

Absorptie, omzettingssnelheid en transport van carbendazim in twee bloembollengronden

M. Leistra (*Alterra*)

A.M. Matser (*Alterra*)

J.E. van den Ende (*LBO*)



Alterra-rapport 218, ISSN 1566-7197

Rapport Bloembollenonderzoek nr. 122

Adsorptie, omzettingssnelheid en transport van carbendazim in twee
bloembollengronden

Opdrachtgevers:
Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Den Haag
Laboratorium voor Bloembollenonderzoek, Lisse

Adsorptie, omzettingssnelheid en transport van carbendazim in twee bloembollengronden

M. Leistra

A.M. Matser

J.E. van den Ende

Alterra-rapport 218

Rapport Bloembollenonderzoek nr. 122

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2001

REFERAAT

M. Leistra, A.M. Matser en J.E. van den Ende, 2001. *Adsorptie, omzettingssnelheid en transport van carbendazim in twee bloembollengronden*. Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 218. Rapport Bloembollenonderzoek nr. 122. 36 blz. 7 fig.; 7 tab.; 17 ref.

Carbendazim is een fungicide dat diverse toepassingen kent in de bloembollenteelt en dat regelmatig in het oppervlaktewater wordt aangetroffen. Meer inzicht was nodig in de bijdrage van uitspoeling uit de bodem aan de emissie. De adsorptie van carbendazim aan twee bloembollengronden (humusarm zand) was matig. De omzetting bij 10 °C verliep verrassend snel, vermoedelijk door adaptatie van de micro-organismen in de gronden. Het gedrag van carbendazim in de bodem, na toediening (begin december) van een restant ontsmettingsvloeistof aan twee bloembollenvelden, werd gesimuleerd met het PESTLA model. De berekende concentraties in het drainagewater bleven ver beneden de bepalingsgrens van bijv. 0,01 µg/dm³. In scenario's met a) verhoogde bodembelasting, b) vertraging van de omzetting door een ander fungicide, c) slechts gedeeltelijke adaptatie en d) een minder sterk gekromde adsorptie-isotherm bleef de berekende uitspoeling laag. Gezien de onzekerheden zijn enkele veldmetingen ter controle van de berekende resultaten gewenst. Extrapolatie naar gronden die niet regelmatig worden belast (minder adaptatie) is extra onzeker.

Trefwoorden: Bestrijdingsmiddel, bodem, chemische analyse, drainagewater, fungicide, rekenmodel, uitspoeling, waterkwaliteit.

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 30,00 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 218. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2001 Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

Laboratorium voor Bloembollenonderzoek
Postbus 85, NL-2160 AB Lisse
Tel.: (0252) 462121; fax: (0252) 417762; e-mail: postbox@lbo.agro.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC). De fusie is ingegaan op 1 januari 2000.

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Werkwijzen	13
2.1 Adsorptie	13
2.2 Omzettingssnelheid	13
2.3 Chemische analyse	14
2.4 Berekeningen	15
2.4.1 Modellen	15
2.4.2 Bodemgegevens	15
2.4.3 Toediening, bodembewerking en gewas	16
2.4.4 Waterhuishouding en temperatuur	16
2.4.5 Middeleigenschappen	18
2.4.6 Middel-bodem interacties	18
2.4.7 Opzet van scenarioberekeningen	19
3 Resultaten	21
3.1 Adsorptie	21
3.2 Omzettingssnelheid	22
3.3 Berekeningen	24
3.3.1 Waterhuishouding en temperatuur	24
3.3.2 Gedrag van carbendazim	25
3.3.3 Scenario's	27
4 Algemene bespreking	31
Literatuur	35

Woord vooraf

Het hier beschreven onderzoek, uitgevoerd in 1999 en 2000, vond plaats in het kader van het streven om de emissies van bestrijdingsmiddelen uit de bloembollenteelt terug te dringen. Dit naar aanleiding van het regelmatig aantreffen van residuen van de gebruikte middelen in het oppervlaktewater van bloembollenteeltgebieden.

Het onderzoek spitste zich toe op het risico van uitspoelen van het veel gebruikte fungicide carbendazim, met name na het verspreiden van restvloeistof met dit middel op zojuist beplante bloembollenpercelen aan het begin van de winter.

Het initiatief tot het onderzoek werd genomen door het Praktijkonderzoek voor Bloembollen en Bolbloemen (PBB) via het Laboratorium voor Bloembollenonderzoek (LBO) te Lisse, in het kader van hun project: 'Inventarisatie en beperking van emissies van bolontsmettingsmiddelen' (Projectnummer PBB 371).

Het LBO financierde het experimentele onderzoek naar de adsorptie en de omzettingssnelheid van carbendazim in twee zandige bloembollengronden. Het betreffende Alterra project Nr 020-86166 was getiteld: 'Bepaling van de omzettingssnelheid en sorptie van carbendazim in representatieve bloembollengronden'.

Het rekengedeelte van dit onderzoek werd gefinancierd door het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, via het DLO-PO-TNO Onderzoekprogramma 359 getiteld:

'Emissies, emissiereducerende methoden en milieurisico's van bestrijdingsmiddelen'. Het thema C-3: 'Terugdringen directe (punt)belastingen van oppervlaktewater' beoogt mede de samenwerking tussen onderzoeksinstituten en praktijkonderzoek, als (toekomstige) onderdelen van Wageningen UR, bij actuele emissievragen te stimuleren. De berekeningen werden uitgevoerd in het kader van het Alterra project Nr 359-81185, getiteld: 'Modelberekeningen betreffende emissies via puntbelastingen'.

Van de auteurs werken M. Leistra en A.M. Matser bij Alterra en J.E. van den Ende bij het Laboratorium voor Bloembollenonderzoek.

Aan het overleg over de opzet, voortgang en rapportage in het kader van dit project namen deel: Dr J. van Aartrijk (LBO), Dr Ir J.J.T.I. Boesten (Alterra), Dr Ir J.E. van den Ende (LBO), Dr Ir M. Leistra (Alterra) en mevrouw Ing A.M. Matser (Alterra).

Samenvatting

Carbendazim is een middel dat diverse toepassingen kent bij de bestrijding van schimmelziektes in de bloembollenteelt. Het middel wordt regelmatig in het oppervlaktewater van bloembollenteeltgebieden aangetroffen. Er is te weinig bekend van de wijzen waarop het middel in de waterlopen terecht kan komen. Uitspoeling uit de bodem, o.a. via het drainagewater, is één van de mogelijkheden, maar het belang hiervan is niet bekend. In de toelatingsbeoordeling werd het risico van uitspoelen van carbendazim groot geacht. Het huidige onderzoek is erop gericht om meer inzicht te krijgen in de bijdrage van uitspoeling uit bloembollengronden aan de residuen in oppervlaktewater. Speciaal betreft het hier het gevolg van het uitrijden van restanten vloeistof met carbendazim aan het begin van de winter.

De adsorptie van carbendazim werd gemeten voor twee bloembollengronden, het ene uit Lisse en het andere uit St Maartensbrug. De Freundlich adsorptiecoëfficiënten werden omgerekend naar de coëfficiënt K_{om} voor adsorptie aan de organische stof. De K_{om} -waarden lagen rond $230 \text{ dm}^3/\text{kg}$, wat hoger is dan verwacht. De Freundlich exponenten van omstreeks 0,58 waren opvallend laag; de adsorptie-isothermen waren dus sterk gekromd, met relatief sterke adsorptie bij lage concentraties.

De omzettingssnelheid van carbendazim in de gronden uit Lisse en St Maartensbrug werd gemeten door incubatie bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$. De halfwaardetijden bedroegen slechts resp. 6 en 12 dagen. Zowel de relatief snelle omzetting vanaf het begin als de versnelling van de omzetting in de tijd wijzen erop dat de micro-organismen in de gronden zijn geadapteerd aan carbendazim. Deze halfwaardetijden zijn aanzienlijk korter dan die gemeten in andere studies voor gronden zonder eerdere toepassingen van carbendazim.

De basisgegevens uit het laboratorium werden ingevoerd in het rekenmodel PESTLA (PESTicide Leaching and Accumulation), dat het gedrag van bestrijdingsmiddelen in het bodem-plant systeem simuleert. De waterhuishouding van de percelen werd gesimuleerd met het SWAP model (Soil Water Atmosphere Plant model). De gevolgen van het uitrijden van 2 kg carbendazim per ha braakliggend bloembollen-veld op 1 december 1997 werden gesimuleerd. De rekenperiode liep tot eind juni 1998. Een deel van de invoergegevens betreffende bodem en water was al verkregen in eerder onderzoek. In de simulatieperiode viel meer dan gemiddeld neerslag en er waren aanzienlijke areïeke volumina aan drainagewater.

In de simulaties voor de Lisse en St Maartensbrug velden bleef de beweging van carbendazim in de bodem beperkt tot de bovenste decimeters. De omzetting in de winterperiode verliep met aanzienlijke snelheid, ondanks de gemiddelde bodemtemperatuur van omstreeks $5 \text{ }^\circ\text{C}$. De gesimuleerde uitspoeling via de drainagebuizen bleef ver onder het bepalingsniveau van bijv. $0,01 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

In een reeks scenarioberekeningen voor de situatie te St Maartensbrug werd de invloed van verzwarende factoren op de uitspoeling van carbendazim gesimuleerd. In een scenario met verviervoudiging van de dosering en verdubbeling van de halfwaardetijd van carbendazim trad meer beweging op in het bodemprofiel dan in de eerdere simulatie voor St Maartensbrug. De berekende concentraties in het drainagewater bleven echter ver beneden het meetbare niveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Ook verdere verdubbeling van de halfwaardetijd van carbendazim ten gevolge van de remming van de omzetting door aanwezigheid van een ander fungicide leverde geen uitspoeling op meetbaar niveau. Hetzelfde geldt voor een simulatie van een grond die slechts half is geadapteerd aan carbendazim.

Een adsorptie-isotherm werd ingevoerd met een kromming die overeenkomt met het gemiddelde voor een groot aantal middel-grond combinaties (Freundlich exponent $n = 0.9$). Ook bij deze verminderde kromming bleef de berekende uitspoeling onder meetbaar niveau.

De resultaten van het hier beschreven onderzoek hebben betrekking op laboratoriumstudies voor twee bloembollengronden en op berekeningen voor carbendazim in twee bloembollenpercelen. Het is niet bekend of bij andere bloembollengronden de adsorptie- en omzettingsprocessen op dezelfde wijze verlopen. In de berekeningen is steeds uitgegaan van gelijkmatig transport van het bestrijdingsmiddel door de bloembollengronden. Indien dit niet het geval is dan kan versneld neerwaarts transport van bestrijdingsmiddel optreden. Er is weinig bekend over de mate waarin preferente waterstroming en bestrijdingsmiddeltransport optreden in zandige gronden in gebruik voor de bloembollenteelt (die dus regelmatig worden bewerkt).

1 Inleiding

Het fungicide carbendazim kent diverse toepassingen in de bloembollenteelt. De voornaamste toepassing betreft de zogenaamde bolontsmetting: bollen worden gedompeld in een oplossing van fungiciden direct vóór het planten van de bollen. Na beëindiging van de plantwerkzaamheden blijven restanten van de dompelbadvloeistof over. Deze restanten kunnen een landbouwkundige toepassing krijgen, o.a. door het verspreiden ervan over het land in de periode tussen planten en opkomst van de bollen.

Residuen van carbendazim worden regelmatig in normoverschrijdende concentraties aangetroffen in het oppervlaktewater van bloembollenteeltgebieden (norm is 0,11 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Vooral in het late najaar en in de wintermaanden worden soms hoge concentraties van het fungicide carbendazim in het oppervlaktewater aangetroffen. Het is vooralsnog niet eenduidig bekend welke emissieroute in het geding is bij deze belasting van het oppervlaktewater. Eén van de mogelijke emissieroutes is uitspoeling via drainagewater, volgend op het verspreiden van restanten dompelvloeistof.

In het huidige onderzoek wordt aandacht besteed aan het risico van uitspoelen van carbendazim uit bloembollengronden na verspreiden van restanten van dompelbadvloeistof over het land in de wintermaanden. De organischestofgehalten van diverse bloembollengronden zijn laag, waardoor de adsorptie van bestrijdingsmiddelen relatief zwak is. Verder zijn de bodemtemperaturen in de wintermaanden laag, waardoor de omzetting relatief traag verloopt. Het risico van uitspoelen wordt vergroot door het aanzienlijke neerslagoverschot in de wintermaanden.

Bij de beoordeling van carbendazim in het kader van de toelatingsprocedure was er zeer beperkte informatie over de adsorptie aan gronden. Deze werd ingeschat op zwak tot matig (Maslankiewicz & Linders, 1994). Omzettingssnelheden voor carbendazim in gronden (omgerekend naar 20 °C) leverden een gemiddelde halfwaardetijd van bijna 3 maanden, met een zeer grote spreiding. Gebruik van deze gegevens in de standaardberekening gaf aan dat er een aanzienlijk risico is van uitspoelen van carbendazim. Verder is bij toepassing in het najaar dit risico duidelijk hoger dan bij toepassing in het voorjaar.

Het onderzoek betreft twee bloembollenpercelen, het éne op een praktijkbedrijf te Lisse en het andere op een proefbedrijf te St Maartensbrug. Beschreven wordt de meting van de adsorptie van carbendazim aan de twee gronden. De omzettingssnelheid van carbendazim in de twee gronden werd bepaald door incubatie bij 10 °C in het laboratorium.

De basisgegevens uit het laboratorium worden ingevoerd in een rekenmodel dat het gedrag van bestrijdingsmiddelen in het bodem-plant systeem beschrijft. In de eerste berekeningen worden de processen na het uitrijden van 2 kg carbendazim per ha

nog-onbegroeid bloembollenveld gesimuleerd. Op deze wijze wordt getracht een schatting te maken van de concentraties van carbendazim die onder winterse omstandigheden kunnen uitspoelen met het drainagewater en zo in het oppervlaktewater terecht kunnen komen.

In een reeks scenarioberekeningen wordt de invloed van verzwarende factoren op de uitspoeling van carbendazim gesimuleerd. In het eerste scenario wordt de dosering verhoogd van 2 kg/ha naar 8 kg/ha. Tevens wordt de omzettingssnelheid van carbendazim gehalveerd. In het tweede scenario wordt de omzettingssnelheid van carbendazim gehalveerd door de aanwezigheid van een gelijktijdig uitgebracht tweede fungicide. In het derde scenario wordt aangenomen dat de grond slechts gedeeltelijk is geadapteerd, waardoor de halfwaardetijd van carbendazim in de toplaag 45 dagen is (bij 20 °C). Tenslotte wordt in het vierde scenario berekend wat het effect is van een veel minder sterke kromming van de adsorptie-isotherm.

2 Werkwijzen

2.1 Adsorptie

Medio maart 1999 werd grond verzameld uit de toplaag (0 tot 0,2 m; 20 deelmonsters) van twee bloembollenpercelen. Het eerste perceel ligt op een praktijkbedrijf te Lisse. Het tweede perceel ligt op het Proefbedrijf voor Geïntegreerde Bloembollenteelt De Noord te St Maartensbrug. Na aankomst in het laboratorium werden de gronden gemengd. De samenstelling en pH van de gronden werden bepaald door het Laboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 1. Het betreft humusarme zandgronden met een vrij hoge pH. Classificatie: vlakvaaggronden.

Tabel 1. Samenstelling en pH van de grond uit de bouwvoor van de velden te Lisse en St Maartensbrug

Grond	Lisse	St Maartensbrug
Organische stof (%)	2,1	1,1
Lutum (%)	4,7	2,6
Silt (%)	1,1	2,0
CaCO ₃ (%)	0,6	0,1
pH-KCl	7,3	7,0

Het adsorptie-experiment werd uitgevoerd op drie niveaus van carbendazim, in triplo per niveau. Per meting werd 40 g vochtige grond [vochtgehaltes 13,7% (Lisse) en 10,9% (St Maartensbrug)] toegevoegd aan een centrifugebuis (90 ml). Oplossingen met drie concentratieniveaus van carbendazim werden gemaakt in water met 0,01 mol CaCl₂ per dm³. Aan elk der centrifugebuizen met 40 g grond werd 40 dm³ carbendazim-oplossing toegevoegd. De concentraties van carbendazim in de toegevoegde oplossingen werden gemeten; ze bedroegen resp. 4,94, 2,25 en 0,88 µg/cm³. De buizen werden afgesloten en geklemd op een schijf die draaide met een frequentie van 0,3 per s onder een hoek van 1,4 rad. De schijf stond in een temperatuurkast bij 10 °C. Na 24 uur roteren werden de buizen bij 10 °C gecentrifugeerd met 2000 omw. per min, gedurende 20 min. Een deel van de bovenstaande waterlaag werd verzameld; hierin kon de concentratie van carbendazim rechtstreeks worden bepaald via vloeistofchromatografie.

Verdere details over de adsorptiemetingen worden gegeven door Matser (1999).

2.2 Omzettingssnelheid

Voor de incubatie van carbendazim ter bepaling van de omzettingssnelheid werd 40 g vochtige grond afgewogen in elk van een reeks glazen flessen (250 cm³). De doseeroplossing werd gemaakt uitgaande van Luxan Carbendazim-500Fc (500 g carbendazim per dm³). De concentratie van carbendazim in HPLC-water bedroeg 111 µg/cm³; de concentratie in deze doseeroplossing werd gecontroleerd via metingen. Van de doseeroplossing werd 1 cm³ aan de grond in elk van de flessen

toegediend, wat werd gevolgd door intensief mengen. Het begingehalte van carbendazim in de gronden lag daarmee dicht bij 3 mg/kg (op droge grond basis). Dit komt qua niveau overeen met een dosering van 2 kg carbendazim per ha, verdeeld over een toplaag van 0,05 m met een bulkdichtheid van 1,3 kg/dm³. Het vochtgehalte van de grond tijdens de incubatie bedroeg 17% (Lisse) en 11% (St Maartensbrug); dit komt overeen met $pF = 2$ (veldcapaciteit). De flessen werden afgedekt met Al-folie (waarin gaatje) en in een bak met laagje water (tegen uitdrogen) in een temperatuurkast bij 10 °C geplaatst.

Op zes tijdstippen in een periode van 28 dagen werd de inhoud van twee flessen per grondreeks geëxtraheerd. Aan de grond per fles werden 10 cm³ HPLC-water en 50 cm³ gedestilleerde ethylacetaat toegevoegd. De grond werden gedurende 1 uur geëxtraheerd op een schudapparaat. Na het uitzakken van de gronddeeltjes werd een deel van de heldere ethylacetaat-laag verzameld. Hiervan werd 0,5 cm³ overgebracht in een HPLC vaatje, waarna het oplosmiddel werd verdampt. De droogrest werd opgenomen in 1 cm³ HPLC-water via schudden en ultrasoon trillen. Deze oplossing werd geïnjecteerd in de vloeistofchromatograaf.

Verdere details over het omzettingsexperiment worden gegeven door Matser (1999).

2.3 Chemische analyse

Voor de analyse van carbendazim werd een vloeistofchromatografisch systeem (HPLC) gebruikt. De analytische pomp was een Perkin Elmer Series 410 LC Pump en de monsterwisselaar een Waters TM 717 Plus Autosampler (voorzien van een 250 mm³ injectieloop). De voorkolom, met een lengte van 20 cm en een inwendige diameter van 3,9 mm, was gevuld met Nova-Pak C18 materiaal (6 nm, 4 µm; Waters Millipore). De analytische kolom was een stalen HPLC-kolom met een lengte van 15 cm en een inwendige diameter van 4,6 mm, gevuld met Nova-Pak C18 materiaal (6 nm, 4 µm; Waters Millipore). De kolomoven was van Millipore Waters. De UV-detector was een Perkin Elmer LC 90 UV Spectrophotometric Detector. Het detectorsignaal werd verwerkt met het Multichrom dataverwerkingssysteem (VG Data Systems).

Voor de analyse van carbendazim werd 100 mm³ oplossing rechtstreeks op de voorkolom, met daarachter de analytische kolom, geïnjecteerd. Als loopvloeistof werd een mengsel van acetonitril en HPLC-water (30/70; v/v) gebruikt. De stroomsnelheid bedroeg 1,0 cm³/min. De temperatuur van de kolomoven was 40 °C. De UV-detectie vond plaats bij een golflengte van 285 nm. Tijdens de analyse werd een standaardreeks in water met concentraties van 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 en 1,00 µg/cm³ geïnjecteerd. De retentietijd voor carbendazim was circa 4 min.

2.4 Berekeningen

2.4.1 Modellen

De waterhuishouding van de bloembollengronden werd berekend met het SWAP model (Soil Water Atmosphere Plant model). De theorie van de procesbeschrijvingen in dit model werd behandeld door van Dam et al. (1997). De gebruikershandleiding voor SWAP werd samengesteld door Kroes et al. (1999). De gebruikte versie van SWAP is 2.0.7a. Het model SWAP biedt verschillende opties voor de simulatie van de waterhuishouding. De gebruikte opties en de herkomst van de parameterwaarden worden in dit hoofdstuk kort beschreven.

SWAP berekent de vochtgehalten, waterfluxen en temperaturen die nodig zijn voor de berekeningen betreffende het gedrag van het bestrijdingsmiddel in de bodem. SWAP levert de waarden voor deze grootheden voor de hele simulatieperiode in de vorm van twee invoerbestanden voor het model PESTLA.

Het gedrag van carbendazim in de bodem werd gesimuleerd met het model PESTLA (PESTicide Leaching and Accumulation), versie 3.4. Van den Berg & Boesten (1998) geven de beschrijving van de theorie betreffende de processen in dit model. Daarnaast geven zij handleidingen voor het gebruik van PESTLA, zowel via DOS invoerbestanden als via een gebruikersvriendelijke schil. De invoergegevens gebruikt bij de berekeningen met PESTLA worden in dit hoofdstuk besproken

De berekeningen werden uitgevoerd voor het veld te Lisse en het veld te St Maartensbrug waar grondmonsters werden genomen voor de studies in het laboratorium. Een deel van de invoergegevens werd ontleend aan verwante bloembollengronden in het eerdere onderzoek door van der Pas et al. (1999).

2.4.2 Bodemgegevens

De bulkdichtheid van de bodem te Lisse werd gesteld op 1,30 kg/dm³ (0 tot 0,2 m), 1,50 kg/dm³ (0,2 tot 0,6 m) en 1,60 kg/dm³ (dieper dan 0,6 m). Doordat het veld zo nu en dan dieper werd geploegd tot 0,6 m diepte was de bodemsamenstelling in de lagen 0 tot 0,2 m en 0,2 tot 0,6 m dezelfde. Het organischestofgehalte van de toplaag van de bodem te Lisse, zoals gemeten door het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek, bedroeg 0,021 kg/kg (Matser, 1999). In analogie met het verloop in de bodem van het Wassenaar veld (van der Pas et al., 1999) werd aangenomen dat dit gehalte geldt voor de bovenste 0,6 m en dat het organischestofgehalte daaronder 0,01 kg/kg bedroeg.

De bulkdichtheid van de bodem te St Maartensbrug werd gesteld op 1,30 kg/dm³ (0 tot 0,2 m), 1,50 kg/dm³ (0,2 tot 0,5 m) en 1,60 (dieper dan 0,5 m). Doordat het veld zo nu en dan dieper werd geploegd tot 0,5 m diepte was de bodemsamenstelling in de lagen 0 to 0,2 m en 0,2 tot 0,5 m dezelfde. Het organischestofgehalte van de toplaag van de bodem te St Maartensbrug, zoals gemeten door het Bedrijfs-

laboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek, bedroeg 0,011 kg/kg (Matser, 1999). In analogie met eerdere metingen voor een veld van hetzelfde proefbedrijf (van der Pas et al., 1999) werd aangenomen dat dit gehalte geldt voor de bovenste 0,5 m en dat het organischestofgehalte daaronder 0,007 kg/kg bedroeg.

De berekeningen werden uitgevoerd voor een bodemsysteem tot 1 m diepte. De bovenste 0,6 m van de bodem werd ingedeeld in 24 rekencompartimenten van 0,025 m; de acht compartimenten daaronder waren 0,05 m dik.

2.4.3 Toediening, bodembewerking en gewas

In de eerste periode vanaf het begin van de simulatie met SWAP op 1 oktober 1997 lagen de percelen braak. Aan het begin van de simulatieperiode in PESTLA was geen carbendazim in het bodemprofiel aanwezig. Gesimuleerd werd het uitrijden van een restant dompelveeïstof. Carbendazim werd op het bodemprofiel aangebracht op 1 december 1997 (dag 334). De dosering bedroeg 2,0 kg/ha. Het model voegde dit toe aan het bovenste rekencompartiment. De percelen werden geploegd op 1 maart 1998 (dag 60), tot een diepte van 0,2 m.

Het gewas lelie werd gesimuleerd met de eenvoudige gewasgroeimodule in SWAP. De planten kwamen boven op 10 april 1998 (dag 100) en van toen af nam de bodembedekking van het gewas lineair toe tot de maximumwaarde van 40% (van der Pas et al., 1999) op 30 mei (dag 150). Daarna werd de bodembedekking tot eind juni constant gehouden. De bewortelingsdiepte van het gewas te Lisse nam lineair toe van 0,1 m bij opkomst tot 0,4 m op 30 mei en bleef daarna constant tot eind juni (dag 181). Bij St Maartensbrug nam de bewortelingsdiepte toe van 0,1 m bij opkomst naar 0,4 m op 30 mei en verder naar 0,5 m eind juni. De bewortelingsdichtheid was constant in de bovenste helft van de bewortelde zone en nam daaronder lineair af tot de maximale bewortelingsdiepte, waar 0,2 maal de dichtheid bovenin gold.

2.4.4 Waterhuishouding en temperatuur

De dagelijkse neerslag werd grotendeels ontleend aan de metingen op het meteorostation De Bilt voor de periode najaar 1997 tot en met juni 1998 (KNMI (1997, 1998)). In februari 1998 viel er slechts 23 mm neerslag; dit werd in de berekeningen opgehoogd tot de gemiddelde neerslag van 48 mm. De neerslag die werd ingevoerd per maand in de PESTLA rekenperiode van 1 december 1997 tot eind juni 1998 is weergegeven in Tabel 2. De neerslag in de drie wintermaanden was zo 207 mm, tegen 194 mm gemiddeld.

Tabel 2. Maandelijks neerslag ingevoerd bij de berekeningen

Maand	Neerslag (mm)	Maand	Neerslag (mm)
December 1997	79	April 1998	98
Januari 1998	80	Mei 1998	45
Februari 1998	48	Juni 1998	181
Maart 1998	117		

Perioden in winter en vroege voorjaar met relatief veel neerslag waren: 9-10 december 1997 (29 mm), 2-8 januari 1998 (48 mm) en 3-7 maart 1998 (92 mm).

De waterhuishouding van het Lisse veld werd deels afgeleid uit die van het Wassenaar veld in de studie door van der Pas et al. (1999). De drainbuizen bij het Lisse veld werden ingevoerd op 0,5 m diepte (tevens ontwateringsdiepte) en de drainafstand bedroeg 40 m. De drainageweerstand werd gesteld op 10 dagen (Beltman et al., 1999). De randvoorwaarde aan de onderzijde van het bodemsysteem was een constante opwaartse flux (kwel) van 0,1 mm/dag.

De waterhuishouding van het St Maartensbrug veld werd afgeleid uit die van het veld op hetzelfde proefbedrijf in de studie door van der Pas et al. (1999). De drainbuizen werden ingevoerd op een diepte van 0,8 m (tevens ontwateringsdiepte) en de drainafstand bedroeg 5 m. De drainageweerstand werd geschat op 18 d (Beltman et al., 1999). De randvoorwaarde aan de onderzijde van het bodemsysteem was een constante neerwaartse flux van 0,13 mm/dag (wegzijging).

De potentiële transpiratie van het gewas werd berekend uit het product van de gewasfactor ($f_g = 1,2$) en de referentieverdamping. Laatstgenoemde werd ingevoerd zoals berekend door het KNMI (1997, 1998) voor weerstation De Bilt. Voor het verband tussen de wateronttrekking door de wortels en de drukhoogte in de bodem werd de standaardrelatie in SWAP gebruikt. De potentiële verdamping vanaf de bodem (bodemfactor $f_b = 1,2$) nam af met toenemende bedekking door het gewas. De invloed van het indrogen van de toplaag op de verdamping werd beschreven volgens Boesten & Stroosnijder (1986), met een waarde voor de verdampingsparameter β van $0.54 \text{ cm}^{1/2}$.

De hydraulische relaties van de Lisse grond werden ontleend aan de relaties die door Beltman et al. (1999) werden afgeleid voor de verwante Wassenaar grond. De hydraulische relaties voor de St Maartensbrug grond werden ontleend aan de relaties eerder afgeleid voor een grond van hetzelfde proefbedrijf (Beltman et al., 1999). Voor de laag beneden 0,5 à 0,6 m diepte werden de hydraulische relaties voor zandondergrond type O1 van de Staring Reeks (Wösten et al., 1994) gebruikt.

In het onderzoek van Beltman et al. (1999) bleek dat de vochtprofielen in de bloembollengronden alleen redelijk zijn te beschrijven als rekening wordt gehouden met hysteresis in de vochtretentie. De waarden voor de vormparameters $\alpha_d = 0.054 \text{ m}^{-1}$ (voor drying) en $\alpha_w = 0.108 \text{ m}^{-1}$ (voor wetting) in de Lisse toplaag werden ontleend aan genoemde studie. Voor de St Maartensbrug toplaag golden de waarden $\alpha_d = 0.077 \text{ m}^{-1}$ en $\alpha_w = 0.154 \text{ m}^{-1}$.

Het grondwater tussen het freatisch niveau en 1 m diepte (onderkant bodemsysteem) werd afgevoerd via de drainagebuizen. De drainageflux werd berekend uit het quotient van het drukhoogteverschil (in m) en de drainageweerstand (in d).

De maandoverzichten van het KNMI (1997, 1998) leverden tevens de voor het model SWAP benodigde minimum en maximum temperaturen per dag. De bodem-

temperatuur als functie van diepte en tijd werd berekend met SWAP, uitgaande van het verloop van de luchttemperatuur in de tijd. De warmtegeleiding en de warmtecapaciteit werden berekend uit de samenstelling van de bodem en het vochtgehalte.

2.4.5 Middeleigenschappen

De naam van de werkzame stof is carbendazim. De molaire massa bedraagt 191.2 g/mol. De oplosbaarheid van carbendazim in water bedraagt 8 mg/dm³ bij pH = 7 en een temperatuur van 24 °C (Tomlin, 1997). De molaire enthalpie van oplossen werd gesteld op 40 kJ/mol (default waarde).

Carbendazim is een zwakke base met een pKa van 4,2 (Tomlin, 1997). Bij de lagere waarden van de pH in gronden kan de verbinding deels in geprotoneerde vorm voorkomen. Bij de relatief hoge pH's in de bloembollengronden komt carbendazim voor als neutraal molecuul.

De verzadigde dampdruk van carbendazim bedraagt 0.09 10⁻³ Pa bij 20 °C (Tomlin, 1997). Een andere studie geeft echter een veel lagere dampdruk (Tomlin, 1997). Vermoedelijk is de vluchtigheid van carbendazim zeer gering. De molaire enthalpie van vervluchtiging werd gesteld op 100 kJ/mol (default waarde).

De coëfficiënt voor diffusie van carbendazim in lucht werd berekend met de methode van Fuller, Schettler & Giddings, zoals beschreven door Tucker & Nelken (1982). Dit levert de waarde $D_a = 0.52$ m²/d. De coëfficiënt voor diffusie van carbendazim in water werd berekend met de methode van Hayduk & Laudie, zoals eveneens beschreven door Tucker & Nelken (1982). Dit levert de waarde $D_w = 0.38$ 10⁻⁴ m²/d.

Voor de octanol/water verdeling van carbendazim geldt: $\log K_{ow} = 1.51$ bij pH = 7 (Tomlin, 1997). Dit levert de volgende schatting (Briggs et al., 1982) van de 'transpiratie stroom concentratie factor' voor de opname van carbendazim door de wortels van het gewas: TSCF = 0.75.

2.4.6 Middel-bodem interacties

De adsorptie van carbendazim aan de gronden werd beschreven met een Freundlich-type vergelijking, die rekening houdt met de kromming in de isotherm. De adsorptie van carbendazim aan de Lisse grond werd gemeten door Matser (1999). Dit leverde een Freundlich coëfficiënt $K_F = 4,55$ dm³/kg en een Freundlich exponent $n = 0.57$. De overeenkomende coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie van carbendazim aan de organische stof is 217 dm³/kg. Verondersteld werd dat de instelling van de sorptieverdeling tussen de vloeistoffase en de vaste fase in de bodem momentaan verliep. De molaire enthalpie van de adsorptie werd gesteld op 0 J/mol (default waarde).

De adsorptie van carbendazim aan de St Maartensbrug grond werd eveneens gemeten door Matser (1999). Dit leverde een Freundlich sorptie coëfficiënt $K_F = 2,63 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en een Freundlich exponent $n = 0,59$. De overeenkomende coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie van carbendazim aan de organische stof is $239 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

De dispersielengte voor het transport in de waterfase werd gesteld op 0,05 m. De invloed van de tortuosity op de diffusie van carbendazim in de gasfase en de vloeistoffase van de bodem werd berekend met de vergelijking van Millington & Quirk, zoals beschreven door Jin & Jury (1996).

De omzetting van carbendazim in de gronden wordt beschreven met de eerste-orde snelheidsvergelijking, met snelheidscoëfficiënt k_{tr} . De halfwaardetijd wordt hieruit berekend met $t_{1/2} = \ln(2)/k_{tr}$.

De snelheid van de omzetting van carbendazim in de Lisse grond werd gemeten door Matser (1999). De incubatie bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$ leverde een snelheidscoëfficiënt $k_{tr} = 0,116 \text{ d}^{-1}$, wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 6 dagen. De halfwaardetijd voor carbendazim vertaald naar de referentietemperatuur van $20 \text{ }^\circ\text{C}$ is dan 2,7 dag. De molaire activeringsenergie voor de omzetting werd gesteld op 55 kJ/mol (default waarde).

De snelheid van omzetting van carbendazim in de St Maartensbrug grond werd eveneens gemeten door Matser (1999). De incubatie bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$ leverde een snelheidscoëfficiënt k_{tr} van $0,058 \text{ d}^{-1}$, wat overeenkomt met een halfwaardetijd van 12 dagen. De halfwaardetijd voor carbendazim vertaald naar de referentietemperatuur van $20 \text{ }^\circ\text{C}$ is dan 5,4 dag.

De coëfficiënt voor het effect van het bodemvocht op de omzettingssnelheid wordt gesteld op 0,7 (default waarde). De factor f_z voor het effect van de diepte in de bodem op de omzettingssnelheid van carbendazim werd gesteld op 1,0 voor de toplaag (0 tot 0,2 m), 0,5 voor de tussenlaag (0,2 tot 0,6 resp. 0,5 m) en 0,1 voor de diepste laag (dieper dan 0,6 resp. 0,5 m).

2.4.7 Opzet van scenarioberekeningen

De berekeningen voor carbendazim werden tot nu toe opgezet bij de aanname dat er geen complicerende factoren optreden. Men kan zich afvragen wat de gevolgen zijn als complicerende factoren wèl optreden. Om hier inzicht in te krijgen werden scenario-berekeningen opgezet. Het betreft hier meer gevoeligheidsanalyses dan voorspellingen, omdat gemeten invoergegevens nodig voor voorspellingen ontbreken.

Bij de scenarioberekeningen werd uitgegaan van de bodem en de hydrologische situatie te St Maartensbrug. De toediening van carbendazim vond steeds plaats op 1 december 1997. Alleen de dosering van carbendazim en enkele middel-bodem interacties werden gevarieerd.

Scenario 1

In dit eerste scenario werd de dosering van carbendazim verhoogd van 2 kg/ha naar 8 kg/ha, waarbij het middel weer werd toegediend aan het bovenste bodemcompartiment. Deze situatie komt bijv. overeen met het uitrijden van 500 dm³ restwater met 2 kg carbendazim op 0,25 ha. De omzetting van carbendazim in de bodem kan door de hogere dosering worden vertraagd. Aangenomen werd dat de omzettingssnelheid werd gehalveerd door de hogere dosering; de halfwaardetijd in de toplaag bij de referentietemperatuur (20 °C) was dus 10,8 d. Het relatieve verloop van de omzettingssnelheid met de diepte in de bodem werd gehandhaafd.

Scenario 2

In restvloeistoffen kunnen naast carbendazim ook één of meer andere fungiciden voorkomen. Zo komt de combinatie carbendazim en prochloraz in de praktijk voor. Fungiciden kunnen elkaars omzettingssnelheid in de bodem verlagen, bijv. omdat ze de micro-organismen die de omzetting verzorgen remmen. Zo'n interactie tussen de fungiciden carbendazim en iprodion werd gevonden door Matser & Leistra (2000). Metingen betreffende de interacties tussen carbendazim en prochloraz zijn niet bekend. In dit tweede scenario werd uitgegaan van Scenario 1, waarbij bovendien werd aangenomen dat de halfwaardetijd van carbendazim in de toplaag (bij 20 °C) door de aanwezigheid van prochloraz werd verdubbeld tot 21,6 d. Het relatieve verloop van de omzettingssnelheid met de diepte in het bodemprofiel werd weer gehandhaafd op dat in de standaardberekening voor St Maartensbrug.

Scenario 3

Op de gronden uit Lisse en St Maartensbrug die werden verzameld voor de omzettingstudie werd regelmatig carbendazim toegepast, waardoor de micro-organismen deze verbinding versneld konden omzetten door adaptatie. In Scenario 3 werd verondersteld dat de grond veel minder vaak carbendazim ontving. De halfwaardetijd van carbendazim in de toplaag van deze grond (bij 20 °C) werd gesteld op 45 dagen; dit is ongeveer halverwege de halfwaardetijden voor resp. nooit behandelde en verregaand-geadapteerde gronden. Het relatieve verloop van de omzettingssnelheid met de diepte werd weer gelijk gesteld aan dat bij de standaardberekening voor St Maartensbrug. De dosering in dit scenario was weer 8 kg/ha.

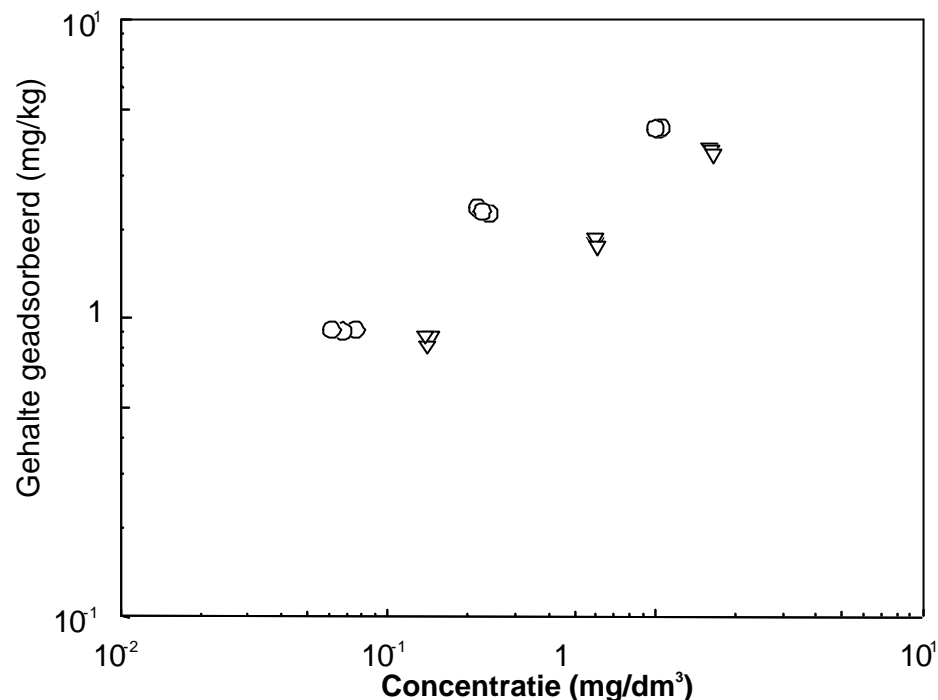
Scenario 4

Het laatste scenario is erop gericht de invloed van de kromming in de adsorptieisotherm op de uitspoeling van carbendazim na te gaan. Uitgegaan werd van de set invoergegevens van Scenario 1. Alleen de Freundlich exponent $n = 0.59$ (Scenario 1) werd vervangen door $n = 0.9$ (Scenario 4). Deze laatste is de gemiddelde waarde van exponent n verkregen in een groot aantal metingen voor bestrijdingsmiddel-grond combinaties (Boesten, 1986).

3 Resultaten

3.1 Adsorptie

De meetpunten voor de adsorptie van carbendazim aan de Lisse grond zijn weergegeven in Figuur 1, in de zogenaamde Freundlich plot. Voor vele bestrijdingsmiddel-grond combinaties levert deze plot bij benadering een rechte lijn. De punten voor de adsorptie van carbendazim aan Lisse grond wijken duidelijk af van zo'n rechte lijn; het verloop is 'bol'. De oorzaak hiervan is niet bekend.



Figuur 1. Adsorptie van carbendazim aan de bloembollengronden uit Lisse (O) en St Maartensbrug (N)

Met behulp van het softwarepakket GENSTAT 5 werden de Freundlich coëfficiënt K_F en de Freundlich exponent n berekend. De waarden verkregen voor de adsorptie van carbendazim aan de Lisse grond zijn: $K_F = 4,55 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en $n = 0,57$.

De waarde van de coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie aan de organische stof wordt verkregen door K_F te delen door het organischestofgehalte van de grond. Dit levert voor carbendazim en Lisse grond de waarde $K_{om} = 217 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

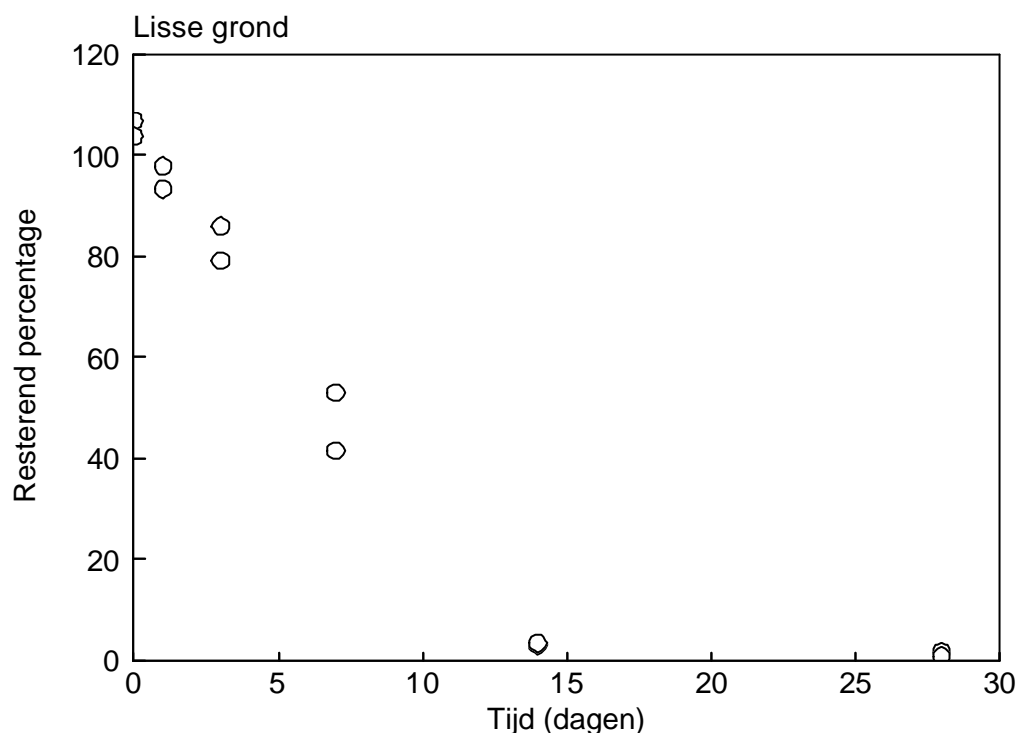
De meetpunten voor de adsorptie van carbendazim aan de St Maartenbrug grond zijn eveneens weergegeven in de Freundlich plot in Figuur 1. De adsorptiepunten wijken enigszins af van een rechte lijn; hier is het verloop 'hol'. Ook voor deze middel-grond combinatie is de oorzaak van dit verloop niet bekend.

De coëfficiënten die met GENSTAT werden berekend voor de adsorptie van carbendazim aan St Maartensbrug grond zijn: $K_F = 2,63 \text{ dm}^3/\text{kg}$ en $n = 0,59$.

De met de K_F -waarde overeenkomende coëfficiënt K_{om} voor de adsorptie van carbendazim aan de organische stof in de St Maartensbrug grond is $239 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

3.2 Omzettingssnelheid

Het verloop van de hoeveelheid carbendazim in de Lisse grond gedurende de incubatie bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$ is weergegeven in Figuur 2. De omzetting in de eerste week volgde bij benadering de eerste-orde kinetiek. Op 14 dagen na de start was er echter opvallend weinig carbendazim over en na 28 dagen was het middel vrijwel geheel omgezet.



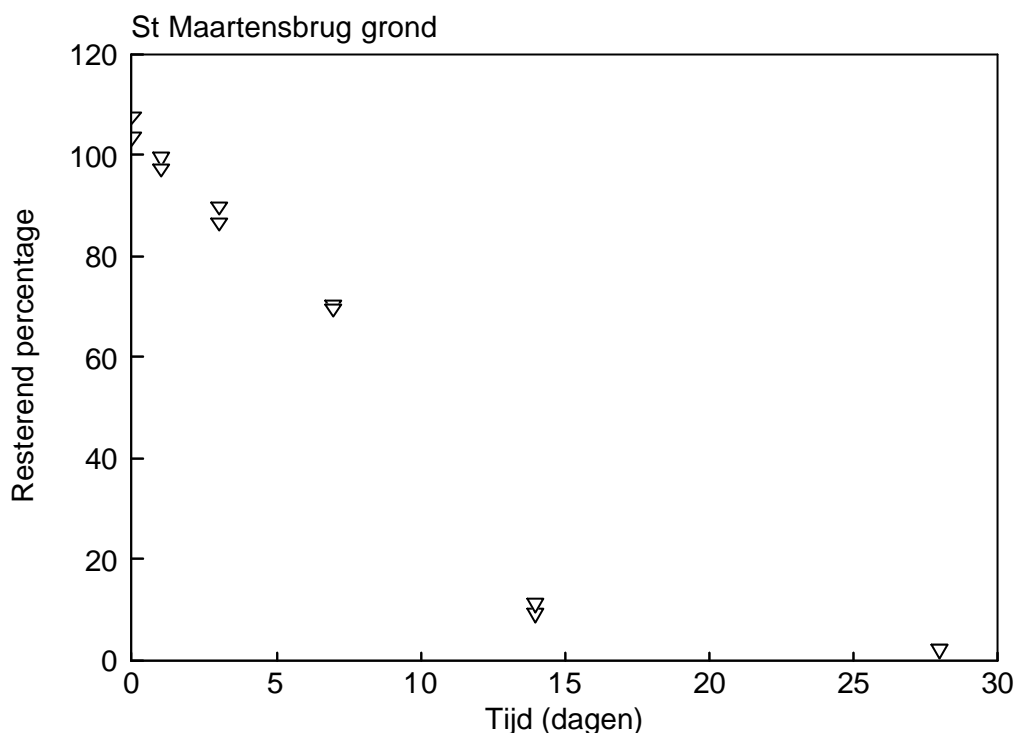
Figuur 2. Verloop van de omzetting van carbendazim in de Lisse grond bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$

Het verloop van de omzetting in de eerste week van de incubatie werd via regressie-berekening benaderd met de eerste-orde kinetiek. De resulterende snelheids-coëfficiënt voor de omzetting is $0,12 \text{ d}^{-1}$. Dit komt overeen met een halfwaardetijd van $6,0 \text{ d}$.

De omzetting van carbendazim in de Lisse grond verloopt relatief snel, mede gezien de lage incubatietemperatuur van $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Bij eerdere incubatiestudies met gronden zonder geschiedenis van toepassing van carbendazim werden aanzienlijk langere halfwaardetijden gevonden. Zowel de relatief snelle omzetting van carbendazim als

de versnelling van de omzetting in de tijd wijzen erop dat de micro-organismen in de Lisse grond zijn geadapteerd aan carbendazim.

Het verloop van de omzetting van carbendazim in de St Maartensbrug grond is weergegeven in Figuur 3. De omzetting in de eerste week volgde bij benadering de eerste-orde kinetiek. De resterende hoeveelheid na 14 dagen is echter opvallend laag en na 28 dagen is carbendazim grotendeels omgezet.



Figuur 3. Verloop van de omzetting van carbendazim in de St Maartensbrug grond bij 10 °C

De omzetting van carbendazim in de eerste week van de incubatie in de St Maartensbrug grond werd via regressieberekening benaderd met de eerste-orde kinetiek. De resulterende snelheidscoëfficiënt van 0,058 d⁻¹ komt overeen met een halfwaardetijd van 12,0 d.

De halfwaardetijd voor carbendazim in de St Maartensbrug grond is eveneens kort ten opzichte van de halfwaardetijden voor gronden zonder toepassingsgeschiedenis. Zowel de relatief snelle omzetting in de eerste week als de duidelijke versnelling van de omzetting daarna wijzen op adaptatie van de micro-organismen in de St Maartensbrug grond.

3.3 Berekeningen

3.3.1 Waterhuishouding en temperatuur

De termen van de waterbalans berekend met het model SWAP voor het Lisse veld zijn weergegeven in Tabel 3. Zoals verwacht was de verdamping vanaf de bodem per maand het laagst in de winter en het hoogst in voorjaar en zomer. De transpiratie door het gewas was beperkt door: a) de vrij korte groeiperiode die werd gesimuleerd vanaf de opkomst en b) het ijle leliegewas (lage bodembedekking). De drainage in de periode april tot en met juni was opvallend hoog, wat samenhangt met de vele neerslag in die periode (Tabel 2).

Tabel 3. Berekende termen van de waterbalans voor het Lisse veld

Periode	Balansterm	Waterlaag (mm)
dec. 1997 en jan. 1998	Bodemverdamping	17
	Drainage	157
febr. en maart 1998	Bodemverdamping	41
	Drainage	130
april, mei en juni 1998	Bodemverdamping	108
	Gewasverdamping	54
	Drainage	156

De grondwaterstanden gesimuleerd voor het Lisse veld lagen veelal dicht bij 0,5 m diepte (ontwateringsniveau). In enkele perioden werden gedurende enkele dagen relatief hoge grondwaterstanden berekend. De data met relatief hoge grondwaterstanden (t.o.v. de omliggende periode) zijn vermeld in Tabel 4, samen met de berekende dieptes. Uiteraard hangen de hoge grondwaterstanden samen met veel neerslag.

Tabel 4. Data en waarden van relatief ondiepe grondwaterstanden in het Lisse veld

Datum	Grondwaterstand (m)	Datum	Grondwaterstand (m)
11 december 1997	0,40	6 maart 1998	0,26
28 december 1997	0,43	7 juni 1998	0,32
5 januari 1998	0,40	12 juni 1998	0,35

De met het SWAP-model berekende termen van de waterbalans voor het St Maartensbrug veld zijn weergegeven in Tabel 5. De tendensen in de loop van de tijd zijn dezelfde als die voor het Lisse veld. De berekende verdamping vanaf de bodem was voor de twee velden gelijk. In elke periode was de drainage uit het St Maartensbrug veld wat lager dan die uit het Lisse veld. Daarentegen was de transpiratie door het gewas bij St Maartensbrug wat hoger dan bij Lisse.

Tabel 5. Berekende termen van de waterbalans van het St Maartensbrug veld

Periode	Balansterm	Waterlaag (mm)
dec. 1997 en jan. 1998	Bodemverdamping	17
	Drainage	145
febr. en maart 1998	Bodemverdamping	41
	Drainage	119
april, mei, juni 1998	Bodemverdamping	108
	Gewasverdamping	60
	Drainage	128

De grondwaterstanden in het St Maartensbrug veld lagen veelal dicht bij 0,8 m diepte (ontwateringsniveau). Data met relatief ondiepe grondwaterstanden met de bijbehorende dieptes, zoals berekend met het SWAP model, zijn weergegeven in Tabel 6. De invloed van de grotere ontwateringsdiepte t.o.v. het Lisse veld komt duidelijk naar voren. Na de hevige regenval van begin maart 1998 reikte de gesimuleerde grondwaterstand echter korte tijd tot aan de bouwvoor.

Tabel 6. Data en waarden betreffende relatief ondiepe grondwaterstanden in het St Maartensbrug veld

Datum	Grondwaterstand (m)	Datum	Grondwaterstand (m)
14 december 1997	0,67	6 maart 1998	0,21
31 december 1997	0,69	9 juni 1998	0,61
6 januari 1998	0,63	12 juni 1998	0,49

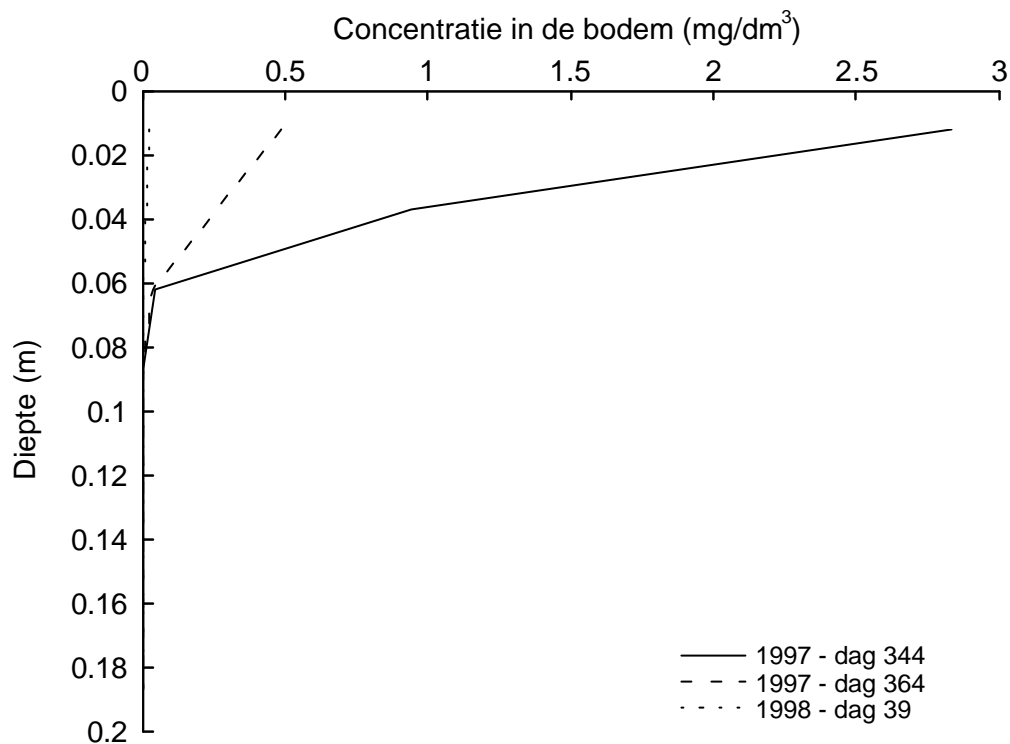
De gesimuleerde bodemtemperaturen op 0,06 m diepte in de bodem te Lisse, gemiddeld over de maanden, zijn weergegeven in Tabel 7. De wintermaanden waren relatief zacht (KNMI, 1997, 1998).

Tabel 7. Bodemtemperatuur op 0,06 m diepte, zoals berekend voor de Lisse bodem, gemiddeld over de maanden

Periode	Bodemtemperatuur (°C)	Periode	Bodemtemperatuur (°C)
December 1997	4,7	april 1998	9,6
Januari 1998	4,7	mei 1998	14,8
Februari 1998	6,1	juni 1998	15,8
Maart 1998	7,3		

3.3.2 Gedrag van carbendazim

De concentraties van carbendazim in het bodemsysteem te Lisse, berekend voor drie tijdstippen na toediening, zijn weergegeven in Figuur 4. De omzetting van carbendazim verliep met aanzienlijke snelheid, ondanks de winterperiode. De beweging van carbendazim in het bodemprofiel was gering; er was nauwelijks penetratie beneden 0,1 m diepte.

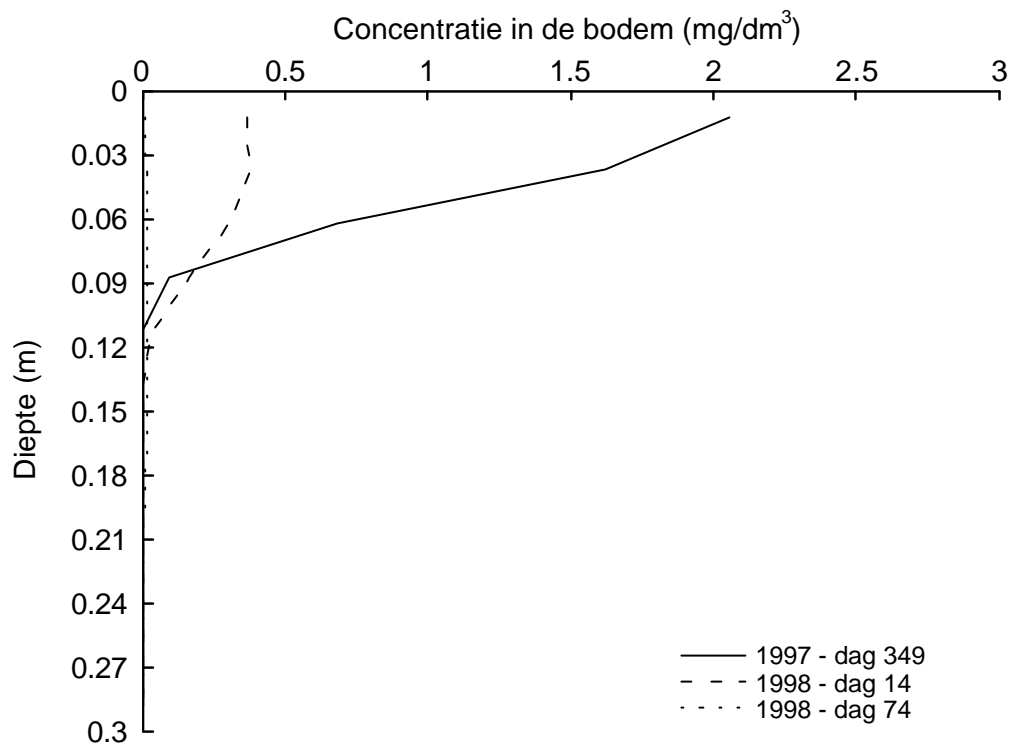


Figuur 4. Verdeling van carbendazim in de Lisse bodem berekend voor drie tijdstippen na de toediening op 1 december 1997 (dag 334)

De berekende concentraties van carbendazim in het drainagewater van het Lisse veld lagen ver beneden het bepalingsniveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

De concentraties van carbendazim in het bodemsysteem te St Maartensbrug, berekend voor drie tijdstippen na toediening, zijn weergegeven in Figuur 5. De omzetting van carbendazim verliep met duidelijke snelheid ondanks de winterperiode. De beweging van carbendazim in het bodemprofiel was beperkt; er was nauwelijks penetratie beneden 0,2 m diepte.

De berekende concentraties van carbendazim in het drainagewater van het St Maartensbrug veld lagen ver beneden het bepalingsniveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Figuur 5. Verdeling van carbendazim in de St Maartensbrug bodem berekend voor drie tijdstippen na de toediening op 1 december 1997 (dag 334)

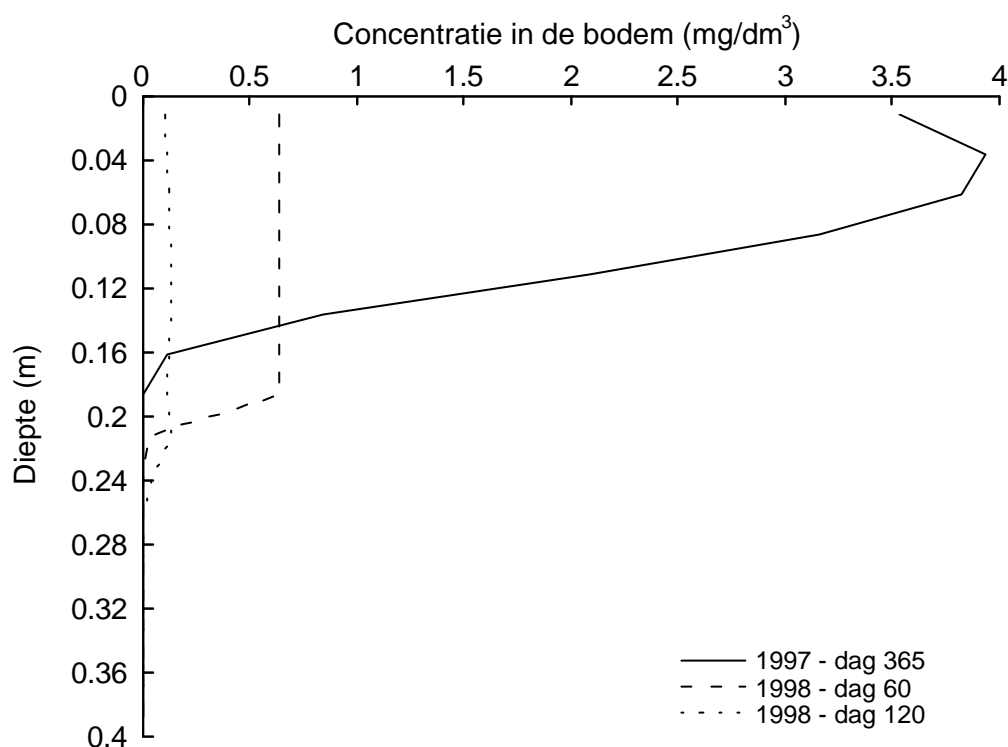
Vrijwel alle carbendazim werd omgezet in de bodemprofielen. De berekende vervluchtiging en de opname door het gewas lagen beneden 0,2 % van de dosering.

3.3.3 Scenario's

Scenario 1: verhoogde dosering

Bij de eerdere berekeningen werd aangenomen dat 2 kg carbendazim in 500 dm³ water werd uitgereden over 1 ha. In scenario 1 werd aangenomen dat 2 kg carbendazim in 500 dm³ water werd uitgereden over 0,25 ha. Vanwege de viermaal zo hoge beginconcentratie van carbendazim in de bodem werd gerekend met een verdubbelde halfwaardetijd bij 20 °C van 10,8 dagen.

Resultaten van de scenarioberekening voor de verhoogde dosering zijn weergegeven in Figuur 6. Het verloop van de concentratie van carbendazim met de diepte in de bodem op drie tijdstippen na de toediening geeft aan dat er aanzienlijke omzetting plaatsvindt. De vlakke verdeling op dag 60 in 1998 is het gevolg van de grondbewerking tot 0,2 m diepte die kort tevoren is gesimuleerd. Carbendazim wordt grotendeels in de bovenste 0,3 m van het bodemprofiel omgezet. Zoals verwacht lagen de concentraties van carbendazim bij Scenario 1 hoger en is de penetratie in de diepte groter dan bij de standaardberekening voor St Maartensbrug (Figuur 5).



Figuur 6. Concentratiepatronen van carbendazim in de bodem berekend voor scenario 1, met viervoudige dosering en verdubbelde halfwaardetijd

De concentraties van carbendazim in het drainagewater bleven zeer laag: ver beneden de bepalingsgrens van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Alleen rond dag 65 in 1998 werd een korte concentratiepiek berekend. Dit is de tijd dat de grondwaterstand te St Maartensbrug tot net onder de bouwvoor steeg (tot 0,21 m onder maaiveld; Tabel 6). De grondwaterstand steeg daarmee tot in het concentratiepatroon van carbendazim bovenin het bodemprofiel, waardoor ten onrechte drainafvoer vanuit ondiep niveau werd berekend. De conclusie is dat in Scenario 1 geen meetbare uitspoeling van carbendazim met het drainagewater werd berekend.

Scenario 2: invloed van een tweede fungicide

De invoer bij de berekening voor dit scenario was grotendeels gelijk aan die bij scenario 1. Nu werd aangenomen dat door de aanwezigheid van een tweede fungicide (bijv. prochloraz) in de uitgereden restvloeistof de halfwaardetijd van carbendazim in de bodem bij 20°C werd verdubbeld tot 21,6 dagen.

In Scenario 2 werden hogere concentraties in de bodem berekend dan in Scenario 1, zoals verwacht. Mede daardoor was de penetratie van carbendazim in de rekenperiode (tot eind juni 1998) wat dieper dan 0,3 m. Weer werd een korte uitspoelingspiek rond 6 maart 1998 gesimuleerd omdat de grondwaterstand tot in het concentratiepatroon in de toplaag steeg. Daarbuiten bleef de uitspoelingsconcentratie

steeds ver beneden het meetbare niveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ook in Scenario 2 werd dus geen reguliere uitspoeling berekend.

Scenario 3: half-geadapteerd grond

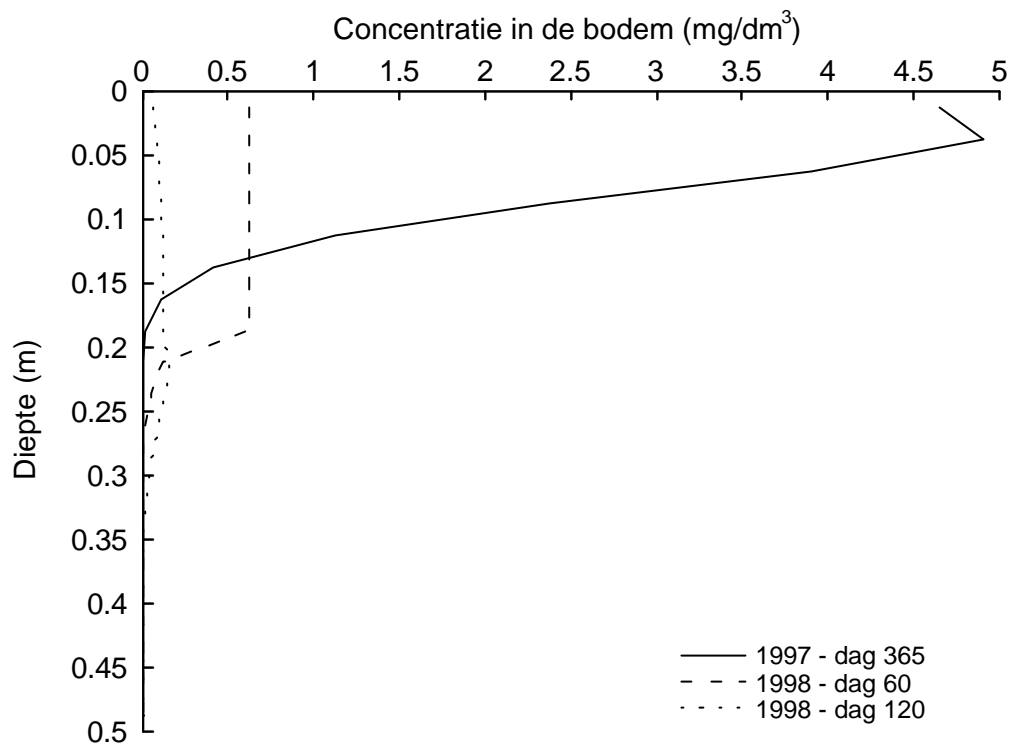
Uitgaande van scenario 1 werd nu gerekend voor een half-geadapteerde bloembollengrond (minder vaak behandeld), met een halfwaardetijd bij 20°C van 45 dagen.

Door de tragere omzetting lagen de concentraties van carbendazim in de bodem bij dit scenario hoger dan bij de vorige scenarios. Het middel penetreerde tot een diepte van omstreeks 0,35 m. De grotere penetratie is enerzijds het directe gevolg van de hogere concentraties. Anderzijds is door de hogere concentraties de adsorptie van het middel aan de grond lager, omdat de Freundlich sorptie-isotherm sterk is gekromd. Weer werd een korte piek in de uitspoeling gesimuleerd door het sterk stijgen van het grondwater rond 6 maart 1998. Verder werd geen meetbare uitspoeling via het drainagewater gesimuleerd (concentraties ver beneden $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Aan het eind van de rekenperiode (eind juni 1998) was er echter nog flink wat carbendazim over in de bodem (verdeeld over de bovenste 0,35 m) zodat later mogelijk alsnog uitspoeling optrad.

Scenario 4: minder sterke kromming van de adsorptie-isotherm

In de voorgaande berekeningen werd de opvallend sterke kromming in de Freundlich adsorptie-isotherm ingevoerd. In scenario 4 werd gerekend met het gemiddelde van de kromming gemeten voor een groot aantal bestrijdingsmiddel-grond combinaties. Hierdoor is er minder adsorptie bij de lagere concentraties van het bestrijdingsmiddel.

De resultaten van de berekening met de gemiddelde Freundlich exponent $n = 0,9$ zijn weergegeven in Figuur 7. Ze kunnen worden vergeleken met de resultaten van Scenario 1 (Figuur 6), waarin alleen de Freundlich exponent verschillend was ($n = 0,59$). De berekening voor scenario 4 (Figuur 7) toont een wat diepere penetratie van carbendazim in het bodemprofiel (tot ongeveer 0,35 m) dan die voor scenario 1 (tot ongeveer 0,26 m). De concentraties van carbendazim (buiten de paar dagen met zeer sterke stijging van de grondwaterspiegel) bleven ook in scenario 4 ver beneden het meetbare niveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Figuur 7. Concentratiepatronen van carbendazim in de bodem berekend voor scenario 4, met veel minder sterk gekromde adsorptie-isotherm dan bij scenario 1.

4 Algemene bespreking

Adsorptie

Carbendazim wordt duidelijk geadsorbeerd aan de twee bloembollengronden, ondanks hun lage organischestofgehaltes. De berekende waarden van de coëfficiënt voor de adsorptie aan de organische stof, K_{om} , van 217 dm³/kg (Lisse) en 239 dm³/kg (St Maartensbrug) liggen op hetzelfde niveau. De Freundlich exponenten van 0,57 en 0,59 zijn opvallend laag; dit is op grond van de huidige kennis niet te verklaren. Het gevolg van de bijbehorende sterke kromming in de adsorptie-isotherm is dat carbendazim bij de lage gehalten in de bodem sterk wordt geadsorbeerd.

In het onderzoek van Matser & Leistra (2000) werd de adsorptie van carbendazim aan drie andere gronden gemeten. De gemiddelde waarde van adsorptiecoëfficiënt K_{om} bedroeg daarbij 150 dm³/kg. De K_{om} -waarden van de bloembollengronden in de huidige studie liggen hier boven. Voor een matig-humeuze lemige zandgrond vonden Matser & Leistra (2000) eveneens een relatief lage waarde $n = 0,69$ voor de Freundlich exponent, wat aangeeft dat de adsorptie-isotherm sterk gekromd is.

Omzetting

In gronden zonder geschiedenis van toepassing van carbendazim wordt de verbinding slechts geleidelijk omgezet. In de toelatingsbeoordeling werd een gemiddelde DT50 in gronden bij 20 °C berekend van 88 dagen (Maslankiewicz & Linders, 1994). Voor drie gronden (bij 20 °C) zonder eerdere toepassingen werden halfwaardetijden gemeten van resp. 107, 108 en 141 dagen (Matser & Leistra, 2000).

De omzetting van carbendazim in de twee bloembollengronden verloopt verrassend snel. Ondanks de lage incubatietemperatuur van 10 °C bedroeg de halfwaardetijd slechts resp. 6 en 12 dagen. Deze halfwaardetijden zijn aanzienlijk korter dan verwacht op basis van omzettingsstudies voor gronden zonder geschiedenis van carbendazim toepassingen. Zowel de relatief snelle omzetting in het begin als de versnelling van de omzetting in de tijd wijzen erop dat carbendazim versneld wordt omgezet door geadapteerde micro-organismen in de bodem.

Versnelde omzetting van carbendazim in een reeks Israëlische gronden, door adaptatie van de micro-organismen, werd aangetoond door Yarden et al. (1987). Bij geadapteerde gronden ontbrak veelal de aanlooptijd (lag phase) met relatief trage omzetting of deze aanlooptijd was zeer kort. Verder nam de snelheidscoëfficiënt voor de omzetting toe in de tijd. Bij één van de gronden werd de duur van de microbiële adaptatie bepaald; deze bleek minstens 2 jaar te zijn.

Bij de simulatie van de omzetting werd aangenomen dat de Arrhenius vergelijking ook geldt voor temperaturen rond en net boven het vriespunt. Mogelijk is de omzettingssnelheid van carbendazim daardoor wat overschat. Anderzijds is er gerekend met de eerste-orde omzettingsskinetiek, zodat versnelling van de omzetting in de tijd niet is meegenomen. Daardoor kan de omzettingssnelheid zijn onderschat.

Beweging in de bodem

De berekende beweging van carbendazim in de twee bloembollengronden bleef beperkt tot de bovenlaag. Dit ondanks de winterperiode met wat meer dan gemiddelde neerslag. Wel waren de bodemtemperaturen wat hoger dan gemiddeld door de zachte wintermaanden. De gesimuleerde uitspoeling via de drainagebuizen bleef ver onder het bepalingsniveau van bijv. $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

De adsorptie van carbendazim aan de twee bloembollengronden is sterker dan verwacht. Verder verloopt de omzetting sneller dan verwacht. Het resultaat is minder neerwaartse beweging in de bodem dan verwacht. De resultaten van dit onderzoek onderstrepen de noodzaak van het bepalen van specifieke invoergegevens voor gebieds- en teeltgerichte beoordelingen van de uitspoeling via berekeningen.

Uit de berekende concentratiepatronen in de bodem blijkt dat, bij gelijkmatig transport door de bodem, uitspoeling van carbendazim in de periode van toedienen op het land niet valt te verwachten. Het is niet bekend in welke mate er preferente waterstroming en versneld transport van bestrijdingsmiddel in de bloembollengronden kan optreden.

Interacties tussen fungiciden

In dit onderzoek is eerst het gedrag van carbendazim als enig-voorkomend fungicide bestudeerd. In vloeistofrestanten kunnen echter ook één of meer andere fungiciden voorkomen. De fungiciden kunnen elkaars omzetting vertragen als ze op dezelfde plaats in de bodem voorkomen. Verder kunnen fungiciden elkaars adsorptie aan de grond verminderen.

De interacties bij de adsorptie van carbendazim en iprodion aan grond werden gemeten door Matser & Leistra (2000). De aanwezigheid van iprodion deed de adsorptiecoëfficiënt K_d van carbendazim afnemen van 4,7 naar $3,2 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Anderzijds deed de aanwezigheid van carbendazim de adsorptie van iprodion afnemen van $K_d = 11,0$ naar $3,3 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Door de aanwezigheid van iprodion nam de halfwaardetijd van carbendazim in een grond (bij $20 \text{ }^\circ\text{C}$) toe van 107 tot 130 dagen. Anderzijds nam door de aanwezigheid van carbendazim de halfwaardetijd van iprodion in een grond ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) toe van 167 tot 257 dagen.

In het onderzoek van Matser & Leistra (2000) werden carbendazim en iprodion resp. alleen en in combinatie in een grond geïncubeerd. De beschikbaarheid van de fungiciden in de bodemoplossing in de loop van de tijd werd gemeten door afcentrifugeren van poriewater en het meten van de concentraties daarin. Bij de combinatie waren de concentraties van de fungiciden in de bodemoplossing aanzienlijk hoger dan wanneer ze alleen werden geïncubeerd. Zowel de onderlinge vermindering van de adsorptie als de onderlinge vertraging van de omzetting speelden daarbij een rol. De verhoogde concentraties in de bodemoplossing bij de combinatie van fungiciden doen verwachten dat het transport met de neerwaartse waterstroming groter is dan wanneer het fungicide alleen aanwezig is.

Algemeen

De resultaten van het hier beschreven onderzoek hebben betrekking op laboratoriumstudies voor twee bloembollengronden en op berekeningen voor carbendazim in twee bloembollenpercelen. Het is niet bekend of bij andere bloembollengronden de adsorptie- en omzettingsprocessen op dezelfde wijze verlopen. In de berekeningen is steeds uitgegaan van gelijkmatig transport van het bestrijdingsmiddel door de bloembollengronden. Indien dit niet het geval is dan kan versneld neerwaarts transport van bestrijdingsmiddel optreden. Er is weinig bekend over de mate waarin preferente waterstroming en bestrijdingsmiddeltransport optreden in zandige gronden in gebruik voor de bloembollenteelt (die dus regelmatig worden bewerkt).

Literatuur

Beltman, W.H.J., M. Leistra & J.J.T.I. Boesten (1999). Simulation of the behavior of metamitron and hydroxy-chlorothalonil in low-humic sandy soils with the PESTLA model (manuscript).

van den Berg, F. & J.J.T.I. Boesten (1998). PESTicide Leaching and Accumulation model (PESTLA) version 3.4. Description and user's guide. Technical Document 43. DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

Boesten, J.J.T.I. (1986). Behaviour of herbicides in soil: Simulation and experimental assessment. Dissertation. Institute for Pesticide Research, Wageningen, and Agricultural University Wageningen.

Boesten, J.J.T.I. & L. Stroosnijder (1986). Simple model for daily evaporation from fallow tilled soil under spring conditions in a temperate climate. *Neth. J. Agric. Sci.* 34: 75-90.

Briggs, G.G., R.H. Bromilow & A.A. Evans (1982). Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13: 495-504.

CTB (1997). Vergaderstuk prochloraz. 11 februari 1997. College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen, Wageningen.

van Dam, J.C., J. Huygen, J.G. Wesseling, R.A. Feddes, P. Kabat, P.E.V. van Walsum, P. Groenendijk & C.A. van Diepen (1997). Theory of SWAP version 2.0. Simulation of water flow, solute transport and plant growth in the Soil-Water-Atmosphere-Plant environment. Report 71, Department Water Resources, Wageningen Agricultural University. Technical Document 45, DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

Jin, Y. & W.A. Jury (1996). Characterising the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. *J. Environ. Qual.* 60: 66-71.

KNMI (1997-1998). Maandoverzicht van het weer in Nederland. MOW Bulletin, 94e en 95e jaargang. Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut, De Bilt

Kroes, J.G., J.C. van Dam, J. Huygen & R.W. Vervoort (1999). User's guide of SWAP version 2.0. Simulation of water flow and plant growth in the Soil-Water-Atmosphere-Plant environment. Report 81, Department Water Resources, Wageningen Agricultural University. Technical Document 53, DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

Maslankiewicz, L. & J.B.H.J. Linders (1994). Milieufiche carbendazim. Advies-rapport 93/679101/098. RIVM, Bilthoven.

Matser, A.M. & M. Leistra (2000). Bioavailability of the fungicides carbendazim and iprodione in soil, alone and in mixtures. Alterra Rapport 156, Alterra Green World Research, Wageningen.

van der Pas, L.J.T., A.M. Matser, J.J.T.I. Boesten & M. Leistra (1999). Behaviour of metamitron and hydroxy-chlorothalonil in low-humic sandy soils. *Pesticide Science* 55: 1-12.

Tomlin, C.D.S. (1997). *The pesticide manual*. 11th edition. British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK.

Tucker, W.A. & L.H. Nelken (1982). Diffusion coefficients in air and water. Chapter 17. In: *Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds*. W.J. Lyman, W.F. Reehl & D.H. Rosenblatt (Eds). McGraw-Hill Book Company, New York.

Wösten, J.H.M., G.J. Veerman & J. Stolte (1994). Waterretentie- en doorlatendheids-karakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland: de Staringreeks. Vernieuwde uitgave 1994. Technisch Document 18, DLO-Staring Centrum, Wageningen.

Yarden, O., N. Aharonson & J. Katan (1987). Accelerated microbial degradation of methyl-benzimidazol-2-ylcarbamate in soil and its control. *Soil Biol. Biochem.* 19: 735-739.