Louis Bolk Instituut

Verkenning residuen van gewasbeschermingsmiddelen in (weide)mest

Martine Bruinenberg, Nick van Eekeren

© 2023 Louis Bolk Instituut

Verkenning residuen van gewasbeschermingsmiddelen in (weide)mest

Martine Bruinenberg, Nick van Eekeren

Trefwoorden: residuen, gewasbeschermingsmiddelen, insecticiden, mest, weiden, insecten

Publicatienummer 2023-024 LbD

33 pagina's

Deze publicatie is beschikbaar via
www.louisbolk.nl/publicaties

www.louisbolk.nl
info@louisbolk.nl
T 0343 523 860
Kosterijland 3-5
3981 AJ Bunnik
@LouisBolk

Louis Bolk Instituut: Onderzoek en advies ter bevordering van duurzame landbouw, voeding en gezondheid

Voorwoord

Dit rapport is het resultaat van een opdracht van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, naar aanleiding van een eerder opgeleverd rapport over kennislacunes omtrent de residuen van gewasbeschermingsmiddelen in mest en de effecten hiervan op mestfauna. Omdat uit dat onderzoek bleek dat er weinig bekend was over concentraties van gewasbeschermingsmiddelen in weidemest, heeft het ministerie van LNV het Louis Bolk Instituut gevraagd hier een oriënterend onderzoek naar uit te voeren.
In dit onderzoek zijn daarom éénmalig mestmonsters op 18 verschillende Nederlandse melkveebedrijven genomen en geanalyseerd op de concentratie aan werkzame stoffen.
In dit rapport worden de resultaten van het onderzoek gerapporteerd. Het project is gefinancierd door het ministerie van LNV (Directie Plantaardige Agroketens en Voedselkwaliteit).

Inhoud

Samenvatting **7**

1 Inleiding en achtergrond **10**

1.1 Aanleiding 10
1.2 Aanvullende aandachtspunten & afbakening 11

2 Onderzoeksopzet **12**

2.1 Definitieve opzet 12
2.2 Stalmest versus weidemest 12

3 Materiaal en methode **13**

3.1 Selectie bedrijven 13
3.2 Monstername 13
3.3 Verwerking monsters 13
3.4 Verwerking resultaten 14

4 Resultaten **15**

4.1 Voedermiddelen bedrijven 15
4.2 Resultaten van de residuen van werkzame stoffen in de mest (gas/liquid chromatografie) 15
4.3 Glyfosaat 18
4.4 Relatie samenstelling rantsoen en werkzame stoffen 19

5 Discussie **22**

5.1 Duiding werkzame stoffen – vergelijking eerder onderzoek 22
5.2 Consequenties van werkzame stoffen in "weidemest" 23

6 Conclusies en aanbevelingen **26**

6.1 Conclusies 26
6.2 Aanbevelingen 27

Literatuur **28**

Bijlage 1: Aangetroffen werkzame stoffen onder de detectiegrens. **30**

Bijlage 2: Aangetroffen werkzame stoffen boven de detectiegrens **31**

Bijlage 3: Werkzame stoffen in weidemest. **32**

Bijlage 4: Werkzame stoffen en andere chemische middelen aangetroffen in drijfmest **33**

Samenvatting

In 2019 is door Buijs Agro-Services en WECF een studie uitgebracht (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019) naar de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen (GBM), biociden en diergeneesmiddelen in mest en de negatieve effecten hiervan op insecten en weidevogels. Dit onderzoek leidde tot verschillende Kamervragen en naar aanleiding daarvan hebben zowel WEnR en Ctgb de onderzoeksresultaten vanuit verschillende perspectieven onderzocht en geduid (Brock et al., 2019; Ctgb, 2019). Naar aanleiding van een Kamermotie heeft LNV vervolgens aan het Louis Bolk Instituut gevraagd te inventariseren welke kennislacunes er zijn omtrent de concentraties van gewasbeschermingsmiddelen in mest en de gevolgen hiervan op mestfauna (Bruinenberg et al., 2021). Hieruit bleek dat er meer inzicht in de concentraties en de risico's daarvan nodig is. Het ministerie van LNV heeft nu gevraagd een oriënterend onderzoek uit te voeren naar residuen van gewasbeschermingsmiddelen in weidemest (koeienvlaaien) op verschillende melkveehouderij bedrijven.
Bij dit onderzoek zijn 18 melkveebedrijven (10 in Noord-Brabant en 8 in Overijssel/ Gelderland) bezocht. Twaalf bedrijven hiervan waren gangbaar, de overige zes (in beide regio's drie) waren biologisch. Op al deze bedrijven is verse mest van vier koeien verzameld (opgevangen met een emmer) en vervolgens op basis van afkalfdatum verdeeld in twee submonsters. De bemonstering vond half januari plaats. Omdat de mest vers is opgevangen en niet van de vloer of uit de mestput is gehaald, zal deze mest goed vergelijkbaar zijn met mest die tijdens het weideseizoen uitgescheiden wordt. De mestmonsters zijn onderzocht op de aanwezigheid van werkzame stoffen en glyfosaat en metabolieten.
Behalve mestmonsters zijn op ieder bedrijf monsters van verschillende voeders (krachtvoeders, bijproducten, eiwitrijke grondstoffen) verzameld. Deze voermonsters zijn in de koeling (droge grondstoffen) dan wel vriezer (natte bijproducten) opgeslagen voor een eventuele latere analyse.

In alle rantsoenen op de onderzochte bedrijven werden krachtvoeders gevoerd. Daarnaast werden op verschillende bedrijven eiwitrijke producten, bijproducten, granen of stro bijgevoerd. Meer informatie hierover staat in Tabel 1. In de mest zijn in totaal 31 verschillende werkzame stoffen aangetroffen, waarvan er 10 alleen kwalitatief zijn aangetoond (waarden onder de bepalingsgrens). Per mestmonster zijn er gemiddeld 5 verschillende werkzame stoffen aangetroffen. Voor de gangbare bedrijven waren dit er meer (6,3 werkzame stoffen per monster) dan voor de biologische bedrijven (3,0 werkzame stoffen per monster). Ook was de gemiddelde som van alle werkzame stoffen per monster hoger op de gangbare bedrijven (43µg per kg droge stof) dan op de biologische bedrijven (20µg per kg droge stof).
De insecticiden cypermethrin (20x) en deltamethrin (12x) en het synergist piperonylbutoxide zijn frequent aangetroffen. De concentraties waren gemiddeld 10µg per kg droge stof, met

een maximum van 20-25µg per kg drogestof voor deltamethrin en cypermethrin en 46µg per kg drogestof voor piperonylbutoxide. Wat betreft de fungiciden werden vooral fthalamide (metaboliet van folpet; aanwezig in alle monsters) en imazalil (16x) veel aangetroffen, waarbij de gehaltes van imazalil hoger waren dan die van fthalamide. Herbiciden die aangetroffen zijn, zijn bijvoorbeeld dicamba (2x) flufenacet (6x), fluroxypyr (8x) en MCPA (12x). Glyfosaatgehaltes waren hoger dan de eerder genoemd werkzame stoffen: het gemiddelde glyfosaatgehalte was 512µg per kg droge stof, met een maximum van 2133µg per kg droge stof mest.
De concentraties van werkzame stoffen, insecticiden, insecticiden+piperonylbutoxide en herbiciden bleken positief gecorreleerd met de gevoerde hoeveelheid bijproducten en de gevoerde hoeveelheid eiwitrijke producten. Ook was er een lichte correlatie tussen de hoeveelheid krachtvoer in het rantsoen en insecticiden + piperonylbutoxide. Glyfosaat en AMPA (metaboliet van glyfosaat) waren juist (licht) negatief gecorreleerd met de hoeveelheid gevoerde granen en met de aangetroffen werkzame stoffen in de mest.
Het aantal werkzame stoffen dat in de mest aangetroffen is, is vergelijkbaar met eerder onderzoek, maar de som van de werkzame stoffen is lager dan in onderzoek van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) en Bruinenberg et al. (2023). De concentraties van bijvoorbeeld deltamethrin en cypermethrin leken onder een direct lethale grens voor kevers te liggen (100µg per kg DS), maar ook bij lagere concentraties van rond de 20µg per kg droge stof kunnen er al effecten op de ontwikkeling en overleving kevers en vliegen optreden (Wardhaugh et al., 1998). Recent gepubliceerd onderzoek van Bruinenberg et al. (2023) laat ook zien dat residuen van gewasbeschermingsmiddelen in weidemest een negatief effect laten zien op de aanwezigheid van mestkevers. Omdat in de meeste monsters ook piperonylbutoxide aangetoond is, treden schadelijke effecten ook eerder op: piperonylbutoxide is geen insecticide maar een synergist. Deze verhoogt de doeltreffendheid van insecticiden en is aanwezig in de meeste producen met pyrethroïden zoals cyperethrin en deltamethrin. Daarnaast zijn er bij verschillende insecten (vlinders, bijen, lieveheersbeestjes, etc) ook negatieve effecten van herbiciden (waaronder glyfosaat) aangetoond (bijvoorbeeld Bohnenblust et al., 2013; Klatyik eet al., 2023) en lijken sommige fungiciden de werking van pyrethroïden te kunnen versterken (bij bijen: Schumann et al., 2022). Of dit voor mestgebonden insecten ook relevant is, is onbekend en zou nader uitgezocht moeten worden.

Als conclusie kan gesteld worden dat in alle mestmonsters, ook in de mest van biologische bedrijven, (residuen van) werkzame stoffen aangetroffen zijn. Deze stoffen zijn over het algemeen niet door de melkveehouder zelf als gewasbeschermingsmiddel ingezet, maar komen het bedrijf binnen via de aankoop van krachtvoer of bijproducten. De aanwezigheid van de werkzame stoffen in de mest betekent dat deze stoffen tijdens het weideseizoen hoogstwaarschijnlijk ook op het land terecht zullen komen tijdens het weiden van de koeien. Ondanks de relatief lage concentraties van insecticiden en andere

werkzame stoffen, kunnen deze wel degelijk effect hebben op overlevings- dan wel voortplantingskansen van insecten. Dit is ook aangetoond voor mestkevers in recent gepubliceerd onderzoek van Bruinenberg et al. (2023).

Omdat in dit onderzoek alleen gekeken is naar concentraties in weidemest, en de voedermiddelen niet geanalyseerd zijn, kan de oorzaak van de insleep niet met zekerheid aan bepaalde producten toegewezen worden, hoewel er een duidelijke correlatie tussen werkzame stoffen, insecticiden en herbiciden enerzijds en de hoeveelheid enkelvoudige voeders (eiwitrijke voeders, bijproducten) anderzijds aangetroffen is. De herkomst van glyfosaat zou daarnaast ook afkomstig kunnen zijn van het ruwvoer in het rantsoen. In een eventueel volgend onderzoek zou hier aandacht aan besteed moeten worden.

Aanbevolen wordt daarom om:

1. Een beter eenduidig inzicht te verkrijgen in de effecten van de aangetroffen concentraties van werkzame stoffen voor mestgebonden insecten. Hierbij naast effecten van insecticiden en piperonylbutoxide ook aandacht voor:
    a. De effecten van herbiciden en fungiciden,
    b. De effecten van fungiciden op de werking van pyrethroiden (insecticiden).
2. De herkomst van de aangetroffen werkzame stoffen in deze mestmonsters te achterhalen door behalve analyses van de betreffende middelen in mest, ook meer analyses van verschillende voedermiddelen uit te voeren.
    a. Wat betreft de screening van werkzame stoffen zijn bijproducten en eiwitrijke voeders hierbij mogelijk het meest relevant
    b. Wat betreft glyfosaat kan ook het effect van het gebruik van glyfosaat bij graslandvernieuwing/ vruchtwisseling mais na grasland of groenbemesters tussen mais en gras niet uitgesloten worden en is daarom ook de ruwvoercomponent van belang.
3. Meer inzicht te genereren in de aanwezigheid van residuen van gewasbeschermingsmiddelen in (geïmporteerde) krachtvoeders en enkelvoudige voeders, zoals bijproducten en eiwitrijke grondstoffen.

1 Inleiding en achtergrond

1.1 Aanleiding

In 2019 is door Buijs Agro-Services en WECF een studie uitgebracht (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019) naar de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen (GBM), biociden en diergeneesmiddelen in mest en de negatieve effecten hiervan op insecten en weidevogels. Dit onderzoek leidde tot verschillende Kamervragen. Wageningen Environmental Research (WEnR) en het Ctgb hebben nadien de onderzoeksresultaten vanuit verschillende invalshoeken nader onderzocht en geduid (Brock et al., 2019; Ctgb, 2019; Deneer et al., 2021). WEnR constateerde dat het rapport methodisch niet goed wordt onderbouwd en een causaal verband tussen chemische stoffen in krachtvoer en mest en de afname van weidevogels niet wordt aangetoond. Het Ctgb deelde deze conclusie en concludeerde dat de gevonden gehalten biociden en GBM in de bodem geen toegestane concentraties overschrijden.

Naar aanleiding van een Kamermotie heeft LNV hierop het Louis Bolk Instituut gevraagd te inventariseren welke *kennislacunes* er zijn over de concentraties residuen van GBM in mest en de (mogelijke) effecten op mestfauna. Uit deze inventarisatie (Bruinenberg et al., 2021) blijkt dat meer inzicht in deze concentraties en de risico's daarvan nodig is.

- Een eerder onderzoek van WENR richtte zich op het uitrijden van drijfmest (uit opslag zoals de stalkelder) uit de *varkens- en kalverhouderij* met daarin diergeneesmiddelen (Lahr et al., 2018). Deze mest (en ook de bodem na toediening van de mest) bleek diverse diergeneesmiddelen te bevatten.
- Gehaltes in mest van *melkkoeien* zijn na de studie van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) verder onderzocht door het Louis Bolk Instituut. De resultaten van dit onderzoek zijn begin 2023 gepubliceerd (Bruinenberg et al., 2023).

Het Ministerie van LNV heeft het Louis Bolk Instituut gevraagd om oriënterend onderzoek uit te voeren naar residuen van gewasbeschermingsmiddelen in weidemest (koeienvlaaien) op verschillende melkveehouderijbedrijven.

Beschrijving van de opdracht zoals aangegeven namens de directie Plantaardige Agroketens en Voedselkwaliteit van het ministerie van LNV:

Aanleiding opdracht
Er is veel maatschappelijke aandacht voor de aanwezigheid van chemische stoffen (uit diergeneesmiddelen, biociden en gewasbeschermingsmiddelen) in mest en de effecten hiervan op voedsel (zoals mestkevers) voor weidevogels. Recent heeft het Louis Bolk Instituut (LBI) de wetenschappelijke literatuur geraadpleegd en mogelijke kennislacunes in beeld gebracht.

De uit te voeren Opdracht
In een onderzoek uit 2021 stelt LBI dat er weinig bekend is over de gehaltes van gewasbeschermingsmiddelen in mest maar dat de eventuele aanwezigheid van hoge gehaltes effecten kunnen hebben op het overleven van mestfauna (zoals de mestkever).

In vervolg hierop willen we graag zo spoedig mogelijk een oriënterend onderzoek plaats laten vinden naar de concentraties van de verschillende werkzame stoffen van gewasbeschermingsmiddelen in weidemest (koeienvlaaien) op Nederlandse melkveehouderijbedrijven.

Doel van de Opdracht
Het bieden van inzicht in de feitelijke concentraties van de verschillende werkzame stoffen uit gewasbeschermingsmiddelen in weidemest (zoals koeienvlaaien) bij Nederlandse melkveehouderijbedrijven.

Onderzoeksvragen
1. Komen werkzame stoffen uit gewasbeschermingsmiddelen in weidemest voor op Nederlandse (melkvee)bedrijven?
2. En zo ja, om welke werkzame stoffen gaat in en welke concentraties worden er gevonden?

1.2 Aanvullende aandachtspunten & afbakening

In aanvulling op de eerdergenoemde uitgangspunten bij de opzet:

- In het onderzoek zijn géén diergeneesmiddelen (zoals avermectinen) en biociden (b.v. voor gebruik in stallen) inbegrepen.
- Door de oorlog in Oekraïne betrekken voerproducenten hun grondstoffen deels elders. Hierdoor verandert de samenstelling van het voer en kunnen de resultaten van het hier voorgestelde onderzoek mogelijk niet 1:1 worden vergeleken met eerdere onderzoeken door WECF en LBI.
- Een ecotoxicologische risicobeoordeling (toxische effecten van de werkzame stoffen op verschillende organismen) maakt géén deel uit van dit oriënterende onderzoek.

2 Onderzoeksopzet

2.1 Definitieve opzet

Er zijn in totaal 36 monsters van verse mest genomen op **18 bedrijven** in (i) Noord-Brabant en (ii) Overijssel (waarvan 1 net over de grens in Gelderland) (twee monsters per bedrijf). Deze monsters zijn geanalyseerd op werkzame stoffen (incl. glyfosaat) om inzicht te krijgen in de mate van insleep van werkzame stoffen op het melkveebedrijf. Er zijn alleen mestmonsters geanalyseerd, maar bij het bedrijfsbezoek zijn ook voermonsters genomen. Deze zijn opgeslagen in de koeling (droge voeders) of vriescel (vochtige voeders) voor eventuele latere analyse.
De focus lag op gangbare melkveebedrijven, omdat verwacht wordt dat de "insleep" van residuen van gewasbeschermingsmiddelen hier hoger is dan bij biologische, extensievere bedrijven met weinig bijvoeding. De verse mest van de gangbare bedrijven is dan ook beschouwd als een 'worst case' voor mest die op andere bedrijven daadwerkelijk in de weide terecht zou komen. In beide regio zijn ook enkele biologische bedrijven bemonsterd om inzicht te krijgen in verschillen tussen gangbare en biologische bedrijven. Om excretie van mest tijdens weidegang na te bootsen is de mest tijdens excretie opgevangen in de stal. Deze verse mest kan daardoor grotendeels gelijk gesteld worden aan mest die tijdens weidegang op het land terecht komt.

2.2 Stalmest versus weidemest

Opdrachtgever hechtte aan een oplevering uiterlijk zomer 2023, maar het uitgangspunt was weidemest. Het was niet mogelijk om werkelijke weidemest te bemonsteren en dan resultaten voor de zomer op te leveren. Immers het weideseizoen start in april, de doorlooptijd van de labanalyse is tenminste twee à drie maanden; er resteert dan geen tijd meer voor het opstellen van de rapportage.
Afgesproken is daarom om mest te bemonsteren in de stalfase vanaf januari 2023. Bij een juiste 'opvang' van de mest, zonder vermenging met urine, wordt geen groot verschil verwacht in de analyse van concentratie werkzame stoffen t.o.v. weidemest; immers is het ruwvoer gedurende het jaar -meestal- afkomstig van hetzelfde bedrijf en is de krachtvoergift gelijk. Deze monsters kunnen aldus representatief worden geacht voor daadwerkelijke weidemest.
Er is daarbij één voorbehoud; vroeg in het jaar zullen boeren nog geen 'pour-ons' tegen vliegen gebruiken; er zullen dus geen residuen van deze middelen in de mest teruggevonden worden (dit t.o.v. het weideseizoen).

3 Materiaal en methode

3.1 Selectie bedrijven

Er zijn 18 bedrijven benaderd om mestmonsters te nemen, waarbij gestreefd werd naar 9 bedrijven in Noord-Brabant en 9 bedrijven in Overijssel/ Gelderland. Eén boer in Overijsel trok zich op het laatste moment terug, waardoor er een extra bedrijf in Noord-Brabant is benaderd. Uiteindelijk zijn er 10 bedrijven in Noord-Brabant (rond Oss, Kaatsheuvel, Tilburg, Eindhoven), 7 in Overijssel (regio Twente, en tussen Zwolle en Raalte) en 1 net over de provinciegrens in Gelderland (regio Lochem) bezocht. In elke regio zijn er drie biologische bedrijven meegenomen. De rest was gangbaar.
Op alle bedrijven is gevraagd om een globaal inzicht in het rantsoen en zijn er maximaal drie monsters genomen van de belangrijkste krachtvoeders en bijproducten. In de opdracht was geen ruimte voor analyse van deze voeders op residuen van gewasbeschermingsmiddelen, maar liggen in de koelcel (droge krachtvoeders) of vriezer (natte bijproducten) om eventueel op een later moment geanalyseerd te worden.

3.2 Monstername

Bedrijven werden bezocht tussen 12 en 20 januari 2023. Op ieder bedrijf werd met een emmer verse mest opgevangen van vier koeien. Deze koeien zijn niet speciaal geselecteerd (aselecte bemonstering), maar er werd gestreefd naar twee nieuwmelkte (relatief kort na afkalven) en twee oudmelkte koeien (relatief lang na afkalven). De reden hiervoor is dat dieren in de eerste helft van de lactatie over het algemeen een hogere melkproductie hebben en daardoor ofwel meer krachtvoer krijgen, ofwel een ander rantsoen hebben. Op ieder van de 18 bedrijven werden vervolgens twee mengmonsters gemaakt op basis van de afkalfdatum, één mestmonster van de nieuwmelkte dieren en één mestmonster van de oudmelkte dieren.

3.3 Verwerking monsters

Na monstername werden de monsters in de koelcel opgeslagen totdat alle monsters verzameld waren. Vervolgens zijn ze opgehaald door Eurofins, Zeeuws-Vlaanderen, om daar aangeboden te worden voor een screeningsanalyse op chemische stoffen, zoals ook toegepast is in het onderzoek van Buijs en Samwel-Manting (2019) en Louis Bolk Instituut (Bruinenberg et al., 2023). Hierbij werden monsters gevriesdroogd en gehomogeniseerd voor analyse. Vervolgens werden ze geëxtraheerd met aceton, petroleum-ether en dichloremethaan met een geoptimaliseerd mini-Luke methode en daarna getest op 664 chemische stoffen en residuen hiervan (kwantitatieve analyse d.m.v. gaschromatografie (Agilent; GC-MSMS) en liquid chromatografie (LC-MSMS)) (Van Eekeren et al., 2022). De detectielimiet hierbij was 1.3µg per kg ds. Glyfosaat en de afbraakproducten (AMPA, glufosinate, MPPA,

N-acetyl glufosinate) werden met single residu analyse geanalyseerd met een detectielimiet van 10µg per kg.

3.4 Verwerking resultaten

De resultaten zijn verwerkt en statistisch geanalyseerd met Excel en Genstat.

4 Resultaten

4.1 Voedermiddelen bedrijven

Van alle bedrijven zijn de belangrijkste voedermiddelen genoteerd. De voeders zijn afkomstig van verschillende voerleveranciers in Nederland. De monsters werden genomen in januari. Daarom was vers gras geen onderdeel van het rantsoen, maar bestond de basis van het rantsoen uit graskuil en maiskuil. Deze beide producten worden in het algemeen op het bedrijf zelf geteeld. Twee van de biologische bedrijven voerden geen snijmais, maar in plaats daarvan bijvoorbeeld een tarwe luzerne mengsel of GPS (Gehele Planten Silage). De hoeveelheid brok in het rantsoen varieerde tussen de 2 en 10 kg (gemiddeld 6 kg), met daarnaast nog een aanvulling met bijvoorbeeld raapzaadschroot, soja en/of granen (gerst, maismeel) als droge grondstoffen en bierbostel, voederbieten, perspulp of dadelpulp als bijproducten. Een aantal veehouders voerde ook stro bij als extra structuurbron. In Tabel 1 staat weergegeven welke soorten bijproducten gebruikt werden en op hoeveel van de bedrijven eiwitrijke producten, granen, bijproducten en stro gevoerd werden. De gemiddelde brokgift was op de gangbare bedrijven iets hoger dan in Tabel 1, namelijk 6,9 per dag voor de nieuwmelkte en 5,2 kg per dag voor de oudmelkte koeien.

Tabel 1. De belangrijkste voedermiddelen op de 18 bemonsterde bedrijven. N is het aantal keer dat de voedermiddelen gevoerd zijn, N gb en N bio het aantal bij gangbare en bij biologische bedrijven. Gemiddelde nieuw en oud is de dagelijkse opname voor nieuw- en oudmelkte koeien.

Voergroep	N	N gb	N bio	Gemiddelde nieuw (kg DS)	Gemiddelde oud (kg DS)	Voorbeeld producten
Brok	18	12	6	5,5	4,2	Productiebrok, B-brok, eiwitkern
Eiwitrijke producten[2]	7	7		1,5 [1]	1,5 [1]	Soja, raap
Granen[2]	5	2	3	0,7 [1]	0,7 [1]	Gerst, maismeel
Bijproducten[2]	8	6	2	2,6 [1]	2,6 [1]	Bierbostel, bietenpulp, voederbiet, dadelpulp
Stro[2]	2	2	0	0,5 [1]	0,5 [1]	Gerststro, tarwestro

[1] gemiddeld opname per dag over de bedrijven die deze producten gevoerd hebben.

4.2 Resultaten van de residuen van werkzame stoffen in de mest (gas/liquid chromatografie)

Op alle bedrijven werden werkzame stoffen in de mest aangetroffen. In totaal zijn er 31 verschillende werkzame stoffen aangetroffen (over alle monsters), waarvan 10 alleen kwalitatief zijn aangetoond (gehaltes lager dan detectielimiet). Dit laatste gold voor middelen als N,N diethyl-m-toluamide (deet), fipronil, prosulfoarb, tebuconazool en tefluthrin (voor karakterisering en toelating, zie bijlage 1). Deet (5x), prosulfocarb (6x) en tebuconazool (7x) zijn hierbij met de hoogste frequentie aangetroffen.
Per mestmonster zijn er gemiddeld vijf werkzame stoffen aangetroffen (Tabel 2) (glyfosaat en residuen hiervan nog buiten beschouwing gelaten – zie daarvoor paragraaf 4.3). Voor

de gangbare bedrijven (6,3 middelen per monster) was dit meer dan voor de biologische bedrijven (3,0 middelen per monster)(Tabel 3). Herbiciden (totaalsom) kwamen hierbij in lagere concentraties voor dan fungiciden (totaalsom) en insecticiden + piperonylbutoxide (totaalsom). De gemiddelde som van alle middelen samen was hoger op de gangbare bedrijven (42,3µg per monster) dan op de biologische bedrijven (19,5 µg per monster) (Tabel 3). Verschillen in aantal en som van totaal, insecticiden en insecticiden+ piperonylbutoxide waren significant verschillend tussen de biologische en gangbare bedrijven. Ook werden er meer verschillende herbiciden aangetroffen in de gangbare monsters. Het aantal en de som van fungiciden en de som van herbiciden waren niet significant verschillend tussen de biologische en gangbare bedrijven.

Tabel 2. Aantal werkzame stoffen onderverdeeld naar type (herbiciden, fungiciden, insecticiden) (n=36). #=aantal ; PBO=piperonylbutoxide. Gemiddelde uitgedrukt in µg per kg DS mest.

	Gem.	**stdev**	**Min**	**max**
Som werkzame stoffen	34,7	31,2	3,4	119,3
# middelen	5,2	2,9	1,0	10,0
Som insecticiden	7,5	8,8	0,0	26,8
# insecticiden	1,3	1,1	0,0	4,0
Som insectic.+PBO	13,2	18,2	0,0	72,7
# insectic.+PBO	1,9	1,4	0,0	5,0
Som fungiciden	15,8	17,9	1,5	57,9
# fungiciden	2,1	1,3	1,0	6,0
Som herbiciden	5,7	14,9	0,0	67,9
# herbiciden	1,2	1,5	0,0	4,0

Tabel 3. Concentraties van werkzame stoffen op biologische en gangbare bedrijven in µg per kg DS mest, onderverdeeld naar type (insecticide, fungicide, herbicide). #=aantal ; PBO = piperonylbutoxide.

	Gangbaar (n=24)			**Biologisch (n=12)**			**Significantie**
	Gem.	stdev	max	Gem.	stdev	max	
Som totaal	42,3	32,7	119,3	19,5	21,8	66,9	*
#totaal	6,3	2,2	10,0	3,0	2,8	10,0	***
Som insecticiden	10,7	9,1	26,8	1,2	2,3	8,0	***
# insecticiden	1,7	1,0	4,0	0,7	1,0	3,0	**
Som insectic.+PBO	19,2	19,7	72,7	1,2	2,3	8,0	**
# insectic.+PBO	2,5	1,3	5,0	0,7	1,0	3,0	***
Som fungiciden	14,7	17,2	57,9	18,0	19,8	57,3	
# fungiciden	2,0	1,0	5,0	2,1	1,7	6,0	
Som herbiciden	8,3	17,8	67,9	0,3	0,7	2,2	
# herbiciden	1,7	1,5	4,0	0,3	0,6	2,0	**

*Significantie: ***: P-waarde<0.001; **: P-waarde<0.01; *: P-waarde<0.05*

Omdat de monsters in twee regio's genomen zijn, is ook gekeken naar verschillen tussen beide regio's. In Tabel 4 is alleen de som van de verschillende typen aangegeven, maar in alle gevallen waren de gehaltes hoger in Overijssel/Gelderland dan in Noord-Brabant. Bij de analyse is ook rekening gehouden met verschillen in lactatiestadium (nieuwmelkte en oudmelkte koeien), maar hiervan werden geen effecten terug gezien. Het verschil in regio is zowel terug te zien bij de gangbare als bij de biologische bedrijven. Opvallend is de relatief hoge concentratie aan fungiciden op de biologische bedrijven in Overijssel.

Tabel 4. Som van aangetroffen middelen in Noord-Brabant (n=10) en Overijssel/Gelderland(n=8)(µg per kg DS)

	N-Brabant		**Overijssel/Gelderland**		**P-W**		
	Gangbaar	Biologisch	Gangbaar	Biologisch	Type	Regio	T*R
Totaal	19,8	4,5	73,8	34,5	***	***	NS
Insecticiden	7,4	0,7	15,3	1,7	***	**	NS
Insect+PBO	12,3	0,7	29,0	1,7	**	*	NS
Fungiciden	5,6	3,8	27,4	33,2	NS	***	NS
Herbiciden	1,9	0,0	17,4	0,6		*	NS

*Significantie: ***: P-waarde<0.001; **: P-waarde<0.01; *: P-waarde<0.05*

Er zijn 21 verschillende werkzame stoffen aangetroffen boven de LOQ (Limit Of Quantification - bepalingslimiet). Deze zijn weergegeven in Tabel 5. Een aantal werkzame stoffen werd een enkele keer en in een lage concentratie aangetroffen, waaronder een aantal werkzame stoffen dat inmiddels geen toelating meer kent in Nederland, zoals tebufenpyrad (insecticide), 6-benzylandenine (groeiregulator) en chloorprofam (herbicide). Insecticiden die frequent zijn aangetroffen zijn cypermethrin (20x), deltamethrin (12x) en piperonylbutoxide (20x). Piperonylbutoxide is feitelijk geen insecticide maar een synergist. Deze verhoogt de doeltreffendheid van insecticiden en is aanwezig in de meeste producen met pyrethroïden zoals cyperethrin en deltamethrin. Gehaltes aan insecticiden lagen gemiddeld rond de 10µg per kg droge stof en met een maximum van 20-25 (cypermethrin en deltamethrin) en 46 (piperonylbutoxide).
Wat betreft de fungiciden werden vooral fthalamide (metaboliet van folpet; aanwezig in alle monsters) en imazalil (16x) veel aangetroffen. Concentraties van imazalil waren hoger dan van fthalamide. De herbiciden flufenacet (6x), fluroxypyr (8x) en MCPA (12x) werden het vaakst aangetroffen, maar de concentratie van dicamba (2x) was het hoogst (gemiddeld 22 µg per kg ds).

Tabel 5. Aangetroffen gekwantificeerde middelen (boven de LOQ), gemiddelde over alle 18 bedrijven / 36 monsters (µg per kg DS). Het aantal keer dat de verschillende middelen voorkomen, het gemiddelde, de standaarddeviatie en de maximale waarde.

		Aantal	Gemiddeld	Stdev	Max
Cypermethrin	*I*	20	7,0	5,2	20,2
Deltamethrin	*I*	12	9,1	7,1	25,0
*Etofenprox**	*I*	2	3,1	2,4	4,8
Flupyradifurone	*I*	1	2,9	-	2,9
Pyridalyl	*I*	1	4,5	-	4,5
*Tebufenpyrad**	*I*	1	0,6	-	0,6
Piperonylbutoxide	*S*	20	10,3	12,2	46,4
Azoxystrobin	*F*	3	2,3	0,7	3,2
Fluopyram	*F*	1	2,1	-	2,1
Fthalamide (afbr. folpet)	*F*	36	4,3	2,0	10,5
Imazalil	*F*	16	22,4	17,9	53,4
Tebuconazool	*F*	5	7,2	7,5	17,8
*6-Benzyladenine**	*PGR*	1	1,3	-	1,3
2_4-D	*H*	3	2,0	1,2	3,3
*Chloorprofam**	*H*	1	0,7	-	0,7
Dicamba	*H*	2	21,7	5,0	25,2
Flufenacet	*H*	6	1,6	0,3	2,1
Fluroxypyr	*H*	8	4,6	5,5	16,3
*Fluthiacet-methyl**	*H*	3	4,8	1,9	6,7
MCPA	*H*	12	7,3	10,6	33,4
Pendimethalin	*H*	3	0,4	0,1	0,5

**middelen die niet (meer) toegelaten zijn in Nederland.*

4.3 Glyfosaat

Wat betreft glyfosaat, is er geanalyseerd op glyfosaat en de afbraakproducten AMPA, glufosinate, MPPA en N-acetyl-glufosinate. Glyfosinate en MPPA zijn hierbij niet aangetroffen (Tabel 6). In vrijwel alle monsters van gangbare bedrijven werd glyfosaat aangetroffen (op 3 monsters op 2 verschillende gangbare bedrijven in Overijssel en één bedrijf in Noord-Brabant na), terwijl alle biologische monsters glyfosaatvrij waren. Het gemiddelde glyfosaatgehalte van de gangbare bedrijven was 512µg per kg droge stof, met een maximum van 2133µg per kg droge stof mest.

Tabel 6. Aangetroffen concentraties (µg per kg DS) van glyfosaat, AMPA en N-acetyl glyfosinate in de verschillende monsters.

	N-Brabant		**Overijssel**		**P-W**		
	Gangbaar	Biologisch	Gangbaar	Biologisch	Type	Regio	T*R
Glyfosaat	642	0	178	0	***	**	NS
AMPA	218	0	77	0	***	*	NS
N-acetyl glufosinate	32	0	34	0	*		NS

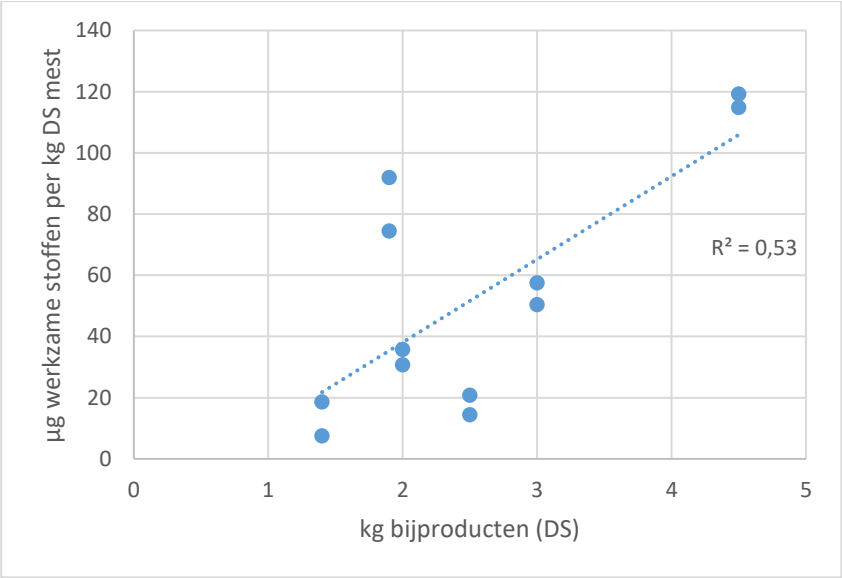
*Significantie: ***: P-waarde<0.001; **: P-waarde<0.01; *: P-waarde<0.05*

Waar bij de screening aan werkzame stoffen de concentraties vaak hoger waren in Overijssel, bleken concentraties aan glyfosaat juist hoger te liggen in Noord-Brabant.

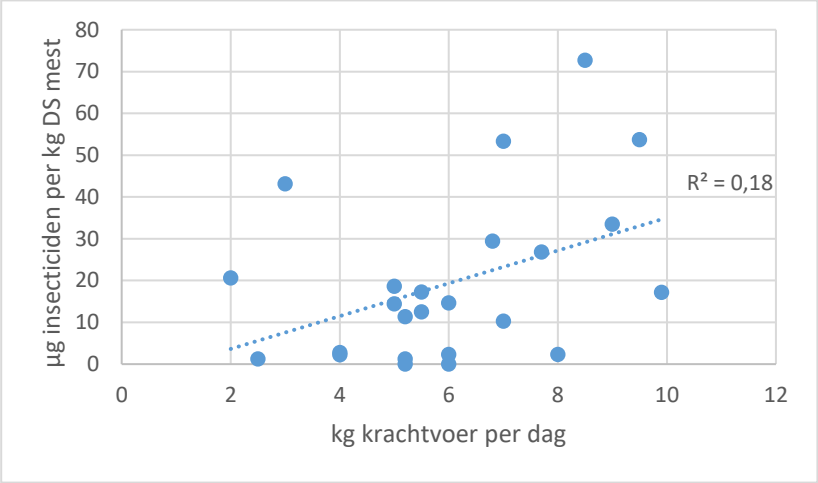
4.4 Relatie samenstelling rantsoen en werkzame stoffen

Op basis van de globale rantsoensamenstelling en de (residuen van) werkzame stoffen in de mest is gekeken naar de relatie hiertussen en welk type veehouder meer risico loopt op een hogere verontreiniging in de mest. Hierbij blijkt dat met name het voeren van veel verschillende producten in het rantsoen of hogere hoeveelheden krachtvoeders effecten heeft op de concentraties aan werkzame stoffen in de mest. Dit is zichtbaar in Figuur 1 en Figuur 2. De biologische bedrijven zijn hierbij buiten beschouwing gelaten. Het is hierbij belangrijk te realiseren dat:

- Op verschillende bedrijven verschillende typen brok worden gevoerd en deze typen zijn onder één noemer geplaatst.
- Bijproducten zijn gegroepeerd en niet op alle bedrijven worden bijproducten gevoerd.
- Granen zijn gegroepeerd en niet op alle bedrijven worden granen gevoerd.
- Eiwitrijke grondstoffen zijn gegroepeerd en niet op alle bedrijven worden eiwitrijke grondstoffen gevoerd.



Figuur 1. De relatie tussen kg bijproducten in het rantsoen en de som van werkzame stoffen in de mest (µg kg DS mest).



Figuur 2. De relaties tussen de hoeveelheid krachtvoer (kg brok) in het rantsoen en de som van insecticiden in de mest (µg per kg DS mest).

Om een beter inzicht te geven in de relatie tussen rantsoencomponenten en de aanwezigheid van werkzame stoffen in de mest, is in Tabel 7 een correlatietabel gegeven. Hieruit blijkt dat de hoeveelheid werkzame stoffen, insecticiden (eventueel + piperonylbutixide) en herbiciden positief gecorreleerd zijn met bijproducten en eiwitrijke grondstoffen. Graanproducten zijn negatief gecorreleerd met AMPA. Graanproducten werden echter maar bij twee gangbare bedrijven gevoerd. Opvallend is ook dat AMPA negatief gecorreleerd is met fungiciden (en ook niet-significant negatief gecorreleerd is met de andere werkzame stoffen). Dit wordt mogelijk verklaard door het gebruik van glyfosaat in de maisteelt, bijvoorbeeld bij het gebruik van groenbemesters tussen mais en gras, terwijl daar nauwelijks andere middelen worden gebruikt.

Tabel 7. De correlaties tussen rantsoencomponenten en werkzame stoffen in de mest. Significante correlaties zijn dikgedrukt.

	Totbrok	**Bijprod.**	**Eiwitpr.**	**Graanpr.**	**WS[1]**	**Insectic.**	**insectPBO[1]**	**Fungic.**	**Herbic.**	**Glyfosaat**	**AMPA**
Totaal brok	-										
bijproduct	-0,07	-									
eiwitbijprod	-0,02	**0,87**	-								
graanbijpro	0,14	-0,08	0,133	-							
WS[1]	-0,01	**0,58**	**0,70**	0,34	-						
insecticiden	0,29	**0,52**	**0,56**	0,12	**0,78**	-					
Insect.+ PBO[2]	**0,42**	**0,55**	**0,58**	0,36	**0,76**	**0,93**	-				
fungiciden	**-0,41**	-0,25	-0,14	0,25	0,23	-0,19	-0,30	-			
herbiciden	-0,09	**0,71**	**0,78**	-0,01	**0,78**	**0,59**	**0,57**	-0,21	-		
Glyfosaat	0,21	-0,11	-0,15	-0,36	**-0,42**	-0,33	-0,29	-0,39	-0,07	-	
AMPA	0,07	-0,05	-0,12	**-0,47**	-0,28	-0,30	-0,26	**-0,42**	0,18	**0,85**	-

[1] werkzame stoffen, [2]Insecticiden + synergist piperonylbutoxide

5 Discussie

5.1 Duiding werkzame stoffen – vergelijking eerder onderzoek

Het aantal werkzame stoffen is vergelijkbaar met onderzoek 2020 (Bruinenberg et al., 2023, Bijlage 3), maar concentraties zijn lager: in 2020 112 tot 310µg per bedrijf, nu 3 tot 119µg per bedrijf. De concentraties waren ook lager dan de concentraties in de drijfmest (mest en urine) in het onderzoek van Buijs en Samwel-Manting (2019; Bijlage 4). Een oorzaak zou toch kunnen liggen in het voeren van een winterrantsoen in het huidige onderzoek. Hierdoor gaan in producten als bierbostel, maar met name ook in graskuil, nog omzettingsprocessen door, waardoor residuen van gewasbeschermingsmiddelen gemetaboliseerd zouden kunnen worden. In het onderzoek uit 2020 (Bruinenberg et al., 2023) waren de concentraties van werkzame stoffen in gras en graskuil lager dan in de bijproducten en het krachtvoer, maar de concentratie in gras en in graskuil waren onderling wel op hetzelfde niveau. Gezien de lage concentraties in gras, is het waarschijnlijk dat de werkzame stoffen die aangetroffen zijn in de mest (deels) niet door de melkveehouders ingezet zijn als gewasbeschermingsmiddel of diergeneesmiddel, maar het bedrijf binnen gekomen zijn door de aankoop van krachtvoer of bijproducten.

Insecticiden

Cypermethrin was in eerder onderzoek gemiddeld 46µg per kg DS drijfmest (6-87; Buijs en Samwel-Manting, 2019) en 62µg per kg DS (weide)mest (21-110; Bruinenberg et al., 2023), terwijl het in het huidige onderzoek 7µg per kg DS (1-10) was. De frequentie was wel hoog: cypermethrin was aanwezig bij 10 van de 18 bedrijven (56%). In het onderzoek van Bruinenberg et al. (2023) werd het in 4 van de 8 bedrijven (50%) aangetroffen, maar in het onderzoek van Buijs en Samwel-Manting (2019) slechts in 2 van de 27 (drijfmest)monsters (7%). Deltamethrin is in dit onderzoek ook veelvuldig aangetroffen (12 keer), terwijl dit in eerder onderzoek niet het geval was. Dit kan veroorzaakt zijn door een eerder gebruik van bijvoorbeeld Butox (een deltamethrin-houdend anti-parasitair middel), maar ook door andere grondstoffen in het rantsoen. Cypermethrin wordt bijvoorbeeld in de gewasbescherming van granen gebruikt en kan op die manier in krachtvoer of bijproducten terecht komen.

Fungiciden

Imazalil werd in het onderzoek uit 2020 (Bruinenberg et al., 2023) niet aangetroffen en in het huidige onderzoek zeer regelmatig. Dit product wordt bijvoorbeeld gebruikt om pootaardappelen te beschermen tegen schimmels, maar het wordt ook als veterinair middel tegen huidschimmels gebruikt onder de naam enilconazool – ook voor runderen – en zou dus ook een veterinaire herkomst kunnen hebben.

Herbiciden

In het onderzoek uit 2020 (Bruinenberg et al., 2023) werd chloorprofam veel aangetroffen. Dit middel is inmiddels verboden en is in het huidige onderzoek niet meer aangetroffen. Echter, in 2020 werden geen andere herbiciden in de weidemest aangetroffen, terwijl er nu dicamba, flufenacet, fluroxypyr en fluthiacet-methyl aangetroffen zijn. Dit heeft mogelijk te maken met de andere bedrijfsvoering in deze regio: dicamba, fluroxypyr en fluthiacet-methyl worden bijvoorbeeld wel als onkruidbestrijding bij mais ingezet, terwijl flufenacet ingezet wordt bij aardappels. In het veenweidegebied worden deze gewassen niet geteeld, maar op zandgronden wel. De herkomst van deze middelen kan dan ook afkomstig zijn uit (snij)mais teelt, maar ook uit de teelt van de krachtvoergrondstoffen of verschillende bijproducten.

Glyfosaat is in het onderzoek van Bruinenberg et al. (2023) niet meegenomen, maar in het onderzoek van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) werd gemiddeld 46µg glyfosaat en 15 µg AMPA per kg verse mest aangetroffen. Uitgaande van een gemiddelde van 9% drogestof in mest, komt dit op 522µg glyfosaat en 167µg AMPA per kg DS drijfmest. Dit is ongeveer vergelijkbaar met de concentraties in het huidige onderzoek.

5.2 Consequenties van werkzame stoffen in "weidemest"

In Tabel 8 zijn de belangrijkste werkzame stoffen die in de mest van dit onderzoek werden aangetroffen weergegeven. Deze werkzame stoffen hadden of een maximale concentratie >5µg per kg DS, óf ze werden vaker dan 5x in de mest aangetroffen. De werkzame stoffen zullen per type één voor één besproken worden.

Insecticiden

In dit onderzoek werden de insecticiden cypermethrin en deltamethrin regelmatig aangetroffen in concentraties van rond de 10µg per kg DS en met een maximum van 20-25µg per kg DS (Tabel 8). Eerder onderzoek heeft aangetoond dat cypermethrin en deltamethrin zorgen voor lage overlevingskansen van insecten (kevers, vliegen) bij een concentratie vanaf 100µg per kg DS mest, maar ook bij lagere concentraties, rond de 20 µg per kg DS kunnen al effecten op de ontwikkeling en overleving van kevers en vliegen optreden (Wardhaugh et al., 1998). Soms is dit niet direct zichtbaar, bijvoorbeeld als dit samen gaat met motorische problemen en verminderde vruchtbaarheid / uitkomen van eieren. In het onderzoek uit 2020 (Bruinenberg et al., 2023) bleek het aantal kevers het hoogst te zijn op biologische bedrijven waar helemaal geen insecticiden in de mest werden aangetoond.

Piperonylbutoxide is geen insecticide en zal op zichzelf geen of nauwelijks effect op insecten hebben, maar het versterkt de werking van pyrethroiden (cypermethrin,

deltamethrin). Een relatief lage concentratie aan cypermethrin of deltamethrin kan door de aanwezigheid van piperonylbutoxide daardoor toch een relatief sterk effect hebben. Piperonylbutoxide komt ook in de mest vrijwel niet op zichzelf voor, maar altijd in combinatie met een insecticide.

Tabel 8. De belangrijkste gewasbeschermingsmiddelen aangetroffen in de mest op de verschillende bedrijven.

		Aantal mestmonsters	**Gemiddeld µg per kg DS**	**Stdev**	**Max µg per kg DS**
Cypermethrin	*I*	20	7,0	5,2	20,2
Deltamethrin	*I*	12	9,1	7,1	25,0
Piperonylbutoxide	*S*	20	10,3	12,2	46,4
Fthalamide (afbr. folpet)	*F*	36	4,3	2,0	10,5
Imazalil	*F*	16	22,4	17,9	53,4
Tebuconazool	*F*	5	7,2	7,5	17,8
Dicamba	*H*	2	21,7	5,0	25,2
Flufenacet	*H*	6	1,6	0,3	2,1
Fluroxypyr	*H*	8	4,6	5,5	16,3
*Fluthiacet-methyl**	*H*	3	4,8	1,9	6,7
MCPA	*H*	12	7,3	10,6	33,4
Glyfosaat	*H*	22	512	450	2133
AMPA	*H*	19	201	136	583

**middelen die niet (meer) toegelaten zijn in Nederland.*

Fungiciden

Van de drie aangetroffen fungiciden, kwam Imazalil voor in de hoogste concentratie (gemiddeld 22, maximaal 53 µg per kg DS). Fthalamide en tebuconazool kwamen voor in concentraties rond de 10µg per kg DS. Uit Duits onderzoek is gebleken dat fungiciden een (eventueel indirect) effect op insecten kunnen hebben: sommige fungiciden kunnen bijvoorbeeld – bij bijen - de toxiciteit van pyrethroïden verhogen (Schumann et al., 2022). De concentratie wordt hier niet bij genoemd. Of dit effect van fungiciden op de toxiciteit van pyrethroïden voor bijen ook voor andere insecten geldt, is niet bekend.

Herbiciden

Niet voor alle herbiciden die in dit onderzoek aangetroffen zijn, is makkelijk informatie beschikbaar met betrekking tot effecten van herbiciden in mest op (mestgebonden) insecten. Echter, bijvoorbeeld voor 2,4-D en dicamba is gevonden dat het toepassen van de aanbevolen hoeveelheid als herbicide (gesimuleerde veldtoepassing in de VS; een druppel van 0.5µL met een concentratie van 250µg/mL op de rug van het lieveheersbeestje plaatsen) ook een lethaal en sublethaal effect heeft op kevers (Freydier en Lundgren, 2016).

Ander Amerikaans onderzoek toonde aan dat bij rupsen van de distelvlinder, die foerageerden op met dicamba behandelde distels, een lager larf- en popgewicht hadden dan de controlegroep (Bohnenblust et al., 2013), maar dit kan behalve door directe effecten (opname dicamba) ook door indirecte effecten (kleinere/minder distels) komen. Bij dit onderzoek, waarbij de insecten in aanraking gebracht werden met 2µL oplossing (met concentraties tussen de 30µg en 3g/L dicamba), werd geen verschil gevonden in overleving tussen de insecten op lagere en op hogere doseringen. Wat een effect van een Amerikaanse veldtoepassing van dicamba op vlinders en lieveheersbeestjes betekent voor eventuele effecten van de aangetroffen concentraties in weidemest met betrekking tot mestgebonden insecten onder Nederlandse omstandigheden is niet bekend. Hier zou verder naar gekeken moeten worden.

Van de andere aangetroffen herbiciden (fluroxypyr, fluthiacet-methyl en MCPA) is er geen snel toegankelijke informatie beschikbaar over effecten op (mestgebonden) insecten. Van bijvoorbeeld fluroxypyr is in toxicologisch onderzoek aangetoond dat het effecten heeft op de embryologie bij zebravissen (vanaf een concentratie van 10 µM/L; An et al., 2021). Van MCPA wordt gezegd dat het hormoon verstorend is en dat er effecten zijn op algen en vissen – wel pas bij concentraties vanaf 30-50 mg/L (Morton et al., 2019), veel hoger dan wat in dit onderzoek is aangetroffen. Hoe gevoelig mestgebonden insecten voor deze herbiciden zijn, is niet bekend, maar er kan niet met zekerheid gezegd worden dat herbiciden onschadelijk zijn voor mestgebonden insecten. Echter, in dit oriënterende onderzoek was de concentratie van de verschillende herbiciden (m.u.v. glyfosaat) lager dan die van fungiciden en insecticiden.

Glyfosaat/AMPA

Concentratie van glyfosaat was hoger dan van de andere werkzame stoffen. Gemiddeld zat er 512µg glyfosaat en 201µg AMPA per kg DS mest, met een maximum van 2133µg glyfosaat en 583µg AMPA per kg DS. De laatste jaren is steeds duidelijker geworden dat blootstelling aan glyfosaat wel degelijk negatieve effecten op invertebraten (bijen, muggen, gaasvliegjes, spinnen) heeft – voor bijen werd een doseringsafhankelijke mortaliteit vastgesteld bij 10 mL glyfosaat per liter oplosmiddel (Klátyik et al., 2023) - doordat het het immuunsyseem onderdrukt (Smith et al., 2021). Glyfosaat blokkeert de symbiotische relatie tussen bacteriën en insecten (Kiefer et al., 2021), waardoor insecten die blootgesteld worden aan glyfosaat enkele essentiële componenten, zoals aminozuren, niet krijgen. Bovendien heeft het bijvoorbeeld bij bijen effect op de gevoeligheid voor infecties als gevolg van wijzigingen in het microbioom in de darm. Glyfosaat kan dus wel degelijk een negatief effect hebben op de insectenstand. De concentraties waarbij effecten optreden zijn vaak niet duidelijk. Het kan gaan om een reguliere velddosering (gaasvliegjes, muggen) of om concentraties van enkele mg per liter nectar (bijen) (Klátyik et al., 2023). In hoeverre en bij welke concentratie de consequenties voor mestgebonden insecten vergelijkbaar zijn met die voor andere insecten, is niet duidelijk en zou verder uitgezocht moeten worden.

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

- In alle mestmonsters, in beide regio's (Noord-Brabant en Overijssel/Gelderland), zijn werkzame stoffen aangetroffen. Ook in de mestmonsters van biologische bedrijven werden werkzame stoffen gevonden, hoewel het aantal en de concentraties van de stoffen bij biologische bedrijven wel lager was dan bij gangbare bedrijven.
- De werkzame stoffen zijn mogelijk niet door de melkveehouder zelf als gewasbeschermingsmiddel ingezet, maar komen het bedrijf binnen via de aankoop van krachtvoer of bijproducten.
- Aangetroffen werkzame stoffen waren zowel insecticiden als fungiciden en herbiciden (waaronder ook glyfosaat).
- Het aantal werkzame stoffen dat aangetroffen is in de mest in het huidige onderzoek is vergelijkbaar met het aantal werkzame stoffen dat aangetroffen is in de mest in 2020 (Bruinenberg et al., 2023), maar de gehaltes in het hier uitgevoerde onderzoek waren lager. Hoewel dit niet verwacht was kan dit mogelijk toch te maken hebben met het tijdstip monstername.
- Concentraties van glyfosaat waren in het huidige onderzoek op de gangbare bedrijven vergelijkbaar met concentraties in drijfmest in het onderzoek van Buijs en Samwel-Mantingh (2019).
- Uit het onderzoek kan geconcludeerd worden dat de aanwezigheid van werkzame stoffen in het onderzoek van Buijs en Samwel-Mantingh (2019) geen toevalstreffer was en dat ook in mest werkzame stoffen in dusdanige concentraties aanwezig zijn dat effecten op mestgebonden insecten niet uit te sluiten zijn. Recent gepubliceerd onderzoek van Bruinenberg et al., (2023) laat ook zien dat weidemest met werkzame stoffen een negatief effect heeft op aanwezigheid van kevers in de mest.
- Omdat er geen analyses zijn gedaan van voedermiddelen is niet duidelijk aan te geven wat de herkomst van de werkzame stoffen in de mest is, maar de kans is groot dat deze met name afkomstig zijn van verschillende grondstoffen in het basisrantsoen. De herkomst van glyfosaat zou daarnaast ook afkomstig kunnen zijn van het ruwvoer in het rantsoen. In een eventueel volgend onderzoek zou hier aandacht aan besteed moeten worden.

6.2 Aanbevelingen

In alle mestmonsters, ook in de biologische, zijn residuen van werkzame stoffen gevonden. Dit betekent dat deze stoffen tijdens het weideseizoen waarschijnlijk ook op het land terecht komen tijdens het weiden van de koeien. Ondanks de relatief lage concentraties van insecticiden en andere stoffen, kunnen deze wel degelijk effect hebben op overlevings- dan wel voortplantingskansen van insecten.
Omdat in dit onderzoek alleen gekeken is naar concentraties in mest, kan de oorzaak van de insleep niet met zekerheid aan bepaalde producten toegewezen worden, hoewel er een duidelijke correlatie tussen werkzame stoffen, insecticiden en herbiciden enerzijds en de hoeveelheid enkelvoudige voeders (eiwitrijke voeders, bijproducten) anderzijds aangetroffen is.
Aanbevolen wordt daarom om:

1. Een beter eenduidig inzicht te verkrijgen in de effecten van de aangetroffen concentraties van werkzame stoffen voor mestgebonden insecten. Hierbij naast effecten van insecticiden en piperonylbutoxide ook aandacht voor de effecten van:
    a. Herbiciden (waaronder ook glyfosaat) en fungiciden,
    b. De effecten van fungiciden op de werking van pyrethroiden (insecticiden).
2. De herkomst van de aangetroffen werkzame stoffen in mest te achterhalen door behalve analyses van de betreffende stoffen in mest ook meer analyses van verschillende voedermiddelen uit te voeren.
    a. Wat betreft de screening van werkzame stoffen zijn bijproducten en eiwitrijke voeders hierbij mogelijk het meest relevant
    b. Wat betreft glyfosaat kan ook het effect van het gebruik van glyfosaat bij graslandvernieuwing / vruchtwisseling mais na grasland of groenbemesters tussen mais en gras niet uitgesloten worden en is daarom ook de ruwvoercomponent van belang.
3. Meer inzicht te genereren in de aanwezigheid van werkzame stoffen in (geïmporteerde) krachtvoeders en enkelvoudige voeders, zoals bijproducten en eiwitrijke grondstoffen.

Literatuur

An, G., H. Park, W.Lim & G. Song, 2021. Fluroxypyr-1-methylesterheptyl ester interferes with the normal embryogenesis of zebrafish by inducing apoptosis, inflammation, and neurovascular toxicity. Comp Biochem Physiol C Toxicol Phramacol. 247, 109069.

Bohnenblust E, Egan J, Mortensen D, Tooker J. Direct and indirect effects of the synthetic-auxin herbicide dicamba on two lepidopteran species. *Environmental Entomology*. 2013;**42**(3):586–594. doi: 10.1603/EN13021.

Brock T., J. Lahr, D. Melman, T. Visser & Louise Wipfler (2019) Duiding van het rapport 'Een onderzoek naar de mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen op veehouderijen' door Jelmer Buijs en Margriet Samwel-Mantingh. Notitie, Wageningen Environmental Research, Wageningen, 19 april 2019, 47 blz.

Bruinenberg M., J. Pijlman, M. van Agtmaal, J. Sleiderink & N. van Eekeren (2021) Verspreidingsroutes van residuen van gewasbeschermingsmiddelen in krachtvoer op melkveebedrijven en de mogelijke effecten hiervan op het voedselaanbod voor weidevogels. Een verkenning van de route en geïdentificeerde kennislacunes op basis van literatuur en expertconsultatie. Rapport, publicatienr. 2021-031LbD, Louis Bolk Instituut, Bunnik, 89 blz.

Bruinenberg, M., M. van Agtmaal, N. Hoekstra & N. van Eekeren, 2023. Residues of pesticides in dairy cow rations and fly treatments reduce number of Coleoptera in dung. Agriculture, Ecosystems and Environment 344, 108307.

Buijs J. & M. Samwel-Mantingh (2019) Een onderzoek naar mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen op veehouderijbedrijven. Onderzoeksrapport, Buijs Agro-Services, WECF Nederland, 173 blz.

Ctgb (2019) Ctgb-advies betreffende het rapport 'Een onderzoek naar mogelijke relaties tussen de afname van weidevogels en de aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen op veehouderijbedrijven. Notitie incl. appreciatie, College voor de Toetsing van Gewasbeschermingsmiddelen en Biociden, Bennekom, 22 mei 2019, 23 blz.

Deneer J., D. Belgers, M. Thomas & I. Roessink (2020) Milieurisico's bestrijdingsmiddelen en veterinaire stoffen in mest via effecten op de voedselketen voor weidevogels. Rapport nr. 3037, Wageningen Environmental Research, Wageningen, 68 blz.

Freydier, L. & Lundgren J.G., 2016. Unintended effects of the herbicides 2,4-D and dicamba on lady beetles. Ecotoxicology 25, 1270-1277.

Kiefer, J.S.T., S. Batsukh & E. Bauer, *2021* Inhibition of a nutritional endosymbiont by glyphosate abolishes mutualistic benefit on cuticle synthesis in *Oryzaephilus surinamensis*. *Commun Biol* **4,** 554 (2021). https://doi.org/10.1038/s42003-021-02057-6

Klátyik, S., G. Simon, M. Olah, R. Mesnage, M.N. Antoniou, J.G. Zaller & A. Szekacs, 2023. Terrestrial ecotoxicity of glyphosate, its formulations, and co-formulants: evidence from 2010-2023. Environmental Sciences Europe 25, 51.

Morton, P., C. Fennell, R. Cassidity, D. Doody, O. Fenton, P. Mellandr & P. jordan, 2020. A review of the pesticide MCPA in land-water environment and emerging research needs. WIREs Water 7, e1402.

Schumann, A., A.P. Schmid, S. Manzer, J. Schulte & R. Scheiner, 2022. Interaction of insecticides and fungicides in bees. Frontiers in Animal Science. doi: 10.3389/finsc.2021.808335

Smith, F.Q., E. Camacho, R. Thakur, A.J. Barron, Y. Dong, G. Dimipoulos, N.A. Broderick & A. Casedevall, 2021. Glyphosate inhibits melanization and increases susceptibility to infection in insects. PLoS Biol. 19: e3001182.

Van Eekeren, N., E. Jongejans, M. van Agtmaal, Y. Guo, M. van der Velden, C. Versteeg, & H. Siepel, 2022. Microarthropod communities and their ecosystem services restore when permanent grassland with mowing or low-intensity grazing is installed. Agric. Ecosyst. Environ. 323, 107682.

Wardhaugh, K.G., B.C. Longstaff & M.J. Stacey, 1998. Effects of residues of deltamethrin in cattle faeces on the development and survival of three species of dung-breeding insects. Aust.Vet.J. 76, 273-280.

Bijlage 1: Aangetroffen werkzame stoffen onder de detectiegrens.

Tabel 9. Aangetroffen werkzame stoffen onder detectiegrens. Bij stof is tussen haakjes aangegeven hoe vaak de verschillende middelen over de 36 monsters zijn aangetroffen.

	Stof	**Gebruikt als**	**Toelating**
Insecticiden	*Deet[1] (5)*	*Biocide*	Als biocide bij niet-professioneel gebruik
	Fipronil(-sulfon)(2)	*Insecticide/acaricide*	Anti-vlooienmiddel bij katten en honden, lokmiddel kakkerlakken
	Fluvalinaat (1)	*Gewasbeschermingsmiddel*	Nee
	Tefluthrin (3)	*Gewasbeschermingsmiddel*	Ja
Fungiciden	*Difenoconazool(7)*	*Gewasbeschermingsmiddel*	Ja
	Fludioxonil (2)	*gewasbeschermingsmiddel*	Ja
	Fluxapyroxad (2)	*Gewasbeschermingsmiddel*	Ja
	Isopyrazam (1)	*gewasbeschermingsmiddel*	Vervallen september 2022
	Meptyldinocap (1)	*Gewasbeschermingsmiddel*	Nee
Herbiciden	*Prosulfocarb (6)*	*Gewasbeschermingsmiddel*	Ja, tot april 2024

[1] *N,N diethyl-m-toluamide*

Bijlage 2: Aangetroffen werkzame stoffen boven de detectiegrens

Tabel 10. Aangetroffen werkzame stoffen boven de detectiegrens. standaard deviatie en de maximale waarde.

	Stof	**Gebruikt als**	**Toelating**
Insecticide	*Cypermethrin*	Biocide / anti-parasitair middel gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Deltamethrin	Biocide/ anti-parasitair middel / gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Etofenprox	gewasbeschermingsmiddel	Nee, wel in buitenland, bv bij mais en sojabonen
	Flupyradifurone	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Pyridalyl	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Tebufenpyrad	Gewasbeschermingsmiddel	Nee
Synergist	*Piperonylbutoxide*	Synergist	
Fungicide	*Azoxystrobin*	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Fluopyram	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Fthalamide (afbr. folpet)	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Imazalil/ Enilconazool	Gewasbeschermingsmiddel / diergeneesmiddel	Ja
	Tebuconazool	Gewasbeschermingsmiddel/ biocide	Ja
Plantgroeiregulator	*6-Benzyladenine*	Werkzame stoffen	Tot jan2020
Herbicide	*2_4-D*	Gewasbeschermingsmiddel	Ja, tot 1/7/23
	Chloorprofam	Gewasbeschermingsmiddel	Niet meer (sinds 2020)
	Dicamba	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Flufenacet	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Fluroxypyr	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Fluthiacet-methyl	Gewasbeschermingsmiddel	Nee
	MCPA	Gewasbeschermingsmiddel	Ja
	Pendimethalin	Gewasbeschermingsmiddel	Ja

Bijlage 3: Werkzame stoffen in weidemest.

Tabel 11. Werkzame stoffen in weidemest (µg per kg DS) en de relatie met de opname van deze stoffen in het rantsoen (Bruinenberg et al., 2023). Hierbij is r de correlatie coëfficiënt en geeft p de p-waarde ofwel de significantie aan.

		Bedrijf										**Correlatie met opgenomen stoffen.**	
Compound		A	B	C	D	E	F	G	H	#	Gem.	r~	p
Anthraquinone	Av.		16	9	11	8	14	13	11	7	12	0.705	0.022
Chlorpropham	H	25	44	34	40	25	73	26	29	8	37		
Cypermethrin	I	23	59		97	110	21			5	62	0.952	<0.001
Diphenyl	F	67	79	84	62	67	80	82	72	8	74		
Fenpropimorph	F	12								1	12		
Fluxapyroxad	F/B		18					13		2	15		
Isopyrazam	F							15		1	15		
Metalaxyl	F		6							2	3		
Permethrin-cis*	I	455								1	455		
Permethrin-trans*	I	1398								1	1398		
Phenylphenol-2	F				16					2	8		
Piperonyl butoxide	Syn		62				50			2	56		
Tebuconazole	F		42					32		2	37		
Total		1980	310	127	226	210	238	181	112		423	0.762	0.007

**dieren waren 3 dagen voor de mestverzameling behandeld met het permethrin-houdende Tectonic.*

~ Spearman's rank correlatie

Bijlage 4: Werkzame stoffen en andere chemische middelen aangetroffen in drijfmest

Tabel 12. Erkzame stoffen en andere chemische middelen aangetroffen in de mest (in µg/kg DS ; runderdrijfmest, vaste mest, varkensdrijfmest) in onderzoek van Bujis en Samwel-Mantingh, 2019. Chemische middelen die gearceerd zijn, waren ten tijde van het onderzoek (Bruinenberg et al., 2021) niet geregistreerd als gewasbeschermingsmiddel. Alleen gewasbeschermingsmiddelen die meer dan 5 keer (van de 27 monsters) werden aangetroffen óf in concentraties >5µg/kg DS zijn in deze tabel opgenomen. I= insecticiden, A= acariciden, F = fungiciden, H = herbiciden, S = synergist, B=biociden, Av. = aviciden, pGR=plantengroeiregulator.

	type	aantal	gem	min	max	stdev
2-4D	H	1	222	222	222	x
6-benzyladenine	pGR	7	45	4,9	277	102,2
Antraquinon	Av.	9	22	2,1	52,1	21,5
Azoxystrobin	F	1	312	312	312	x
BAC12	B	3	504	113	916	401,9
BAC14	B	3	291	71	616	287,3
Benzovindiflupir	F	3	43	14,2	78	32,3
Bixafen	F	11	133	2,9	1000	290,7
Boscalid	F	9	18	2,7	107	34,0
Caffeine	Ov.	11	71	2,4	564	166,5
Cyromazine	I	1	328	328	328	x
Cypermethrin	I	2	46	5,9	87	57,3
Ddac	B	3	39	24	61,7	20,0
Deltamethrin	I	3	47	14,4	73	29,8
Dichlorprop	H	1	116	116	116	x
Difenyl	F	9	17	2	89	27,2
Epoxiconazole	F	8	60	2,6	199	65,2
Fluopyram	F	3	26	7,6	51,1	22,4
Fluroxypyr	H	3	66	23	140	64,6
Fluxapyroxad	F	7	33	6,2	98,3	31,1
Mcpa	H	8	30	4,2	198	67,8
Mecoprop	H	3	78	15,7	194	100,3
Metamitron	H	1	855	855	855	x
Metconazole	F, pGR	4	23	3,6	61	26,2
Permethrin-cis	I	1	198	198	198	x
Permethrin-trans	I	1	322	322	322	x
Piperonylbutoxide	S	10	72	1,7	321	105,3
Pochloraz-dezimidazole-amino	F	3	107	36	216	96,0
Protioconazole-dethio	F	6	12	2,9	25	8,8
Spirodiclofen	A, I	1	2469	2469	2469	x
Spiroxamine	F	1	321	321	321	x
Tebuconazole	F	10	213	5,5	1468	444,4
Tetraconazole	F	1	55	55	55	x