvan de concentratie onder de rapportagegrens ligt. Deze stoffen zijn dus wel aangetroffen, maar de gevonden concentratie is zo laag, dat de concentratie niet met precisie vastgesteld kon worden.

2.2.4

Bepaling glyfosaat

Omdat glyfosaat niet in het brede analysepakket zit, is naast bovenstaande bepalingen ook een separate glyfosaatbepaling uitgevoerd op de adulte vogels (2 grutto's en 1 scholekster). Voor de glyfosaatbepaling is tevens de LC-MSMS methode gebruikt, maar de voorbehandeling is anders, evenals de gebruikte extractiekolom; voor verdere details, zie Anastassiades et al. (2018).

3

Resultaten

3.1 Gevonden pesticiden

In totaal zijn van de 727 stoffen die geanalyseerd konden worden, 2 verschillende stoffen in de 15 monsters aangetroffen, namelijk dichloordifenyiltrichloorethaan (DDT (som)¹) en *N,N*-di-ethyl-meta-tolueenamide (DEET). DDT is in 13 van de 14 gruttomonsters aangetroffen (93%), boven de rapportagegrens van het laboratorium. In één gruttomonster zat de concentratie DDT onder de rapportagegrens, eveneens als bij de scholekster. Het betrof de 11 ei-monsters (100%), 1 kuiken (100%) en 1 adult (50%). DEET is in één van de (adulte grutto) monsters aangetroffen. Glyfosaat (som) en aanverwante metabolieten AMPA en glufosinaat-ammonium zijn niet aangetroffen in de 3 adulte vogels. De overige 12 monsters zijn niet geanalyseerd op deze stoffen.

De hoogst gemeten concentratie DDT bedroeg 0,620 mg/kg, dit betrof een ei. De gemiddelde aangetroffen concentratie DDT in de eieren bedroeg 0,235 mg/kg, in het kuiken 0,070 mg/kg en in de adulte grutto's 0,025 mg/kg. De concentratie DEET bedroeg 0,032 mg/kg. Dit betrof een adulte grutto. Voor alle concentraties per monster zie tabel 3.1 op de volgende pagina.

3.2 Eigenschappen gevonden stoffen

Onderstaande informatie gaat voorbij aan de onderzoeksvraag, echter het plaatst de gevonden data wel in een perspectief.

3.2.1 DDT

DDT is een insecticide en is sinds 1973 niet meer toegelaten in Europa. In de meeste landen in Afrika is het nog wel toegestaan in de strijd tegen de malariamug.

DDT is zeer persistent en wordt in Nederland op allerlei plekken aangetroffen, vooral in de bodem, inclusief de waterbodem. In organismen bindt het in het vet en via het ei of moedermelk wordt het doorgegeven aan de volgende generatie. De toxiciteit voor vogels is relatief laag (zie tabel 3.2 op de volgende pagina). Voor bestuivers heeft DDT een hoge mate van toxiciteit, evenals voor aquatische invertebraten. Voor vissen wordt DDT aangemerkt als matig toxisch. Regenwormen zijn minder gevoelig voor DDT².

¹ DDT (som) is opgebouwd uit: p,p'-DDE uitgedrukt als p,p'-DDT. In dit rapport dient DDT gelezen te worden als DDT (som).

² <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/204.htm>

Tabel 3.1: Aangetoonde pesticiden inclusief concentraties.

DDT (som) is opgebouwd uit: p,p'-DDE uitgedrukt als p,p'-DDT.

GRUTTOMONSTER					
Monsternummer	Omgeving	Materiaal	DDT (som) (mg/kg)	DEET (mg/kg)	Glyfosaat (mg/kg)
1	Krimpenerwaard	Ei	0,054	-	n.v.t.
2	Zoeterwoude	Ei	0,030	-	n.v.t.
3	Krimpenerwaard	Ei	0,190	-	n.v.t.
4	Krimpenerwaard	Ei (3x)	0,019	-	n.v.t.
5	Hallem	Ei	0,130	-	n.v.t.
6	Blessum	Ei	0,068	-	n.v.t.
7	Blessum	Ei	0,063	-	n.v.t.
8	Blessum	Ei	0,500	-	n.v.t.
9	Blessum	Ei	0,490	-	n.v.t.
10	Blessum	Ei	0,420	-	n.v.t.
11	Blessum	Ei	0,620	-	n.v.t.
12	Blessum	Kuiken	0,070	-	n.v.t.
13	Krimpenerwaard	Adult	0,041	-	-
14	Blessum	Adult	(0,009)*	0,032	-
SCHOLEKSTERMONSTER					
Monsternummer	Omgeving	Materiaal	DDT (mg/kg)	DEET (mg/kg)	Glyfosaat (mg/kg)
15	Krimpenerwaard	Adult	(0,006)*	-	-

* De concentraties vallen onder de rapportagegrens en zijn daarom niet met zekerheid te bepalen.

Tabel 3.2: Overzicht voor DDT en DEET: LD50 waarden, testsoort (*Anas platyrhynchos* = wilde eend) en risicobeoordeling gebaseerd op PPDB-database.

Werkzame stof	Type middel	Particuliere toelating	Professionele toelating	Middel toegelaten in 2020?	Acute LD50 (mg/kg)	Testsoort	Risico	Toegelaten voor:
DDT	Insecticide	Nee	Nee	Nee	>2240	Anas platyrhynchos	Laag	Sinds 1973 niet meer toegelaten
DEET	Biocide	Ja	Nee	Ja	>2240	Anas platyrhynchos	Laag	Afweer tegen muggen en teken bij mensen

DDT staat er daarnaast om bekend de dikte van de eierschalen te kunnen aantasten bij hoge concentraties in het ei (Garcia-Hernandez et al., 2006). Bij roofvogels, een groep die hier gevoelig voor is, is bekend dat dit effect optreedt vanaf ongeveer 10 mg/kg (Garcia-Hernandez et al., 2006).

In een studie aan de 'tree swallow' is geen negatief effect op de dikte van de eierschalen gevonden (Custer, 2011). Daarentegen vond Mora (1991) een negatief effect op de dikte van de eierschaal van 9,3% bij de koereiger. Dit was bij concentraties van 2,3 – 4,5 mg/kg DDT. Bij een te grote afname van de dikte van de eierschaal kan deze breken, met als gevolg dat de eieren niet uitkomen. In een veldstudie aan de bruine pelikaan werd het kritische niveau in eieren voor succesvolle reproductie ingeschat op 3 mg/kg (USDoI, 1998) en werd de concentratie waarbij geen effect wordt verwacht op de dikte van de eierschaal berekend op 0,5 mg/kg (Cooper, 1991).

3.2.2

DEET

DEET is een afweermiddel voor mensen, tegen muggen en teken. DEET kent geen professionele toelating in Nederland volgens de website van Ctgb. Echter, DEET zit wel in enkele middelen die toegepast kunnen worden op bijvoorbeeld paarden, om zo de vliegen weg te houden. In Afrika wordt het ook gebruikt om klamboes tegen muggen mee te behandelen.

4

Discussie

4.1

Monsterverzameling

Het aantal geanalyseerde monsters was slechts 15. Dit aantal maakt het een indicatief onderzoek. Verder zijn relatief veel eieren geanalyseerd (11), weinig adulte vogels (3) en één kuiken. Een gelijkmatigere verdeling zou de analyse versterken en een beter beeld geven.

De leeftijd van de vogels is niet bekend. Daardoor kan niet nagegaan worden of bijvoorbeeld DDT over de jaren accumuleert in de vogels.

Er zijn niet altijd handschoenen gedragen bij het verzamelen van de monsters, ook niet bij het oprapen van de grutto die DEET bleek te bevatten. De monsterverzamelaar heeft echter aangegeven nooit middelen met DEET te gebruiken. Daarom is het vrijwel zeker dat de gemeten concentratie DEET niet afkomstig is van een anti-insectenmiddel dat die persoon mogelijk heeft gebruikt. In soortgelijk onderzoek op andere vogelsoorten wordt DEET regelmatig aangetroffen in vergelijkbare concentraties (Guldmond et al., 2019), dus de gevonden waarde is realistisch. Daarnaast is DEET ook aangetroffen in Drentse natuurgebieden (Mantingh & Buijs, 2020).

4.2

Onderzoeksmethodiek

Het is de vraag in hoeverre aangetoonde concentraties gevonden in vogellichamen onderling 1-op-1 met elkaar vergeleken kunnen worden. Elk vogellichaam bestaat uit bot, vet, veren, poten, et cetera, maar de verhoudingen verschillen afhankelijk van leeftijd (kuiken, juveniel of volwassen), vetpercentage en geslacht (vrouwelijke dieren zijn zwaarder dan mannelijke). De verhoudingen tussen bot, vet, veren, et cetera varieert daardoor. Sommige stoffen binden zich aan vet en andere stoffen zitten bijvoorbeeld in de lever. Daarbij kunnen de vrouwelijke dieren via het ei stoffen uitscheiden en doorgeven aan de jongen. Mannelijke dieren kunnen dit niet. Uiteraard scheiden mannelijke en vrouwelijke dieren via de ontlasting opgedane stoffen uit.

Levende vogels nemen stoffen op. Stoffen in eieren worden waarschijnlijk alleen doorgegeven via het vrouwelijke dier. In onze metingen blijken de waardes van hoog naar laag te verlopen van ei, kuiken naar adult. Dit maakt ook dat concentraties in eieren en dode vogels niet direct met elkaar vergeleken kunnen worden.

4.3 Vergelijkbaar onderzoek

Recentelijk is soortgelijk onderzoek gedaan op koolmees, boerenzwaluw en ingekorven vleermuis (Guldemonnd et al, 2016, Guldemonnd et al., 2018; Guldemonnd et al., 2019; Gommers et al., 2019). Hoe verhouden de uitkomsten zich tot dit onderzoek?

4.3.1

Aantal stoffen

Het aantal gevonden stoffen is laag ten opzichte van de eerder gedane studies naar doorvergiftiging met pesticiden. In eerdere studies werd een cocktail aan pesticiden gevonden. In grutto's zijn slechts 2 stoffen aangetroffen, namelijk DDT en DEET. Dit is opmerkelijk en mogelijk te verklaren doordat de bemonstering van de grutto's vooral plaats vond in veenweidegebieden/graslandgebieden met weinig andere teelten. Dit betekent relatief weinig gewasbeschermingsmiddelgebruik. Ander onderzoek, naar boerenzwaluw, koolmees, ringmus (Lommen, *in preparation*) betrof vogels die in een gevarieerder landschap in Nederland leven.

DDT

DDT is aangetroffen in verschillende soorten vogels (ei of lichaam): in koolmees, boerenzwaluw en merel (Guldemonnd et al., 2018; Guldemonnd et al., 2019; Gommers et al., 2019, Wei-chun Ma, 1990) en ingekorven vleermuis (Guldemonnd et al, 2016). De gevonden concentraties in deze grutto-monsters zijn voor de adulte vogels lager dan de waardes uit eerdere studies (Guldemonnd et al., 2016; Guldemonnd et al., 2018; Guldemonnd et al., 2019). De gevonden waarde in de juveniele vogel is daarentegen hoger. Er is echter slechts 1 jong geanalyseerd. Voor een overzicht van de gemiddelde concentraties \pm SD aan DDT in deze grutto's en in organismen uit eerder studies, zie tabel 4.1. De gevonden concentraties in de eieren zijn substantieel hoger dan de waardes die gevonden zijn bij boerenzwaluwen (Guldemonnd et al., 2018). De variatie in eieren van dit onderzoek is echter heel hoog: van 0,019 - 0,620 mg/kg. Voor het effect van DDT op de dikte van eierschalen worden waarden van 2,3 - 4,5 mg/kg voor koereigers genoemd en 10 mg/kg voor roofvogels. In een veldstudie over bruine pelikanen werd het kritische niveau in eieren voor succesvolle reproductie ingeschat op 3 mg/kg (USDoI, 1998) en het niet-effectniveau werd ingeschat op 0,5 mg/kg (Cooper, 1991). Met 0,620 mg/kg gaat 1 ei in het onderzoek net over dit niet-effectniveau heen. Meer inzicht in de specifieke waarde voor grutto-eieren, embryo's en kuikens lijkt wenselijk. Op basis van de gevonden concentraties in de bemonsterde grutto's en de acute LD50-waarde (zie tabel 3.2 hiervoor) zijn acute toxische effecten en chronische toxische effecten in adulten niet te verwachten.

Tabel 4.1: Gemiddelde \pm SD gevonden concentratie (mg/kg) aan DDT in eieren, juvenielen en adulten van grutto's en andere soorten uit eerdere studies.

N= het totaal aantal monsters waarin DDT is aangetroffen en t= het totaal aantal doorgemeten monsters. Het gemiddelde en de SD zijn gebaseerd op de monsters waarin DDT is aangetroffen.

DDT (GEVONDEN CONCENTRATIES (MG/KG) IN EERDERE STUDIES EN HUIDIGE STUDIE)

Soort	Ei	N, t	Juveniel	N, t	Adult	N, t
Koolmees	-	-	0,038 \pm 0,081	N=23, t=41	-	-
Boerenzwaluw	0,110 \pm 0,159	N=16, t=16	0,023 \pm 0,036	N=7, t=10	1,900 \pm 0,000	N=1, t=1
Vleermuis	N.v.t.	N.v.t.	-	-	0,143 \pm 0,133	N=4, t=4
Grutto	0,235 \pm 0,215	N=11, t=11	0,070 \pm 0,000	N=1, t=1	0,025 \pm 0,016	N=2, t=2

DEET

De gevonden concentratie DEET (0,032 mg/kg) is vergelijkbaar met waardes die gevonden zijn in eerdere studies (o.a. Guldmond et al., 2016). Op basis van de gevonden concentraties en de acute LD50-waarde (tabel 3.2) zijn acute toxische effecten en chronische toxische effecten niet te verwachten. Voor een overzicht van de gemiddelde concentraties \pm SD aan DEET in onze grutto's en in organismen uit eerder studies zie tabel 4.2.

Tabel 4.2: Gemiddelde \pm SD gevonden concentratie (mg/kg) aan DEET in eieren, juvenielen en adulten van grutto's en andere soorten uit eerder studies.

N= het totaal aantal monsters waarin DEET is aangetroffen en t= het totaal aantal doorgemeten monsters. Het gemiddelde en SD zijn gebaseerd op de monsters waarin DEET is aangetroffen.

DEET (GEVONDEN CONCENTRATIES (MG/KG) IN EERDERE STUDIES EN HUIDIGE STUDIE)

Studie soort	Ei	N, t	Juveniel	N, t	Adult	N, t
Koolmees	-	-	0,022 \pm 0,016	N=4, t=41	-	-
Boerenwaluw	0,025 \pm 0,004	N=2, t=16	0,010 \pm 0,004	N=3, t=10	-	N=0, t=1
Vleermuis	N.v.t.	N.v.t.	-	-	0,027 \pm 0,000	N=1, t=4
Grutto	-	N=0, t=11	-	N=0, t=1	0,032 \pm 0,000	N=1, t=2

4.4

Contaminatie routes

4.4.1

Mogelijke contaminatie

Werkzame stoffen kunnen op verschillende wijze terecht komen in de vogels en hun eieren. Omdat de vogels in hun geheel zijn gebruikt voor analyse, is het mogelijk dat de stoffen op de vogel hebben gegeten, denk aan bijvoorbeeld aan de poten of op verenkleed. De eischalen zijn niet geanalyseerd, wel het eiwit en eigeel. Voor een overzicht van verschillende *mogelijke* contaminatie routes zie figuur 4.1 op de volgende pagina.

4.4.2

Contaminatieroutes bij grutto's

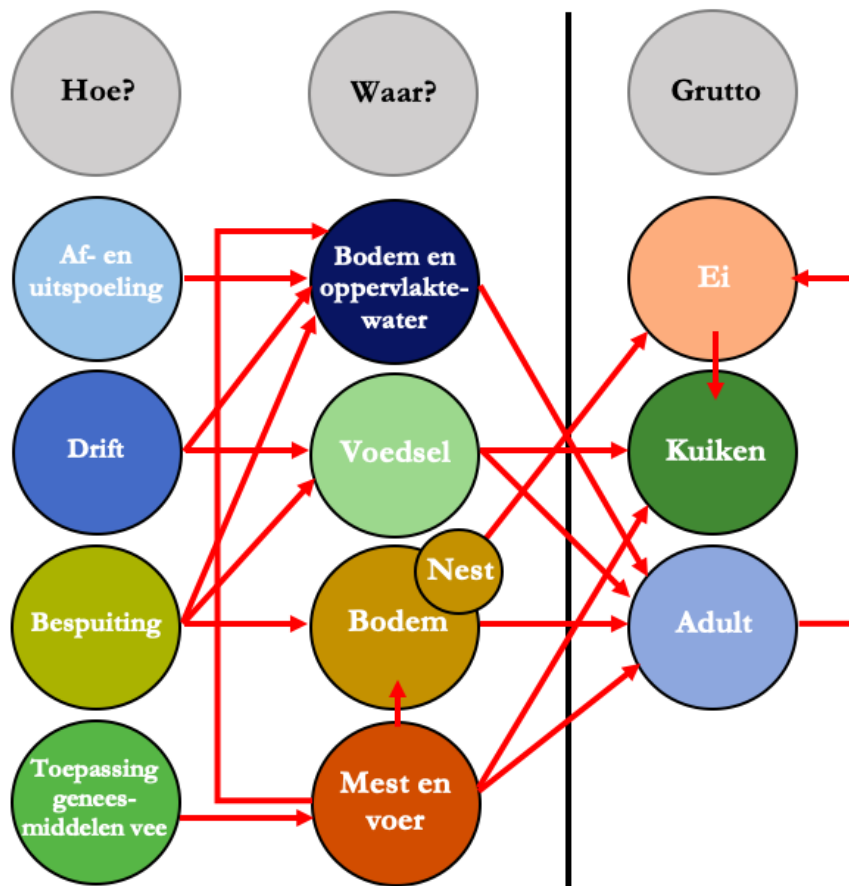
Hieronder beschrijven we de mogelijke contaminatieroutes van grutto's en geven we aan of die aannemelijk zijn of niet. We focussen daarbij op de gevonden stoffen DDT en DEET.

Bodem

Zo kunnen grutto's in de bodem aanwezig DDT (dat komt regelmatig voor in Nederland) binnenkrijgen tijdens het foerageren. Adulte grutto's prikken namelijk met de snavel diep in vochtige bodems.

Bij aankomst in Nederland verzamelen grutto's zich, voor het broedseizoen en na het broeden, in grote groepen op graslanden, aan de randen van grotere wateren (denk aan natuurgebieden, recreatiegebieden, rivieren) of bij weilanden waar water op staat (natuurlijk of opgezet, zogenaamde plasdras). Ook foerageren ze langs de ondiepe oeverzones van sloten, wateren en rivieren, waar de bodem vochtig is en vaak veel bodemfauna aanwezig is.

In recent onderzoek, uitgevoerd bij 25 agrarische bedrijven in Gelderland, zijn grondmonsters genomen op percelen (onduidelijk of dit grasland of akker betreft). In dit onderzoek is op twee biologische melkveebedrijven DDT gemeten (of de omzettingsproducten dichloordifenyldichloor-ethaan (DDD) en dichlorodifenyldichloroethaan (DDE)), in concentraties van 2,11 ug/kg en 37 ug/kg. DEET is in dit onderzoek niet aangetroffen in de bodem (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019). In Drentse natuurgebieden werd wel DEET gevonden in de bodem (Mantingh & Buijs, 2020).



Figuur 4.1: Mogelijke contaminatieroutes van pesticiden in grutto's.

Bodem- en oppervlaktewater

DEET wordt aangetroffen in oppervlaktewater en kan daarin terecht komen doordat mensen, honden of paarden - die DEET als bescherming tegen insecten hebben toegepast - erin lopen of zwemmen. Ook kan het via de rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) geloosd worden in het oppervlaktewater. DEET komt zowel in het bodem- en oppervlaktewater voor.

Voedsel: regelwormen, emelten, waterleven

Als de adulte grutto met zijn gevoelige snavel de vochtige grond ingaat, foerageert de vogel vooral op regenwormen en emelten (larven van de langpootmug). Regenwormen, met name strooiselbewoners die in de bovenste 20 cm leven, voeden zich met organisch materiaal, voornamelijk plantenresten en mest. Emelten eten voornamelijk 's nachts en ze eten bovengrondse groene plantendelen, zoals de wortelhals van bijvoorbeeld gras.

Van regenwormen is bekend dat ze zowel via de huid als via hun voedsel stoffen opnemen. Zij kunnen deze stoffen accumuleren, terwijl ze hier geen acute lethale gevolgen van ondervinden. In de jaren 50 bleek een lijster, die voorkomt in Amerika, door het eten van regenwormen waarin DDT geaccumuleerd was, acuut te sterven. Uit onderzoek bleek dat het middel, tijdens het bespuiten van heggen tegen insecten, voor een deel op de grond terecht kwam, hetgeen via de accumulatie in regenwormen leidde tot een toxische belasting van de predator (Barker, 1958).

Uit onderzoek blijkt ook dat individuele pesticiden een toxisch effect kunnen hebben op bodemorganismen, waaronder regenwormen. Dit onderzoek werd uitgevoerd op agrarische percelen, waaronder grasland. Dit specifieke onderzoek heeft niet gekeken naar de werkzame stoffen DEET en DDT (Pelosi et al., 2021).

Nestmateriaal

Grutto's maken een grasnest. Zij gebruiken geen stro, bijvoorbeeld afkomstig van ruige mest, zoals de Kievit doet. Hierdoor lijkt nestmateriaal geen contaminatieroute. Ook lijkt het onwaarschijnlijk dat eieren, liggend in het grasnest van de grutto, DDT of DEET opnemen door de eischaal heen.

Bespuiting en drift

In Nederland is DDT al sinds 1973 niet meer toegelaten. Dus een directe bespuiting van het ei of de grutto (ze drukken zich vaak tegen de grond bij verstoring en vluchten niet) valt uit te sluiten, evenals drift. Hetzelfde geldt voor een bespuiting van het gewas met DEET; DEET is namelijk in geen enkel gewasbeschermingsmiddel toegelaten.

Voer en mest

In hetzelfde Gelderse onderzoek als hiervoor genoemd, zijn 25-30 soorten veevoerders op pesticiden geanalyseerd, evenals tweemaal kuilvoer en eenmaal hooi. In deze monsters zijn geen DDT of afbraakproducten van DDT aangetroffen. Op één van de 25 Gelderse bedrijven is in de vaste mest een afbraakproduct van DDT gemeten, namelijk 0,184 µgram DDE (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019).

DEET is eenmaal aangetroffen in de 25-30 veevoerders bij een Gelderse veehouder in het krachtvoer (mengvoer), met een concentratie van 2,52 µgram/kg voer. De mestmonsters zijn niet getest op DEET (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019).

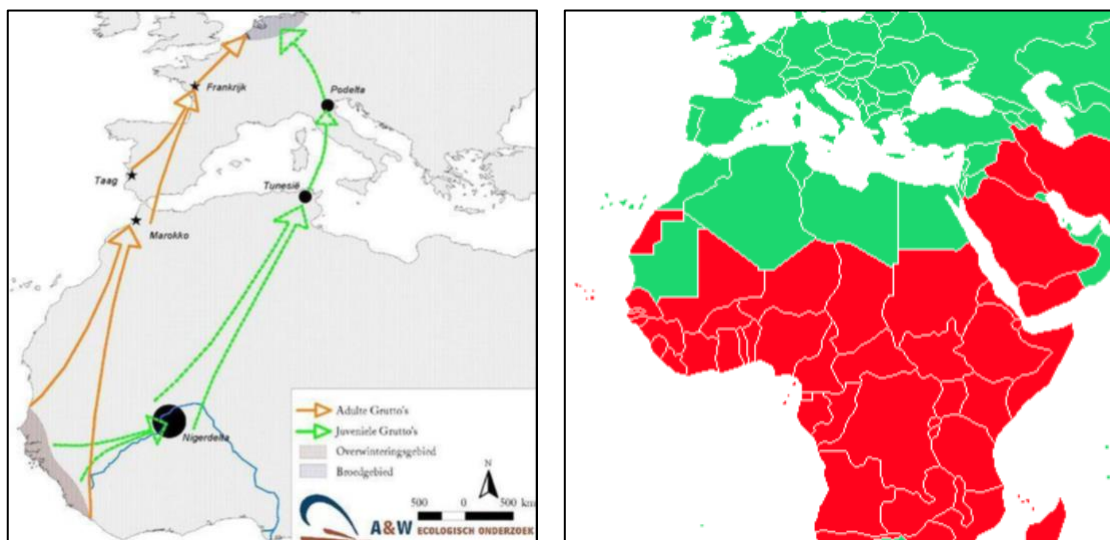
Maternale doorgifte

Het vrouwtje kan via maternale doorgifte werkzame stof doorgeven. Het is het meest waarschijnlijk dat de gemeten stoffen in de verschillende eieren op deze wijze in de eieren terecht zijn gekomen (Guldemond et al., 2019). Deze stoffen zijn in het vrouwtje geaccumuleerd en vervolgens in de eieren terecht gekomen.

Afrika-route

In Afrika wordt DDT nog wel ingezet als insecticide: binnenshuis en op klamboes, in de strijd tegen malaria, de WHO heeft een richtlijn daarvoor. Muggen sterven zodra ze op oppervlakten met DDT gaan zitten. Een malaria-risicogebied is bijvoorbeeld Guinee-Bissau, dit is tevens een belangrijk overwinteringsgebied voor onze grutto (zie figuur 4.2 op de volgende pagina). Het is dus mogelijk dat grutto's te maken krijgen met DDT tijdens hun winterverblijf in Afrika. Ze kunnen het binnenkrijgen of uitwendig besmet raken. In gebieden waar DDT nog wordt ingezet voor muggenbestrijding in de beheersing van malaria, worden hoge waarden van DDT in vogeleieren gemeten (Bouwman et al., 2013).

Op de trekroute dan wel overwinteringsgebieden in Spanje, Portugal en in westelijk Afrika vindt rijstteelt plaats. Onbekend is of in Afrika gewasbeschermingsmiddelen als DDT in die teelt in het verleden zijn gebruikt. Ook is onbekend of het water vervuild is met restanten gewasbeschermingsmiddelen.



Figuur 4.2: Links de trekroute van grutto (A & W Ecologisch Onderzoek) en rechts de gebieden in Afrika waar Malaria voorkomt (Wikipedia).

5

Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

5.1.1

Gemeten stoffen en concentraties

De onderzochte grutto's zijn blootgesteld aan pesticiden, namelijk DDT en DEET. In alle 15 monsters is DDT aangetroffen, in twee gevallen ligt de concentratie onder de rapportagegrens (van het laboratorium) maar boven de detectiegrens. Opvallend is dat alle eieren DDT bevatten. De hoogste gemiddelde DDT-concentraties zijn gemeten in de eieren 0,235 mg/kg (hoogste concentratie 0,620 mg/kg), gevolgd door de juveniel 0,070 mg/kg, en dan door de 2 adulte vogels 0,025 mg/kg.

In geen van de drie adulte vogels (2 grutto's en 1 scholekster) is glyfosaat of aanverwante metabolieten aangetroffen.

5.1.2

Toxiciteit

De hoogst gevonden concentratie DDT (0,620 mg/kg) in grutto-eieren is weliswaar vijf keer lager dan het kritische niveau in eieren voor succesvolle reproductie, ingeschat op 3 mg/kg voor bruine pelikanen, maar is hoger dan het ingeschatte niveau van geen effect (0,5 mg/kg), waarbij geen effect op de reproductie optreedt. Het is dus niet uit te sluiten dat er een effect is op de reproductie bij een concentratie van 0,620 mg/kg. Dit vergt nader onderzoek, specifiek voor grutto's.

De gevonden concentraties DDT in volwassen grutto's zijn dusdanig laag dat acute en chronische toxische effecten op grutto's niet te verwachten zijn.

De gevonden concentratie aan DEET is laag, waarbij acute en chronische toxische effecten op grutto's niet te verwachten zijn.

5.1.3

Mogelijke contaminatieroutes

Grutto's - en met name eieren van grutto's - kunnen zijn gecontamineerd met DDT via verschillende routes. De belangrijkste routes voor contaminatie met pesticiden voor adulte vogels zijn waarschijnlijk via de bodem, via het water en het voedsel (wellicht ook via de trekroute naar en van Afrika). De eieren en kuikens worden vervolgens waarschijnlijk gecontamineerd via maternale doorgave. Het is opvallend dat DDT niet is aangetroffen in alle 3 de adulte vogels, maar slechts in een vogel.

DDT laat na een verbod van ongeveer 50 jaar in Europa nog steeds zijn sporen na. Aangezien DDT al geruime tijd verboden is, is het acuut verminderen van het risico op doorvergiftiging met DDT, bijvoorbeeld via een verbod op gebruik hiervan, onmogelijk. De malariamug (*Anopheles* species) veroorzaakt veel doden in Afrika. Voordat daar binnenshuis DDT verboden kan worden, dient er eerst een haalbaar en effectief alternatief te zijn (WHO, 2011).

5.1.4

Vergelijking uitkomsten met soortgelijke studies

Het aantal gevonden stoffen in de grutto's zelf is laag, in vergelijking met studies naar andere soorten. De gevonden concentraties aan DDT in de eieren en juvenielen zijn wel hoger dan in eerdere studies bij andere vogels. Daarentegen zijn de gevonden concentraties in adulten lager. De gevonden concentratie aan DEET is vergelijkbaar met concentraties uit eerdere studies.

5.2

Aanbevelingen

Dit was een verkennend onderzoek. In vervolgonderzoek is het belangrijk om meer adulte grutto's te analyseren op pesticiden. Hoe meer specifieke informatie bekend wordt over de grutto, hoe beter. Gedacht kan worden aan leeftijd, geslacht, broed- en overwinteringsgebied (waar foerageert de grutto en in welk type gebieden) en de trekroute (met een gezenderde grutto).

Pesticiden hopen waarschijnlijk op in de lever en in het lichaamsvet. Daarom bevelen we aan om in het vervolg niet de gehele vogel te analyseren, maar specifieke weefsels/organen.

Meer inzicht in de specifieke waarde waarbij negatieve effecten op de reproductie van de grutto optreden lijkt wenselijk. Bij een dergelijk vervolgonderzoek, naar grutto-eieren, zou de dikte van de eischaal in relatie tot de gevonden concentratie DDT meegenomen kunnen worden. Ook kan de ontwikkeling van het embryo en het kuiken onderzocht kunnen worden, in relatie tot de concentratie DDT in het ei.

Tenslotte zou de concentratie aan DDT in de bodem en het oppervlaktewater van de overwinteringsgebieden bepaald kunnen worden.

Referenties

Anastassiades, M., Wachtler, A.-K., Kolberg, D.I., Eichhorn, E., Benkenstein, A., Zechmann, S., Mack, D., Barth, A., Wildgrube, C., Sigalov, I., Görlich, S., Dörk, D. & Gerchia, G. (2018). Quick method for the analysis of numerous highly polar pesticides in foods of plant origin via LC-MS/MS involving simultaneous extraction with methanol (QuPPE-Method): II. Food of animal Origin (QuPPE-AO-Method). EURL-SRM, Germany.

Barker, R., (1958). Notes on some ecological effects of DDT sprayed on elms. *Journal of Wildlife Management* 22: 259-274.

Bouwman, H., Viljoen, I.M., Quinn, L.P., Polder, A., (2013). Halogenated pollutants in terrestrial and aquatic bird eggs: converging patterns of pollutant profiles, and impacts and risks from high levels. *Environ. Res.* 126, 240-253.

Buijs, J., & Samwel-Mantingh M., (2019). Een onderzoek naar mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen op veehouderijbedrijven. Bennekom, 2019.

Cooper, K., (1991). Effects of pesticides on wildlife. In: Hayes, W.J., Laws, E.R. (Eds.), *Handbook of Pesticide Toxicology*. Academic Press, San Diego, 463-496.

Custer, C.M., (2011). Swallows as a Sentinel Species for Contaminant Exposure and Effect Studies. In: J.E. Elliott et al. (eds.), *Wildlife Ecotoxicology: Forensic Approaches*, 45. *Emerging Topics in Ecotoxicology* 3.

Garcia-Hernandez, J. et al., (2006). Concentration of contaminants in breeding bird eggs from the Colorado river delta, Mexico. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25, 6, 1640-1647.

Gommers, G., Ryckebusch, Y., Buntinx, I. & van Deale, P., (2019). SOS mezen: Verkennend onderzoek naar pesticiden in dode nestjongen bij kool- en pimpelmezen. Velt.

Guldmond, A., Leendertse, P. & Lommen, J., R. Jansen (Bionet), (2016). Vleermuizen en pesticiden Analyse van de ingekorven vleermuis in Limburg (2016). CLM, rapport-918.

Guldmond, A., Leendertse, P. & Lommen, J. (2018). Pesticiden in de boerenwaluw: Verkennende studie van pesticidenbelasting bij boerenwaluw in Nederland. CLM, rapport-943.

Guldmond, A., Gommer, R., Leendertse, P. & van Oers, K. (NIOO), (2019). Koolmezensterfte en bususmotbestrijding: Pesticidenbelasting bij jonge koolmezen. CLM, rapport-998.

Jonkers, D., (1979). De invloeden van biociden en andere stoffen op vogel- en zoogdierenpopulatie. Intern verslag, Rijksinstituut voor Natuurbeheer, Arnhem.

Mantingh, M. & Buijs, J. Onderzoek naar de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in vier Natura 2000 gebieden in Drenthe en de mogelijke invloed van de afstand van natuurgebieden tot landbouwgebieden op de belasting met bestrijdingsmiddelen. Assen/Bennekom, 2020.

Mora M.A. (1991). Organochlorines and breeding success in cattle egrets from the Mexicali Valley, Baja California, Mexico. *Colonial Waterbirds*. 14, 127-132.

Pelosi, C., C. Bertrand, G. Daniele, M. Coeurdassier, P. Benoit, S. N'elieu, F. Lafay, V. Bretagnolle, S. Gaba, E. Vulliet, C. Fritsch, (2021). Residues of currently used pesticides in soils and earthworms: A silent threat? *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 305, 107-167.

USDoI, (1998). Guidelines for Interpretation of Biological Effects of Selected Constituents in Biota, Water, and Sediment:DDT. US Department of the Interior. Contaminant guidelines. 1-90.

Wei-chun Ma, (1990). Bioaccumulatie en effecten van schadelijke stoffen in het terrestrisch milieu, biomonitoring met regenwormen. *De Levende Natuur*. 91, 4, 168-172.

World Health Organisation. (2011). The use of DDT in malaria vector control. WHO position statement.

Bijlage: Analysepakket pesticiden GC-MSMS & LC-MSMS



Lab Zeeuws-Vlaanderen

 Zandbergestraat 1 - 4569 TC Graauw
 Telefoon +31 (0)114 635 400 - Fax +31 (0)114 635 754
 www.labzvl.nl
 info-zvl@eurofins.com

Documentcode: DRF-133 Version: 15

Title: Data registration form Analysis pesticides

Author: S De Valkenaere Approved by: A Slujska
 Approval date: 22-12-2020 Valid from: 28-12-2020

Belongs to: W3304/WVS-037, W3301/WVS-040, W3501/WVS-044, W3502/WVS-049, W3203/WVS-050, W3204/WVS-052, W3101/WVS-060, W3303/WVS-084, W3201/WVS-092, W3307/WVS-093, W3407/WVS-095, W3306/WVS-098, W3503/WVS-099, W3310/WVS-137, W3302/WVS-145, W3305/WVS-155, W3401/WVS-187, W3312, DRF-260 and DRF-266.

Analysis 1: Pesticides GC-MSMS (GC-MS-Triplequad W3201/WVS-092)

Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)	Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)	Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)	Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)	Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)
(3+ +-) Chloroaniline Q	0.01	Cloquintocet-mexyl	0.01	Fenpropathrin Q	0.01	Leptofos Q	0.01	Profloxidim Q	0.05
1,4-Dimethylnaphthalene Q	0.01	Coumafos Q	0.01	Fenpropidin Q	0.01	Malaaxon (degradation)		Promecarb Q	0.01
1-Naphthylacetamide Q	0.01	Cyanazin Q	0.01	Fenpropimorph Q	0.01	Malathion (Q)	0.01	Prometryn Q	0.01
2,6-Dichlorobenzamide (degradation Dichlobenil) Q	0.01	Cyanofenphos Q	0.01	Fenpyroximate Q	0.02	Mecarbam Q	0.01	Propachlor Q	0.01
3,4-Dichloroaniline Q	0.01	Cyanophos Q	0.01	Fenphon Q	0.01	Mepanipyrin Q	0.01	Propazin Q	0.01
3,5-Dichloroaniline Q	0.01	Cyflote Q	0.01	Fensulfotion Q	0.01	Mephosfolan Q	0.02	Propargite Q	0.02
Acetochloor	0.01	Cyfluthrin Q	0.05	Fenthion Q	0.01	Mepronil Q	0.01	Propazine Q	0.01
Acibenzolar-S-methyl	0.01	Cyhalothrin Q	0.01	Fenthion sulfoxide Q	0.01	Metalaxyl Q	0.01	Propetamphos Q	0.01
Aclonifen Q	0.01	Cypermethrin Q	0.01	Fenothoate Q	0.01	Metazachloor Q	0.01	Propham Q	0.01
Acinathrin Q	0.01	Cyproconazole Q	0.01	Fenvalerate+ Esfenvalerate	0.01	Methacachloor Q	0.01	Propiconazole Q	0.01
Alachloor Q	0.01	Cyprodinil Q	0.01	Fibronil Q	0.005	Methacarbendazolon Q	0.01	Propoxur Q	0.01
Aldrin Q	0.01	Deltamethrin Q	0.01	Fibronil sulfone Q	0.005	Methidathion Q	0.01	Propoxy-carbazono Q	0.05
Allethrin Q	0.02	Demeton-Q Q	0.01	Fibronil-sulfide Q	0.01	Methoxychlor Q	0.01	Procyzamide Q	0.01
Amethrin Q	0.01	Demeton-S-Q	0.01	Fluazifop-butyl Q	0.01	Metobromuron Q	0.01	Proflucarbazone Q	0.01
Antraquinone Q	0.01	Demeton-S-methyl Q	0.01	Flubenzimine Q	0.01	Metolachlor-S Q	0.01	Prothioconazole-deshio Q	0.01
Azinphos-ethyl Q	0.01	Desmethrin Q	0.01	Fluchloralin Q	0.01	Metolcarb Q	0.01	Prothiofos Q	0.01
Azoxystrobin Q	0.01	Diazinon Q	0.01	Flucytrinate Q	0.01	Metoprotin Q	0.01	Pyratufen-ethyl	0.01
Benalaxyl Q	0.01	Dichlobenil (degradation)		Fludioxonil Q	0.01	Metrafenone Q	0.01	Pyrazophos Q	0.01
Benfluralin	0.01	Chlorthiamid) Q	0.02	Fluquinconazole Q	0.01	Metribuzin Q	0.01	Pyridaben Q	0.01
Benfurcarb	as carbosulfan	Dichlofenthiol Q	0.01	Flurprimidol Q	0.01	Meviphos Q	0.01	Pyridaphenthion Q	0.01
Bifenazate Q	0.01	Dicloran Q	0.01	Flusilazole Q	0.01	Mirex Q	0.02	Pyrimethanil Q	0.01
Bifenazate-diazene	0.01	Dicofol Q	0.01	Flutolanil Q	0.01	Molinate	0.01	Pyriproxyfen Q	0.01
Bifenox Q	0.01	Dieldrin Q	0.01	Fluvinalate Q	0.01	Myclobutanil Q	0.01	Quinalphos Q	0.01
Bifenthrin Q	0.01	Diethofencarb Q	0.01	Folpet	0.01 (ECD)	Napropamide Q	0.01	Quinoxifen Q	0.01
Biphenyl Q	0.01	Difenamide Q	0.01	Fonfop Q	0.01	Nitrofen Q	0.01	Quintozene Q	0.01
Bisferanil Q	0.01	Difenoconazole Q	0.01	Formothion Q	0.01	Nitropyrin	0.01	Quizalofop-ethyl Q	0.01
Bromacil	0.01	Diffenican Q	0.01	Fosalan Q	0.01	Nitrothai-Isopropyl	0.01	S 421	0.05
Bromocyclen Q	0.01	Dimethipin Q	0.01	Fosthietan Q	0.01	Norflurazon Q	0.01	Silthiofom Q	0.01
Bromophos-ethyl Q	0.01	Dimethoate Q	0.01	Fthalimide (degradation)		Folpet) Q	0.01	Simazine Q	0.01
Bromophos-methyl Q	0.01	Dimethylaminosulfotoluidide		Folpet) Q	0.01	o,p'-DDD Q	0.01	Spromesifen Q	0.01
Bromopropylate Q	0.01	(DMST) Q	0.01	Fuberidazole	0.01	o,p'-DDE Q	0.01	Spiromesifen Q	0.01
Bromuconazole Q	0.01	Diniconazole Q	0.01	Furalaxyl Q	0.01	Oflurace Q	0.01	Spiroxamine Q	0.01
Bupirimate Q	0.01	Dioxabenzophos	0.01	Hallenprox Q	0.01	Oxadiazon Q	0.01	Sulfotep Q	0.01
Buprofezin Q	0.01	Diphenyl Q	0.01	Haloxifop-ethoxyethyl Q	0.01	Oxadixyl Q	0.02	Sulphur	0.2
Butralin Q	0.01	Diphénylamine Q	0.01	HCH (alpha-) Q	0.01	Oxychlorane	0.01	Sulprofos Q	0.01
Cadusafos Q	0.01	Disulfoton Q	0.02	HCH (beta-) Q	0.01	Oxyfluorfen Q	0.01	Tebuconazole Q	0.01
Captafol	0.05 (ECD)	Disulfoton sulfone Q	0.01	HCH (delta-) Q	0.01	p,p'-DDD + o,p'-DDT Q	0.01	Tebuconazole Q	0.01
Captan	0.01 (ECD)	Disulfoton sulfoxide Q	0.01	HCH (gamma-) (= Lindane)	0.01	p,p'-DDE Q	0.01	Tebuconazole Q	0.01
Carbaryl Q	0.01	Ditalimfos Q	0.01	HCH (gamma-) (= Lindane)	0.01	p,p'-DDT Q	0.01	Telthrin Q	0.01
Carbafuran Q	0.01	Endosulfan (alpha-) Q	0.01	Heptachlor Q	0.01	Paraaxon Q	0.01	Telodrin Q	0.01
Carbafuran-phenol Q	0.01	Endosulfan (beta-) Q	0.01	Heptachlor-endo-epoxide		Paraaxon-methyl Q	0.01	Terbacil Q	0.01
Carbophenothion Q	0.01	Endosulfan-sulphate Q	0.01	(trans) Q	0.02	Parathion Q	0.01	Terbutolone Q	0.01
Carbophenothion-methyl Q	0.01	Endrin Q	0.01	Heptachlor-exo-epoxide (cis)	0.01	Parathion-methyl Q	0.01	Terbutryn Q	0.01
Chinomethionat Q	0.01	EPN Q	0.01	Heptenphos Q	0.01	Penconazole Q	0.01	Terbutylazine Q	0.01
Chlorpyrifos Q	0.01	Epoxiconazole Q	0.01	Hexachlorobenzene Q	0.01	Pendimethalin Q	0.01	Terbutylazine-desethyl Q	0.01
Chlorpyrifos-methyl Q	0.01	EPTC Q	0.01	Hexachlorobutadiene Q	0.01	Pentachloranisol Q	0.01	Tetraclorovinphos (Z-) Q	0.01
Chlorbufam Q	0.01	Eraconazole Q	0.01	Hexaconazole Q	0.01	Pentachlorobenzene Q	0.01	Tetraconazole Q	0.01
Chlordane-cis Q	0.01	Ethion Q	0.01	Hexazinone Q	0.01	Pentachloroaniline Q	0.01	Tetraclorfen Q	0.01
Chlordane-trans Q	0.01	Ethiofomesate Q	0.01	Imazethapyr Q	0.05	Pentachlorophenol Q	0.05	Tetrahydrothallimide	
Chlorfenapyr Q	0.01	Ethoxyprolos Q	0.01	Iprobenfos Q	0.01	(degradation		(degradation	
Chlorfensfen Q	0.01	Ethoxyquin	0.01	Iprodione Q	0.01	capitan/captafol) Q		capitan/captafol) Q	
Chlorfenvinphos-cis Q	0.01	Etofenprox Q	0.01	Isazofos Q	0.01	Permethrin-trans Q	0.01	Permethrin-trans Q	0.01
Chlorfenvinphos-trans Q	0.01	Etridiazole Q	0.01	Isocarbofos Q	0.01	Pierthaan Q	0.01	Permethrin-trans Q	0.01
Chlorfisolazon Q	0.05	Etrifos Q	0.01	Isodrin Q	0.01	Phenothrin Q	0.02	Phenothrin Q	0.02
Chlorobenzilate		Famoxadone Q	0.05	Isofenphos Q	0.01	Phenylfenil-z-Q	0.01	Phenylfenil-z-Q	0.01
(degradation Dicofol) Q		Fenarimol Q	0.01	Isofenphos-methyl Q	0.01	Phosmet Q	0.01	Phosmet Q	0.01
Chloroneb	0.01	Fenazaquin Q	0.01	Isofenphos-oxon		Phospholan	0.02	Phospholan	0.02
Chlorothalonil Q	0.01	Fenclorophos Q	0.01	(degradation Isofenphos) Q	0.01	Picoxystrobin Q	0.01	Picoxystrobin Q	0.01
Chlorpropham Q	0.01	Fenfluthrin Q	0.01	Isoprocarb Q	0.01	Piperonyl butoxide Q	0.01	Piperonyl butoxide Q	0.01
Chlorthal-dimethyl Q	0.01	Fenitrothion Q	0.01	Isoproturon Q	0.01	Pirimicarb Q	0.01	Pirimicarb Q	0.01
Chlorthiamid	0.2	Joodfenfos Q	0.01	Isoxadifen-ethyl Q	0.01	Pirimicarb-desmethyl Q	0.01	Pirimicarb-desmethyl Q	0.01
Chlozolinate Q	0.01	Joodfenfos Q	0.01	Isoxadifen-ethyl Q	0.01	Pirimiphos-ethyl Q	0.01	Pirimiphos-ethyl Q	0.01
Clodinafop-propargyl Q	0.01	Fenoxycarb Q	0.05	Lambda-Cyhalothrin Q	0.01	Pirimiphos-methyl Q	0.01	Pirimiphos-methyl Q	0.01
Clomazone Q	0.01	Fenpiclonil Q	0.01	Lenacil Q	0.01	Profenofos Q	0.01	Profenofos Q	0.01
						Profluralin Q	0.01	Profluralin Q	0.01
								Vinclozolin Q	0.01

Q Accredited by the Raad voor Accreditatie (registration number L201) and belong to Flexible scope. For the accreditation, other than AGF (Potatoes, Vegetables and Fruit) per product group, reference is made to DRF-260 Flexibele scope.

* These are degradation products and are not reported as standard according to EU regulation 396/2005. These degradation products can be reported on request.

** These analyses are only reported on request.

*** The reporting limit for egg and egg products is 0.003 mg/kg.

Exceptions reporting GC-MSMS

If certain components cannot be determined due to, for example, matrix effects, a comment will be made on the analysis report.

The reporting limits are indicative and are subject to change depending on the matrix and the circumstances of the analysis.

ECD: This pesticide is GC-MSMS qualified. Quantification and confirmation was determined with GC-MSMS.

The GC-MSMS analysis package-1 consists of a total of 314 components.

The accreditation other than fruit and vegetables, will be shown on DRF-260 Flexible scope.

**** Chlorothalonil-4-hydroxy is a breakdown product of Chlorothalonil. According to EU regulation 396/2005, this degradation product is only reported for products of animal origin, except honey.

Exceptions reporting LC-MSMS

If certain components cannot be determined due to, for example, matrix effects, a comment will be made on the analysis report.

The reporting limits are indicative and may change depending on the matrix and the circumstances of the analysis.

The LC-MSMS analysis package-2 consists of a total of 413 components.

The accreditation other than fruit and vegetables, will be shown on DRF-260 Flexible scope

Analysis 3: Pesticides LC-MSMS (W3302/WVS-145)

Pesticide (active compound)	Reporting limit (mg/kg)
AMPA Q	0.01
Glufosinate-ammonium (sum) Q	0.01
Glyphosate Q	0.01

The reporting limits mentioned are indicative and can change depending on the matrix and the circumstances of the analysis.

° Accredited by the Raad voor Accreditatie (registration number L201).

The accreditation other than fruit and vegetables, will be shown on DRF-260 Flexible scope

CLM Onderzoek en Advies

Postadres

Postbus 62
4100 AB Culemborg

Bezoekadres

Gutenbergweg 1
4104 BA Culemborg

T 0345 470 700

www.clm.nl