

BT: 186962



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat

RIZA Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling

# AMPA; inventarisatie van bronnen in Nederlands oppervlaktewater





Rijkswaterstaat/RIZA  
Rijksinstituut voor  
Integraal Zoetwaterbeheer en  
Afvalwaterbehandeling  
Documentatie  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

## **AMPA; inventarisatie van bronnen in Nederlands oppervlaktewater**

Datum : April 2002

Auteurs: **Dr. N. Staats**<sup>1</sup>  
**Ing. R. Faasen**<sup>2</sup>  
**Ing. D.F. Kalf**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> **IVAM BV/ Afdeling Chemische Risico's**  
Nieuwe Achtergracht 166  
1018 WV Amsterdam  
Tel.: 020 525 5607

<sup>2</sup> **Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en  
Afvalwaterbehandeling RIZA**  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad  
Tel: 0320 298 411

Bestemd voor: **VEWIN, Rijswijk**

ISBN: 90 3695 4282



## SAMENVATTING

AMPA (aminomethylfosfonzuur) is een afbraakproduct van het herbicide glyfosaat, alsmede van sommige andere fosfonaten die niet tot de bestrijdingsmiddelen behoren maar wel in allerlei huishoudelijke en industriële toepassingen gebruikt worden. In Nederlands oppervlaktewater komt AMPA regelmatig voor in concentraties die hoger zijn dan 0.1 µg/L. Oppervlaktewater dat wordt ingenomen voor de bereiding van drinkwater mag niet meer dan 0.1 µg/L van een bepaald bestrijdingsmiddel, of van een metaboliet van een bestrijdingsmiddel, bevatten.

Om tot emissiereductie van AMPA te kunnen komen is het van belang te weten wat nu eigenlijk de belangrijkste bron(nen) is/zijn van AMPA in het Nederlands oppervlaktewater. In dit rapport zijn de mogelijke bronnen van AMPA in oppervlaktewater geïnventariseerd, alsmede de gebruikshoeveelheden van deze bronnen. De wijze waarop AMPA, of de moederstof van AMPA, vanuit de verschillende toepassingen wordt geëmitteerd naar het oppervlaktewater is in kaart gebracht. Hierbij is rekening gehouden met de afbraak van glyfosaat, (andere) fosfonaten en AMPA. Op deze manier is getracht een antwoord te geven op de vraag wat de belangrijkste bron(nen) van AMPA in Nederlands oppervlaktewater is/zijn.

Als de belangrijke toepassingen van glyfosaat zijn geïnventariseerd: gebruik op verhardingen, gebruik op gewassen en gebruik in droge sloten en op slootkanten (onderhoud watergangen). De gebruikshoeveelheden in ieder van deze toepassingen zijn gebaseerd op verkoopcijfers.

De gewasteelt is qua gebruikshoeveelheden ingeschat als de grootste toepassing. Voor wat betreft de hoeveelheid glyfosaat die uiteindelijk geëmitteerd wordt naar het oppervlaktewater is het gebruik op verhardingen echter de belangrijkste toepassing.

De belangrijkste toepassingen van (andere) fosfonaten zijn: in industrieel koelwater, in wasmiddelen en in de industriële reiniging. Hiervan maakt het gebruik in wasmiddelen, zowel qua gebruikshoeveelheid als qua emissie naar oppervlaktewater, het grootste deel uit. Overigens zijn er ook fosfonaten die geen precursor van AMPA zijn. Deze zijn in de berekeningen buiten beschouwing gelaten.

Omdat glyfosaat sneller afbreekt dan andere fosfonaten, is de hoeveelheid AMPA die gevormd is vóórdat emissie plaats heeft gevonden groter in de glyfosaat- dan in de fosfonaattoepassingen. Vooral bij het gebruik in droge sloten en op slootkanten, waar de verblijftijd lang kan zijn en er dus al veel glyfosaat is afgebroken, kan de hoeveelheid AMPA die ontstaat (en vervolgens geëmitteerd wordt) relatief groot zijn.

In de geschatte concentraties van AMPA in oppervlaktewater wordt een onderscheid gemaakt tussen de grote rivieren en regionale wateren. Figuur 1 is een grafische weergave van de aannames welke zijn gedaan ten aanzien van de emissie van glyfosaat of andere fosfonaten naar respectievelijk de grote rivieren en regionale wateren. De schattingen zijn gebaseerd op zowel de AMPA-emissie vanuit de toepassing als de vorming van AMPA uit geëmitteerd glyfosaat/fosfonaat.

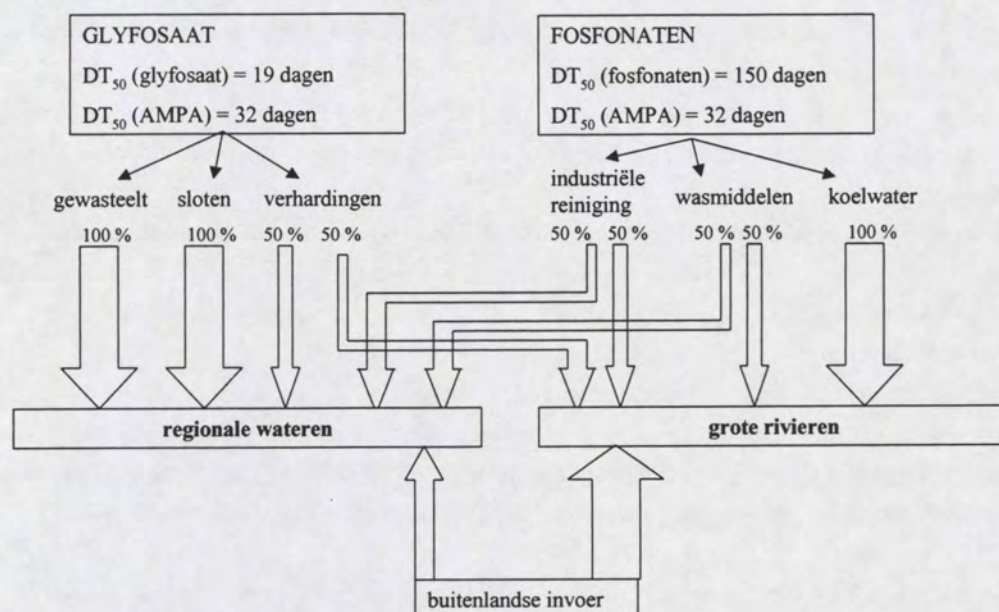
In de grote rivieren liggen de geschatte gemiddelde AMPA-concentraties tussen de 0.5 en 1.1 µg/L, met weinig variatie gedurende het jaar. Gedurende het hele jaar is in de grote rivieren de buitenlandse aanvoer de voornaamste bron van AMPA. Tijdens periodes van intensief glyfosaatgebruik op verhardingen (voor-/najaar) draagt glyfosaat voor circa 25 % bij aan AMPA.

In regionale wateren liggen de geschatte AMPA-concentraties vooral in periodes dat het glyfosaatgebruik groot is hoog, namelijk in april/mei, rond de 1.5 µg/L en in september zelfs rond de 6 µg/L. 's Zomers, wanneer geen glyfosaatemissie plaatsvindt, zijn de geschatte concentraties lager (circa 0.9 µg/L). In de winter blijven de geschatte AMPA-concentraties hoog als gevolg van de grote emissie in het najaar. Zowel tijdens als na periodes van glyfosaatgebruik is glyfosaat dus veruit de belangrijkste bron van AMPA in regionale wateren, waarbij vooral de toepassing op verhardingen en in droge sloten in september veel bijdraagt aan de hoge AMPA-

concentraties in najaar en winter. Deze bijdrage aan AMPA van het glyfosaatgebruik op (met name) verhardingen en in droge sloten is zoveel groter dan de bijdrage van (andere) fosfonaten, dat verwacht mag worden dat zelfs relatief grote afwijkingen in de aannames die gedaan zijn met betrekking tot bijvoorbeeld gebruikshoeveelheden en emissies niet tot een ander beeld zullen leiden. Er is daarentegen een aantal aannames gedaan die eerder zullen leiden tot een *onderschatting* van de bijdrage van het glyfosaatgebruik in Nederland aan AMPA in het oppervlaktewater.

Fosfonaten zijn in de grote rivieren en in regionale wateren voor circa 5 % verantwoordelijk voor AMPA. In regionale wateren neemt dit aandeel in periodes van weinig glyfosaatemissie iets toe (maar zijn de resulterende AMPA-concentraties ongeveer een factor 2 tot 6 lager).

Glyfosaatgebruik in voor- en najaar kan dus, gezien de gebruikshoeveelheden, de route van emissie en de snelheid van glyfosaatafbraak, leiden tot zeer hoge AMPA-concentraties gedurende het hele jaar. Andere fosfonaten zijn zowel in de grote rivieren als in regionale wateren een veel minder belangrijke bron van AMPA dan glyfosaat of buitenlandse invoer.



Figuur 1. Overzicht van een aantal aannames op basis waarvan concentraties van AMPA in grote rivieren en regionale wateren zijn geschat.

# INHOUDSOPGAVE

1	Inleiding	7
2	Aanpak	9
3	Meetgegevens	11
4	Bronnen van AMPA, gebruik en emissies	13
4.1	Bronnen	13
4.1.1	Glyfosaat	13
4.1.2	Fosfonaten	15
4.1.3	Samenvatting gebruik	17
4.2	Emissies	19
4.2.1	Emissie naar oppervlaktewater	19
4.2.2	Samenvatting emissies	26
5	Schattingen van AMPA-concentraties	27
5.1	Schattingen concentraties o.b.v. emissies in Nederland	27
5.1.1	Glyfosaat	27
5.1.2	Fosfonaten	28
5.2	Vorming van AMPA in oppervlaktewater	31
5.2.1	Uit glyfosaat	31
5.2.2	Uit fosfonaten	33
5.2.3	Samenvatting schattingen AMPA-concentraties	37
5.3	Schattingen gemiddelde concentraties en bijdragen diverse bronnen	39
6	Conclusies	45
7	Bronnen	49
Bijlage 1	Overzicht meetgegevens	53
Bijlage 2	Afbraak van glyfosaat en fosfonaten, en vorming en afbraak van AMPA in oppervlaktewater	57
Bijlage 3	Afbraak van AMPA bij een $DT_{50}$ van 45 dagen	61
Bijlage 4	Berekening gemiddelde en maximale glyfosaat- en AMPA-concentraties	63



# 1 INLEIDING

AMPA (aminomethylfosfonzuur) is een afbraakproduct van (onder andere) glyfosaat (een onkruidbestrijdingsmiddel). Bestrijdingsmiddelen mogen in oppervlaktewater of grondwater bestemd voor de bereiding van drinkwater niet voorkomen in concentraties hoger dan 0.1 µg/L, en dat geldt in beginsel ook voor de afbraakproducten van bestrijdingsmiddelen, zoals AMPA. In oppervlaktewater kunnen zowel glyfosaat als AMPA worden aangetoond, waarbij met name AMPA zeer vaak wordt aangetroffen in concentraties die deze drinkwaternorm overschrijden. Voor drinkwaterbedrijven vormt dit dan ook een groot probleem.

Er zijn ook andere stoffen die tot de vorming van AMPA kunnen leiden. Dit zijn fosfonaten, stoffen die wat betreft hun molecuulstructuur op glyfosaat lijken met het verschil dat ze twee of meer fosfaatbevattende groepen hebben (glyfosaat slechts één). Chemisch gezien is glyfosaat eveneens een fosfonaat (bevat immers ook een C-P-binding). Om verwarring te voorkomen wordt in dit rapport met *fosfonaat* uitdrukkelijk *niet glyfosaat* bedoeld. Een onderscheid is bijvoorbeeld dat fosfonaten vanwege de aanwezigheid van meerdere fosfaathoudende groepen in veel toepassingen als een complexvormer worden ingezet (en niet als bestrijdingsmiddel zoals glyfosaat).

Bepaalde fosfonaten worden zeer veel toegepast in bijvoorbeeld wasmiddelen. Het is dus mogelijk dat deze stoffen mede verantwoordelijk zijn voor de hoge AMPA-concentraties in het oppervlaktewater in Nederland. Het feit dat AMPA vrijwel altijd in hogere concentraties wordt gevonden dan glyfosaat wil overigens nog niet zeggen dat er andere bronnen voor AMPA *moeten* zijn: immers, de concentraties die worden gemeten zijn het resultaat van vormings- en afbraakprocessen. Wanneer bijvoorbeeld glyfosaat veel sneller afbreekt dan AMPA is de AMPA-concentratie al snel hoger dan die van glyfosaat, ook als glyfosaat de enige bron van AMPA zou zijn. De drie centrale vragen die aanleiding hebben gegeven tot deze studie waren:

- 1) hoe kan het dat AMPA-concentraties in oppervlaktewater vrijwel altijd (veel) hoger zijn dan glyfosaatconcentraties?
- 2) is glyfosaat de belangrijkste bron voor AMPA in oppervlaktewater?
- 3) is een schatting te maken van de bijdrage van glyfosaat en andere bronnen aan de AMPA-concentraties op drinkwaterinnamepunten?

Slechts een deel van het drinkwater in Nederland wordt gewonnen uit oppervlaktewater. In 1998 was dit ongeveer 30 %; inmiddels is het aandeel oppervlaktewater gestegen tot circa 40 %. Dit zal in de komende jaren naar verwachting nog toenemen. Het grootste deel van het Nederlandse drinkwater wordt gewonnen uit grondwater (zo'n 60 %) (RIVM, 1998). Mensink & Jansen (1994) concluderen dat op grond van de stoffeigenschappen van glyfosaat (dat immobiel is in de bodem, dat wil zeggen het loogt nauwelijks uit naar het grondwater) niet te verwachten is dat glyfosaat in het grondwater terecht komt in concentraties die problemen zouden kunnen opleveren voor de drinkwaterwinning. Het CTB heeft berekend dat de concentratie van glyfosaat in ondiep grondwater na toepassing minder dan 0,001 µg/L zal zijn (CTB, 2000). Giesy et al. (2000) vermelden dat bij metingen naar glyfosaat in grondwater geen glyfosaat is aangetroffen.

Ook voor AMPA, dat zeer weinig mobiel is in de bodem, is het risico op uitspoeling naar ondiep grondwater niet groot; AMPA is volgens het CTB (2000) niet aangetroffen in grondwater. Volgens Hopman & Puijker (1996) echter, is AMPA wel degelijk (incidenteel) aangetoond in oevergrondwater bestemd voor de drinkwaterbereiding in concentraties variërend van 0.06 tot 0.18 µg/L. Dit komt overeen met de bevindingen van Boland & Leendertse (2001), die aangeven dat glyfosaat en AMPA sporadisch worden aangetroffen in het grondwatermeetnet. De stoffen worden door Boland & Leendertse (2001) echter niet tot de risicostoffen (m.b.t. drinkwaterwinning) gerekend. Een uitzondering hierop vormen de zandgronden (bijvoorbeeld Noordbrabantse

grondwaterwinningsgebieden), waar het uitspoelingsrisico groter is en waar glyfosaat en AMPA vooralsnog tot de potentiële risicostoffen worden gerekend (Bannink, 1996; Boland & Leendertse, 2001).

Van fosfonaten (anders dan glyfosaat) wordt niet verwacht dat ze in het grondwater terechtkomen (Procter & Gamble, 1997), gezien de toepassingen waarin worden ze gebruikt en de manier waarop ze worden geëmitteerd. De eventuele aanwezigheid van AMPA in grondwater kan dus volledig worden toegeschreven aan het gebruik van glyfosaat (bijvoorbeeld uitgespoeld na gebruik in de landbouw). Omdat glyfosaat en AMPA voor de drinkwaterwinning uit oppervlaktewater een veel groter risico vormen dan voor de drinkwaterwinning uit grondwater, wordt in deze studie alleen naar de drinkwaterwinning uit oppervlaktewater gekeken.

## 2 AANPAK

De verschillende mogelijke bronnen van AMPA in oppervlaktewater zijn geïnterpreteerd, alsmede de gebruikshoeveelheden en de emissieroutes van glyfosaat en (andere) fosfonaten. De emissies van alle bronnen in alle toepassingen zijn berekend (§ 4). De vorming van AMPA vóór emissie wordt eveneens berekend, en de emissies van de diverse bronnen worden hiervoor gecorrigeerd.

Uit deze emissies is vervolgens geschat wat de concentraties in het oppervlaktewater na toepassing zijn (§ 5). Hierbij is rekening gehouden met seizoensgebonden toepassing, en is onderscheid gemaakt tussen de grote rivieren enerzijds en regionale wateren anderzijds (de definitie van een regionaal water is een oppervlaktewater dat niet onder grote invloed staat van Rijn en Maas (Jonker et al., 1999)).

Vervolgens is voor glyfosaat en (andere) fosfonaten de afbraak berekend, alsmede de vorming en afbraak van AMPA in oppervlaktewater per bron. Hieruit kan de bijdrage van de diverse bronnen aan de aanwezigheid van AMPA-concentraties op verschillende tijdstippen na emissie afgeleid worden. De afbraak van glyfosaat en AMPA is geschat aan de hand van  $DT_{50}$ -waarden gerapporteerd door het CTB (2000).

Vervolgens zijn gemiddelde en maximale glyfosaat- en AMPA-concentraties berekend (inclusief buitenlandse invoer). Op die manier kan een uitspraak worden gedaan over de bijdrage van diverse bronnen aan de overschrijding van de drinkwaternorm.

Er is niet voor gekozen om voor specifieke, bestaande innamepunten concentraties te schatten. Dit omdat ten aanzien van gebruikshoeveelheden, emissies en landgebruik in specifieke stroomgebieden niet altijd voldoende nauwkeurige informatie voorhanden is. Deze informatie is vaak wel beschikbaar als gemiddelde voor heel Nederland.



### 3 MEETGEVENS

In bijlage 1 (figuur B1 tot en met B4) wordt een aantal jaarreeksen van glyfosaat en AMPA van diverse meetpunten in Nederland gepresenteerd. Op alle meetpunten, zowel die aan de grens als die stroomafwaarts van de grens, liggen de AMPA-concentraties beduidend hoger dan de glyfosaatconcentraties. De variaties die te zien zijn op vrijwel alle meetpunten (hoge concentraties in de zomer, lage concentraties in de winter) zijn waarschijnlijk gedeeltelijk toe te schrijven aan debietsvariaties en niet alleen aan variaties in de emissie. Tabel 3.1 en 3.2 geven de jaargemiddelde en maximale meetwaarden van respectievelijk glyfosaat en AMPA voor de periode 1999-2001.

Tabel 3.1 Gemiddelde en maximale meetwaarden van glyfosaat in oppervlaktewater (in µg/L) op een aantal meetpunten

<i>Jaar</i>	<i>Eijsden</i>	<i>Lobith</i>	<i>Brakel</i>	<i>WBB</i>	<i>WRK</i>	<i>Velt en Vecht</i>	<i>Rijn en IJssel</i>	<i>Regge en Dinkel</i>	<i>DWR</i>
<b>gemiddeld</b>									
1999	0.09	0.02	0.02	0.06	0	-	0.06	-	0.42
2000	0.10	0.04	0.06	0.07	0.02	0.02	0.04	0.22	0.44
2001	-	-	0.06	0.08	-	-	-	-	-
<b>maximaal</b>									
1999	0.19	0.08	0.09	0.15	0	-	0.38	-	6.51
2000	0.26	0.11	0.11	0.15	0.15	0.30	0.19	3.11	4.50
2001	-	-	0.18	0.14	-	-	-	-	-

WBB: Waterwinningsbedrijf Brabantse Biesbosch

WRK: Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland

DWR: Dienst Waterbeheer en Riolerings

Tabel 3.2 Gemiddelde en maximale meetwaarden van AMPA in oppervlaktewater (in µg/L) op een aantal meetpunten

<i>Jaar</i>	<i>Eijsden</i>	<i>Lobith</i>	<i>Brakel</i>	<i>WBB</i>	<i>WRK</i>	<i>Rijn en IJssel</i>	<i>Regge en Dinkel</i>	<i>DWR</i>
<b>gemiddeld</b>								
1999	0.60	0.25	0.60	0.06	0.10	0.45	-	1.16
2000	0.36	0.25	0.55	0.07	0.10	0.33	0.63	1.12
2001	-	-	0.53	0.08	-	-	-	-
<b>maximaal</b>								
1999	1.77	0.43	1.90	1.60	0.19	5.27	-	7.07
2000	0.74	0.40	0.82	1.30	0.40	1.43	3.66	11.60
2001	-	-	1.60	0.73	-	-	-	-

Uit deze tabellen blijkt dat de gemiddelde AMPA-concentratie vrijwel overal aanzienlijk hoger is dan de drinkwaternorm voor bestrijdingsmiddelen (0.1 µg/L). De gemiddelde glyfosaatconcentraties liggen daar meestal onder. De maximale glyfosaatconcentraties kunnen echter eveneens hoger zijn dan de drinkwaternorm. Deze gegevens laten duidelijk zien dat glyfosaat maar vooral AMPA voor wat betreft de overschrijding van de drinkwaternorm een groot probleem vormt. Dit blijkt ook uit het aantal normoverschrijdingen dat door drinkwaterbedrijven wordt gerapporteerd: uit gegevens van tien drinkwaterinnamebedrijven blijkt dat vijf van de

tien bedrijven gemiddelde AMPA-concentraties rapporteren die boven de norm liggen. Voor glyfosaat is dit één maal (de maximale waarde van glyfosaat is drie keer normoverschrijdend) (RIVM, 2001).

Van twee meetpunten in de Maas (namelijk de Afgedamde Maas te Brakel en het ingenomen water van Brabantse Biesbosch) zijn lange tijdseries beschikbaar. Om een beeld te krijgen van het verloop van de concentraties aan glyfosaat en AMPA in de afgelopen jaren, zijn deze weergegeven in figuur B5 en B6 (bijlage 1). Hieruit blijkt dat glyfosaat op verschillende meetpunten aan de Maas gedurende de jaren 1994 tot en met 2001 geen duidelijke toe- of afname laat zien. AMPA-concentraties daarentegen nemen in de jaren 1994 tot en met 1996 toe en na 1996 weer af; vanaf 1998 zijn de gemiddelde AMPA-concentraties constant.

Van fosfonaten zijn geen meetgegevens beschikbaar, aangezien er geen analysemethoden bestaan die voldoende gevoelig zijn om de concentraties zoals die voorkomen in oppervlaktewater te bepalen.

Wel zijn er diverse andere gegevens beschikbaar met betrekking tot de te verwachten fosfonaatconcentraties in oppervlaktewater. Tabel 3.3 geeft hiervan een overzicht. Op basis van deze schattingen zou de concentratie fosfonaten tussen 0.25 en 15 µg/L liggen.

Tabel 3.3 Voorspelde concentraties van fosfonaten

<i>Fosfonaat</i>	<i>voorspelde concentratie (µg/L)</i>	<i>bron</i>
HEDP	2.3	Procter & Gamble (1997)
	1.8	Landner & Walterson (1993)
EDTMP	0.68	Procter & Gamble (1997)
	4.1	Landner & Walterson (1993)
DTPMP	2.24	Procter & Gamble (1997)
ATMP	1.21	Procter & Gamble (1997)
DETPMP	0.6	Landner & Walterson (1993)
totaal fosfonaten	0.25	ECE (1992)
	1.7-14.5	Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu (1997)

## 4 BRONNEN VAN AMPA, GEBRUIK EN EMISSIES

### 4.1 BRONNEN

Als de belangrijkste bronnen voor het ontstaan van AMPA in oppervlaktewater kunnen worden aangemerkt:

- glyfosaat en glyfosaat-trimesium
- andere fosfonaten

Hieronder wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste toepassingen per bron, en tevens een schatting van de gebruikshoeveelheden per toepassing. Hiermee worden in § 4.2 de emissies berekend.

#### 4.1.1 glyfosaat

##### 4.1.1.1 op verhardingen

Door gemeenten, bedrijven en particulieren worden glyfosaat en glyfosaat-trimesium gebruikt als onkruidbestrijdingsmiddel op verhardingen en halfverhardingen, zoals trottoirs, parkeerplaatsen, bedrijventerreinen, erfverhardingen, perrons e.d. (Loorij, 1998a; Saft & Staats, 2002). Glyfosaat op verhardingen wordt vooral gebruikt in de maanden april, mei en september (Dekker et al., 2000).

##### 4.1.1.2 in de gewasteelt

Glyfosaat en glyfosaat-trimesium worden als herbicide toegepast in verschillende soorten gewasteelt, zoals snijmaïs, granen, aardappel, suikerbieten, vollegrondsgroenteteelt, boomteelt, fruitteelt en bloembollen. Aardappel, snijmaïs en fruitteelt zijn de belangrijkste gewassen voor wat betreft glyfosaatgebruik (Boland & Leendertse, 2001). Met het gebruik in de gewasteelt wordt in dit rapport nadrukkelijk alleen de hoeveelheid aangeduid die, direct gerelateerd aan de teelt van gewassen, op agrarische percelen wordt toegepast (dus bijvoorbeeld niet het agrarische gebruik in sloten, op slootkanten en akkerranden of op verhardingen). Evenals op verhardingen wordt glyfosaat in de gewasteelt vooral toegepast in de maanden april, mei, en september (Mandersloot, 1993).

##### 4.1.1.3 in droge sloten

Glyfosaat en glyfosaat-trimesium worden in de agrarische sector eveneens gebruikt voor het beheer en onderhoud van watergangen, van droge slootbodems, slootkanten, taluds langs watergangen en dergelijke. In het vervolg wordt deze toepassing kortweg aangeduid als 'droge sloten'. Deze behandeling dient ondermeer om de plantengroei in de watergang tegen te gaan, zodat de stroomsnelheid van het water niet te laag wordt. Het gebruik van glyfosaat in droge sloten is niet toegestaan vóór 15 juli (CTB, 2000). Behandeling is alleen in de nazomer of het vroege najaar noodzakelijk (immers, de waterafvoerende functie is vooral in de wintertijd van belang) (Mandersloot, 1993). Aangenomen wordt dan ook dat toepassing van glyfosaat in droge sloten vooral in september plaatsvindt.

##### 4.1.1.4 gebruikshoeveelheden

Tabel 4.1 geeft een overzicht van de verkoopcijfers van aminofosfonaten volgens de brancheorganisatie Nefyto. Aangezien niet alle bedrijven die bestrijdingsmiddelen verkopen bij Nefyto zijn aangesloten, zullen de werkelijk verkochte hoeveelheden hoger liggen. Uit een vergelijking van de cijfers over het jaar 2000, blijkt dat de daadwerkelijk verkochte hoeveelheid herbiciden (Plantenziektenkundige Dienst, 2001) ruim 34 % hoger ligt dan de Nefyto-opgave (Nefyto 2001). Het lijkt niet irreëel om aan te nemen dat de totaal afgezette hoeveelheid aminofosfonaten in 2000 eveneens circa 34 % hoger ligt dan de Nefyto-opgave.

Onder aminofosfonaten worden verstaan glyfosaat, glyfosaat-trimesium en glufosinaat-ammonium. De exacte verdeling van de verkochte hoeveelheden over deze drie stoffen is niet bekend. Wel is duidelijk dat het grootste deel van de verkochte hoeveelheid aminofosfonaten glyfosaat is, een kleiner deel glyfosaat-trimesium en een

verwaarloosbaar klein deel glufosinaat-ammonium. Glufosinaat-ammonium is geen precursor van AMPA, echter omdat het een kleine hoeveelheid betreft wordt aangenomen dat de aminofosfonaten uit tabel 4.1 voornamelijk glyfosaat en glyfosaat-trimesium zijn. In het vervolg van dit rapport wordt met 'glyfosaat' zowel glyfosaat als glyfosaat-trimesium bedoeld.

Tabel 4.1 Verkochte hoeveelheden aminofosfonaten in Nederland (bron: Nefyto)

<i>jaar</i>	<i>aminofosfonaten (kg)</i>
1993	213000
1994	236000
1995	344000
1996	395788
1997	434462
1998	488685
1999	570893
2000	612699

Uitgaande van de gegevens in tabel 4.1 was de totale verkochte hoeveelheid glyfosaat in 2000 (Nefyto- en niet-Nefyto-leden) dus circa 613 ton +  $(34 \% * 613 \text{ ton}) = 821 \text{ ton}$ . Het CBS (2001) noemt echter een totaalgebruik van 100 ton glyfosaat en 12 ton glyfosaat-trimesium in 1998 en 105 ton glyfosaat en 6 ton glyfosaat-trimesium in 2000 (dus in totaal circa 111 ton). Er is dus een zeer grote discrepantie tussen de CBS-gebruiksgegevens en de verkoopcijfers. In het verleden (1995) werd ook met betrekking tot andere herbiciden zoals diuron eenzelfde, zeer groot verschil gevonden tussen de CBS-gegevens en de afzetcijfers van Nefyto (Commissie van Deskundigen, 1996; CBS, 1997). Deze discrepantie is gedeeltelijk terug te voeren op het feit dat in de CBS-gegevens alleen de hoeveelheden die direct zijn toe te rekenen aan gewassen zijn verwerkt (en niet de hoeveelheden gebruikt op agrarische bedrijven anders dan op gewassen, zoals in droge sloten, op erfverhardingen e.d.). Loorij (1998a) noemt een factor 2 waar de CBS-getallen mee vermenigvuldigd zouden moeten worden om op het werkelijke verbruik op agrarische bedrijven te komen. Verder zijn factoren zoals de afvoer van herbicide als chemisch afval, lozing, storting, export, illegaal gebruik, gebruik op niet door het CBS geënquêteerde gewassen en onderschatting bij invullen van de enquêtes mogelijke verklaringen voor het 'gat' tussen de CBS- en Nefytogegevens (Loorij, 1998a). Hiermee zou, grof geschat, circa 50 % van het verschil verklaard kunnen worden (Loorij, 1998a). Wanneer vervolgens wordt aangenomen dat het CBS het gebruik van herbiciden in openbaar groen onderschat (zoals wordt aangegeven door de Commissie van Deskundigen (1996)), dan zou daarmee nog eens circa 10 % van het verschil kunnen worden verklaard. Echter, ook wanneer voor dit alles zou worden gecorrigeerd, blijft een zeer groot deel van het verschil in de gebruiksgegevens van herbiciden onverklaard (Loorij, 1998a). Tot op heden is er geen afdoende verklaring gevonden voor deze discrepantie. Loorij (1998a) schat dat circa 5 % van de verkochte hoeveelheid herbicide nooit wordt gebruikt, maar als chemisch afval wordt ingezameld. Om de verkoopcijfers te vertalen naar gebruikshoeveelheden dient de totaal verkochte hoeveelheid van 821 ton dus met 5 % verminderd te worden. De werkelijk gebruikte hoeveelheid komt daarmee op 780 ton.

De verdeling van deze 780 ton over verhardingen, gewassen en droge sloten is alleen zeer grof te schatten. Immers, de gebruikshoeveelheden worden meestal ingedeeld in categorieën als bijvoorbeeld 'agrarisch gebruik' of 'gemeentelijk gebruik', die zowel gebruik op verhardingen, op gewassen als in sloten kunnen omvatten. Het gebruik in droge sloten wordt als volgt ingeschat: uitgaande van 300000 km sloten in Nederland in agrarisch gebied met (op basis van een CTB-standaardsloot) een totale 'uitgeklapte' breedte van 5 m (bodem + slootkant)

is het totale slootoppervlak 150000 ha. Uitgaande van een dosering van 1.5 kg per hectare en 10 % van het oppervlak dat eenmaal per jaar wordt behandeld (Loorij, 1998b), is een grove schatting van het gebruik in droge sloten dus circa 23 ton. Gezien de onzekerheden in deze schatting wordt voor de verdere berekeningen een bereik aangehouden 18 tot 28 ton ( $23 \pm 20\%$ ).

Voor gebruik in de gewasteelt en op verhardingen blijft over circa 757 ton. Boland & Leendertse (2001) rapporteren voor 1998 (o.b.v. CBS-gegevens) een totaalverbruik van glyfosaat op gewassen van circa 92 ton, bij een totaalverbruik van 112 ton glyfosaat en glyfosaat-trimesium. Wanneer wordt aangenomen dat al het gebruik anders dan op gewassen gebruik op verhardingen betreft, is de verhouding gewassen/verhardingen dus minimaal circa 80/20. Een realistischer schatting is waarschijnlijk 90/10 (Faasen, 2002). Omdat voor deze verhouding geen harde gegevens bestaan, en deze wel van groot belang is voor de verdere berekening, is een bereik aangehouden (o.b.v. een verhouding van 80/20 respectievelijk 90/10) van 606-681 ton op gewassen en 76-151 ton op verhardingen.

Tabel 4.2 geeft een overzicht van de geschatte gebruikshoeveelheden op verhardingen, op gewassen en in droge sloten zoals hier beschreven. Met deze waarden is verder gerekend.

Tabel 4.2 Geschatte gebruikshoeveelheden van glyfosaat in Nederland

<i>Toepassing</i>	<i>glyfosaatgebruik (ton)</i>
op verhardingen	76-151
op gewassen	606-681
in droge sloten	18-28

#### 4.1.2 fosfonaten

Dit zijn organische stoffen die gekenmerkt worden door de aanwezigheid van één of meer C-P-bindingen (in de vorm van  $\text{CH}_2\text{-PO}_3$  (=fosfonaat-)groepen). Fosfonaten met meer dan één fosfonaatgroep zijn effectieve sequestranten<sup>1</sup> van bivalente metaalionen. Vanwege deze sequestrerende eigenschappen, alsmede de goede oplosbaarheid in water en de chemische stabiliteit, worden fosfonaten in vele toepassingen gebruikt. De belangrijkste worden hieronder weergegeven.

Uit niet alle fosfonaten wordt bij afbraak AMPA gevormd. HEDP, een veelgebruikt fosfonaat, kan niet tot AMPA-vorming leiden<sup>2</sup>. Met name de stikstofbevattende fosfonaten kunnen worden omgezet in AMPA, door middel van hydrolyse en/of biodegradatie (Meerkerk & Puijker, 1997). De belangrijkste stikstofbevattende fosfonaten zijn:

- ATMP (aminotri (methyleenfosfonaat))
- EDTMP (ethyleendiaminetetra(methyleenfosfonaat))
- HDTMP (hexamethyleendiaminetetra(methyleenfosfonaat))
- DTPMP of DETPMP (diethyleentriaminepenta(methyleenfosfonaat))

(ECE, 1992; Meerkerk & Puijker, 1997; Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997).

<sup>1</sup> Een sequestrant is een stof die zeer stabiele complexen vormt met metalen. Sequestranten worden o.a. gebruikt als waterontharder in was- en schoonmaakmiddelen, maar bijvoorbeeld ook als conserveermiddel in voedingsmiddelen.

<sup>2</sup> Fosfonaten (ook glyfosaat) bestaan uit een 'skelet' van C- en N- atomen waar een of meer fosfaatbevattende groepen aan vast zitten. Afbraak gebeurt door afsplitting van de fosfaatbevattende groepen. Een tussenproduct is AMPA, dat zowel een fosfaat- als een stikstofatoom bevat. Fosfonaten die wel fosfaatbevattende groepen maar geen stikstof bevatten kunnen dus geen precursor van AMPA zijn.

#### 4.1.2.1 in koelwater

Aan koelwater worden fosfonaten toegevoegd als hardheidsstabilisator (Tielemans & Volz, 2000). De in Europa meest gebruikte fosfonaten (als percentage van het totaalgebruik) in koelwater zijn ATMP (86 %), HEDP (9 %), DETPMP (3 %) en HDTMP (2 %) (Meerkerk & Puijker, 1997).

Fosfonaten worden vooral toegepast in zg. recirculerende koelsystemen (in tegenstelling tot doorstroomsystemen, waarin over het algemeen geen fosfonaten als additief worden toegepast). De recirculatiesystemen zijn dus volledig verantwoordelijk voor de lozing van fosfonaten (maar maken overigens slechts een zeer gering deel uit van de totale koelwaterlozing: het meeste koelwater bevat geen fosfonaten). Tabel 4.3 geeft de gebruikshoeveelheden van een aantal fosfonaten als additief in koelwater in de Benelux (Tielemans & Volz, 2000). In de Benelux wordt in vergelijking met de rest van Europa veel meer HEDP en minder ATMP gebruikt. Aangenomen mag worden dat het gebruik van fosfonaten in koelwater niet seizoensgebonden is.

Tabel 4.3 Gebruikshoeveelheden van fosfonaten in koelwater in de Benelux

<i>fosfonaat</i>	<i>gebruikshoeveelheid (ton/jaar)</i>
PBTC*	10
HEDP*	50-100
ATMP	10
EDTMP, HDTMP	10

\* vormt geen AMPA

#### 4.1.2.2 in wasmiddelen

In was- en schoonmaakmiddelen worden fosfonaten gebruikt om het neerslaan van calciumzouten te voorkomen, om bleekmiddelen te stabiliseren en om neerslagen te verwijderen. De in Europa meest gebruikte fosfonaten in wasmiddelen zijn DETPMP (71 %), EDTMP (17 %) en HEDP (12 %) (Meerkerk & Puijker, 1997). Tabel 4.4 geeft een overzicht van de hoeveelheden fosfonaten gebruikt in huishoudelijke was- en schoonmaakmiddelen in Nederland in 1995 (uit: Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997). Aangenomen wordt dat er geen duidelijk seizoensgebonden verbruik van fosfonaten in wasmiddelen is.

Tabel 4.4 Gebruikshoeveelheden van fosfonaten in wasmiddelen in Nederland

<i>fosfonaat</i>	<i>ton</i>
HEDP*	134
DTPMP	166
EDTMP	87

\* vormt geen AMPA

#### 4.1.2.3 in de industriële reiniging

In de voedingsmiddelenindustrie (bv. zuivelindustrie, bierbrouwerijen) worden complexvormers zoals fosfonaten gebruikt om kalkneerslagen te verwijderen uit onderdelen van de procesinstallatie (leidingen, tanks, warmtewisselaars e.d.) (Staats et al., 2001).

De in Europa meest gebruikte fosfonaten in de industriële reiniging zijn HEDP (65 %), DETPMP (31 %) en EDTMP (4 %) (Meerkerk & Puijker, 1997). De totaal jaarlijks gebruikte hoeveelheid aan fosfonaten in Nederland in industriële reinigers was gemiddeld over de jaren 1995-1999 180 ton (Staats et al., 2001). Volgens

gegevens van het NVZ (Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu (1997) is ongeveer 21 % hiervan HEDP en 79 % stikstofbevattende fosfonaten. De gebruikshoeveelheid stikstofbevattende fosfonaten in de industriële reiniging is dus ongeveer 142 ton per jaar. Aangenomen wordt dat er geen duidelijk seizoensgebonden verbruik van fosfonaten in industriële reinigingsmiddelen is.

#### 4.1.3 samenvatting gebruik

Tabel 4.5 geeft een overzicht van de schattingen van de gebruikshoeveelheden van precursors van AMPA zoals in de verdere schattingen gebruikt. Analooq aan de schattingen van de gebruikshoeveelheden glyfosaat wordt ook voor de gebruikshoeveelheden fosfonaten een marge van 20 % aangehouden.

Tabel 4.5 Gebruikshoeveelheden van glyfosaat en stikstofbevattende fosfonaten in diverse toepassingen in Nederland

<i>toepassing</i>	<i>ton/jaar</i>
glyfosaat op verhardingen	76-151
glyfosaat in de gewasteelt	606-681
glyfosaat in droge sloten/akkerranden	18-21
stikstofbevattende fosfonaten in koelwater <sup>1</sup>	8-12
stikstofbevattende fosfonaten in wasmiddelen	202-304
stikstofbevattende fosfonaten in de industriële reiniging	114-170

<sup>1</sup> Omdat geen gegevens beschikbaar zijn omtrent het gebruik in Nederland, of omtrent de verdeling van het gebruik tussen de Beneluxlanden, is (arbitrair) 50 % van de gebruikte hoeveelheid in de Benelux aangehouden.



## 4.2. EMISSIES

Voor iedere toepassing wordt besproken wat de belangrijkste emissieroutes van de diverse toepassingen van glyfosaat en fosfonaten zijn. De theoretisch mogelijke emissieroutes van stoffen naar oppervlaktewater zijn:

- rechtstreekse toepassing in water of watergangen
- depositie van damp na vervluchtiging
- depositie van (spray) drift
- afspoeling (run-off) naar oppervlaktewater of hemelwaterriool
- directe lozing op riool (m.n. huishoudelijk afvalwater)
- directe lozing op oppervlaktewater (m.n. bedrijfsafvalwater)

(Europese Gemeenschappen, 1995; Bakker 2001).

Alle (jaarlijkse) emissies naar oppervlaktewater worden in eerste instantie berekend, ervan uitgaand dat er nog geen afbraak van glyfosaat/fosfonaten c.q. vorming van AMPA heeft plaatsgevonden. In werkelijkheid zal in afspoelend hemelwater, in koelwater etc. al wel degelijk AMPA zijn gevormd (en glyfosaat/fosfonaten zijn afgebroken). Hiervan wordt een schatting gemaakt, en de emissies van glyfosaat en fosfonaten worden hiervoor gecorrigeerd.

### 4.2.1 emissie naar oppervlaktewater

#### 4.2.1.1 glyfosaat op verhardingen

Bij het gebruik van glyfosaat voor de bestrijding van onkruid op verhardingen kan emissie naar oppervlaktewater op de volgende manieren plaatsvinden:

- afspoeling van hemelwater naar het riool of naar oppervlaktewater
- depositie van spray drift

- afspoeling:

Het percentage hemelwater dat afspoelt van verhardingen is afhankelijk van het type verharding. Monsanto noemt voor asfalt 50-60 % afspoeling, en voor beton 30 %. Er is voor gekozen om in aansluiting op Saft & Staats (2001) uit te gaan van een gemiddeld afspoelingspercentage van 50 %. Dit is een redelijk gemiddelde voor verschillende typen verhardingen.

Verder wordt er vanuit gegaan dat er na toepassing altijd sprake is van neerslag. Dit is een redelijke aanname omdat 1) glyfosaat voor zover het niet infiltreert op de verharding blijft liggen, en dus met de eerstvolgende neerslag afgespoeld wordt, en omdat 2) glyfosaat op verhardingen wordt toegepast juist in periodes met relatief veel neerslag.

Het afspoelende water zal voor een deel naar het hemelwaterriool gaan, maar voor een deel ook direct afspoelen naar oppervlaktewater (b.v. sloten, grachten). Over de verhouding tussen deze routes zijn geen gegevens beschikbaar. Voor de verdere berekeningen is uitgegaan van een percentage van 10 % dat direct naar oppervlaktewater afstroomt en dus niet in het hemelwaterriool terechtkomt. De hoeveelheid door planten opgenomen glyfosaat wordt gesteld op 10 % (Saft & Staats, 2001).

Bij de afspoeling van hemelwater naar rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI) met een gemengde aanvoer komt het hemelwater normaal gesproken in het influent van een RWZI terecht. Wanneer de overstort in werking treedt vindt er echter ook rechtstreekse afvoer naar oppervlaktewater plaats. In het geval van een gescheiden rioolstelsel wordt al het hemelwater naar het oppervlaktewater afgevoerd. Een uitzondering hierop vormt het zg. verbeterde gescheiden stelsel, waarbij het regenwater voor maximaal 10 % naar een RWZI afgevoerd wordt

(Meerkerk & Puijker, 1997; RIONED, 2002). Op basis van gegevens van de inwonersaantallen aangesloten op gescheiden of gemengde rioolstelsels (RIONED, 2002) wordt geschat dat in totaal 28 % van het regenwater direct in oppervlaktewater terechtkomt (gescheiden rioolstelsel + overstort van gemengd rioolstelsel), en in totaal 72 % afgevoerd wordt naar een RWZI (gemengd rioolstelsel).

Het is zeer waarschijnlijk dat in de RWZI glyfosaat gedeeltelijk wordt verwijderd door adsorptie aan slib. Hiervoor wordt de door Zaranyika & Nyandoro (1993) gemeten waarde van 35 % aangehouden.

De via afspoeling geëmitteerde hoeveelheden (exclusief AMPA-vorming) worden dus geschat op:

- afspoeling direct naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow 0.90 \text{ (niet opgenomen door planten)} * (76000_{(\min)} - 151000_{(\max)}) \text{ kg}^3 \text{ (gebruikshoeveelheid)} * 0.50 \text{ (afspoelingspercentage)} * 0.10 \text{ (percentage direct naar oppervlaktewater)} = (3420_{(\min)} - 6795_{(\max)}) \text{ kg}$$

- afspoeling van hemelwater naar riool en vervolgens naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow 0.90 \text{ (niet opgenomen door planten)} * (76000_{(\min)} - 151000_{(\max)}) \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.50 \text{ (afspoelingspercentage)} * 0.90 \text{ (percentage naar hemelwaterriool)} * 0.28 \text{ (percentage vanuit hemelwaterriool direct naar oppervlaktewater)} = (8618_{(\min)} - 17123_{(\max)}) \text{ kg}$$

- afspoeling van hemelwater via gemengd riool en RWZI naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow 0.90 \text{ (niet opgenomen door planten)} * (76000_{(\min)} - 151000_{(\max)}) \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.50 \text{ (afspoelingspercentage)} * 0.90 \text{ (percentage naar hemelwaterriool)} * 0.72 \text{ (percentage vanuit hemelwaterriool naar RWZI)} * 0.65 \text{ (niet geadsorbeerd door slib)} = (14405_{(\min)} - 28621_{(\max)}) \text{ kg}$$

- spray drift:

Geschat wordt een totaal driftpercentage van 0.45 % (Commissie van Deskundigen, 1996). Emissie door spray drift vindt alleen plaats vanaf het behandeld oppervlak dat grenst aan oppervlaktewater. Geschat wordt een totaal driftpercentage van 0.0045 %, namelijk 1 % (als fractie van het oppervlak dat aan water grenst) van 0.45 % (als fractie van de gebruikte hoeveelheid).

De via spray drift geëmitteerde hoeveelheden (exclusief AMPA-vorming) worden dus geschat op:

$$\Rightarrow (76000_{(\min)} - 151000_{(\max)}) \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 4.5 * 10^{-5} \text{ (via spray drift verspreide percentage)} = (3_{(\min)} - 7_{(\max)}) \text{ kg}$$

**De totale emissie van glyfosaat (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik op verhardingen wordt geschat op 26446-52546 kg.**

Vóór emissie wordt glyfosaat echter al gedeeltelijk omgezet in AMPA. De verblijftijd van glyfosaat in de riolering en RWZI wordt geschat op ongeveer een dag. Aan de hand van een  $DT_{50}$  van glyfosaat van 19 dagen en van AMPA van 32 dagen is de gewichtsverhouding 'hoeveelheid AMPA/starthoeveelheid glyfosaat' na één dag 0.023, en is 3.6 % van het glyfosaat afgebroken (voor uitleg over de manier waarop deze berekening is gedaan: zie bijlage 2). Bovendien zal een deel van het gevormde AMPA aan zuiveringsslib adsorberen. Gezien de overeenkomsten in het gedrag van glyfosaat en AMPA in systemen met en zonder sediment (zie bijlage 2) wordt voor de adsorptie van AMPA aan slib hetzelfde percentage aangehouden als voor glyfosaat, nl. 35 %. Verder wordt emissie via spraydrift als instantaan beschouwd, d.w.z. hier vindt dus vóór emissie geen vorming van AMPA plaats.

<sup>3</sup> Met deze notatie wordt (in de hele tekst) een *bereik* aangegeven en geen *verschil*.

Op basis van deze gegevens kunnen de volgende emissies van AMPA en de voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van glyfosaat worden berekend:

- door afspoeling direct naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } (3420_{(\text{min})} - 6795_{(\text{max})}) \text{ kg} * 0.023 = 79-156 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde glyfosaatemissie: } (3420_{(\text{min})} - 6795_{(\text{max})}) \text{ kg} - 3.6 \% * (3420_{(\text{min})} - 6795_{(\text{max})}) = (3297_{(\text{min})} - 6550_{(\text{max})}) \text{ kg}$$

- door afspoeling van hemelwater naar riool en vervolgens naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } (8618_{(\text{min})} - 17123_{(\text{max})}) \text{ kg} * 0.023 = (198_{(\text{min})} - 394_{(\text{max})}) \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde glyfosaatemissie: } (8618_{(\text{min})} - 17123_{(\text{max})}) \text{ kg} - 3.6 \% * (8618_{(\text{min})} - 17123_{(\text{max})}) = (8378_{(\text{min})} - 16507_{(\text{max})}) \text{ kg}$$

- door afspoeling van hemelwater naar riool en via RWZI naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } (14405_{(\text{min})} - 28621_{(\text{max})}) \text{ kg} * 0.023 * 0.65 = (215_{(\text{min})} - 428_{(\text{max})}) \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde glyfosaatemissie: } 14405_{(\text{min})} - 28621_{(\text{max})} \text{ kg} - 3.6 \% * (14405_{(\text{min})} - 28621_{(\text{max})}) = 13886_{(\text{min})} - 27591_{(\text{max})} \text{ kg}$$

- door spray drift:

$$\Rightarrow \text{geen AMPA-vorming, geëmitteerd glyfosaat is } 3_{(\text{min})} - 7_{(\text{max})} \text{ kg}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van glyfosaat op verhardingen wordt geschat op 492-978 kg.**

**De totale emissie van glyfosaat (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik op verhardingen wordt geschat op 25491-50648 kg.**

#### 4.2.1.2 glyfosaat in de gewasteelt

Bij het gebruik van glyfosaat voor de bestrijding van onkruid in de gewasteelt kan emissie naar oppervlaktewater op de volgende manieren plaatsvinden:

- afspoeling van hemelwater naar het oppervlaktewater
- depositie van spray drift

- afspoeling:

Het percentage hemelwater dat afspoelt van landbouwgrond wordt geschat op 1 % (Giesy et al., 2000).

(Glyfosaat adsorbeert sterk aan de bodem, daarom is het afspoelingspercentage op landbouwgrond veel lager dan op verhardingen.) De hoeveelheid door planten opgenomen glyfosaat wordt gesteld op 10 % (Saft & Staats, 2001). De via afspoeling geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op:

$$\Rightarrow 0.90 \text{ (niet opgenomen door planten)} * 606000_{(\text{min})} - 681000_{(\text{max})} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.01 \text{ (afspoelingspercentage)} = 5454_{(\text{min})} - 6129_{(\text{max})} \text{ kg}$$

- spray drift:

Geschat wordt een driftpercentage van 0.45 % (Commissie van Deskundigen, 1996). De via spray drift geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op:

$$\Rightarrow 606000_{(\text{min})} - 681000_{(\text{max})} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 4.5 * 10^{-3} \text{ (via spray drift verspreide percentage)} = 2727_{(\text{min})} - 3065_{(\text{max})} \text{ kg}$$

**De totale emissie van glyfosaat (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in de gewasteelt wordt geschat op 8181-9194 kg.**

De volgende emissies van AMPA en voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van glyfosaat kunnen worden berekend:

- door afspoeling direct naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } 5454_{(\min)} - 6129_{(\max)} \text{ kg} * 0.023 = 125_{(\min)} - 141_{(\max)} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde glyfosaatemissie: } 5454_{(\min)} - 6129_{(\max)} \text{ kg} - 3.6 \% * (5454_{(\min)} - 6129_{(\max)}) = 5258_{(\min)} - 5908_{(\max)} \text{ kg}$$

- door spray drift:

$$\Rightarrow \text{geen AMPA-vorming, geëmitteerd glyfosaat is } 2727_{(\min)} - 3065_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van glyfosaat in de gewasteelt wordt geschat op 125-141 kg.**

**De totale emissie van glyfosaat (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in de gewasteelt wordt geschat op 7985-8973 kg.**

#### *4.2.1.3 glyfosaat in droge sloten*

Bij gebruik van glyfosaat voor onderhoud van watergangen kan emissie naar oppervlaktewater plaatsvinden als gevolg van de directe toepassing in de watergang.

Het percentage van de gebruikshoeveelheid dat via de toepassing in de sloot in oppervlaktewater terechtkomt wordt gesteld op 100 % (immers, geadsorbeerd glyfosaat of AMPA kan na regenval of wanneer de sloot weer water afvoert weer desorberen). De hoeveelheid door planten opgenomen glyfosaat wordt gesteld op 10 % (Saft & Staats, 2001).

De door directe toepassing in watergangen geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op:

$$\Rightarrow 0.90 \text{ (niet opgenomen door planten)} * 18000_{(\min)} - 21000_{(\max)} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} = 16200_{(\min)} - 18900_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van glyfosaat (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in droge sloten wordt geschat op 16200-18900 kg.**

Vóór emissie wordt glyfosaat echter al gedeeltelijk omgezet in AMPA. De verblijftijd van glyfosaat in droge sloten is slechts zeer grof in te schatten en zal sterk variëren. De verblijftijd zal waarschijnlijk wel relatief lang zijn. Een droge sloot hoeft van april tot oktober geen water te bevatten. De verblijftijd kan dus variëren van enkele weken tot maanden. Als gemiddelde wordt in de verdere berekeningen 30 dagen aangehouden. Aan de hand van een  $DT_{50}$  van glyfosaat van 19 dagen en van AMPA van 32 dagen is de gewichtsverhouding 'hoeveelheid AMPA/starthoeveelheid glyfosaat' dan 0.229, en is 67 % (gewichtspercentage) van het glyfosaat afgebroken (voor uitleg over de manier waarop dit berekend is: zie bijlage 2).

Het volgende bereik aan emissies van AMPA en voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van glyfosaat kan worden berekend:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{AMPA-emissie: } & 16200_{(\min)} - 18900_{(\max)} \text{ kg} * 0.229 = 3710_{(\min)} - 4328_{(\max)} \text{ kg} \\ \Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde glyfosaatemissie: } & 16200_{(\min)} - 18900_{(\max)} \text{ kg} - 67 \% * \\ & (16200_{(\min)} - 18900_{(\max)}) = 5346_{(\min)} - 6237_{(\max)} \text{ kg} \end{aligned}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van glyfosaat in droge sloten wordt geschat op 3710-4328 kg.**

**De totale emissie van glyfosaat (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in droge sloten wordt geschat op 5346-6237 kg.**

#### 4.2.1.3 fosfonaten in koelwater

Bij gebruik van fosfonaten in koelwater vindt emissie naar oppervlaktewater plaats door directe lozing op het oppervlaktewater (Meerkerk & Puijker, 1997).

De via lozing op oppervlaktewater geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op  $8000_{(\min)} - 12000_{(\max)}$  kg.

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in koelwater wordt geschat op 8000-12000 kg.**

Vóór emissie worden fosfonaten echter al gedeeltelijk omgezet in AMPA. De verblijftijd van fosfonaten in koelwater lopen zeer sterk uiteen, maar in de meerderheid van de koelsystemen is deze rond de 24 uur. Aan de hand van een  $DT_{50}$  van fosfonaten van 150 dagen en van AMPA van 32 dagen is de gewichtsverhouding 'hoeveelheid AMPA/starthoeveelheid fosfonaten' dan 0.002, en is 0.4 % (gewichtspercentage) van de fosfonaten afgebroken.

Op basis van deze gegevens kunnen de volgende emissies van AMPA en voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van fosfonaten worden berekend:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{AMPA-emissie: } & 8000_{(\min)} - 12000_{(\max)} \text{ kg} * 0.002 = 16_{(\min)} - 24_{(\max)} \text{ kg} \\ \Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde fosfonaatemissie: } & 8000_{(\min)} - 12000_{(\max)} \text{ kg} - 0.4 \% * (8000_{(\min)} - \\ & 12000_{(\max)}) = 7968_{(\min)} - 11952_{(\max)} \text{ kg} \end{aligned}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van fosfonaten in koelwater wordt geschat op 16-24 kg.**

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in koelwater wordt geschat op 7968-11952 kg.**

#### 4.2.1.4 fosfonaten in wasmiddelen

Bij gebruik van fosfonaten in wasmiddelen vindt emissie naar oppervlaktewater plaats door directe lozing van huishoudelijk afvalwater op het riool.

Normaal gesproken wordt huishoudelijk afvalwater altijd naar een rioolwaterzuivering (RWZI) geleid. Slechts in het geval van het in werking treden van een overstort (bij hevige regenval) vindt - althans bij gemengde rioolstelsels - directe afvoer naar oppervlaktewater plaats. Op basis van de gegevens van de inwonersaantallen

aangesloten op gescheiden of gemengde rioolstelsels (RIONED, 2002) wordt geschat dat dit voor 8 % van het afgevoerde huishoudelijk afvalwater geldt.

Fosfonaten worden in een RWZI niet biologisch afgebroken, maar wel verwijderd d.m.v. adsorptie aan zuiveringsslib. De verwijderingspercentages van de verschillende fosfonaten lopen niet erg uiteen, deze is gemiddeld 74 % (Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997).

De via lozing op het riool geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op:

- lozing van afvalwater op het riool en vervolgens naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow 202000_{(\min)}-304000_{(\max)} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.08 \text{ (percentage afvalwater direct naar oppervlaktewater)} = 16160_{(\min)}-24320_{(\max)} \text{ kg}$$

- lozing van afvalwater via het riool en RWZI naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow 202000_{(\min)}-304000_{(\max)} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.92 \text{ (percentage afvalwater naar RWZI)} * 0.26 \text{ (niet geadsorbeerd door slib)} = 48318_{(\min)}-72717_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in wasmiddelen wordt geschat op 64478-97037 kg.**

Fosfonaten zijn niet of nauwelijks biologisch afbreekbaar. Als verblijftijd in het riool en de RWZI wordt één dag aangehouden. Wel zal een deel van het gevormde AMPA aan zuiveringsslib kunnen adsorberen. Gezien de overeenkomsten in het gedrag van glyfosaat en AMPA in systemen met en zonder sediment (zie bijlage 2) wordt voor de adsorptie van AMPA voor adsorptie aan slib hetzelfde percentage aangehouden als voor glyfosaat, nl. 35 %.

Op basis van deze gegevens kunnen de volgende emissies van AMPA en voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van fosfonaten worden berekend:

- lozing van afvalwater op het riool en vervolgens naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } 16160_{(\min)}-24320_{(\max)} \text{ kg} * 0.002 = 32_{(\min)}-49_{(\max)} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde fosfonaatemissie: } 16160_{(\min)}-24320_{(\max)} \text{ kg} - 0.4 \% * (16160_{(\min)}-24320_{(\max)}) = 16095_{(\min)}-24223_{(\max)} \text{ kg}$$

- lozing van afvalwater via het riool en RWZI naar oppervlaktewater:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } 48318_{(\min)}-72717_{(\max)} \text{ kg} * 0.002 * 0.65 = 63_{(\min)}-95_{(\max)} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde fosfonaatemissie: } 48318_{(\min)}-72717_{(\max)} \text{ kg} - 0.4 \% * (48318_{(\min)}-72717_{(\max)}) = 48125_{(\min)}-72426_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van fosfonaten in wasmiddelen wordt geschat op 95-144 kg.**

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in wasmiddelen wordt geschat op 64220-96649 kg.**

#### *4.2.1.5 fosfonaten in de industriële reiniging*

Bedrijven in de voedingsmiddelenindustrie lozen hun afvalwater in de meeste gevallen ofwel op het riool (eventueel na voorzuivering), ofwel op oppervlaktewater na zuivering in een biologische bedrijfsafvalwaterzuivering (AWZI) (Staats et al., 2001). Aangenomen wordt dat het verwijderingspercentage van fosfonaten in een AWZI hetzelfde is als in een RWZI (74 %).

De door lozing via AWZI of RWZI op oppervlaktewater geëmitteerde hoeveelheid wordt dus geschat op:

$$\Rightarrow 114000_{(\min)} - 170000_{(\max)} \text{ kg (gebruikshoeveelheid)} * 0.26 \text{ (niet geadsorbeerd door slib)} = 29640_{(\min)} - 44200_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (exclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in de industriële reiniging wordt geschat op 29640-44200 kg.**

Als verblijftijd in (bedrijfs)riolering en AWZI/RWZI wordt één dag aangehouden. De volgende emissies van AMPA en voor AMPA-vorming gecorrigeerde emissies van fosfonaten kunnen worden berekend:

$$\Rightarrow \text{AMPA-emissie: } 29640_{(\min)} - 44200_{(\max)} \text{ kg} * 0.002 * 0.65 = 39_{(\min)} - 57_{(\max)} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \text{voor AMPA-vorming gecorrigeerde fosfonaatemissie: } 29640_{(\min)} - 44200_{(\max)} \text{ kg} - 0.4 \% * (29640_{(\min)} - 44200_{(\max)}) = 29521_{(\min)} - 44023_{(\max)} \text{ kg}$$

**De totale emissie van AMPA naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik van fosfonaten in de industriële reiniging wordt geschat op 39-57 kg.**

**De totale emissie van stikstofbevattende fosfonaten (inclusief AMPA-vorming) naar oppervlaktewater a.g.v. gebruik in de industriële reiniging wordt geschat op 29521-44023 kg.**

#### 4.2.2 samenvatting emissies

Tabel 4.6 geeft een overzicht van de schattingen van de emissies van glyfosaat, fosfonaten en AMPA uit verschillende toepassingen.

Tabel 4.6 Geschatte emissies van glyfosaat, stikstofbevattende fosfonaten en AMPA uit verschillende toepassingen

<i>toepassing</i>	<i>AMPA-emissie (kg)</i>	<i>glyfosaat- /fosfonaatemissie incl. AMPA-vorming (kg)</i>
Glyfosaat op verhardingen	492-978	25491-50648
Glyfosaat in de gewasteelt	125-141	7985-8973
Glyfosaat in droge sloten	3710-4328	5346-6237
<b>Totaal glyfosaat</b>	<b>4327-5447</b>	<b>38822-65858</b>
Fosfonaten in koelwater	16-24	7968-11952
Fosfonaten in wasmiddelen	95-144	64220-96649
Fosfonaten in de industriële reiniging	39-57	29921-44023
<b>Totaal fosfonaten</b>	<b>150-225</b>	<b>101709-152624</b>

## 5 SCHATTINGEN VAN AMPA-CONCENTRATIES

### 5.1 SCHATTINGEN CONCENTRATIES O.B.V. EMISSIES IN NEDERLAND

De schattingen van de glyfosaat-, fosfonaat- en AMPA-concentraties zoals gedaan in deze paragraaf zijn met nadruk de concentraties op basis van het *gebruik in Nederland*. In § 5.3 worden ook de concentraties die het gevolg zijn van de invoer via de grote rivieren (Rijn en Maas) meegenomen. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen de emissie naar regionale wateren en naar de grote rivieren. Dit omdat 1) sommige toepassingen meer naar de grote rivieren emitteren en andere meer naar regionale wateren, en 2) er bij de emissie naar regionale wateren een veel kleinere verdunning optreedt dan bij emissie naar de grote rivieren. De verdunning naar de grote rivieren is steeds gebaseerd op de (seizoensgebonden) waterafvoer van Rijn en Maas (tabel 5.1). Impliciet wordt voor emissie naar regionale wateren een vijf maal kleinere verdunning aangenomen (relatief t.o.v. debiet van Rijn en Maas). April/mei en september worden, gezien de gebruikswijze van glyfosaat, steeds apart berekend als kritieke periodes. De berekende concentraties zijn *nog niet gecorrigeerd voor afbraak*, en zijn slechts gebaseerd op *de emissie in de betreffende periode* (d.w.z.: een schatting van de concentratie in een bepaalde periode is nog niet gecorrigeerd voor een mogelijk aanwezige restconcentratie als gevolg van de emissie in de voorgaande periode; dit wordt berekend in § 5.2.1 en 5.2.2).

Tabel 5.1 Waterafvoer van Rijn en Maas (gesommeerd) in vier periodes

<i>periode</i>	<i>afvoer in periode (L)</i>
april – mei	$1.55 \cdot 10^{13}$
juni – augustus	$1.79 \cdot 10^{13}$
september	$0.51 \cdot 10^{13}$
oktober - maart	$5.01 \cdot 10^{13}$

#### 5.1.1 glyfosaat

In tabel 5.2 worden de geschatte glyfosaat- en AMPA-concentraties in oppervlaktewater weergegeven als gevolg van glyfosaatgebruik in diverse toepassingen, aan de hand van de emissies berekend in § 4 en de waterafvoer. De emissie naar oppervlaktewater van het glyfosaat gebruikt op verhardingen is berekend op 25491-50648 kg, die van AMPA op 492-978 kg. Aangenomen wordt dat 50 % van het glyfosaat gebruikt op verhardingen terechtkomt in regionale wateren en 50 % in grote rivieren. Geschat wordt dat 2/3 van de totale hoeveelheid wordt verbruikt in de maanden april-mei, en 1/3 in de maand september (dit aan de hand van gegevens omtrent seizoensgebonden gebruik uit Dekker et al., 2000).

De emissie naar het oppervlaktewater van glyfosaat gebruikt in de gewasteelt is berekend op 5346-6237 kg, die van AMPA op 125-141kg. Aangenomen wordt dat dit in zijn geheel terechtkomt in regionale wateren, niet in de grote rivieren. Dit gebruik van glyfosaat is seizoensgebonden. Geschat wordt dat 2/3 van de totale hoeveelheid wordt verbruikt in de maanden april-mei, en 1/3 in de maand september.

De emissie naar oppervlaktewater van glyfosaat dat wordt gebruikt in droge sloten is berekend op 5346-6237 kg, die van AMPA op 3710-4328 kg. Aangenomen wordt dat dit in zijn geheel terechtkomt in regionale wateren, niet in grote rivieren. Dit gebruik van glyfosaat is seizoensgebonden. Geschat wordt dat de totale hoeveelheid wordt verbruikt in de maand september.

Tabel 5.2 Glyfosaat- en AMPA-emissies en resulterende glyfosaat- en AMPA-concentraties in oppervlaktewater door glyfosaatgebruik in vier periodes (exclusief afbraak)

<i>toepassing/periode</i>	<i>glyfosaat-emissie in periode (kg)</i>	<i>glyfosaat-concentratie in grote rivieren (µg/L)</i>	<i>glyfosaat-concentratie in regionale wateren (µg/L)</i>	<i>AMPA-emissie in periode (kg)</i>	<i>AMPA-concentratie in grote rivieren (µg/L)</i>	<i>AMPA-concentratie in regionale wateren (µg/L)</i>
<b>verhardingen</b>						
april – mei	16994-33765	0.55-1.09	2.74-5.45	328-652	0.01-0.02	0.05-0.11
juni – augustus	0	0	0	0	0	0
september	8497-16883	0.83-1.66	4.17-8.28	164-326	0.02-0.03	0.08-0.16
oktober – maart	0	0	0	0	0	0
<b>gewasteelt</b>						
april – mei	5323-5982	0	1.72-1.93	83-94	0	0.03
juni – augustus	0	0	0	0	0	0
september	2662-2991	0	2.61-2.93	42-47	0	0.04-0.05
oktober – maart	0	0	0	0	0	0
<b>droge sloten</b>						
april – mei	0	0	0	0	0	0
juni – augustus	0	0	0	0	0	0
september	5346-6237	0	5.24-6.11	3710-4328	0	3.64-4.24
oktober – maart	0	0	0	0	0	0
<b>totaal</b>						
april – mei		0.55-1.09	4.46-7.38		0.01-0.02	0.08-0.14
juni – augustus		0	0		0	0
september		0.83-1.66	12.02-17.32		0.02-0.03	3.84-4.45
oktober – maart		0	0		0	0

### 5.1.2 fosfonaten

In tabel 5.3 worden de geschatte fosfonaat- en AMPA-concentraties in oppervlaktewater weergegeven als gevolg van fosfonaatgebruik in diverse toepassingen, aan de hand van de emissies berekend in § 4 en de waterafvoer. Om een goede vergelijking met glyfosaat te kunnen maken zijn dezelfde periodes berekend als voor glyfosaat is gedaan.

De emissie naar oppervlaktewater van fosfonaten welke worden gebruikt in koelwater is berekend op 7968-11952 kg, die van AMPA op 16-24 kg. Aangenomen wordt dat dit in zijn geheel terecht komt in de grote rivieren, niet in regionale wateren, en dat het gebruik van fosfonaten in koelwater niet seizoensgebonden is. De emissie naar oppervlaktewater van fosfonaten gebruikt in wasmiddelen is berekend op 64220-96649 kg, die van AMPA op 95-144 kg. Aangenomen wordt dat dit voor 50 % terecht komt in regionale wateren, en voor 50 % in de grote rivieren, en dat het gebruik van fosfonaten in wasmiddelen niet seizoensgebonden is. De emissie naar oppervlaktewater van fosfonaten gebruikt in de industriële reiniging is berekend op 29521-44023, die van AMPA op 39-57 kg. Aangenomen wordt dat dit voor 50 % terecht komt in de grote rivieren en voor 50 % in regionale wateren, en dat het gebruik van fosfonaten in de industriële reiniging niet seizoensgebonden is.

Tabel 5.3 Fosfonaat- en AMPA-emissies en resulterende fosfonaat- en AMPA-concentraties in oppervlaktewater door gebruik van stikstofbevattende fosfonaten in vier periodes (exclusief afbraak)

<i>toepassing/periode</i>	<i>fosfonaat-emissie in periode (kg)</i>	<i>fosfonaat-concentratie in grote rivieren (µg/L)</i>	<i>fosfonaat-concentratie in regionale wateren (µg/L)</i>	<i>AMPA-emissie in periode (kg)</i>	<i>AMPA-concentratie in grote rivieren (µg/L)</i>	<i>AMPA-concentratie in regionale wateren (µg/L)</i>
<b>koelwater</b>						
april – mei	1328-1992	0.09-0.13	0	3-4	< 0.01	0
juni – augustus	1992-2988	0.11-0.17	0	4-6	< 0.01	0
september	664-996	0.13-0.20	0	1-2	< 0.01	0
oktober - maart	3984-5976	0.08-0.12	0	8-12	< 0.01	0
<b>wasmiddelen</b>						
april – mei	10703-16108	0.35-0.52	1.73-2.60	16-24	< 0.01	< 0.01
juni – augustus	16055-24162	0.45-0.68	2.24-3.38	24-36	< 0.01	< 0.01-0.01
september	5352-8054	0.53-0.79	2.62-3.95	8-12	< 0.01	< 0.01-0.01
oktober - maart	32110-48325	0.32-0.48	1.60-2.41	48-72	< 0.01	< 0.01
<b>industriële reiniging</b>						
april – mei	4920-7337	0.16-0.24	0.80-1.19	7-10	< 0.01	< 0.01
juni – augustus	7380-11006	0.21-0.31	1.03-1.54	10-14	< 0.01	< 0.01
september	2460-3669	0.24-0.36	1.21-1.80	3-5	< 0.01	< 0.01
oktober - maart	14761-22012	0.15-0.22	0.74-1.10	20-29	< 0.01	< 0.01
<b>totaal</b>						
april – mei		0.59-0.89	2.52-3.78		< 0.01	< 0.01-0.01
juni – augustus		0.77-1.15	3.27-4.91		< 0.01	< 0.01-0.01
september		0.90-1.35	3.83-5.75		< 0.01	0.01
oktober - maart		0.55-0.82	2.34-3.51		< 0.01	< 0.01-0.01



## 5.2 VORMING VAN AMPA IN OPPERVLAKTEWATER

### 5.2.1 uit glyfosaat

Er zijn vele verschillende processen die kunnen leiden tot de transformatie van stoffen in water:

- adsorptie
- fotolyse
- biodegradatie
- vervluchtiging
- advectie
- hydrolyse
- sedimentatie
- resuspensie

(Europese Gemeenschappen, 1995).

Glyfosaat is strikt genomen eveneens een fosfonaat (bevat een C-P-groep). AMPA ontstaat als tussenproduct wanneer micro-organismen glyfosaat afbreken via de zg. "AMPA pathway", waarbij uiteindelijk als laatste stap de C-P-binding (van AMPA) wordt verbroken met het enzym C-P-lyase (Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997; Giesy et al., 2000). Er is ook een andere afbraakroute van glyfosaat bekend, namelijk tot glycine (hierbij wordt geen AMPA gevormd). Deze is gevonden in geïsoleerde bacteriesoorten. In de natuur lijkt de 'AMPA pathway' echter de belangrijkste afbraakroute te zijn (CTB, 2000; Giesy et al., 2000; European Commission, 2001).

Hydrolytische afbraak van glyfosaat vindt niet, of alleen zeer langzaam plaats (de halfwaardetijd voor hydrolyse is langer dan een jaar) (CTB, 2000; European Commission, 2001). Glyfosaat kan wel voor een groot deel adsorberen aan gesuspenseerd slib, of aan bentisch sediment (Petit et al., 1995; Spectrum, 2001). Zaranyika & Nyandoro (1993) vinden een onmiddellijke adsorptie aan slibdeeltjes van glyfosaat van 35 % van de totale hoeveelheid.

Ook fotolyse vindt plaats, echter vrij langzaam (European Commission, 2001). De dissipatie van glyfosaat in water is echter voornamelijk het gevolg van adsorptie enerzijds en microbiële afbraak anderzijds (Mallat & Barcelo, 1998; Giesy et al., 2000). De  $DT_{50}$ -waarden zoals gerapporteerd in bijlage 2 worden dus voornamelijk bepaald door deze processen.

Tabel 5.4 en 5.5 geven een overzicht van de geschatte glyfosaat- en AMPA-concentraties *inclusief afbraak* (afbraak berekend zoals aangegeven in bijlage 2) in respectievelijk de grote rivieren en regionale wateren. De schatting van AMPA is de som van AMPA gevormd in oppervlaktewater na emissie van glyfosaat, en de emissie van AMPA als gevolg van vorming vóór emissie. De glyfosaat- en AMPA-concentratie op dag 0 in het tijdvak april-mei is de totaalconcentratie zoals berekend in § 5.1.1. De glyfosaat- en AMPA-concentraties op dag 0 in de overige tijdvakken is steeds de concentratie zoals berekend in § 5.1.1., met daarbij opgeteld de concentratie resterend van de emissies uit voorafgaande tijdvakken.

Tabel 5.4 Geschatte concentraties van glyfosaat en AMPA in grote rivieren a.g.v. gebruik van glyfosaat in Nederland<sup>1</sup>

<i>tijd (dagen)</i>	<i>geschatte glyfosaat-concentratie (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd (µg/L)</i>	<i>AMPA geëmitteerd (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd + geëmitteerd (µg/L)</i>
<b>april - Mei</b>				
0	0.55-1.09	0	0.01-0.02	0.01-0.02
7	0.43-0.84	0.07-0.14	0.01-0.02	0.08-0.16
14	0.33-0.65	0.11-0.21	0.01-0.02	0.12-0.23
28	0.20-0.39	0.13-0.25	0.01	0.14-0.26
56	0.07-0.14	0.09-0.19	< 0.01-0.01	0.09-0.20
61	0.06-0.12	0.09-0.17	< 0.01-0.01	0.09-0.18
<b>juni - Augustus</b>				
0	0.06-0.12	0.09-0.17	< 0.01-0.01	0.09-0.18
7	0.05-0.09	0.08-0.15	< 0.01-0.01	0.08-0.16
14	0.04-0.07	0.07-0.13	< 0.01	0.07-0.13
28	0.02-0.04	0.05-0.10	< 0.01	0.05-0.10
56	0.01-0.02	0.03-0.06	< 0.01	0.03-0.06
92	< 0.01	0.01-0.03	0-< 0.01	0.01-0.03
<b>september</b>				
0	0.83-1.66	0.01-0.03	0.02-0.03	0.03-0.06
7	0.64-1.29	0.12-0.23	0.02-0.03	0.14-0.26
14	0.50-1.00	0.17-0.34	0.02	0.19-0.36
28	0.30-0.60	0.20-0.39	0.01-0.02	0.21-0.41
30	0.28-0.56	0.20-0.39	0.01-0.02	0.21-0.41
<b>oktober - maart</b>				
0	0.28-0.56	0.20-0.39	0.01-0.02	0.21-0.41
7	0.22-0.43	0.19-0.37	0.01	0.20-0.38
14	0.17-0.33	0.18-0.35	0.01	0.19-0.36
28	0.10-0.20	0.14-0.28	0.01	0.15-0.29
56	0.04-0.07	0.08-0.16	< 0.01-0.01	0.08-0.17
112	0.01	0.03-0.05	< 0.01	0.03-0.05
182	0-< 0.01	0.01	0	0.01

<sup>1</sup> DT<sub>50</sub> glyfosaat: 19 dagen, DT<sub>50</sub> AMPA: 32 dagen

Tabel 5.5 Geschatte concentraties van glyfosaat en AMPA in regionale wateren a.g.v. gebruik van glyfosaat in Nederland<sup>1</sup>

<i>tijd (dagen)</i>	<i>geschatte glyfosaat-concentratie (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd (µg/L)</i>	<i>AMPA geëmitteerd (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd + geëmitteerd (µg/L)</i>
<b>april - mei</b>				
0	4.46-7.38	0	0.08-0.14	0.08-0.14
7	4.45-5.72	0.57-0.94	0.07-0.12	0.64-1.06
14	2.68-4.43	0.87-1.44	0.06-0.10	0.93-1.54
28	1.61-2.66	1.03-1.70	0.04-0.08	1.07-1.78
56	0.58-0.96	0.76-1.26	0.02-0.04	0.78-1.30
61	0.48-0.80	0.70-1.16	0.02-0.04	0.72-1.20
<b>juni - augustus</b>				
0	0.48-0.80	0.70-1.16	0.02-0.04	0.72-1.20
7	0.37-0.62	0.62-1.02	0.02-0.03	0.64-1.05
14	0.29-0.48	0.54-0.90	0.02-0.03	0.56-0.93
28	0.17-0.29	0.41-0.68	0.01-0.02	0.42-0.70
56	0.06-0.10	0.23-0.38	0.01	0.24-0.39
92	0.02-0.03	0.11-0.18	< 0.01-0.01	0.11-0.19
<b>september</b>				
0	12.04-17.35	0.11-0.18	3.84-4.46	3.95-4.64
7	9.32-13.44	1.64-2.36	3.30-3.82	4.94-6.18
14	7.22-10.41	2.42-3.51	2.83-3.28	5.25-6.79
28	4.34-6.24	2.83-4.09	2.09-2.42	4.92-6.51
30	4.03-5.80	2.81-4.06	2.00-2.32	4.81-6.38
<b>oktober - maart</b>				
0	4.03-5.80	2.81-4.06	2.00-2.32	4.81-6.38
7	3.12-4.50	2.68-3.87	1.72-1.99	4.40-5.86
14	2.41-3.49	2.48-3.59	1.48-1.71	3.96-5.30
28	1.45-2.09	2.01-2.91	1.09-1.26	3.10-4.17
56	0.52-0.75	1.19-1.72	0.59-0.69	1.78-2.41
112	0.07-0.10	0.37-0.53	0.18-0.20	0.55-0.73
182	0.01	0.08-0.12	0.04-0.05	0.12-0.17

<sup>1</sup> DT<sub>50</sub> glyfosaat: 19 dagen, DT<sub>50</sub> AMPA: 32 dagen

### 5.2.2 uit fosfonaten

Fosfonaten worden vooral afgebroken middels hydrolyse, fotolyse en/of door microbiële activiteit (Landner & Walterson, 1993; Meerkerk & Puijker, 1997; Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, 1997). Hierbij kan als bijproduct AMPA ontstaan (Landner & Walterson, 1993), er kunnen echter ook geheel andere producten ontstaan (hydrolyse kan namelijk ook direct de C-P-binding verbreken, waardoor geen AMPA als tussenproduct ontstaat). Het is niet mogelijk gebleken een nauwkeurig beeld te krijgen van de mate waarin bepaalde producten uit bepaalde fosfonaten als gevolg van de verschillende processen worden gevormd. Daarom wordt ervan uitgegaan dat het in principe mogelijk is dat uit alle stikstofbevattende fosfonaten AMPA ontstaat. In sommige

studies is naar voren gekomen dat alleen hydrolyse van EDTMP tot vorming van AMPA leidt. Meerkerk & Puiker (1997) hebben echter aangetoond dat ook uit ATMP AMPA kan ontstaan. Het kan dus niet worden uitgesloten dat ook andere fosfonaten tot de vorming van AMPA kunnen leiden. Daarom is geen van de fosfonaten zoals aangetroffen in diverse toepassingen uitgesloten (m.u.v. HEDP en PBTC), en wordt aangenomen dat hydrolyse, fotolyse en/of biodegradatie van alle fosfonaten tot AMPA-vorming zou kunnen leiden.

De afbraaksnelheid van verschillende fosfonaten verschilt sterk. Er zijn echter niet van alle fosfonaten gedetailleerde gegevens voorhanden. In zijn algemeenheid kan echter wel gesteld worden dat er sterke adsorptie aan slib plaatsvindt, en dat vervolgens na desorptie hydrolyse en fotolyse de belangrijkste afbraakprocessen zijn. Landner & Walterson vermelden een  $DT_{50}$  voor hydrolyse van ATMP en EDTMP van 50-200 dagen. Fotolyse is een sneller proces ( $DT_{50}$  is 20-30 dagen voor ATMP (Landner & Walterson, 1993)). De meeste fosfonaten zijn niet of nauwelijks biologisch afbreekbaar (Landner & Walterson, 1993).

De dissipatie van fosfonaten in water is dus voornamelijk het gevolg van sorptie, fotolyse en hydrolyse. Landner & Walterson (1993) vermelden een  $DT_{50}$  voor HEDP van 150 dagen, als resultante van sorptie, fotolyse en hydrolyse.

Tabel 5.6 en 5.7 geven een overzicht van geschatte fosfonaat- en AMPA-concentraties *inclusief afbraak* (afbraak berekend zoals aangegeven in bijlage 2), in respectievelijk de grote rivieren en regionale wateren. De schatting van AMPA is de som van AMPA gevormd in oppervlaktewater na de emissie van fosfonaten, en de emissie van AMPA a.g.v. vorming vóór emissie. De fosfonaat- en AMPA-concentratie op dag 0 in het tijdvak april-mei is de totaalconcentratie zoals berekend in § 5.1.2. De fosfonaat- en AMPA-concentraties op dag 0 in de overige tijdvakken is steeds de concentratie zoals berekend in § 5.1.2, met daarbij opgeteld de concentratie resterend van de emissies uit voorafgaande tijdvakken.

Tabel 5.6 Geschatte concentraties van fosfonaten en AMPA in grote rivieren  
a.g.v. gebruik van stikstofbevattende fosfonaten in Nederland

<i>tijd (dagen)</i>	<i>geschatte fosfonaat- concentratie (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd (µg/L)</i>	<i>AMPA geëmitteerd (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd + geëmitteerd (µg/L)</i>
<b>april - mei</b>				
0	0.59-0.89	0	< 0.01	< 0.01
7	0.57-0.87	0.01	< 0.01	0.01
14	0.56-0.84	0.01	< 0.01	0.01
28	0.53-0.79	0.01-0.02	< 0.01	0.01-0.02
56	0.47-0.71	0.01-0.02	0-< 0.01	0.01-0.02
61	0.46-0.69	0.01-0.02	0-< 0.01	0.01-0.02
<b>juni - augustus</b>				
0	1.23-1.84	0.01-0.02	< 0.01	0.01-0.02
7	1.20-1.79	0.02-0.03	< 0.01	0.02-0.03
14	1.16-1.74	0.02-0.04	< 0.01	0.02-0.04
28	1.10-1.65	0.03-0.05	< 0.01	0.03-0.05
56	0.98-1.46	0.03-0.04	0-< 0.01	0.03-0.04
92	0.85-1.27	0.01-0.03	0	0.01-0.03
<b>september</b>				
0	1.75-2.62	0.01-0.03	< 0.01	0.01-0.03
7	1.70-2.54	0.02-0.04	< 0.01	0.02-0.04
14	1.65-2.48	0.02-0.04	< 0.01	0.02-0.04
28	1.55-2.32	0.03-0.04	< 0.01	0.03-0.04
30	1.55-2.31	0.03-0.04	< 0.01	0.03-0.04
<b>oktober - maart</b>				
0	2.10-3.13	0.03-0.04	< 0.01	0.03-0.04
7	2.02-3.05	0.04-0.05	< 0.01	0.04-0.05
14	1.97-2.96	0.04-0.05	< 0.01	0.04-0.05
28	1.87-2.79	0.04-0.06	< 0.01	0.04-0.06
56	1.66-2.48	0.03-0.05	0-< 0.01	0.03-0.05
112	1.33-1.98	0.02	0	0.02
182	0.99-1.49	< 0.01	0	< 0.01

<sup>1</sup> DT<sub>50</sub> fosfonaten: 150 dagen, DT<sub>50</sub> AMPA: 32 dagen

Tabel 5.7 Geschatte concentraties van fosfonaten en AMPA in regionale wateren  
a.g.v. gebruik van stikstofbevattende fosfonaten in Nederland

<i>tijd (dagen)</i>	<i>geschatte fosfonaat- concentratie (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd (µg/L)</i>	<i>AMPA geëmitteerd (µg/L)</i>	<i>AMPA gevormd + geëmitteerd (µg/L)</i>
<b>april - mei</b>				
0	2.52-3.78	0	< 0.01-0.01	< 0.01-0.01
7	2.44-3.67	0.03-0.04	< 0.01-0.01	0.03-0.05
14	2.37-3.57	0.04-0.06	< 0.01	0.04-0.06
28	2.24-3.37	0.06-0.09	< 0.01	0.06-0.09
56	2.00-3.01	0.06-0.09	< 0.01	0.06-0.09
61	1.96-2.94	0.06-0.09	< 0.01	0.06-0.09
<b>juni - augustus</b>				
0	5.23-7.85	0.06-0.09	< 0.01-0.01	0.06-0.09
7	5.08-7.63	0.08-0.13	< 0.01-0.01	0.08-0.14
14	4.94-7.42	0.10-0.16	< 0.01-0.01	0.10-0.17
28	4.66-7.00	0.11-0.17	< 0.01	0.11-0.17
56	4.15-6.24	0.11-0.15	< 0.01	0.11-0.15
92	3.58-5.39	0.07-0.10	< 0.01	0.07-0.10
<b>september</b>				
0	7.41-11.14	0.07-0.10	0.01	0.08-0.11
7	7.20-10.82	0.10-0.14	< 0.01-0.01	0.10-0.15
14	7.01-10.52	0.11-0.18	< 0.01-0.01	0.11-0.19
28	6.62-9.93	0.14-0.20	< 0.01	0.14-0.20
30	6.59-9.86	0.14-0.19	< 0.01	0.14-0.19
<b>oktober - maart</b>				
0	8.90-13.37	0.14-0.19	< 0.01-0.01	0.14-0.20
7	8.64-12.98	0.15-0.23	< 0.01	0.15-0.23
14	8.40-12.61	0.17-0.25	< 0.01	0.17-0.25
28	7.94-11.91	0.17-0.25	< 0.01	0.17-0.25
56	7.07-10.62	0.13-0.21	< 0.01	0.13-0.21
112	5.62-8.44	0.07-0.09	0	0.07-0.09
182	4.22-6.33	0.02	0	0.02

<sup>1</sup> DT<sub>50</sub> fosfonaten: 150 dagen, DT<sub>50</sub> AMPA: 32 dagen

### 5.2.3 samenvatting schattingen AMPA-concentraties

Tabel 5.8 en 5.9 geven een overzicht van de schattingen van de AMPA-concentraties uit glyfosaat en (andere) fosfonaten, en de relatieve bijdragen van glyfosaat en (andere) fosfonaten aan de gevormde plus geëmitteerde hoeveelheid AMPA, in respectievelijk de grote rivieren en regionale wateren (a.g.v. gebruik in Nederland).

Tabel 5.8 Geschatte concentraties van AMPA in grote rivieren, en de relatieve bijdrage van glyfosaat en fosfonaten aan AMPA (a.g.v. glyfosaat- en fosfonaatgebruik in Nederland)

<i>tijd (dagen)</i>	<i>totale AMPA-concentratie uit glyfosaat (µg/L)</i>	<i>totale AMPA-concentratie uit fosfonaten (µg/L)</i>	<i>totale geschatte AMPA-concentratie (µg/L)</i>	<i>% bijdrage glyfosaat</i>	<i>% bijdrage fosfonaten</i>	<i>% bijdrage glyfosaat (gemiddeld over periode)</i>	<i>% bijdrage fosfonaten (gemiddeld over periode)</i>
<b>april - mei</b>							
0	0.01-0.02	< 0.01	0.01-0.02	~ 100	0	92-93	7-8
7	0.08-0.16	0.01	0.09-0.17	89-94	6-11		
14	0.12-0.23	0.01	0.13-0.24	92-96	4-8		
28	0.14-0.26	0.01-0.02	0.15-0.28	93	7		
56	0.09-0.20	0.01-0.02	0.10-0.22	90-91	9-10		
61	0.09-0.18	0.01-0.02	0.10-0.20	90	10		
<b>juni - augustus</b>							
0	0.09-0.18	0.01-0.02	0.10-0.20	90	10	60-63	37-40
7	0.08-0.16	0.02-0.03	0.10-0.19	80-84	6-10		
14	0.07-0.13	0.02-0.04	0.09-0.17	76-78	12-14		
28	0.05-0.10	0.03-0.05	0.08-0.15	63-67	33-37		
56	0.03-0.06	0.03-0.04	0.06-0.10	50-60	40-50		
92	0.01-0.03	0.01-0.03	0.02-0.06	50	50		
<b>september</b>							
0	0.03-0.06	0.01-0.03	0.04-0.09	67-75	25-33	86-88	12-14
7	0.14-0.26	0.02-0.04	0.16-0.30	87-88	12-13		
14	0.19-0.36	0.02-0.04	0.21-0.40	90	10		
28	0.21-0.41	0.03-0.04	0.24-0.45	88-91	9-12		
30	0.21-0.41	0.03-0.04	0.24-0.45	88-91	9-12		
<b>oktober - maart</b>							
0	0.21-0.41	0.03-0.04	0.24-0.45	88-91	9-12	76-81	19-24
7	0.20-0.38	0.04-0.05	0.24-0.43	88	12		
14	0.19-0.36	0.04-0.05	0.23-0.41	83-88	12-17		
28	0.15-0.29	0.04-0.06	0.19-0.35	79-83	17-21		
56	0.08-0.17	0.03-0.05	0.11-0.22	73-77	23-27		
112	0.03-0.05	0.02	0.05-0.07	60-71	29-40		
182	0.01	< 0.01	0.01	~ 100	0		

Tabel 5.9 Geschatte concentraties van AMPA in regionale wateren, en de relatieve bijdrage van glyfosaat en fosfonaten aan AMPA (a.g.v. glyfosaat- en fosfonaatgebruik in Nederland)

<i>tijd (dagen)</i>	<i>totale AMPA- concentratie uit glyfosaat (µg/L)</i>	<i>totale AMPA- concentratie uit fosfonaten (µg/L)</i>	<i>totale geschatte AMPA- concentratie (µg/L)</i>	<i>% bijdrage glyfosaat</i>	<i>% bijdrage fosfonaten</i>	<i>% bijdrage glyfosaat (gemid- deld over periode)</i>	<i>% bijdrage fosfonaten (gemid- deld over periode)</i>
<b>april - mei</b>							
0	0.08-0.14	< 0.01-0.01	0.08-0.15	93-100	0-7	95	5
7	0.64-1.06	0.03-0.05	0.67-1.11	95-96	4-5		
14	0.93-1.54	0.04-0.06	0.97-1.60	96	4		
28	1.07-1.78	0.06-0.09	1.13-1.87	95	5		
56	0.78-1.30	0.06-0.09	0.84-1.39	93-94	6-7		
61	0.72-1.20	0.06-0.09	0.78-1.29	92-93	7-8		
<b>juni - augustus</b>							
0	0.72-1.20	0.06-0.09	0.78-1.29	92-93	7-8	74-76	24-26
7	0.64-1.05	0.08-0.14	0.72-1.19	88-89	11-12		
14	0.56-0.93	0.10-0.17	0.66-1.10	85	15		
28	0.42-0.70	0.11-0.17	0.53-0.87	79-80	20-21		
56	0.24-0.39	0.11-0.15	0.35-0.54	69-72	28-31		
92	0.11-0.19	0.07-0.10	0.18-0.29	61-66	34-39		
<b>september</b>							
0	3.95-4.64	0.08-0.11	4.03-4.75	98	2	97-98	2-3
7	4.94-6.18	0.10-0.15	5.04-6.33	98	2		
14	5.25-6.79	0.11-0.19	5.36-6.98	97-98	2-3		
28	4.92-6.51	0.14-0.20	5.06-6.71	97	3		
30	4.81-6.38	0.14-0.19	4.95-6.58	97	3		
<b>oktober - maart</b>							
0	4.81-6.38	0.14-0.20	4.95-6.58	97	3	91	9
7	4.40-5.86	0.15-0.23	4.55-6.09	96-97	3-4		
14	3.96-5.30	0.17-0.25	4.13-5.55	95-96	4-5		
28	3.10-4.17	0.17-0.25	3.27-4.42	94-95	5-6		
56	1.78-2.41	0.13-0.21	1.91-2.62	92-93	7-8		
112	0.55-0.73	0.07-0.09	0.62-0.82	89	11		
182	0.12-0.17	0.02	0.14-0.19	86-89	11-14		

### 5.3      SCHATTINGEN GEMIDDELDE CONCENTRATIES EN BIJDRAGEN DIVERSE BRONNEN

Drinkwaterinname uit oppervlaktewater kan plaatsvinden uit regionale wateren en uit de grote rivieren (Jonker et al., 1999). In deze paragraaf wordt voor de grote rivieren en voor regionale wateren een schatting gemaakt van de maximale en gemiddelde concentraties van glyfosaat en AMPA. Hierbij wordt aangenomen dat de drinkwaterinname uit de grote rivieren of regionale wateren vooral verschilt met betrekking tot de aanwezigheid van de via de grote rivieren ingevoerde concentraties ('buitenlandse invoer'). In regionale wateren is de achtergrondconcentratie als gevolg van de buitenlandse invoer van stoffen via Rijn en Maas lager dan in de grote rivieren zelf (Jonker et al., 1999). In regionale wateren is grofweg 50 % van de in grote rivieren aan te treffen 'import' aanwezig (Verhaar). Voor glyfosaat respectievelijk AMPA worden voor de relevante periodes de in tabel 5.10 weergegeven concentraties aangehouden, dit op basis van gegevens van metingen uit 1999 en 2000 in de Maas bij Eijsden en de Rijn bij Lobith.

Tabel 5.10 Invoerconcentraties van glyfosaat en AMPA in vier periodes

<i>periode</i>	<i>geschatte ingevoerde glyfosaatconcentratie in periode (µg/L)</i>	<i>geschatte ingevoerde AMPA-concentratie in periode (µg/L)</i>
april – mei	0.104	0.483
juni – augustus	0.135	0.628
september	0.158	0.734
oktober - maart	0.097	0.449

Verder is een belangrijke factor de mate waarin er afbraak van glyfosaat c.q. AMPA-vorming heeft plaatsgevonden. Vlak na emissie (wanneer er nog weinig afbraak heeft plaatsgevonden) zal veel glyfosaat en weinig AMPA aanwezig zijn en langere tijd na emissie (wanneer reeds afbraak heeft plaatsgevonden) meer AMPA en minder glyfosaat. Omdat zowel glyfosaat als AMPA aan de drinkwaternorm moeten voldoen zijn beide situaties te beschouwen als een 'worst case'. Op basis van de schattingen van de afbraak en vorming zoals weergegeven in tabel 5.4, 5.5, 5.8 en 5.9 wordt voor glyfosaat en AMPA voor iedere periode dan ook een gemiddelde en een maximale concentratie berekend. Deze berekening wordt gegeven in bijlage 4. Tabel 5.11 geeft een overzicht van de resultaten. Uit tabel 5.11 blijkt dat in vrijwel alle schattingen zowel de glyfosaat- als de AMPA-concentraties boven de drinkwaternorm liggen. Met name in regionale wateren liggen de glyfosaat- en AMPA-concentraties (zowel gemiddeld als maximaal) beduidend hoger in april/mei en september dan in andere periodes.

Tabel 5.11 Schattingen van gemiddelde en maximale concentraties glyfosaat en AMPA in grote rivieren en in regionale wateren (inclusief buitenlandse aanvoer)

	<i>periode</i>	<i>grote rivier</i>		<i>regionaal water</i>	
		gemiddeld	maximaal	gemiddeld	maximaal
glyfosaat (µg/L)	april – mei	0.33-0.55	0.65-1.19	2.01-3.10	4.51-7.43
	juni – augustus	0.16-0.18	0.20-0.26	0.28-0.38	0.62-0.94
	september	0.67-1.18	0.99-1.82	7.48-10.74	12.12-17.43
	oktober - maart	0.15-0.19	0.38-0.66	0.70-0.99	4.08-5.85
AMPA (µg/L)	april – mei	0.60-0.71	0.63-0.76	1.14-1.72	1.37-2.11
	juni – augustus	0.70-0.75	0.73-0.83	0.76-1.03	1.10-1.61
	september	0.92-1.09	0.97-1.18	5.41-6.85	5.73-7.35
	oktober - maart	0.53-0.62	0.69-0.90	1.80-2.35	5.18-6.81

In tabel 5.12 wordt aangegeven wat de geschatte relatieve bijdragen zijn aan de glyfosaatconcentraties in Nederland van het glyfosaatgebruik in Nederland en van de buitenlandse invoer. Tabel 5.13 geeft een overzicht van de bijdrage aan de AMPA-concentraties in Nederland van het glyfosaat- en fosfonaatgebruik in Nederland en van de buitenlandse invoer. Voor de berekening van de bijdragen van de diverse bronnen van AMPA is uitgegaan van de percentuele verdelingen zoals weergegeven in tabel 5.8 en 5.9.

Tabel 5.12 Schatting van de gemiddelde bijdrage (%) van glyfosaatgebruik in Nederland en buitenlandse invoer aan glyfosaat in Nederlands oppervlaktewater

	buitenlandse invoer	glyfosaat-gebruik (NL)
<b>Grote rivier</b>		
april – mei	18-30	70-82
juni – augustus	78-88	13-22
september	14-24	76-86
oktober - maart	53-67	33-47
<b>Regionaal water</b>		
april – mei	2	98
juni – augustus	18-25	75-82
september	1	99
oktober - maart	5-7	93-95

Tabel 5.13 Schatting van de bijdrage (%) van glyfosaat- en fosfonaatgebruik in Nederland en buitenlandse invoer aan AMPA in Nederlands oppervlaktewater

	buitenlandse invoer	glyfosaat- gebruik (NL)	fosfonaat- gebruik (NL)
<b>Grote rivier</b>			
april – mei	68-80	18-30	1-3
juni – augustus	84-90	6-10	4-6
september	67-79	18-29	2-5
oktober - maart	73-85	11-22	3-7
<b>Regionaal water</b>			
april – mei	14-21	73-82	4-6
juni – augustus	31-42	41-52	14-20
september	6-7	90-92	2-3
oktober - maart	10-13	79-82	8-9

Uit tabel 5.12 en 5.13 blijkt dat de glyfosaat- en AMPA-concentratie in de *grote rivieren* in periodes dat er geen glyfosaatmissie plaatsvindt vrijwel volledig bepaald wordt door de buitenlandse invoer. In de periodes dat er glyfosaatgebruik plaatsvindt (april, mei en september) is daarentegen de bijdrage van het glyfosaatgebruik in Nederland aan de glyfosaatconcentratie het grootst (ook dan is AMPA echter nog voornamelijk bepaald door buitenlandse invoer). De bijdrage van (andere) fosfonaten aan de AMPA-concentratie in de grote rivieren is gedurende het hele jaar relatief klein (maximaal 7 %). In *regionale wateren* zijn zowel de glyfosaat- als AMPA-concentraties voornamelijk bepaald door het glyfosaatgebruik in Nederland. In regionale wateren wordt de bijdrage van (andere) fosfonaten aan AMPA gedurende periodes van weinig glyfosaatmissie wat groter. Deze blijft echter altijd kleiner dan de bijdrage van glyfosaat of van buitenlandse invoer, en de AMPA-concentraties blijven lager dan gedurende de rest van het jaar.

In tabel 5.14 en 5.15 is de bijdrage van de verschillende toepassingen van glyfosaat en (andere) stikstofbevattende fosfonaten aan de *emissies* van glyfosaat, fosfonaten en AMPA samengevat (gebaseerd op de schattingen van de concentraties per tijdvak zoals weergegeven in tabel 5.2 en 5.3). De bijdrage van het glyfosaatgebruik in Nederland aan de glyfosaat- en AMPA-concentraties in de grote rivieren (zie tabel 5.12 en 5.13) is vooral toe te schrijven aan het gebruik van glyfosaat op verhardingen (tabel 5.14). De bijdrage van het glyfosaatgebruik aan de concentraties aan glyfosaat en AMPA in regionale wateren (zie tabel 5.12 en 5.13) blijkt in het voorjaar voor het grootste deel eveneens toe te schrijven aan het glyfosaatgebruik op verhardingen (tabel 5.15). In het najaar dragen met name het gebruik op verhardingen en in droge sloten (door respectievelijk een grote glyfosaatmissie en een grote AMPA-emissie) bij aan de AMPA-concentratie in regionale wateren. Het (geringe) aandeel van de fosfonaten in de vorming van AMPA is zowel in de grote rivieren als in regionale wateren grotendeels afkomstig van de fosfonaten in wasmiddelen. (Het aandeel van de diverse toepassingen van fosfonaten aan de emissie van AMPA is, gezien de kleine emissies en de lage resulterende AMPA-concentraties, niet nauwkeurig te schatten.)

Tabel 5.14 Schatting van de bijdrage (%) van verschillende toepassingen van glyfosaat en stikstofbevattende fosfonaten aan glyfosaat-, fosfonaat- en AMPA-emissie in grote rivieren in Nederland

<i>toepassing/periode</i>	<i>bijdrage aan glyfosaat-emissie</i>	<i>bijdrage aan fosfonaat-emissie</i>	<i>bijdrage aan AMPA-emissie</i>
<b>glyfosaat op verhardingen</b>			
april – mei	100	n.v.t.	100
juni – augustus	0	n.v.t.	n.v.t.
september	100	n.v.t.	100
oktober – maart	0	n.v.t.	n.v.t.
<b>glyfosaat in de gewasteelt</b>			
april – mei	0	n.v.t.	0
juni – augustus	0	n.v.t.	0
september	0	n.v.t.	0
oktober – maart	0	n.v.t.	0
<b>glyfosaat in droge sloten</b>			
april – mei	0	n.v.t.	0
juni – augustus	0	n.v.t.	0
september	0	n.v.t.	0
oktober – maart	0	n.v.t.	0
<b>fosfonaten in koelwater</b>			
april – mei	n.v.t.	15	-
juni – augustus	n.v.t.	14-15	-
september	n.v.t.	14-15	-
oktober – maart	n.v.t.	15	-
<b>fosfonaten in wasmiddelen</b>			
april – mei	n.v.t.	58-59	-
juni – augustus	n.v.t.	58-59	-
september	n.v.t.	59	-
oktober - maart	n.v.t.	58-59	-
<b>fosfonaten in de industriële reiniging</b>			
april – mei	n.v.t.	27	-
juni – augustus	n.v.t.	27	-
september	n.v.t.	27	-
oktober - maart	n.v.t.	27	-

Tabel 5.15 Schatting van de bijdrage (%) van verschillende toepassingen van glyfosaat en stikstofbevattende fosfonaten aan glyfosaat-, fosfonaat- en AMPA-emissie in regionale wateren in Nederland

<i>toepassing/periode</i>	<i>bijdrage aan glyfosaat- emissie</i>	<i>bijdrage aan fosfonaat- emissie</i>	<i>bijdrage aan AMPA- emissie</i>
<b>glyfosaat op verhardingen</b>			
april – mei	61-74	n.v.t.	63-79
juni – augustus	0	n.v.t.	0
september	35-48	n.v.t.	2-4
oktober – maart	0	n.v.t.	0
<b>glyfosaat in de gewasteelt</b>			
april – mei	26-39	n.v.t.	21-38
juni – augustus	0	n.v.t.	0
september	17-22	n.v.t.	1
oktober – maart	0	n.v.t.	0
<b>glyfosaat in droge sloten</b>			
april – mei	0	n.v.t.	0
juni – augustus	0	n.v.t.	0
september	35-44	n.v.t.	95
oktober – maart	0	n.v.t.	0
<b>fosfonaten in koelwater</b>			
april – mei	n.v.t.	0	0
juni – augustus	n.v.t.	0	0
september	n.v.t.	0	0
oktober – maart	n.v.t.	0	0
<b>fosfonaten in wasmiddelen</b>			
april – mei	n.v.t.	69	-
juni – augustus	n.v.t.	69	-
september	n.v.t.	68-69	-
oktober - maart	n.v.t.	68-69	-
<b>fosfonaten in de industriële reiniging</b>			
april – mei	n.v.t.	31-32	-
juni – augustus	n.v.t.	31	-
september	n.v.t.	31-32	-
oktober - maart	n.v.t.	31-32	-



## 6 CONCLUSIES

Uit de meetgegevens van glyfosaat en AMPA in het Nederlandse oppervlaktewater (§ 3) blijkt dat de glyfosaatconcentraties meestal veel lager zijn dan de AMPA-concentraties. Dit zou het gevolg kunnen zijn van

- 1) een langzamere afbraaksnelheid van AMPA dan van glyfosaat (AMPA is persistent), of
- 2) de aanwezigheid van een andere (veel belangrijker) bron voor AMPA dan glyfosaat.

In het voorgaande is getracht een beeld te krijgen van de persistentie van AMPA en van de bronnen die bijdragen aan AMPA in oppervlaktewater. Onderstaand wordt een en ander samengevat.

### De persistentie van AMPA

Uit de berekeningen (op basis van halfwaardetijden) van de afbraak van glyfosaat, c.q. de vorming en afbraak van AMPA (bijlage 2), blijkt dat gedurende een bepaalde periode de AMPA-concentraties inderdaad hoger liggen dan de glyfosaatconcentraties. Het verschil tussen de AMPA- en glyfosaatconcentraties dat uit deze berekeningen naar voren komt is niet zo groot als tussen de gemeten waarden. De berekeningen zijn echter uitgevoerd met het gemiddelde van de gerapporteerde halfwaardetijden, hetgeen niet erg nauwkeurig is. Voor AMPA is het bereik van de gerapporteerde halfwaardetijden 19 tot 45 dagen, dus meer dan een factor 2 verschil tussen de laagste en hoogste waarde. Bovendien is de dissipatie van AMPA het gevolg van zowel afbraak als sorptie en desorptie aan/van slibdeeltjes. Het is een zeer complex samenspel van processen, dat eigenlijk niet in één waarde is samen te vatten. Ter illustratie wordt in bijlage 3 (figuur B11) weergegeven hoe het verloop van de glyfosaat- en AMPA-concentraties zou zijn bij een DT50 van AMPA van 45 dagen (in plaats van 32 dagen). In vergelijking met figuur B9 (bijlage 2) blijft AMPA veel langer aanwezig en is gedurende langere tijd aanwezig in hogere concentraties dan glyfosaat (ook als glyfosaat al niet meer aanwezig is). Het maakt dus nogal wat uit met welke halfwaardetijd voor AMPA gerekend wordt. Wegens het ontbreken van betrouwbare gegevens omtrent de halfwaardetijd van AMPA in oppervlaktewater, is het niet mogelijk om alleen aan de hand van afbraaksnelheden een conclusie te trekken omtrent het verband tussen de hoge AMPA-concentraties en de vermeende persistentie van AMPA. De onbetrouwbaarheid van de halfwaardetijd van AMPA verklaart bijvoorbeeld ook dat, bij de schattingen van concentraties van glyfosaat en AMPA in oppervlaktewater, de AMPA-concentraties niet consistent hoger zijn dan de glyfosaatconcentraties. Echter, uit het feit dat de emissies van (andere) fosfonaten dan glyfosaat slechts zeer beperkt bijdragen aan de AMPA-concentraties in vergelijking met de glyfosaatemissie, kan geconcludeerd worden dat AMPA in het oppervlaktewater waarschijnlijk een relatief persistente verbinding is.

### Vergelijking schattingen met meetwaarden

De schattingen die zijn gemaakt van de concentraties glyfosaat en AMPA in de grote rivieren en in regionale wateren laten zien dat deze concentraties boven de drinkwaternorm liggen. De schattingen komen wat betreft orde van grootte redelijk goed overeen met de gemeten waarden. De geschatte gemiddelde en maximale concentraties van glyfosaat en AMPA in september zijn erg hoog (hoewel ook dergelijke hoge concentraties bij uitzondering worden gemeten). Deze schattingen hebben dan ook betrekking op zeer lokale concentraties (in sloten), waar in september de emissie hoog is en de waterafvoer laag.

De schattingen van de stikstofbevattende fosfonaatconcentraties liggen in dezelfde orde van grootte als in elders gepubliceerde schattingen (die meestal het totaal zijn van zowel stikstofbevattende fosfonaten als van fosfonaten die geen AMPA kunnen vormen). In zowel koelwater, wasmiddelen als industriële reinigers worden veel fosfonaten (bv. HEDP) gebruikt die geen AMPA vormen. Dit betekent dat de schatting van AMPA-

vormende (stikstofbevattende) fosfonaten waarschijnlijk aan de hoge kant is. (Immers, wanneer bijvoorbeeld HEDP hier bij opgeteld zou worden, zou de fosfonaatconcentratie veel hoger zijn dan de in andere studies gepubliceerde schattingen).

### **De bijdrage van verschillende bronnen aan AMPA in oppervlaktewater**

Fosfonaten, die worden gebruikt als complexvormer (met meer dan twee C-P-bindingen, i.t.t. glyfosaat dat één C-P-binding heeft), breken zeer langzaam af in oppervlaktewater. De geëmitteerde hoeveelheid fosfonaten blijft vrij lang in het oppervlaktewater aanwezig. De bijdrage van fosfonaten aan AMPA is geringer dan de bijdrage van (zelfs een lagere concentratie) glyfosaat. Dit komt, omdat de afbraaksnelheid van fosfonaten langzamer is dan die van AMPA én omdat één gram fosfonaten minder AMPA oplevert dan één gram glyfosaat. Dit wordt nog versterkt doordat van de meeste toepassingen van fosfonaten de verblijftijd in oppervlaktewater veel korter is dan van glyfosaat.

De bronnen voor AMPA in oppervlaktewater zijn glyfosaat en (andere) stikstofbevattende fosfonaten. Glyfosaat wordt als onkruidbestrijdingsmiddel toegepast op verhardingen, in de gewasteelt en in droge sloten. Fosfonaten worden toegepast als complexvormer in koelwater, in wasmiddelen en in industriële reinigingsmiddelen. Aan de hand van schattingen van de gebruikshoeveelheden zijn de emissies van glyfosaat en fosfonaten uit deze toepassingen berekend. In de grote rivieren is de bijdrage van de buitenlandse invoer het grootst. In regionale wateren is het glyfosaatgebruik in Nederland de belangrijkste bron van AMPA. In zowel de grote rivieren als in regionale wateren is, voor wat betreft de *emissies in Nederland*, glyfosaat een veel belangrijkere bron van AMPA dan fosfonaten. Gedurende periodes dat er weinig glyfosaat wordt geëmitteerd, wordt de bijdrage van de (andere) fosfonaten aan AMPA relatief gezien weliswaar groter, omdat de emissie daarvan niet seizoensgebonden is. Deze bijdrage van de (andere) fosfonaten blijft echter altijd kleiner dan de bijdrage van glyfosaat.

Voor de vertaling van de gemiddelde berekeningen naar de situatie op drinkwaterinnamepunten is een aantal aannames gedaan:

- 1) In de gehanteerde rekenmethode is de emissie over een jaar berekend met als startpunt (voorjaar) een concentratie van nul. Er is dus geen rekening gehouden met persistentie van fosfonaten gedurende een periode van meer dan een jaar. Glyfosaat is aan het eind van de winter tot vrijwel nul afgenomen, maar fosfonaten zijn dan nog in hoge concentraties aanwezig. Uit een vergelijking van de geschatte fosfonaatconcentraties aan het begin van het voorjaar en het eind van de winter blijkt dat de fosfonaatconcentratie in een jaar ongeveer verdubbelt. Dit zou betekenen dat de bijdrage van fosfonaten aan AMPA mogelijk onderschat wordt. Anderzijds zijn de schattingen van de concentraties aan stikstofbevattende fosfonaten, zoals eerder opgemerkt, waarschijnlijk aan de hoge kant, wat juist zou betekenen dat de bijdrage van stikstofbevattende fosfonaten aan AMPA overschat wordt.
- 2) Er is (impliciet) aangenomen dat de buitenlandse invoer van AMPA niet (verder) afbreekt. Dat zal wel het geval zijn. Dit betekent dat de relatieve bijdrage van de buitenlandse invoer aan AMPA iets kleiner zal zijn, en de bijdrage van de emissies in Nederland dus iets groter.
- 3) Er is aangenomen dat de verdunning naar regionaal oppervlaktewater vijf maal lager is dan naar grote rivieren, wat overeen zou komen met een verdunning van bijvoorbeeld RWZI-effluent naar oppervlaktewater van ongeveer negen. In vergelijking met de standaardwaarde die hiervoor door de TGD-methode gehanteerd wordt (tien maal verdunning) (European Commission, 1996) is dit niet echt een 'worst case'. Bij een nog kleinere verdunning worden alle concentraties hoger. De relatieve

bijdrage van glyfosaat zal dan toenemen, dus de geschatte bijdrage van glyfosaat is waarschijnlijk een onderschatting.

Per saldo leiden deze aannames waarschijnlijk tot een onderschatting van de bijdrage van de glyfosaatmissies in Nederland aan de AMPA-concentraties in oppervlaktewater. *In werkelijkheid zal de bijdrage van het glyfosaatgebruik in Nederland aan AMPA dus nog groter zijn dan berekend.*

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat in regionale wateren het glyfosaatgebruik in Nederland de belangrijkste bron van AMPA is. In de grote rivieren is de buitenlandse invoer de grootste bron van AMPA. Wanneer de buitenlandse invoer buiten beschouwing wordt gelaten is de glyfosaatmissie altijd een veel belangrijkere bron van AMPA dan de fosfonaatmissie.



## 7 BRONNEN

Bakker, L. (2001). Uitvoeringsdocument onkruidbestrijding verhard oppervlak. *RWS Directie Zuid-Holland*

Bannink, A. (1996). Inventariserend onderzoek naar bestrijdingsmiddelen in Oostbrabantse grondwaterbeschermingsgebieden. *H<sub>2</sub>O* 29, 386-391

Boland, D. & Leendertse, P.C. (2001). Bestrijdingsmiddelen in Noord-Brabantse grondwaterbeschermingsgebieden: risicostoffen en knelpunten. *CLM rapport 484-2001*

CBS (1997). Gewasbescherming in de land- en tuinbouw, 1995. *CBS, Voorburg*

CBS (2001). Bestrijdingsmiddelen naar actieve stof. <http://statline.cbs.nl/statweb/index.stm>, d.d. 4-10-2001, d.d. 1-10-2001

Commissie van Deskundigen (1996). MJP-G Emissie-evaluatie 1995, achtergronddocument. *Expertisecentrum LNV, Ede*

CTB (2000). Nieuwe tekst WG/GA Roundup Pro. <http://www.bib.wau.nl/ctb>, d.d. 24-10-2001

Dekker, C.G.C., Brijder, T. & Kroon, K. (2000). Chemische onkruidbestrijding op straatverharding: onderzoek naar de gevolgen voor de oppervlaktewaterkwaliteit in de periode 1994-2000. *Rapport Waterschap Zuiderzeeland*

Economic Commission for Europe (ECE) (1992). Substitutes for tripolyphosphate in detergents. *United Nations rapport ECE/CHEM/80*

European Commission (1996). Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC/ on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. *Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg*

European Commission (2001). Review report for the active substance glyphosate. *Health & Consumer Protection Directorate-General, Commission working document 6511/VI/99-final*

Europese Gemeenschappen (1995). Richtlijn 95/36/EG van de Commissie van 14 juli 1995 tot wijziging van Richtlijn 91/414/EEG van de Raad betreffende het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen. *Publikatieblad L 172, 0008-0020 of <http://europa.eu.int/eur-lex> (Document 395L0036), d.d. 14-1-2002*

Faasen, R. (2002). Persoonlijke mededeling. RIZA

Giesy, J.P., Dobson, S. & Solomon, K.R. (2000). Ecotoxicological risk assessment for Roundup<sup>®</sup> herbicide. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology* 167, 35-120

Hopman, R. & Puijker, L.M. (1996). Glyfosaat en AMPA: aanwezigheid in de bronnen en verwijdering tijdens de drinkwaterbereiding. *H<sub>2</sub>O* 29, 42-44

Jonker, N., Van Puijenbroek, P.J.T.M., Lips, F., Schijven, J.F. & Versteegh, J.F.M. (1999). Oppervlaktewater als bron voor drinkwater: regionale oppervlaktewateren. *RIVM rapport 703717005*

Landner, L. & Walterson, E. (1993). Phosphonates used for detergent applications, an environmental safety assessment for Sweden. *Rapport KTF*

Loorij, T. (1998a). Startnotitie verzameling cijfermateriaal niet-landbouwkundig gebruik van bestrijdingsmiddelen in 'lid 1'-sectoren. *CBS*

Loorij, T. (1998b). Een raming van het gebruik van bestrijdingsmiddelen in toepassingen buiten de landbouw. *Discussiestuk CBS*

Mallat, E. & Barceló, D. (1998). Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 823, 129-136

Mandersloot, H.J. (1993). Gewasbeschermingsgids. *Ministerie van LNV*

Meerkerk, M.A. & Puijker, L.M. (1997). Onderzoek naar de herkomst van AMPA in het oppervlaktewater. *Rapport Kiwa Onderzoek en Advies*

Mensink, H. & Janssen (1994). Environmental health criteria: glyphosate. *World Health Organisation EHC 159 of <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc159.htm>, d.d. 17-1-2002*

NEFYTO (2001). Samenvatting van de afzet (per actieve stof) van gewasbeschermingsmiddelen verstrekt door de Nederlandse Stichting voor Fytofarmacie Nefyto 2000

Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu (1997). Phosphonates in domestic laundry- and cleaning agents: environmental fate, behaviour and ecotoxicology. *Rapport Overleggroep Deskundigen Wasmiddelen-Milieu, Zeist*

Petit, V., Cabridenc, R., Swannell, R.P.J. & Sokhi, R.S. (1995). Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems. *Environment International* 21, 167-176

Plantenziektkundige Dienst (2001). *Nieuwsbrief* 8(6)

Procter & Gamble (1997). Environmental risk assessment of HEDP, EDTMP, DTPMP and ATMP phosphonates for the Netherlands. *P&G European Technical Center*

RIONED (2002). <http://www.rioned.org/start.htm>, d.d. 22-1-2002

RIVM (1998). Milieubalans 98: Inzet brontype door waterleidingbedrijven per provincie, 1996. <http://www.milieubalans.rivm.nl>, d.d. 30-1-2002

RIVM (2001). Milieucompendium. <http://www.rivm.nl/milieucompendium>, d.d. 17-1-2002

Saft, R.J. & Staats, N. (2001). Beslisfactoren voor onkruidbestrijdingen op verhardingen: LCA, risico-analyse, kostenanalyse en hinderbeleving. *Rapport IVAM B.V.*

Spectrum (2001). Chemical fact sheet glyphosate. <http://www.speclab.com/compunds/c1071836.htm>, d.d. 1-10-2001

Staats, N. Krop, H. & Van Broekhuizen, P. (2001). Complexvormers in de industriële reiniging: een vergelijking op milieuhygiënische, gezondheidkundige en technische aspecten. *Rapport Chemiewinkel UvA*

Tielemans, M.W.M. & Volz, J. (2000). Niet-biocide koelwateradditieven en drinkwatervoorziening. *Rapport Vereniging van Rivierwaterbedrijven - RIWA*

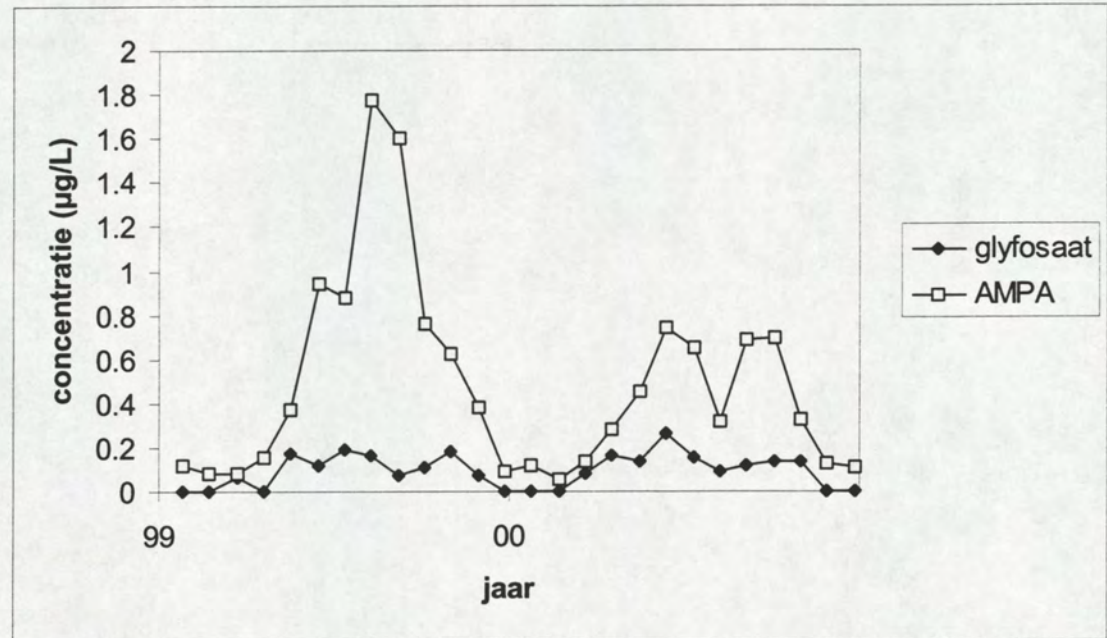
Verhaar, H.J.M. Kwantitatieve bijdrage van de Nederlandse land- en tuinbouw aan de belasting van het oppervlaktewater bij de intrekpunten voor de drinkwaterwinning. *Notitie OpdenKamp Adviesgroep B.V.*

Zaranyika, M.F. & Nyandoro, M.G. (1993). Degradation of glyphosate in the aquatic environment: an enzymatic kinetic model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, 838-842

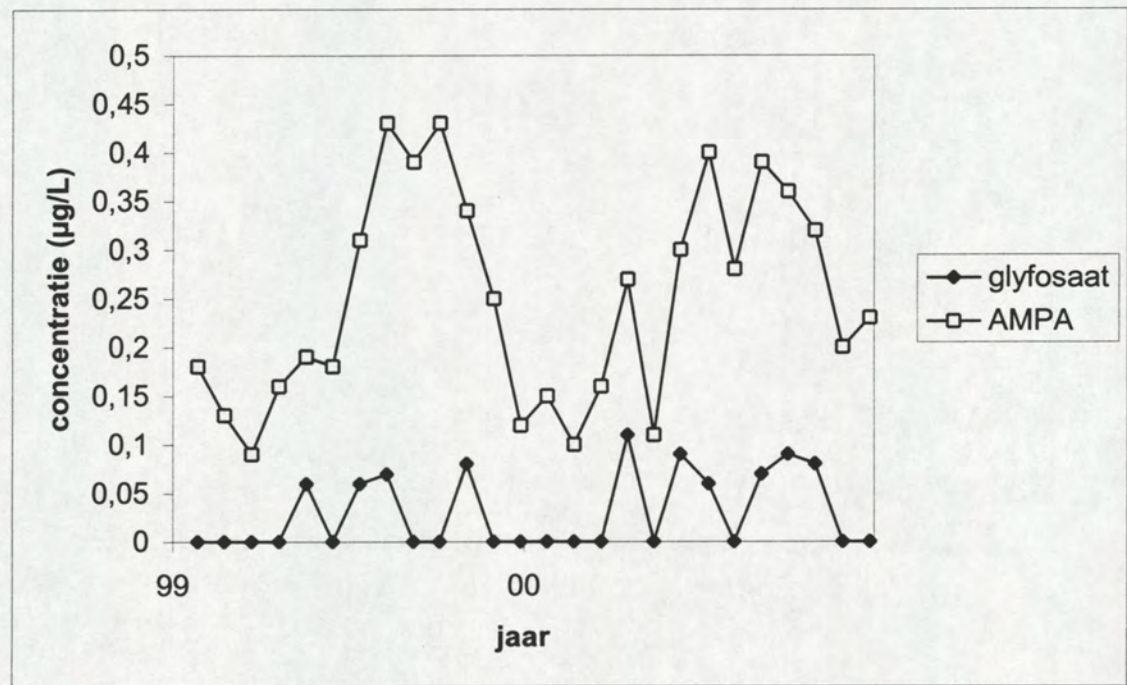


BIJLAGE 1

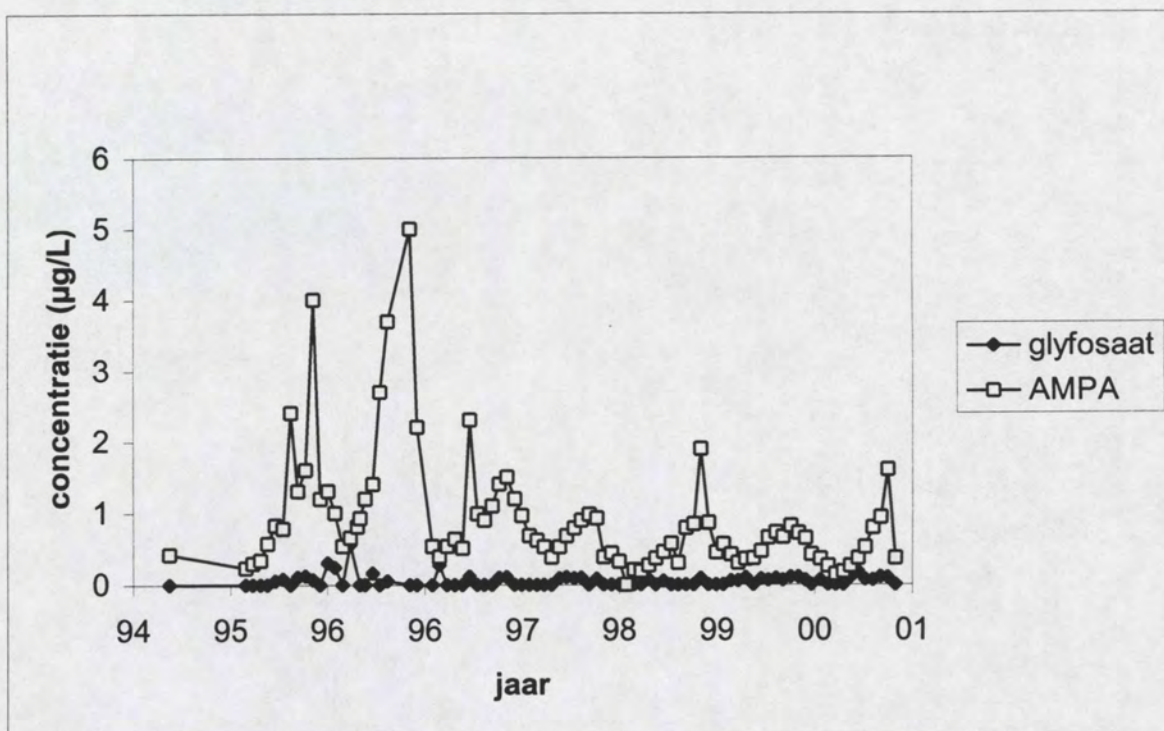
Overzicht meetgegevens



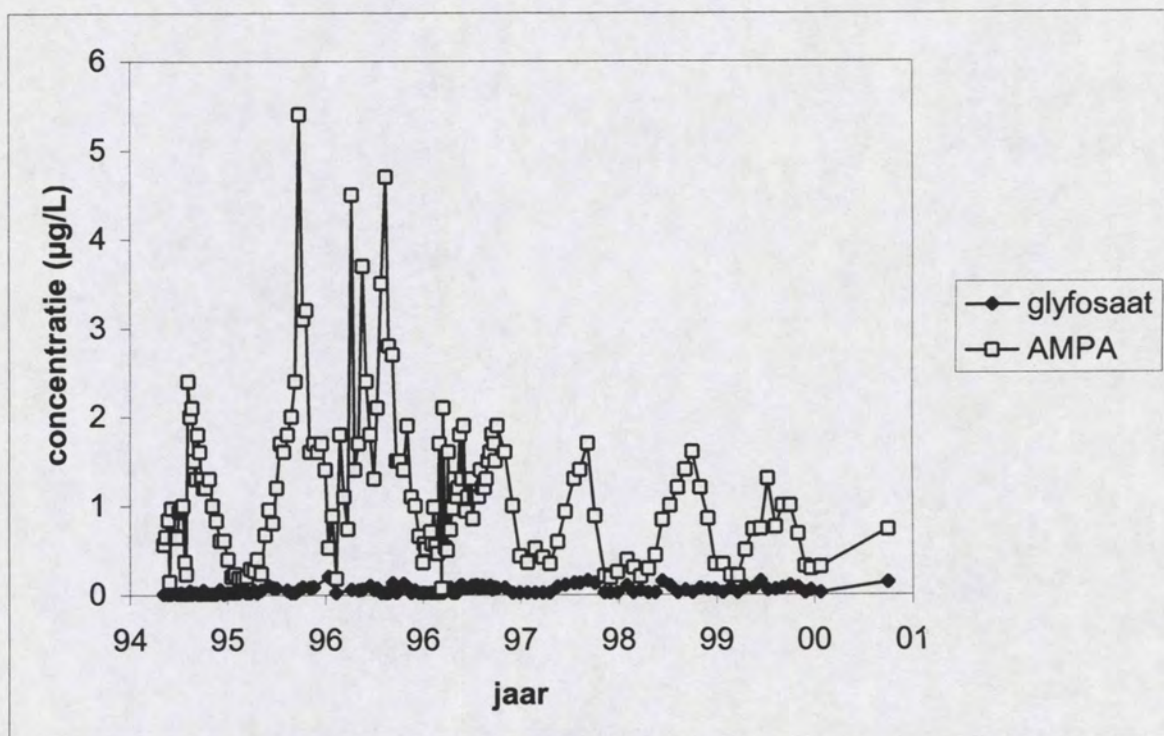
Figuur B1 Glyfosaat- en AMPA-concentraties gemeten in de Maas bij Eijsden



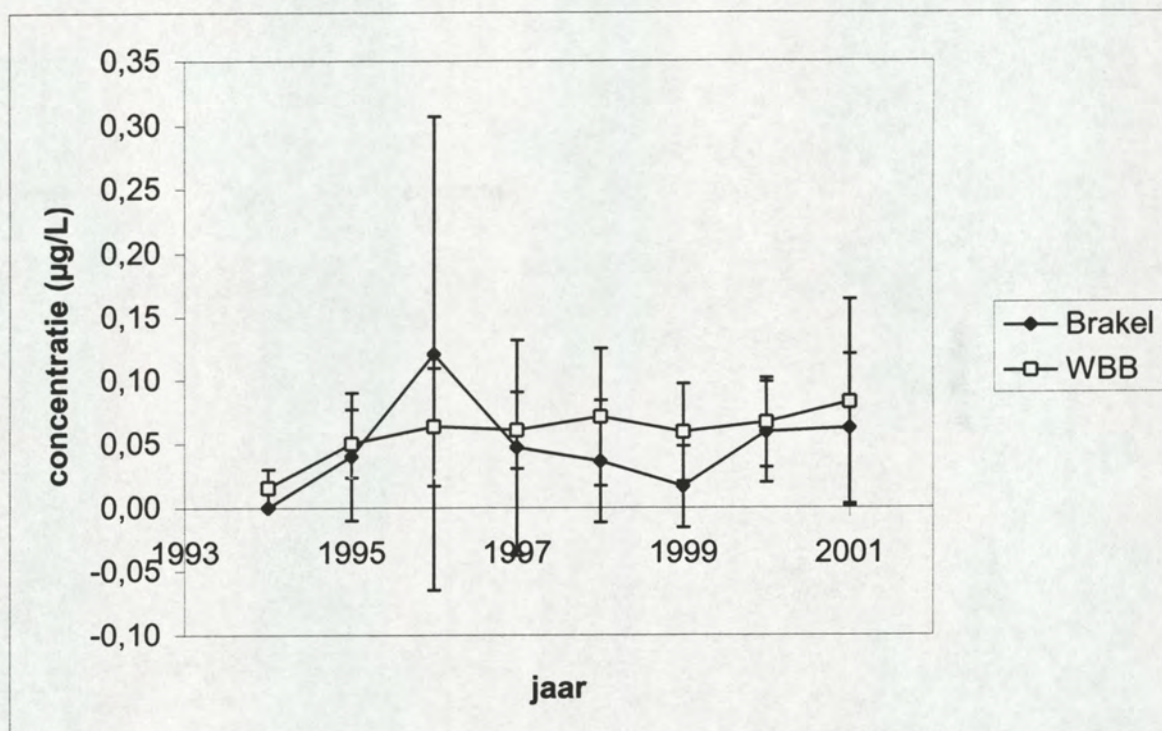
Figuur B2 Glyfosaat- en AMPA-concentraties gemeten in de Rijn bij Lobith



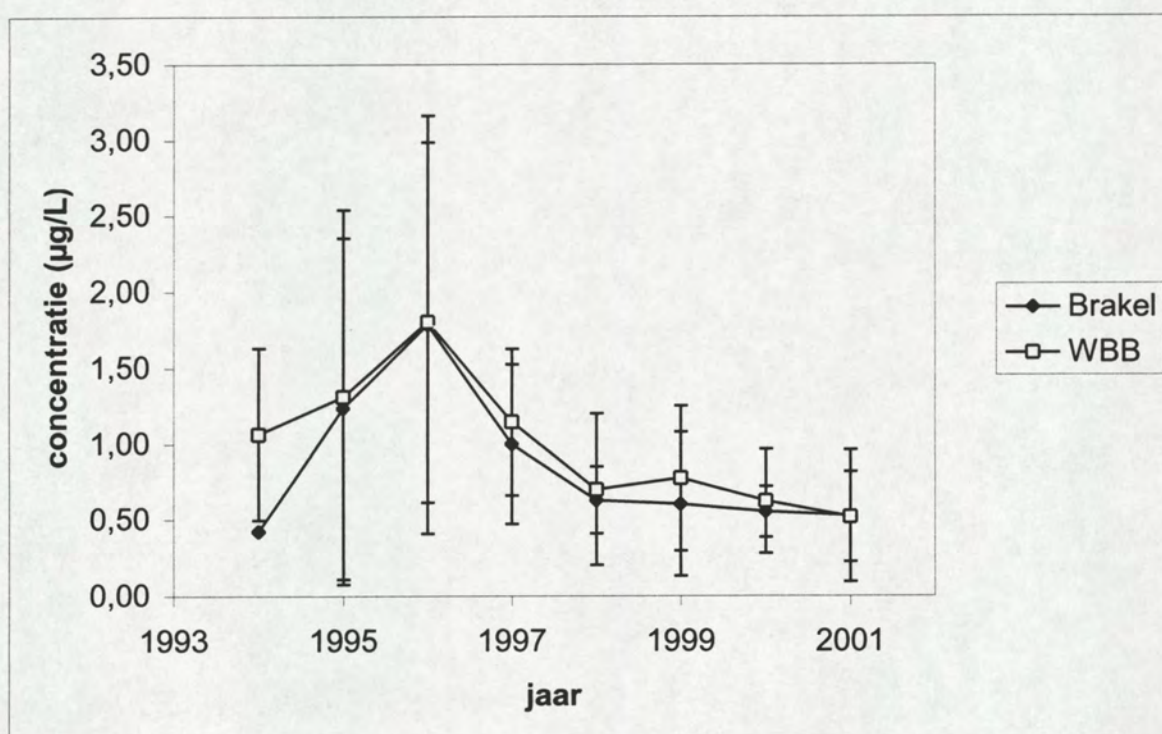
Figuur B3 Glyfosaat- en AMPA-concentraties gemeten in de Afgedamde Maas bij Brakel



Figuur B4 Glyfosaat- en AMPA-concentraties gemeten in door Waterwinningsbedrijf Brabantse Biesbosch ingenomen water



Figuur B5 Glyfosaatconcentratie op twee meetpunten langs de Maas (WBB: Waterwinningsbedrijf Brabantse Biesbosch)



Figuur B6 AMPA-concentratie op twee meetpunten langs de Maas (WBB: Waterwinningsbedrijf Brabantse Biesbosch)

## BIJLAGE 2

### Afbraak van glyfosaat en fosfonaten, en vorming en afbraak van AMPA in oppervlaktewater

Onderstaand wordt m.b.v  $DT_{50}$ -waarden berekend wat de AMPA-vorming uit glyfosaat en fosfonaten is.

#### Vorming van AMPA uit glyfosaat

Tabel B1 geeft een overzicht van  $DT_{50}$ -waarden gemeten in verschillende systemen (CTB, 2001). Het verschil in  $DT_{50}$ -waarde met en zonder sediment kan verklaard worden door adsorptie aan sediment: het glyfosaat is dan niet biologisch beschikbaar en kan niet via biodegradatie worden afgebroken (Petit et al., 1995). Door desorptie komt het glyfosaat vervolgens langzaam weer vrij voor biodegradatie. De  $DT_{50}$  in water + sediment kan dus beschouwd worden als een samengestelde waarde voor biodegradatie én sorptie/desorptie (Mallat & Barceló, 1998).  $DT_{50}$ -waarden voor AMPA worden gegeven in tabel B2.

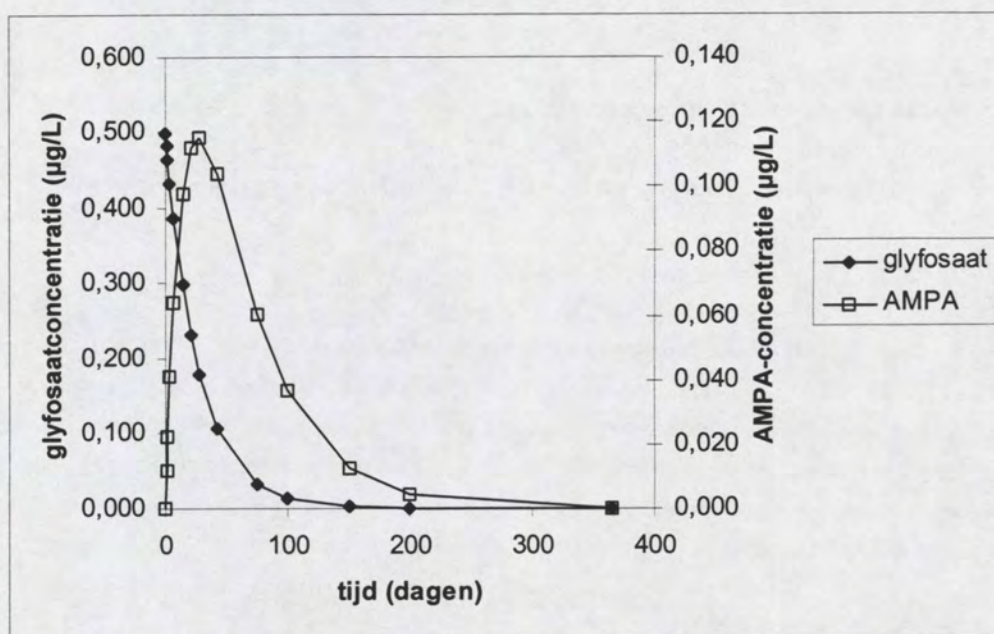
Tabel B1  $DT_{50}$ -waarden van glyfosaat (CTB, 2000)

<i>systeem</i>	<i><math>DT_{50}</math> (dagen)</i>
water	3.7-3.8
water + sediment	15.2-23.4

Tabel B2  $DT_{50}$ -waarden voor AMPA (CTB, 2000)

<i>systeem</i>	<i><math>DT_{50}</math> (dagen)</i>
water	2-5
water + sediment	19-45

Figuur B7 geeft een beeld van het verloop van de glyfosaat- en AMPA-concentraties, uitgaand van een beginconcentratie glyfosaat van 0.5 µg/L, een gemiddelde  $DT_{50}$  van glyfosaat van 19 dagen, een vorming van 0.66 g AMPA uit 1 g glyfosaat en een  $DT_{50}$  van AMPA van 32 dagen.



Figuur B7 Concentratieverloop van glyfosaat en AMPA

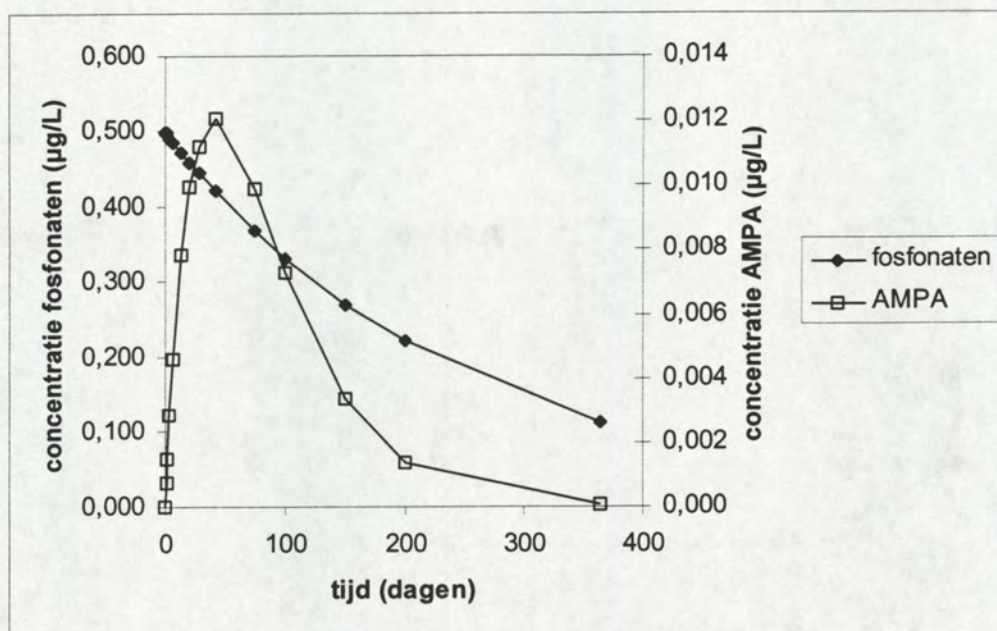
De maximaal bereikte AMPA-concentratie is 0.115 µg/L.

Overigens rapporteert het CTB (2000) als maximale AMPA-concentratie aangetroffen door afbraak van glyfosaat in water: 16 % (na 14 dagen). Figuur B7 laat zien dat de maximale AMPA-concentratie 0.115 µg/L is (na 28 dagen). Dit is 23 % van de startconcentratie glyfosaat. Wat dat betreft lijken de  $DT_{50}$ -waarden en de gemeten maximale AMPA-concentraties dus redelijk goed op elkaar aan te sluiten.

#### Vorming van AMPA uit fosfonaten

Voor een schatting van de dissipatie van fosfonaten in oppervlaktewater is een  $DT_{50}$  van 150 dagen aangehouden (samengestelde waarde voor sorptie, fotolyse en hydrolyse van HEDP (Landner & Walteson, 1993)). (Overigens is de  $DT_{50}$  van fosfonaten veel hoger dan de  $DT_{50}$  van glyfosaat (ook een fosfonaat!) omdat fosfonaten gebruikt als complexvormer twee of meer C-P-bindingen hebben en glyfosaat slechts één.)

Figuur B8 geeft een beeld van het verloop van de fosfonaat- en AMPA-concentraties, uitgaand van een startconcentratie fosfonaten van 0.5 µg/L, een gemiddelde  $DT_{50}$  van fosfonaten van 150 dagen, een potentiële vorming 0.38 g AMPA uit 1 fosfonaat (op basis van de molecuulstructuur van HDTMP, EDTMP, ATMP en DTPMP) en een  $DT_{50}$  van AMPA van 32 dagen.

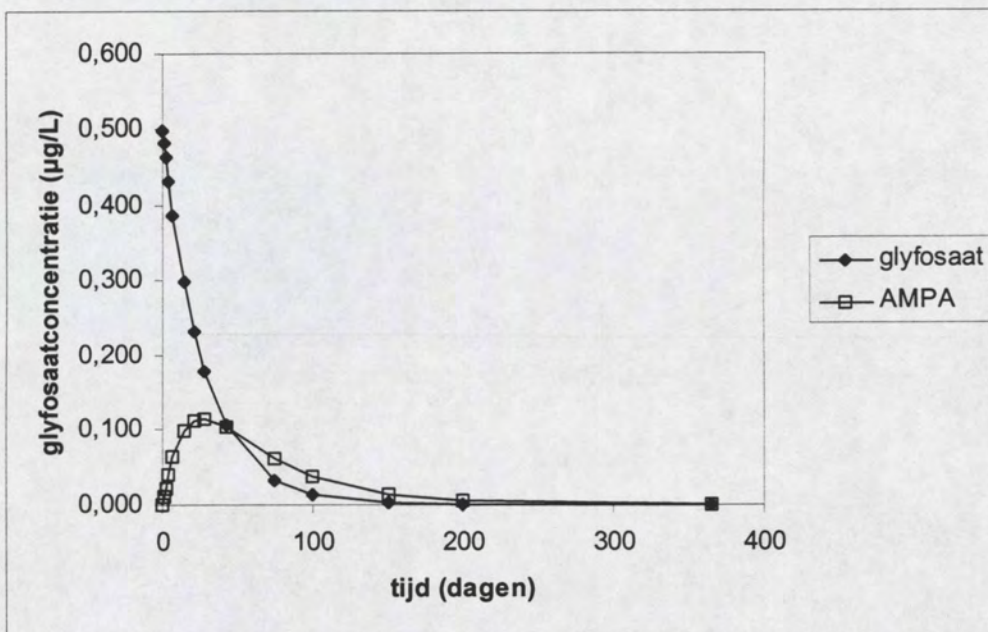


Figuur B8 Concentratieverloop van fosfonaten en AMPA

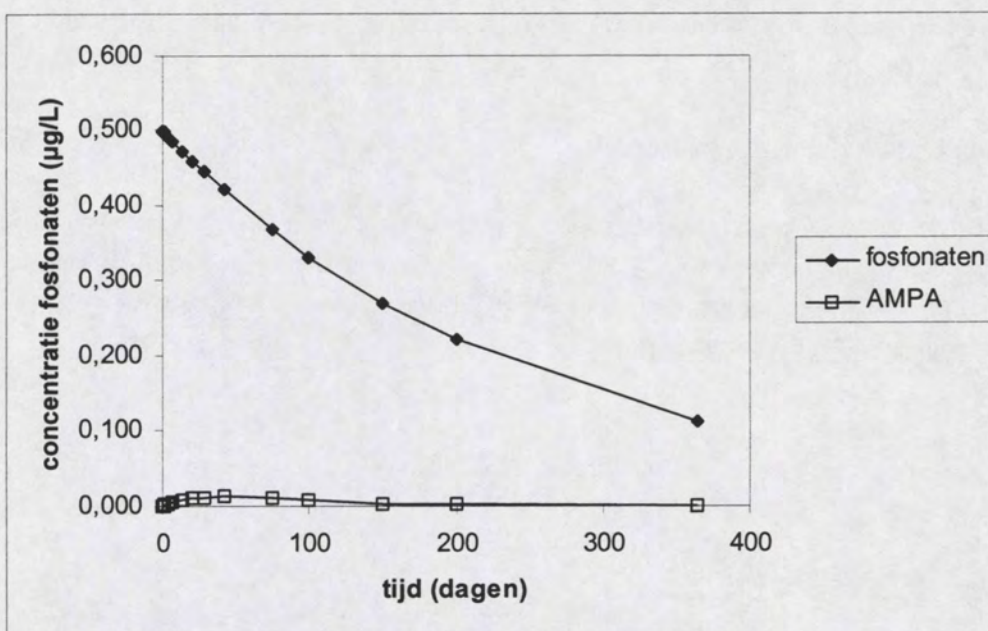
De maximaal bereikte AMPA-concentratie is 0.012 µg/L. De maximale hoeveelheid AMPA die op een bepaald moment is aan te treffen gevormd uit fosfonaten, is dus lager dan de maximale hoeveelheid gevormd uit glyfosaat (0.012 respectievelijk 0.115 µg/L).

#### De persistentie van glyfosaat, fosfonaten en AMPA

Figuur B9 en B10 geven dezelfde gegevens van figuur B7 respectievelijk B8 weer, met het verschil dat alle variabelen op dezelfde y-as zijn weergegeven. Op deze manier is duidelijk te zien dat de AMPA-concentraties gedurende meer dan 100 dagen per jaar hoger liggen dan de glyfosaatconcentraties, en dat glyfosaat al tot nul is afgenomen wanneer nog wel AMPA aanwezig is.



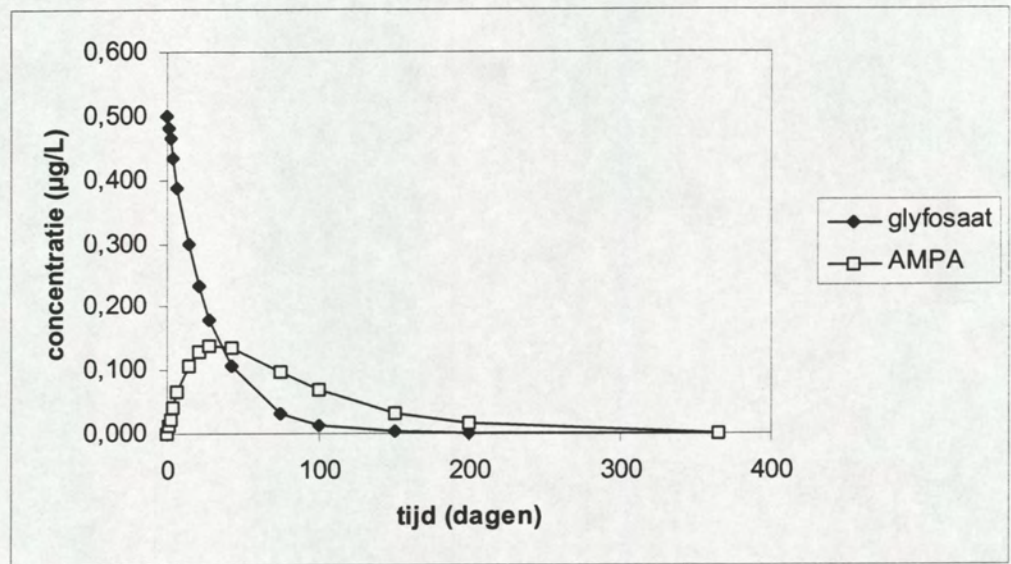
Figuur B9 Als figuur B7, met glyfosaat en AMPA beiden uitgezet tegen dezelfde y-as



Figuur B10 Als figuur B8, met fosfonaten en AMPA beide uitgezet tegen dezelfde y-as

BIJLAGE 3

Afbraak van AMPA bij een DT<sub>50</sub> van 45 dagen



Figuur B11 Verloop van glyphosaat- en AMPA-concentraties bij een DT<sub>50</sub> van AMPA van 45 dagen

## BIJLAGE 4

### Berekening gemiddelde en maximale glyfosaat- en AMPA-concentraties

#### Grote rivier:

(100 % van de buitenlandse aanvoer)

april – mei: de importconcentratie van glyfosaat is 0.10 µg/L  
de gemiddelde glyfosaatconcentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.4 is 0.23-0.45 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.23_{(min)} - 0.45_{(max)} + 0.104 = \mathbf{0.33-0.55 \mu g/L}$   
de maximale glyfosaatconcentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.4 is 0.55-1.09 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.55_{(min)} - 1.09_{(max)} + 0.10 = \mathbf{0.65-1.19 \mu g/L}$

de importconcentratie van AMPA is 0.48 µg/L  
de gemiddelde AMPA-concentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.8 is 0.12-0.23 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.12_{(min)} - 0.23_{(max)} + 0.48 = \mathbf{0.60-0.71 \mu g/L}$   
de maximale AMPA-concentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.8 is 0.15-0.28 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.15_{(min)} - 0.28_{(max)} + 0.48 = \mathbf{0.63-0.76 \mu g/L}$

juni - augustus: de importconcentratie van glyfosaat is 0.14 µg/L  
de gemiddelde glyfosaatconcentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.4 is 0.02-0.04 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.02_{(min)} - 0.04_{(max)} + 0.14 = \mathbf{0.16-0.18 \mu g/L}$   
de maximale glyfosaatconcentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.4 is 0.06-0.12 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.06_{(min)} - 0.12_{(max)} + 0.14 = \mathbf{0.20-0.26 \mu g/L}$

de importconcentratie van AMPA is 0.63 µg/L  
de gemiddelde AMPA-concentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.8 is 0.07-0.12 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.07_{(min)} - 0.12_{(max)} + 0.63 = \mathbf{0.70-0.75 \mu g/L}$   
de maximale AMPA-concentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.8 is 0.10-0.20 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.10_{(min)} - 0.20_{(max)} + 0.63 = \mathbf{0.73-0.83 \mu g/L}$

september: de importconcentratie van glyfosaat is 0.16 µg/L  
de gemiddelde glyfosaatconcentratie in september o.b.v. tabel 5.4 is 0.51-1.02 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.51_{(min)} - 1.02_{(max)} + 0.16 = \mathbf{0.67-1.18 \mu g/L}$   
de maximale glyfosaatconcentratie in september o.b.v. tabel 5.4 is 0.83-1.66 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.83_{(min)} - 1.66_{(max)} + 0.16 = \mathbf{0.99-1.82 \mu g/L}$

de importconcentratie van AMPA is 0.73 µg/L  
de gemiddelde AMPA-concentratie in september o.b.v. tabel 5.8 is 0.19-0.36 µg/L  
gemiddeld + invoer =  $0.19_{(min)} - 0.36_{(max)} + 0.73 = \mathbf{0.92-1.09 \mu g/L}$   
de maximale AMPA-concentratie in september o.b.v. tabel 5.8 is 0.24-0.45 µg/L  
maximaal + invoer =  $0.24_{(min)} - 0.45_{(max)} + 0.73 = \mathbf{0.97-1.18 \mu g/L}$

oktober - maart: de importconcentratie van glyfosaat is 0.10 µg/L  
 de gemiddelde glyfosaatconcentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.4 is 0.05-0.09 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 0.05_{(\text{min})} - 0.09_{(\text{max})} + 0.10 = \mathbf{0.15-0.19 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale glyfosaatconcentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.4 is 0.28-0.56 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 0.28_{(\text{min})} - 0.56_{(\text{max})} + 0.10 = \mathbf{0.38-0.66 \mu\text{g/L}}$

de importconcentratie van AMPA is 0.45 µg/L  
 de gemiddelde AMPA-concentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.8 is 0.08-0.17 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 0.08_{(\text{min})} - 0.17_{(\text{max})} + 0.45 = \mathbf{0.53-0.62 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale AMPA-concentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.8 is 0.24-0.45 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 0.24_{(\text{min})} - 0.45_{(\text{max})} + 0.45 = \mathbf{0.69-0.90 \mu\text{g/L}}$

#### Regionaal water:

(50 % van de buitenlandse aanvoer)

april – mei: de importconcentratie van glyfosaat is 50 % \* 0.10 = 0.05 µg/L  
 de gemiddelde glyfosaatconcentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.5 is 1.96-3.05 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 1.96_{(\text{min})} - 3.05_{(\text{max})} + 0.05 = \mathbf{2.01-3.10 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale glyfosaatconcentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.5 is 4.46-7.38 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 4.46_{(\text{min})} - 7.38_{(\text{max})} + 0.05 = \mathbf{4.51-7.43 \mu\text{g/L}}$

de importconcentratie van AMPA is 50 % \* 0.48 = 0.24 µg/L  
 de gemiddelde AMPA-concentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.9 is 0.90-1.48 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 0.90_{(\text{min})} - 1.48_{(\text{max})} + 0.24 = \mathbf{1.14-1.72 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale AMPA-concentratie in april-mei o.b.v. tabel 5.9 is 1.13-1.87 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 1.13_{(\text{min})} - 1.87_{(\text{max})} + 0.24 = \mathbf{1.37-2.11 \mu\text{g/L}}$

juni - augustus: de importconcentratie van glyfosaat is 50 % \* 0.14 = 0.07 µg/L  
 de gemiddelde glyfosaatconcentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.5 is 0.14-0.24 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 0.14_{(\text{min})} - 0.24_{(\text{max})} + 0.14 = \mathbf{0.28-0.38 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale glyfosaatconcentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.5 is 0.48-0.80 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 0.48_{(\text{min})} - 0.80_{(\text{max})} + 0.14 = \mathbf{0.62-0.94 \mu\text{g/L}}$

de importconcentratie van AMPA is 50 % \* 0.63 = 0.32 µg/L  
 de gemiddelde AMPA-concentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.9 is 0.44-0.71 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 0.44_{(\text{min})} - 0.71_{(\text{max})} + 0.32 = \mathbf{0.76-1.03 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale AMPA-concentratie in juni-augustus o.b.v. tabel 5.9 is 0.78-1.29 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 0.78_{(\text{min})} - 1.29_{(\text{max})} + 0.32 = \mathbf{1.10-1.61 \mu\text{g/L}}$

september: de importconcentratie van glyfosaat is 50 % \* 0.16 = 0.08 µg/L  
 de gemiddelde glyfosaatconcentratie in september o.b.v. tabel 5.5 is 7.40-10.66 µg/L  
 $\text{gemiddeld} + \text{invoer} = 7.40_{(\text{min})} - 10.66_{(\text{max})} + 0.08 = \mathbf{7.48-10.74 \mu\text{g/L}}$   
 de maximale glyfosaatconcentratie in september o.b.v. tabel 5.5 is 12.04-17.35 µg/L  
 $\text{maximaal} + \text{invoer} = 12.04_{(\text{min})} - 17.35_{(\text{max})} + 0.08 = \mathbf{12.12-17.43 \mu\text{g/L}}$

de importconcentratie van AMPA is  $50 \% * 0.73 = 0.37 \mu\text{g/L}$   
de gemiddelde AMPA-concentratie in september o.b.v. tabel 5.9 is  $5.04\text{-}6.48 \mu\text{g/L}$   
gemiddeld + invoer =  $5.04_{(\text{min})}\text{-}6.48_{(\text{max})} + 0.37 = \mathbf{5.41\text{-}6.85 \mu\text{g/L}}$   
de maximale AMPA-concentratie in september o.b.v. tabel 5.9 is  $5.36\text{-}6.98 \mu\text{g/L}$   
maximaal + invoer =  $5.36_{(\text{min})}\text{-}6.98_{(\text{max})} + 0.37 = \mathbf{5.73\text{-}7.35 \mu\text{g/L}}$

oktober - maart: de importconcentratie van glyfosaat is  $50 \% * 0.10 = 0.05 \mu\text{g/L}$   
de gemiddelde glyfosaatconcentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.5 is  $0.65\text{-}0.94 \mu\text{g/L}$   
gemiddeld + invoer =  $0.65_{(\text{min})}\text{-}0.94_{(\text{max})} + 0.05 = \mathbf{0.70\text{-}0.99 \mu\text{g/L}}$   
de maximale glyfosaatconcentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.5 is  $4.03\text{-}5.80 \mu\text{g/L}$   
maximaal + invoer =  $4.03_{(\text{min})}\text{-}5.80_{(\text{max})} + 0.05 = \mathbf{4.08\text{-}5.85 \mu\text{g/L}}$

de importconcentratie van AMPA is  $50 \% * 0.45 = 0.23 \mu\text{g/L}$   
de gemiddelde AMPA-concentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.9 is  $1.57\text{-}2.12 \mu\text{g/L}$   
gemiddeld + invoer =  $1.57_{(\text{min})}\text{-}2.12_{(\text{max})} + 0.23 = \mathbf{1.80\text{-}2.35 \mu\text{g/L}}$   
de maximale AMPA-concentratie in oktober-maart o.b.v. tabel 5.9 is  $4.95\text{-}6.58 \mu\text{g/L}$   
maximaal + invoer =  $4.95_{(\text{min})}\text{-}6.58_{(\text{max})} + 0.23 = \mathbf{5.18\text{-}6.81 \mu\text{g/L}}$



