

Datum: 24/10/2011
Van: Nele Desmet, Piet Seuntjens
Aan: Sarah Driessens, Christophe Gustin
Kopie: Kris Leemans

Ref: Contract 11K332
Bijlage(n):

Analyse van de gemeten glyfosaat concentraties in Maas en Rijn ter hoogte van de punten voor drinkwaterinname in de periode 2000-2010

Samenvatting	2
1. Introductie	4
2. Trend analyse glyfosaat concentraties 2000-2010	4
2.1. Maasbekken	4
2.1.1. Statistische vergelijking van jaargemiddelde concentraties	7
2.1.2. Statistische trendanalyse van jaargemiddelde en 90-percentiel concentraties	8
2.2. Rijnbekken	13
3. Vergelijking 2000-2006 versus 2007-2010	15
3.1. Maasbekken	15
3.2. Rijnbekken	16
4. Bijdrage van glyfosaat instroom aan grenspunten	17
5. Referenties	20

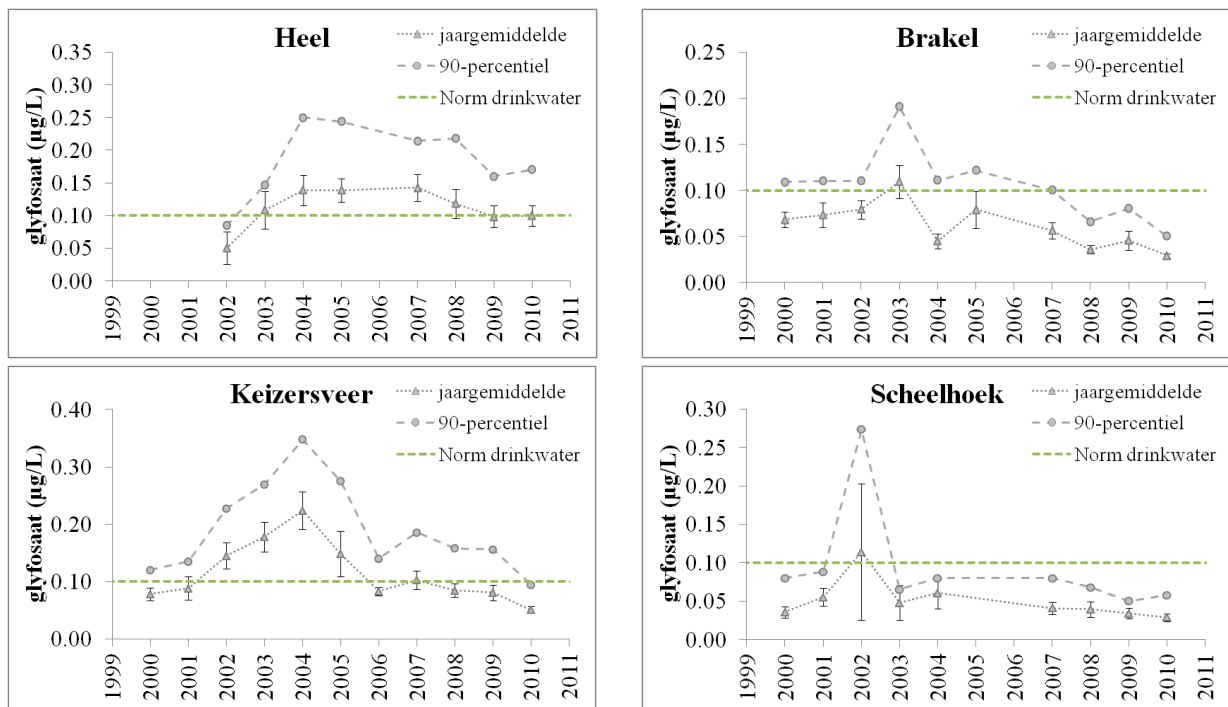
Samenvatting

Deze nota betreft een analyse van de gemeten glyfosaat concentraties in de Maas en de Rijn in de periode 2000-2010 (bron data: RIWA). De studie omvat drie luiken:

- Vergelijking van de jaargemiddelde glyfosaat concentraties en het verloop in functie van de tijd
- Vergelijking van glyfosaat concentraties in de periode 2000-2006 en de periode 2007-2010 (d.i. vóór en ná de officiële verplichting van de methode Duurzaam Onkruid Beheer op verhardingen, www.dob-verhardingen.nl)
- Instroom vanuit de buurlanden en de gevolgen daarvan voor de glyfosaat concentraties in het Nederlandse deel van de waterloop.

Maas

De metingen te Keizersveer zijn het meest representatief voor het verloop van de glyfosaat concentraties in de Maas gerelateerd aan Nederlands glyfosaat gebruik omdat deze locatie vrij ver stroomafwaarts op Nederlands grondgebied ligt. Uit de statistische trendanalyse voor Keizersveer kan men besluiten dat de jaargemiddelden en de 90-percentiel waarden volgend verloop vertonen over de periode 2000-2010: toename van de concentraties vanaf 2000 tot een maximum in 2004 gevolgd door een afname. De jaargemiddelde concentraties elders in het Maasbekken vertonen eveneens een afname vanaf 2004 (zie Figuur 1).



Figuur 1: Verloop van de glyfosaat concentraties (jaargemiddelde met standaard fout en 90-percentiel waarde) in de Maas ter hoogte van de drinkwaterinname punten in de periode 2000-2010.

Door de stroomafwaartse ligging van Nederland kan pollutie instroom vanuit de buurlanden er voor zorgen dat het moeilijk is om een waterkwaliteitsnorm te halen op basis van maatregelen op Nederlands grondgebied. In het bijzonder wanneer in de buurlanden de normering minder streng

is, zoals voor glyfosaat (Ecologische referentiewaarden in België: chronische blootstelling (PNEC) <10 µg/L en acute blootstelling (MAC) <100 µg/L). De bijdrage van grensinstroom is van belang in de Maas omdat ter hoogte van de Be-NI grens (te Eijsden) de drinkwaternorm van 0.1 µg/L frequent wordt overschreden. Op basis van het debiet in de Maas te Eijsden en te Keizersveer, blijkt de grensafvoer gemiddeld 70% bij te dragen. Dit wil zeggen dat om gemiddeld de drinkwaternorm (0.1 µg/L) te halen in Keizersveer, zonder bijkomende instroom op Nederlands grondgebied, de gemiddelde glyfosaat concentratie te Eijsden maximaal 0.14 µg/L mag bedragen. In de periode 2000-2010 zijn te Eijsden glyfosaat concentraties gemeten tot 0.56 µg/L en varieerden de jaargemiddelde waarden tussen 0.09 en 0.18 µg/L.

De gemeten glyfosaat concentraties te Eijsden (grens Be-NI) vertonen voor de periode 2000-2010 eenzelfde verloop als op de andere meetlocaties langs de Maas. Zowel te Eijsden als te Heel (drinkwaterinname nabij Be-NI grens), is er een concentratiedaling vanaf 2004. De afname is echter minder uitgesproken dan op de locaties verder stroomafwaarts langs de Maas (verschillen tussen jaargemiddelden zijn niet significant).

Omwille van de wijziging in de toelating vanaf 2007 (DOB verplichting), zijn de glyfosaat concentraties in de Maas in de periode 2000-2006 vergeleken met de concentraties in de periode 2007-2010. Daaruit blijkt dat op de punten van drinkwaterinname te Brakel, Keizersveer en Scheelhoek glyfosaat de concentraties in het oppervlaktewater afgenomen zijn (Figuur 1). De gemeten concentraties in de periode 2007-2010 zijn 37-44% lager dan in de periode 2000-2006. Het percentage overschrijdingen van de drinkwaternorm te Brakel, Keizersveer en Scheelhoek lag in de periode 2007-2010 eveneens lager dan in de periode 2000-2006. De overschrijdingen dienen procentueel vergeleken te worden omdat in de loop der jaren intensiever gemeten werd (meer metingen per jaar). Te Heel (nabij Be-NI grens) was de gemiddelde glyfosaat concentratie in de periode 2007-2010 (0.11 µg/L) slechts 10% lager dan in de periode 2000-2006 (0.13 µg/L), en het percentage overschrijdingen van de drinkwater norm is nagenoeg gelijk gebleven.

Rijn

Er is geen duidelijke trend te onderscheiden in de glyfosaat concentraties gemeten op verschillende locaties in het Rijnbekken (periode 2000-2010) omwille van het ontbreken van metingen voor sommige jaren en het hoog aantal metingen onder de detectielimiet. In het Amsterdam Rijnkanaal lagen de jaargemiddelde waarden boven de drinkwaternorm in 2002 en 2003. In die periode waren de concentraties significant hoger dan in de andere jaren. Daarna vertonen de concentraties een dalend verloop. Te Nieuwegein werd de drinkwaternorm enkel overschreden door de 90-percentiel waarden, en dit in 2005 en 2006.

Op alle punten van drinkwaterinname zijn de gemeten glyfosaat concentraties in de periode 2007-2010 lager dan of even laag als in de periode 2000-2006. Voor alle locaties bedraagt het aantal overschrijdingen van de drinkwaternorm in 2007-2010 minder dan 10%.

1. Introductie

Deze nota betreft een analyse van de gemeten glyfosaat concentraties in de Maas en de Rijn in de periode 2000-2010 (bron data: RIWA). De studie omvat drie luiken:

- Vergelijking van de jaargemiddelde concentraties en trendanalyse van het concentratieverloop in functie van de tijd
- Vergelijking van glyfosaat concentraties in de periode 2000-2006 en de periode 2007-2010 (d.i. vóór en ná de officiële verplichting van de methode Duurzaam Onkruid Beheer op verhardingen, www.dob-verhardingen.nl)
- Schatting van de instroom vanuit de buurlanden en de consequenties daarvan voor de glyfosaat concentraties in Nederland.

2. Trend analyse glyfosaat concentraties 2000-2010

2.1. Maasbekken

De beschouwde drinkwaterinname punten op de Nederlandse Maas zijn weergegeven in onderstaande figuur. Het zijn de locaties Heel, Brakel, Keizersveer en Scheelhoek.



De gemeten glyfosaat concentraties tijdens de periode 2000-2010 vertonen op alle meetpunten een maximum tussen 2002 en 2004 (Tabel 1). In Brakel werden de hoogste concentraties gemeten in 2003. In Heel en Keizersveer werden de hoogste concentraties gemeten in 2004. In Scheelhoek werden de hoogste concentraties gemeten in 2002. Op basis van deze meetgegevens kan men het verloop van de glyfosaat concentraties in de Maas in de periode 2000-2010 als volgt beschrijven: een concentratiestijging in de periode 2002-2004 gevolgd door een concentratiedaling na 2004. Voor een statistische analyse van de verschillen tussen de jaargemiddelde waarden voor verschillende jaren en het verloop van de concentraties in functie van de tijd werd als volgt te

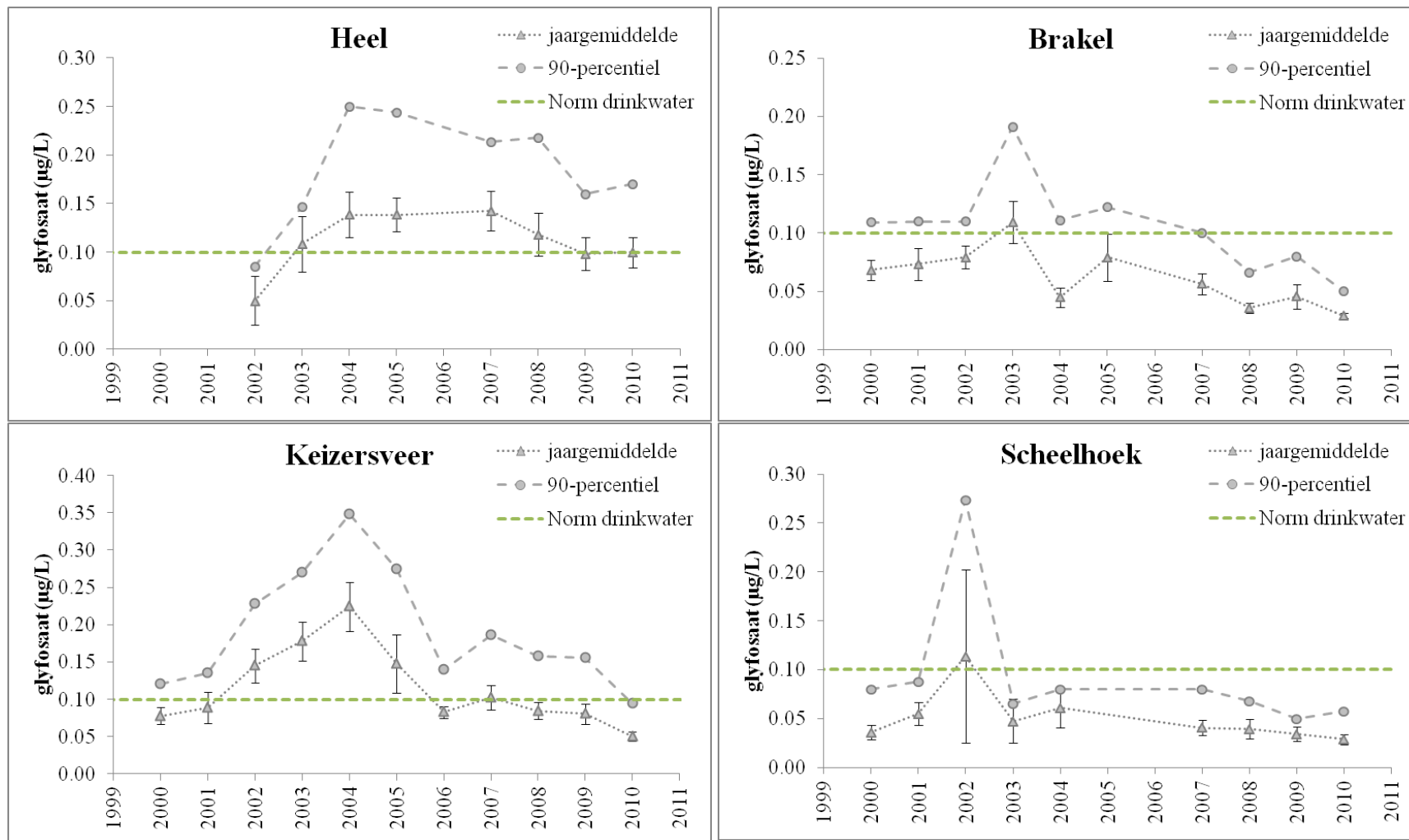
werk gegaan. Eerst werd per meetpunt nagegaan of (en voor welke jaren) er significante verschillen zijn tussen de jaargemiddelde concentraties (paragraaf 2.1.1). Voor die meetpunten waar er significante verschillen zijn tussen jaargemiddelde waarden, werd vervolgens een trend analyse uitgevoerd van het concentratieverloop over de periode 2000-2010 (paragraaf 2.1.2).

De metingen te Keizersveer is meest representatief voor het verloop van de glyfosaat concentraties in de Nederlandse Maas daar het punt voor drinkwater inname stroomafwaarts en op de Maas zelf ligt. Voor dit meetpunt is de meetreeks ook het meest volledige (metingen voor alle jaren in de periode 2000-2010).

In Brakel en Scheelhoek ligt de jaargemiddelde waarde slechts één maal boven de drinkwaternorm van 0.1 µg/L. In Scheelhoek geldt dat eveneens voor de 90-percentiel waarde. In Keizersveer bleef de jaargemiddelde waarde vanaf 2008 onder de drinkwaternorm. In Brakel bleef de 90-percentiel waarde vanaf 2008 onder de drinkwaternorm. In 2010 lag voor het eerst ook de 90-percentiel waarde van de gemeten glyfosaat concentraties te Keizersveer onder de drinkwaternorm. In Heel bleef de jaargemiddelde waarde vanaf 2009 onder de drinkwaternorm, maar er is er nog steeds overschrijding van de drinkwaternorm door de 90-percentiel waarde. Omwille van de stroomopwaartse ligging dicht bij de grens zijn de glyfosaat concentraties gemeten te Heel grotendeel bepaald door instroom van over de grens (zie ook paragraaf 3).

	Glyfosaat concentratie (µg/L)							
	Brakel		Heel		Keizersveer		Scheelhoek	
	gem.	P-90	gem.	P-90	gem.	P-90	gem.	P-90
2000	0.07	<i>0.11</i>	-	-	0.08	<i>0.12</i>	0.04	0.08
2001	0.07	<i>0.11</i>	-	-	0.09	<i>0.14</i>	0.06	0.09
2002	0.08	<i>0.11</i>	0.05	0.09	<i>0.15</i>	<i>0.23</i>	<i>0.11</i>	<i>0.27</i>
2003	<i>0.11</i>	<i>0.19</i>	<i>0.11</i>	<i>0.15</i>	<i>0.18</i>	<i>0.27</i>	0.05	0.07
2004	0.04	<i>0.11</i>	<i>0.14</i>	<i>0.25</i>	<i>0.22</i>	<i>0.35</i>	0.06	0.08
2005	0.08	<i>0.12</i>	<i>0.14</i>	<i>0.24</i>	<i>0.15</i>	<i>0.28</i>	-	-
2006	-	-	-	-	0.08	<i>0.14</i>	-	-
2007	0.06	<i>0.10</i>	<i>0.14</i>	<i>0.21</i>	<i>0.10</i>	<i>0.19</i>	0.04	0.08
2008	0.04	0.07	<i>0.12</i>	<i>0.22</i>	0.08	<i>0.16</i>	0.04	0.07
2009	0.05	0.08	0.10	<i>0.16</i>	0.08	<i>0.16</i>	0.03	0.05
2010	0.03	0.05	0.10	<i>0.17</i>	0.05	0.09	0.03	0.06

Tabel 1: Gemeten glyfosaat concentraties in het Maasbekken ter hoogte van de punten van drinkwaterinname te Brakel, Heel, Keizersveer en Scheelhoek in de periode 2000-2010. Voor elke meetlocatie zijn de jaargemiddeld concentraties en de 90-percentiel waarden weergegeven.



Figuur 2: Verloop van de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van de drinkwaterinname punten in de periode 2000-2010. De foutvlaggen op de jaargemiddelde concentraties tonen de standaard fout $S.E. = \sigma/\sqrt{n}$ (σ =standaard afwijking, n =aantal metingen).

2.1.1. Statistische vergelijking van jaargemiddelde concentraties

Om de jaargemiddelde glyfosaat concentraties statistisch te vergelijken, werd gebruik gemaakt van de Tukey-Kramer test. Deze post-hoc test is geschikt is voor het vergelijken van de gemiddelde waarde van meerdere groepen met verschillend aantal observaties (Neter *et al.*, 1996). Uit de Tukey-Kramer analyse blijkt dat over de periode 2000-2010 de concentraties ter hoogte van de drinkwaterinname te Heel en te Scheelhoek van jaar tot jaar niet significant van elkaar verschillen (alle p-waardes >0.01). Ter hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer en te Brakel zijn er wel significante verschillen tussen de jaargemiddelde waarden (Tabel 2). Voor Keizersveer, geeft de Tukey-Kramer analyse aan dat de concentraties in 2004 significant hoger ($p < 0.01$) waren dan de concentraties in 2000 en in 2006-2010. Ook in 2003 waren de glyfosaat concentraties in de Maas te Keizersveer significant hoger ($p < 0.05$) dan in 2000 en significant hoger ($p < 0.1$) dan de concentraties gemeten in 2006 en 2008-2010. Voor Brakel, geeft de Tukey-Kramer analyse aan dat de concentraties in 2003 significant hoger waren dan in 2004 ($p < 0.01$), 2007 ($p < 0.05$) en 2008-2010 ($p < 0.01$). De concentraties in 2005 waren niet significant verschillend van de metingen in 2003. Voor 2006 zijn er geen meetresultaten van Brakel.

Glyfosaat in Maas te Keizersveer											
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
2000		n.s.	n.s.	**	***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2001			n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2002				n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*
2003					n.s.	n.s.	**	n.s.	**	**	***
2004						n.s.	***	***	***	***	***
2005							n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
2006								n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2007									n.s.	n.s.	n.s.
2008										n.s.	n.s.
2009											n.s.
2010											
Glyfosaat in Maas te Brakel											
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
2000		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2001			n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2002				n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	*
2003					***	n.s.	-	**	***	***	***
2004						n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2005							-	-	-	-	-
2006								n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2007									n.s.	n.s.	n.s.
2008										n.s.	n.s.
2009											n.s.
2010											

Tabel 2: Resultaten van de Tukey-Kramer test voor de jaargemiddelde glyfosaat concentraties in de Maas te Keizersveer. De Tukey-Kramer test is een statistische test voor het vergelijken van meerdere groepen met verschillend aantal observaties. Niet significante verschillen tussen de jaargemiddelde concentraties zijn aangeduid met “n.s.” ($p > 0.1$). Significante verschillen zijn aangeduid met sterretjes. Het aantal sterretjes geeft het significantieniveau aan: * $p < 0.1$, ** $p < 0.05$, *** $p < 0.01$

2.1.2. Statistische trendanalyse van jaargemiddelde en 90-percentiel concentraties

Voor de locaties waar de Tukey-Kramer analyse aangeeft dat er significante verschillen zijn tussen de gemeten concentraties in de verschillende jaren (zie 1.1.1), werd het verloop van de jaargemiddelde concentraties verder bestudeerd in een statistische trendanalyse. De analyse werd dus enkel uitgevoerd voor de jaargemiddelde concentraties gemeten te Brakel en te Keizersveer.

De jaargemiddeldeconcentraties in de Maas te Brakel en te Keizersveer vertonen volgend verloop: een concentratiestijging in periode 2000-2004 gevolgd door concentratiedaling na 2004 (zie Figuur 2). Voor statistische trendanalyse van dit verloop werd gebruik gemaakt van de two-sections test (Grath *et al.*, 2001). Hierbij wordt nagegaan of een two-sections model een significant betere fit oplevert voor de data dan een enkelvoudig lineair regressie model ($Y = a + b.X + error$). Het two-sections model beschrijft een trendlijn die bestaat uit twee lineaire secties met één breekpunt. Er is sprake van een trendomkering indien de ene sectie een significant stijgende trend vertoont terwijl de andere sectie een significant dalende trend vertoont. Het two-sections model kan als volgt beschreven worden

$$Y_t = a_{s(t)} + b_{s(t)} \cdot X_t + error \quad t = 1, \dots, n \quad s(t) = \begin{cases} 1 & X_t \leq \beta \\ 2 & X_t > \beta \end{cases}$$

Er wordt aangenomen dat de trendlijn continu is in het breekpunt (β)

$$a_1 + b_1 \cdot \beta = a_2 + b_2 \cdot \beta$$

Bovenstaand model werd gedefinieerd in STATISTICA als user-specified non linear model. De modelparameters werden gefit op basis van het least-squares criterium (Tabel 3). Vervolgens werd nagegaan of het two-sections model een significant betere fit oplevert dan een enkelvoudig lineair regressie model door sum-of-squared residuals voor beide model fits ($SS_{2sections}$ en SS_{lin}) te vergelijken in een F-test (Tabel 4, Tabel 5).

$$F = \frac{(SS_{lin} - SS_{2sections}) / 2}{SS_{2sections} / (n - 4)}$$

In geval de nulhypothese geldig is, d.w.z. er is geen breekpunt is in de trendlijn en bijgevolg wordt geen significant betere fit bekomen met het two-sections model, zal de bekomen F-waarde overeenstemmen met een F-verdeling met $(2, n-4)$ vrijheidsgraden. De nulhypothese kan verworpen worden indien de berekende F-waarde significant afwijkt van de F-verdeling met $(2, n-4)$ vrijheidsgraden. In dat geval kan men besluiten dat er een significant breekpunt aanwezig is in de trend dat de trend betere gefit wordt met het two-sections model dan met een enkelvoudig lineair regressie model.

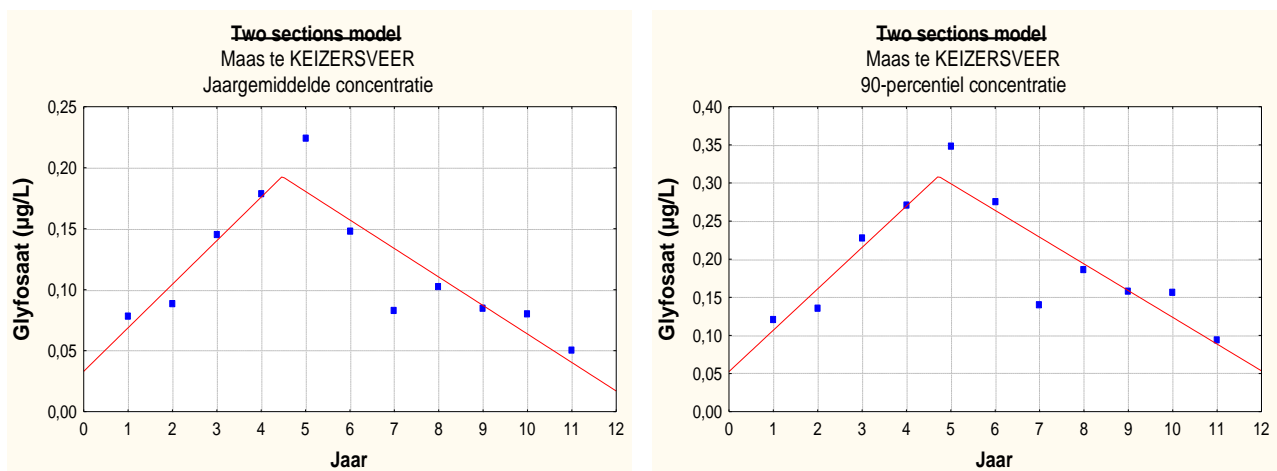
De two-sections test werd toegepast op de jaargemiddelde en 90-percentiel waarden van de concentraties gemeten te Keizersveer en te Brakel.

Keizersveer

De jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van Keizersveer vertonen eenzelfde verloop in functie van de tijd. Er is een toename van de concentraties vanaf 2000 tot een maximum in 2004 waarna de concentraties opnieuw dalen (Figuur 2). Bij de statistische analyse van de trend werd eerst gekeken of er significantie verschillen zijn tussen de jaargemiddelde concentraties (paragraaf 2.1.1). Vervolgens werd nagegaan of er sprake is van een significante trendomkering, in dit geval een stijgende trend gevolgd door een dalende trend.

Voor zowel de jaargemiddelden als de 90-percentiel waarden van de concentraties gemeten te Keizersveer blijkt bij fitten van het two-sections model (Figuur 3) dat de helling van de lineaire trendlijn in de eerste sectie (b_1) significant positief is ($p < 0.05$). De helling van de lineaire trendlijn in de tweede sectie (b_2) is significant negatief is ($p < 0.05$) (Tabel 3). In beide gevallen kan op basis van de F-waarde voor modelvergelijking ook besloten worden dat er een significant breekpunt aanwezig is en dat het two-sections model een significant betere fit oplevert dan het lineair regressie model ($p < 0.05$) (Tabel 4, Tabel 5).

Uit de statistische trendanalyse voor Keizersveer kan men besluiten dat zowel de jaargemiddelde glyfosaat concentraties als de 90-percentiel waarden volgende trend vertonen: een significante toename van de concentraties vanaf 2000 tot een maximum in 2004 gevolgd door een significante afname van de concentraties na 2004.



Figuur 3: Two-sections model fit voor de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer (jaar 1 = 2000, jaar 2 = 2001, ..., jaar 11 = 2010).

Two-sections Model					
	Parameter	Estimate	p-level	95% C.I.	
Jaargemiddelde concentratie	a1	0.03	> 0.1	-0.05	0.11
	b1	0.04	<0.05	0.01	0.07
	β	4.47	<0.01	3.06	5.89
	a2	0.30	<0.01	0.19	0.40
	b2	-0.02	<0.01	-0.04	-0.01
90-Percentiel concentratie	a1	0.05	> 0.1	-0.07	0.18
	b1	0.05	<0.05	0.01	0.10
	β	4.72	<0.01	3.23	6.21
	a2	0.47	<0.01	0.32	0.63
	b2	-0.04	<0.01	-0.05	-0.02

Tabel 3: Statistische evaluatie van de two-sections model parameters voor de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer.

Jaargemiddelde glyfosaat concentratie							
		SS	df	MS	F-value	p-level	R ²
Two-sections regression model	Model	0.1669	4	0.0417	54.02	<0.01	0.80
	Residual	0.0054	7	0.0008			
	Total	0.1723	11				
Linear regression model	Model	0.0038	1	0.0038	1.43	>0.1	0.14
	Residual	0.0237	9	0.0026			
	Total	0.0274	11				
Model comparison					8.45	<0.05	

Tabel 4: Statistische resultaten voor het fitten van de jaargemiddelde glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer met het two-sections model en het lineair regressie model. F-test resultaat voor de vergelijking van beide modellen.

90-Percentiel glyfosaat concentratie							
		SS	df	MS	F-value	p-level	R ²
Two-sections regression model	Model	0.4540	4	0.1135	63.20	<0.01	0.80
	Residual	0.0126	7	0.0018			
	Total	0.4666	11				
Linear regression model	Model	0.0036	1	0.0036	0.56	>0.1	0.06
	Residual	0.0582	9	0.0065			
	Total	0.0490	11				
Model comparison					9.07	<0.05	

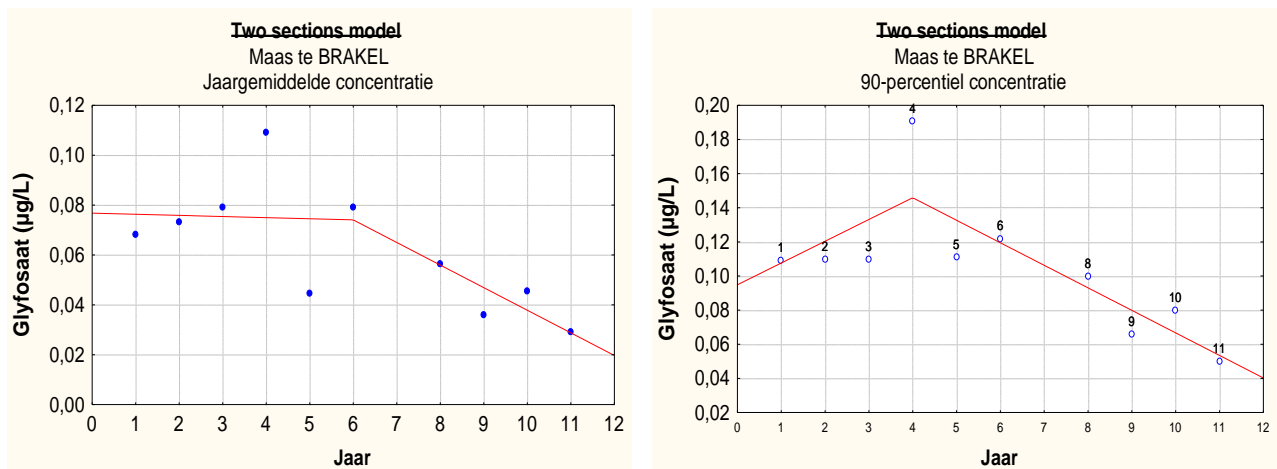
Tabel 5: Statistische resultaten voor het fitten van de 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer met het two-sections model en het lineair regressie model. F-test resultaat voor de vergelijking van beide modellen.

Brakel

Voor de jaargemiddelde waarden van de concentraties gemeten te Brakel blijkt er geen significant breekpunt te zijn in het verloop van de jaargemiddelde concentraties. De parameterschatting voor het breekpunt, en de helling van zowel de lineaire trendlijn in de eerste sectie als de helling van de trendlijn in de twee sectie zijn niet significant verschillend van nul (Tabel 6). Op basis van de F-waarde voor modelvergelijking kan besloten worden dat er het two-sections model geen significante fit oplevert. Het lineaire regressie model levert wel een significante fit van de jaargemiddelde concentraties (Tabel 7). De helling van de trendlijn is significant negatief ($p < 0.05$).

Voor de 90-percentiel waarden van de concentraties gemeten te Brakel blijkt bij fitten van het two-sections model dat de helling van de lineaire trendlijn in de eerste sectie (b_1) niet significant verschillend van nul is ($p > 0.05$). De helling van de lineaire trendlijn in de tweede sectie (b_2) is significant negatief ($p < 0.05$) (Tabel 6). Op basis van de F-waarde voor modelvergelijking levert het two-sections model echter geen significant betere fit oplevert dan het lineair regressie model ($p > 0.1$) (Tabel 8).

Voor de concentraties te Brakel, kan uit de trendanalyse enkel besloten worden dat er over de volledige periode 2000 tot 2010 dalend verloop is van de concentraties. De Tukey-Kramer analyse voor vergelijking van de jaargemiddelde waardes geeft aan dat de concentratie daling zich inzet vanaf 2004.



Figuur 4: Two-sections model fit voor de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Brakel (jaar 1 = 2000, jaar 2 = 2001, ..., jaar 11 = 2010).

Two-sections Model					
	Parameter	Estimate	p-level	95% C.I.	
Jaargemiddelde concentratie	a1	0.08	< 0.01	0.03	0.12
	b1	0.00	> 0.1	-0.01	0.01
	β	6.00	> 0.1	-4.11	16.11
	a2	0.13	< 0.05	0.02	0.24
	b2	-0.01	> 0.1	-0.02	0.00
90-Percentiel concentratie	a1	0.09	< 0.05	0.00	0.19
	b1	0.01	> 0.1	-0.03	0.06
	β	4.00	< 0.05	0.16	7.84
	a2	0.20	< 0.01	0.13	0.28
	b2	-0.01	< 0.01	-0.02	0.00

Tabel 6: Statistische evaluatie van de two-sections model parameters voor de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Brakel.

Jaargemiddelde glyfosaat concentratie							
		SS	df	MS	F-value	p-level	R ²
Two-sections regression model	Model	0.0415	4	0.0104	26.43	<0.01	0.56
	Residual	0.0024	6	0.0004			
	Total	0.0439	10				
Linear regression model	Model	0.0025	1	0.0025	7.20	< 0.05	0.47
	Residual	0.0028	8	0.0004			
	Total	0.0054	9				
Model comparison					0.49	> 0.1	

Tabel 7: Statistische resultaten voor het fitten van de jaargemiddelde glyfosaat concentraties in de Maas te hoogte van de drinkwaterinname te Brakel met het two-sections model en het lineair regressie model. F-test resultaat voor de vergelijking van beide modellen.

90-Percentiel glyfosaat concentratie							
		SS	df	MS	F-value	p-level	R ²
Two-sections regression model	Model	0.1196	4	0.0299	52.59	<0.01	0.72
	Residual	0.0034	6	0.0006			
	Total	0.1230	10				
Linear regression model	Model	0.0050	1	0.0050	4.95	<0.1	0.38
	Residual	0.0080	8	0.0010			
	Total	0.0130	9				
Model comparison					3.38	> 0.1	

Tabel 8: Statistische resultaten voor het fitten van de 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van de drinkwaterinname te Brakel met het two-sections model en het lineair regressie model. F-test resultaat voor de vergelijking van beide modellen.

2.2. Rijnbekken

In het Rijnbekken is geen duidelijke trend te onderscheiden in de glyfosaat concentraties op de verschillende meetpunten tijdens de periode 2000-2010. De jaargemiddelden en de 90-percentiel waarden van de gemeten glyfosaat concentraties in het Rijnbekken zijn samengevat in Tabel 9. Ter hoogte van de drinkwaterinname op het Amsterdam Rijnkanaal werden de hoogste jaargemiddelde en 90-percentiel concentraties gemeten in 2002. In Andijk werden de hoogste concentraties gemeten in 2003. Alle meetwaarden bleven echter onder de drinkwaternorm van 0.1 µg/L en 83% van de metingen lag onder de detectielimiet. In Nieuwegein werden de hoogste concentraties gemeten in 2007, maar daarbij dient opgemerkt te worden dat er voor Nieuwegein geen meetgegevens beschikbaar waren voor 2002 en 2003. Omwille van het ontbreken van glyfosaat metingen voor Nieuwegein in 2002-2003, de periode waarin de hoogste concentraties gemeten werden op het Amsterdam Rijnkanaal, en gezien de geringe concentratieverschillen te Andijk, is het echter niet mogelijk om een trend te onderscheiden in het verloop van de glyfosaat concentraties op de Rijn. Verder vereist een trendanalyse beschikbaarheid van een voldoende lange tijdreeks van data. Voor het Rijnbekken waren er in de periode 2000-2010 enkel te Andijk ieder jaar metingen, maar door het gering aantal metingen boven de detectielimiet zijn deze data niet geschikt voor een statistische trendanalyse. Bovendien ligt de drinkwaterinname te Andijk aan het IJsselmeer waardoor de representativiteit van dit meetpunt voor de evolutie van de waterkwaliteit op de Rijn te betwijfelen valt.

	Glyfosaat concentratie (µg/L)					
	A'dam Rijnkanaal		Andijk		Nieuwegein	
	gem.	P-90	gem.	P-90	gem.	P-90
2000	-	-	0.03	0.03	0.06	0.09
2001	-	-	0.03	0.03	0.05	0.09
2002	<i>0.18</i>	<i>0.24</i>	0.03	0.05	-	-
2003	<i>0.16</i>	<i>0.19</i>	0.06	0.08	-	-
2004	0.05	<i>0.11</i>	0.04	0.06	0.03	0.03
2005	0.04	0.08	0.03	0.07	0.07	<i>0.10</i>
2006	0.05	<i>0.10</i>	0.03	0.03	0.07	<i>0.18</i>
2007	0.05	0.09	0.03	0.06	0.05	0.09
2008	0.06	0.09	0.03	0.07	0.06	0.08
2009	0.05	0.09	0.03	0.03	0.05	0.08
2010	0.05	0.08	0.03	0.03	0.04	0.08

Tabel 9: Gemeten glyfosaat concentraties in het Rijnbekken ter hoogte van de punten van drinkwaterinname te Andijk, Amsterdam Rijnkanaal en Nieuwegein in de periode 2000-2010. Voor elke meetlocatie zijn de jaargemiddeld concentraties en de 90-percentiel waarden weergegeven.

Ter hoogte van de drinkwaterinname te Andijk waren er gedurende de ganse periode 2000-2010 geen overschrijdingen van de drinkwaternorm van 0.1 µg/L. Ter hoogte van de drinkwaterinname te Nieuwegein was het percentage overschrijdingen van de drinkwaternorm van 0.1 µg/L gedurende de periode 2000-2010 laag, namelijk $\leq 8\%$ van de gemeten glyfosaat concentraties >0.1 µg/L.

In het Rijnbekken werden de hoogste glyfosaat concentraties ter hoogte van drinkwaterinname punten gemeten in het Amsterdam Rijnkanaal (Tabel 9). De jaargemiddelde concentraties overschreden er de drinkwaternorm in 2002 en in 2003. De 90-percentiel concentraties

overschreden er de drinkwaternorm in 2002, 2003, 2004 en 2006. Zowel verloop van de jaargemiddelde concentraties als het verloop van de 90-percentiel waarden vertonen in de periode 2002-2010 een dalende tendens. Statistische analyse van de jaargemiddelde concentraties in het Amsterdam Rijnkanaal op basis van de Tukey-Kramer test (Neter *et al.*, 1996) toont aan dat in 2002 en in 2003 de concentraties significant hoger ($p < 0.05$) waren dan in ieder ander jaar. Het verloop van de jaargemiddelden en de 90-percentiel waarden in de periode 2002-2010 kan gefit worden met een enkelvoudig lineair regressie model ($Y = a + b.X + error$). Voor de jaargemiddelden heeft het lineair regressie model een R^2 -waarde van 0.49 en een statistische significantie $p < 0.05$. Voor de 90-percentielen heeft het lineair regressie model een R^2 -waarde van 0.61 en een statistische significantie $p < 0.05$. De helling van de lineaire trendlijn is in beide gevallen significant negatief ($p < 0.05$). Uit de statistische analyse resultaten mag men besluiten dat zowel de jaargemiddelde als de 90-percentiel glyfosaat concentraties ter hoogte van de drinkwaterinname op het Amsterdam Rijnkanaal significant daalden in de periode 2002-2010.

3. Vergelijking 2000-2006 versus 2007-2010

Sinds 2008 geldt in Nederland een verbod op gebruik van glyfosaat op droge slootbodems (www.ctb.agro.nl). En sinds begin 2007 is de methode Duurzaam Onkruid Beheer (DOB) officieel verplicht voor gebruik op verhardingen (www.dob-verhardingen.nl). De DOB verplichting is ingevoerd omdat toepassing van glyfosaat op verhardingen als een belangrijke bron van verontreiniging beschouwd wordt. Omwille van deze wijziging in de toelating vanaf 2007, zijn de glyfosaat concentraties in de periode 2000-2006 vergeleken met de concentraties in de periode 2007-2010 (d.i. vóór en ná de officiële verplichting van de DOB methode op verhardingen).

3.1. Maasbekken

Op de punten van drinkwaterinname te Brakel, Keizersveer en Scheelhoek zijn de gemeten glyfosaat concentraties (gemiddelde en percentiel waarden) in de periode 2007-2010 duidelijk lager (37-44%) dan in de periode 2000-2006 (Tabel 10).

Voor Brakel en Keizersveer is het verschil tussen de gemiddelde concentraties van beide periode significant ($p < 0.01$). Het procentueel aantal metingen met overschrijding van de 0.1 µg/L norm te Brakel, Keizersveer en Scheelhoek lag in de periode 2007-2010 eveneens lager dan in de periode 2000-2006. In tegenstelling tot de andere meetpunten waren de gemiddelde glyfosaat concentratie ter hoogte van de drinkwaterinname in Heel in de periode 2007-2010 (0.11 µg/L) slechts 10% lager dan in de periode 2000-2006 (0.13 µg/L), ook het percentage overschrijdingen van de drinkwater norm is nagenoeg gelijk.

2000-2006	Aantal metingen			Glyfosaat concentratie (µg/L)					
	Totaal	> d.l.	≥ 0.1 µg/L	Gemiddelde	P-90	P-80	P-70	P-60	P-50
Heel	36	86%	61%	0.13	0.24	0.18	0.16	0.14	0.12
Brakel	80	78%	31%	0.07	0.14	0.11	0.10	0.08	0.06
Keizersveer	102	87%	60%	0.13	0.25	0.20	0.15	0.13	0.11
Scheelhoek	37	35%	8%	0.06	0.08	0.08	0.06	0.03	0.03
2007-2010	Aantal metingen			Glyfosaat concentratie (µg/L)					
	Totaal	> d.l.	≥ 0.1 µg/L	Gemiddelde	P-90	P-80	P-70	P-60	P-50
Heel	54	87%	63%	0.11	0.18	0.16	0.13	0.13	0.11
Brakel	87	29%	7%	0.04	0.08	0.06	0.03	0.03	0.03
Keizersveer	85	76%	28%	0.08	0.16	0.13	0.09	0.08	0.07
Scheelhoek	51	51%	4%	0.04	0.07	0.05	0.05	0.04	0.02

Tabel 10: Gemeten glyfosaat concentraties ter hoogte van de drinkwaterinname punten op de Maas in de periode 2000-2004 en in de periode 2007-2010. In de tabel zijn weergegeven: aantal metingen per meetpunt, percentage metingen boven de detectielimiet (d.l.), percentage metingen boven de drinkwaternorm van 0.1µg/L, gemiddelde concentratie per meetpunt, 90-80-70-60-50 percentiel waarden van de gemeten concentraties per meetpunt.

In de periode 2000-2004 overschreden de 90-percentiel waarden van de glyfosaat concentraties in de Maas te Brakel, Heel en Keizersveer de drinkwaternorm van 0.1 µg/L (Tabel 10). Ter hoogte van deze drie meetpunten bedroeg het percentage overschrijdingen van de drinkwaternorm respectievelijk 30%, 61% en 66%. In Scheelhoek overschreden slechts 8% van de metingen de drinkwaternorm en was de 90-percentiel concentratie lager dan 0.1µg/L. In de periode 2007-2010

is het percentage normoverschrijdingen te Brakel, Keizersveer en Scheelhoek gereduceerd tot 1/3 van het percentage overschrijdingen in de periode 2000-2004. Ook de 90-percentiel concentraties voor de periode 2007-2010 liggen beduidend lager dan in de periode 2000-2004 (Tabel 10). Toch overschreden de 90-percentiel glyfosaat concentraties te Keizersveer nog steeds de drinkwaternorm van 0.1 µg/L. In Heel is de 90-percentiel concentratie voor de periode 2007-2010 iets lager dan in de periode 2000-2004, maar nog steeds boven de drinkwaternorm (Tabel 10). In Scheelhoek is de 90-percentiel concentratie voor beide perioden lager dan 0.1µg/L (Tabel 10).

3.2. Rijnbekken

Op alle punten van drinkwaterinname zijn de gemeten glyfosaat concentraties (gemiddelde en percentiel waarden) in de periode 2007-2010 lager dan of even laag als in de periode 2000-2006 (Tabel 11).

Voor de periode 2000-2006 liggen de 90-percentielwaarden van de glyfosaat concentraties ter hoogte van de drinkwaterinname te Nieuwegein en op het Amsterdam Rijnkanaal boven de drinkwaternorm van 0.1 µg/L (Tabel 11). Ter hoogte van Nieuwegein bedroeg het aantal overschrijdingen 12% in de periode 2000-2006 en op het Amsterdam Rijnkanaal was 24% van de glyfosaat metingen hoger dan de drinkwaternorm. Ter hoogte van de drinkwaterinname te Andijk waren er geen overschrijdingen van de drinkwaternorm. Voor de periode 2007-20010 bedraagt het aantal overschrijdingen van de drinkwaternorm op alle drinkwaterinname punten van de Rijn minder dan 10% en alle 90-percentielwaarden liggen beneden de drinkwaternorm van 0.1µg/L.

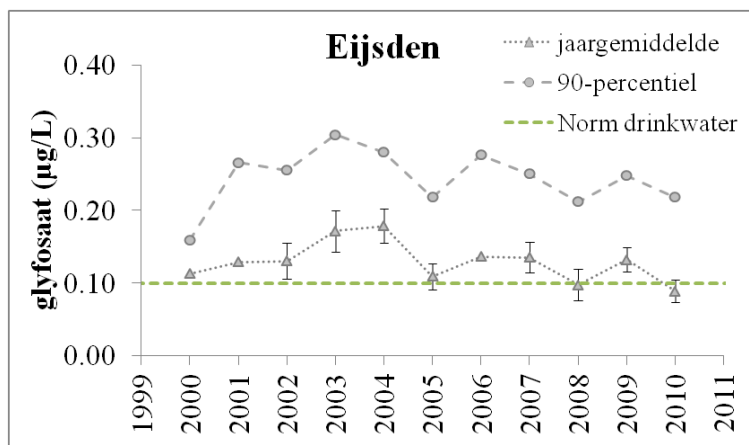
2000-2006	Aantal metingen			Glyfosaat concentratie (µg/L)					
	Totaal	> d.l.	≥ 0.1 µg/L	Gemiddelde	P-90	P-80	P-70	P-60	P-50
Nieuwegein	77	43%	12%	0.06	0.10	0.08	0.06	0.05	0.03
A'dam Rijnkanaal	54	43%	24%	0.06	0.15	0.10	0.08	0.05	0.03
Andijk	69	13%	0%	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03
2007-2010	Aantal metingen			Glyfosaat concentratie (µg/L)					
	Totaal	> d.l.	≥ 0.1 µg/L	Gemiddelde	P-90	P-80	P-70	P-60	P-50
Nieuwegein	105	52%	8%	0.05	0.09	0.07	0.06	0.05	0.05
A'dam Rijnkanaal	105	58%	7%	0.05	0.09	0.07	0.06	0.06	0.05
Andijk	79	18%	0%	0.03	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03

Tabel 11: Gemeten glyfosaat concentraties ter hoogte van de drinkwaterinname punten op de Rijn in de periode 2000-2004 en in de periode 2007-2010. In de tabel zijn weergegeven: aantal metingen per meetpunt, percentage metingen boven de detectielimiet (d.l.), percentage metingen boven de drinkwaternorm van 0.1µg/L, gemiddelde concentratie per meetpunt, 90-80-70-60-50 percentiel waarden van de gemeten concentraties per meetpunt.

4. Bijdrage van glyfosaat instroom aan grenspunten

Door de stroomafwaartse ligging van Nederland in het rivierbekken kan de potentie van maatregelen op Nederlands grondgebied om een waterkwaliteitsnorm te halen mogelijks beperkt worden door pollutie instroom vanuit buurlanden. In het bijzonder wanneer in de buurlanden de normering minder streng is, zoals voor glyfosaat (Ecologische referentiewaarden in België: chronische blootstelling (PNEC) <math><10 \mu\text{g/L}</math> en acute blootstelling (MAC) <math><100 \mu\text{g/L}</math>).

De bijdrage van grensinstroom is ondermeer van belang in de Maas waar de glyfosaat concentraties ter hoogte van de Belgisch-Nederlandse grens frequent de drinkwaternorm van $0.1 \mu\text{g/L}$ overschrijden (Figuur 5, Tabel 12). De gemeten glyfosaat concentraties ter hoogte van het grenspunt te Eijsden vertonen voor de periode 2000-2010 eenzelfde verloop als op de andere meetlocaties langs de Maas. (Figuur 2, Figuur 5). De jaargemiddelde concentratie te Eijsden was maximaal in 2004. Zowel te Eijsden als te Heel, het drinkwaterinname punt meest nabij de grens, is er een concentratiedaling vanaf 2004. De afname is echter minder uitgesproken dan op de locaties verder stroomafwaarts langs de Maas (Figuur 2, Figuur 5) en de verschillen tussen jaargemiddelde waarden te Eijsden en Heel zijn niet significant (Tukey-Kramer test, $p > 0.1$).



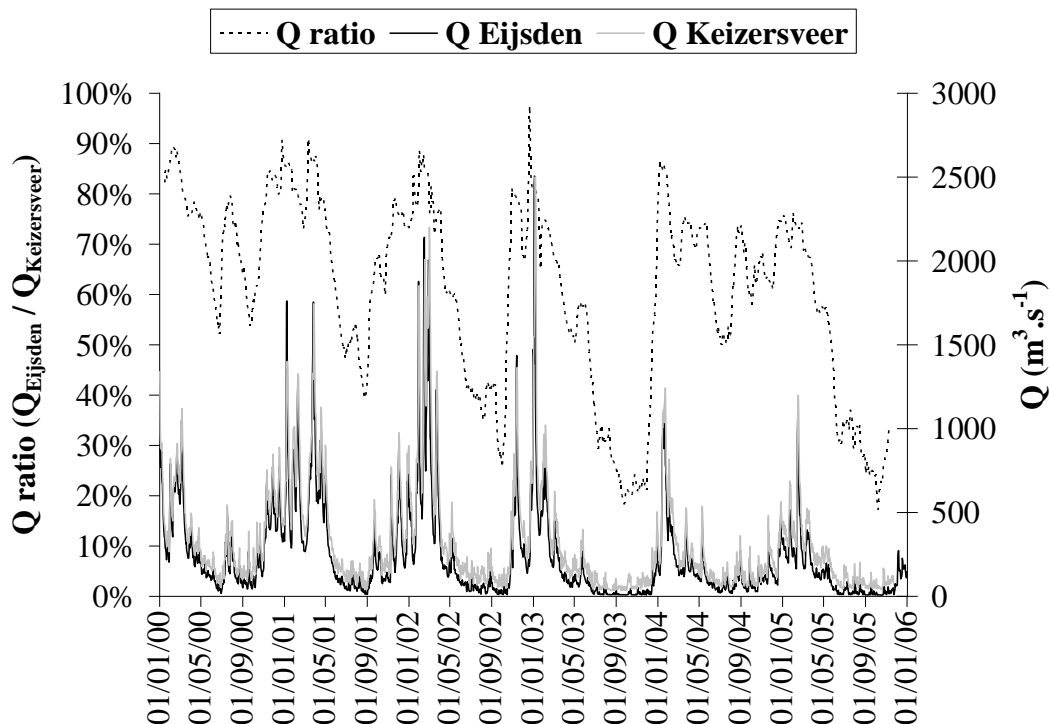
Figuur 5: Verloop van de jaargemiddelde en 90-percentiel glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van de Belgisch-Nederlandse grens (Eijsden) in de periode 2000-2010. De foutvlaggen op de jaargemiddelde concentraties tonen de standaard fout $S.E. = \sigma/\sqrt{n}$ (σ =standaard afwijking, n =aantal metingen).

De impact van de waterkwaliteit aan de grens op de kwaliteit van het water in de Maas ter hoogte van de punten van drinkwaterinname is afhankelijk van het aandeel van de afvoer aan de grens in het debiet van de Maas op Nederlands grondgebied (Wuijts, 2008; Desmet *et al.*, 2009a-b). Uit Figuur 6 blijkt dat de bijdrage van de afvoer ter hoogte van de grens varieert met het debiet in de Maas. Bij hoog debiet is de grensbijdrage groot terwijl bij laagdebiet het aandeel van de afvoer ter hoogte van de grens afneemt en de bijdrage van laterale instroom op Nederland grondgebied via zijrivieren, kanalen en gemalen toeneemt. Bij hoog debiet is de waterkwaliteit ter hoogte van de grens bijgevolg doorslaggevend voor de waterkwaliteit ter hoogte van de drinkwaterinname. Bij afnemend debiet wordt de waterkwaliteit ter hoogte van de drinkwaterinname in toenemende mate bepaald door de kwaliteit van het lateraal instromende water. Indien de glyfosaat concentraties van het lateraal instromende water lager zijn dan de concentraties ter hoogte van de grens, zal de laterale instroom aanleiding geven tot verdunning. In het andere geval zal de laterale instroom

zorgen voor verdere verhoging van de glyfosaat concentraties in de Maas. De mate waarin laterale bijdragen kunnen leiden tot verdunning en dus verlaging van de glyfosaat concentraties is afhankelijk van de glyfosaat concentraties in het lateraal instromende water en van de relatieve bijdrage van de laterale instroom tot de totale afvoer stijgt. Hoe lager de glyfosaat concentraties in het lateraal instromende water en hoe groter het aandeel van de laterale instroom in de totale afvoer, hoe groter het verdunningspotentieel.

	# metingen	% > 0.1 µg/L	glyfosaat concentratie (µg/L)		
			gemiddelde	S.E.	90-percentiel
2000	12	58%	0.113	0.020	0.159
2001	7	43%	0.129	0.040	0.266
2002	12	50%	0.130	0.028	0.255
2003	13	69%	0.172	0.029	0.304
2004	13	85%	0.179	0.026	0.280
2005	12	42%	0.109	0.024	0.218
2006	25	44%	0.136	0.029	0.276
2007	13	54%	0.135	0.029	0.250
2008	13	38%	0.098	0.022	0.212
2009	13	62%	0.132	0.093	0.248
2010	13	31%	0.089	0.101	0.218

Tabel 12: Gemeten glyfosaat concentraties in de Maas ter hoogte van de Belgisch-Nederlandse grens te Eijsden in de periode 2000-2010. In de tabel zijn weergegeven: aantal metingen per jaar, jaargemiddelde concentratie, standaard fout op het jaargemiddelde S.E. = σ/\sqrt{n} (σ =standaard afwijking, n =aantal metingen), 90-percentiel waarde van de gemeten concentraties.



Figuur 6: Debiet in de Maas aan de Belgisch-Nederlandse grens (Eijsden) en ter hoogte van drinkwaterinname Keizersveer. Procentuele verhouding van het debiet te Eijsden tot het debiet te Keizersveer (Q_{ratio}).

Op basis de cumulatieve distributie van het debiet in de Maas ter hoogte van de Belgisch-Nederlandse grens in Eijsden en ter hoogte van de drinkwaterinname in Keizersveer, blijkt de grensafvoer gemiddeld 70% bij te dragen tot de afvoer te Keizersveer (Tabel 13). Uitgaande van de debietverhouding tussen het grenspunt en het punt van drinkwaterinname kan men voor het grenspunt een kritische glyfosaat concentratie bepalen die onderschreden moet worden ten einde stroomafwaarts aan het punt van drinkwaterinname de drinkwaternorm (0.1µg/L voor glyfosaat) te bereiken bij maximale verdunning tijdens het traject tussen de grens en het punt van drinkwaterinname. Maximale verdunning treedt op wanneer er tussen het grenspunt en het punt van drinkwaterinname geen instroom is van glyfosaat d.w.z. alle laterale instromen in de Maas op Nederlands grondgebied zijn vrij van glyfosaat. De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in Tabel 13. De analyse gebaseerd is op de afvoergegevens van 2000 tot 2010. Uit de tabel blijkt dat bij een gemiddelde afvoer ter hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer van 316 m³/s de bijdrage van instroom aan het grenspunt 70% bedraagt. Dit betekent dat gemiddeld ca. 30% verdunning mogelijk is indien het lateraal instromende water geen glyfosaat bevat.

Om gemiddeld de drinkwaternorm van 0.1 µg/L te halen in Keizersveer zonder bijkomende instroom van glyfosaat op Nederlands grondgebied mag de gemiddelde concentratie (uitgaande van 70% bijdrage) te Eijsden dan maximaal 0.14 µg/L bedragen. In de periode 2000-2010 varieerde de jaargemiddelde glyfosaat concentratie te Eijsden tussen 0.09 en 0.18 µg/L (Tabel 12). Bij laag debiet in de Maas is er meer verdunning op Nederlands grondgebied en dus ligt de kritische glyfosaat concentratie voor Eijsden in dat geval hoger. Bij hoog debiet in de Maas is er minder verdunning op Nederlands grondgebied en bijgevolg ligt de kritische glyfosaat concentratie voor Eijsden in dat geval lager. Op basis van de 90-percentiel waarde van de afvoer te Keizersveer van 721 m³/s en de overeenkomstige bijdrage van de afvoer te Eijsden van 88% (d.w.z. 90% van het jaar is debiet te Keizersveer ≤ 721 m³/s en is bijdrage van Eijsden ≤ 88%) ligt de kritische glyfosaat concentratie voor instroom aan het grenspunt te Eijsden op 0.114 µg/L.

	Afvoer Keizersveer (m ³ /s)	% bijdrage afvoer Eijsden	kritische glyfosaat concentratie Eijsden (µg/L)	
gemiddelde	316	70%	0.143	
Percentiel	P-10	67	50%	0.201
	P-20	103	58%	0.173
	P-30	135	63%	0.159
	P-40	169	67%	0.149
	P-50	213	70%	0.142
	P-60	276	73%	0.137
	P-70	359	77%	0.130
	P-80	484	81%	0.124
	P-90	721	88%	0.114

Tabel 13: Debiet van de Maas te Keizersveer (m³/s), procentuele bijdrage van de afvoer te Eijsden tot de afvoer te Keizersveer en kritische glyfosaat concentratie voor de instroom ter hoogte van het grenspunt te Eijsden om bij maximale verdunning (d.w.z. geen bijkomende glyfosaat instroom in de Maas voorbij Eijsden) de drinkwaternorm van 0.1 µg/L te halen in ter hoogte van de drinkwaterinname te Keizersveer. De procentuele bijdrage van afvoer te Eijsden en de kritische glyfosaat concentratie zijn berekend voor de gemiddelde afvoer te Keizersveer en voor de 10-20-30-40-50-60-70-80-90 percentiel waarden van de afvoer te Keizersveer. De analyse is gebaseerd op de afvoergegevens van 2000 tot 2010.

5. Referenties

Desmet N., Seuntjens P., Touchant K. (2009a). Use of a modelling approach to assess the impact of glyphosate on drinking water intake. Conference Proceedings "XENOWAC - Xenobiotics in the Urban Water Cycle". ISBN 978-9963-671-89-2. Paphos, Cyprus.

Desmet N., Seuntjens P. & Touchant K. (2009b). Modelling the fate of pesticides in large rivers with drinking water abstractions. Conference Proceedings "Pesticide behaviour in soils, water and air". York, United Kingdom.

Grath J., Scheidleder A., Uhlig S., Weber K., Kralik M., Keimel T., Gruber D. (2001). The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management (Ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00), European Commission (Grant Agreement Ref.:Subv 99/130794), in kind contributions by project partners. Vienna, Austria.

Neter J., Kutner M.H., Wasserman W., Nachtsheim C.J. (1996). Applied Linear Statistical Models. McGraw-Hill/Irwin, 1408 p.

Wuijts R. (2008). Gebiedsdossier en beschermingszonedocument voor bronnen drinkwater – Innamepunt Heel als pilot voor integratie. RIVM Briefrapport 734301033/2008. RIVM, Bilthoven, 39 p.