

Meten en modelleren van het dynamisch gedrag van pesticiden in watersystemen

¹BIOMATH, Vakgroep Toegepaste Wiskunde, Biometrie en Procesregeling, Universiteit Gent

²VITO, Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek, Land and Water Management

³modelEAU, Département de génie civil, Pavillon Pouliot, Université Laval, Québec

⁴UNESCO-IHE Water Education Institute, Delft, Nederland

Pesticiden zijn enerzijds nuttig voor de maatschappij: ze bieden de mogelijkheid om insecten, onkruid, schimmels en ziekten te bestrijden en zo de gewasopbrengsten aanzienlijk te verhogen. Anderzijds kunnen pesticiden schadelijk zijn voor mens, dier en natuur omwille van hun ecotoxiciteit, hun mogelijk bioaccumulerende eigenschappen en hun hormoonverstorende effecten. Om inzicht te verwerven in de processen die het zeer dynamische gedrag van pesticiden in riviersystemen bepalen, zijn meetgegevens en modellen geschikte instrumenten. In deze bijdrage gaan we in op de stand van het onderzoek naar het voorkomen van pesticiden in enkele van onze oppervlaktewateren en bekijken we hoe we metingen en modellen kunnen gebruiken om gepaste maatregelen te treffen en meetcampagnes te optimaliseren.

Inleiding

De gewasbeschermingsmiddelen ("pesticiden" genoemd in de wetgeving betreffende de kwaliteit van het water bestemd voor menselijke consumptie) groeperen diverse families van producten van synthetische en natuurlijke oorsprong. Men onderscheidt herbiciden, insecticiden, fungiciden, nematiciden, acariciden en groeiregulators. Zij worden hoofdzakelijk aangewend in de landbouw. De meeste van de 300 actieve stoffen van de in België goedgekeurde formuleringen van gewasbeschermingsmiddelen laten geen reststoffen na in het ruw water bestemd voor de productie van drinkwater (Groenboek, 2002). Toch kunnen er residu's van gewasbeschermingsmiddelen aangetroffen worden, en meer bepaald van de familie van de herbiciden. Herbiciden komen hoofdzakelijk in het oppervlaktewater terecht door uitspoeling en afspoeling van landbouwpercelen, maar ook van openbare en privé-terreinen die men wenst onkruidvrij te houden.

Meten is weten ...

Sinds 1996 meet de Vlaamse Milieu Maatschappij de concentraties aan pesticiden in het oppervlaktewater (VMM, 2006a). In 2005 werd gezocht naar meer dan 100 stoffen op een honderdtal meetplaatsen. De meetfrequentie bedraagt in principe tweemaandelijks, maar een aantal meet-

punten werd in 2005 en 2006 tweewekelijks bemonsterd. De resultaten tonen aan dat een aanzienlijk aantal van de onderzochte pesticiden slechts sporadisch wordt gedetecteerd, en dat een beperkt aantal pesticiden zeer frequent wordt teruggevonden (Tabel 1). Het voorkomen van een pesticide in oppervlaktewater betekent nog niet dat er effecten zijn van het pesticide op het aquatisch ecosysteem. Tabel 1 geeft tevens aan in hoeveel van de meetplaatsen er overschrijding is van de ecotoxicologische drempels. In het geval van de PNEC (Predicted No Effect Concentration) geeft Tabel 1 aan in hoeveel van de meetplaatsen de PNEC in de helft van de gevallen wordt overschreden. In het geval van de MAC (Maximum Admissible Concentration), toont Tabel 1 het aandeel meetplaatsen waar de maximum concentratie de MAC waarde overschrijdt. De toetsing in Tabel 1 wijst erop dat voor een aantal pesticiden, de MAC waarde frequenter overschreden wordt dan de PNEC, wat in kwalitatieve termen wijst op een mogelijk grotere kans op het voorkomen van acute dan van langdurige effecten.

Meer informatie over de evolutie van de pesticidenconcentraties over de jaren heen kan gevonden worden in het achtergronddocument van de MIRA rapportage (VMM, 2006b).

Sinds 1991 volgen de Belgische drinkwaterbedrijven de kwaliteit van het ruw oppervlakte-

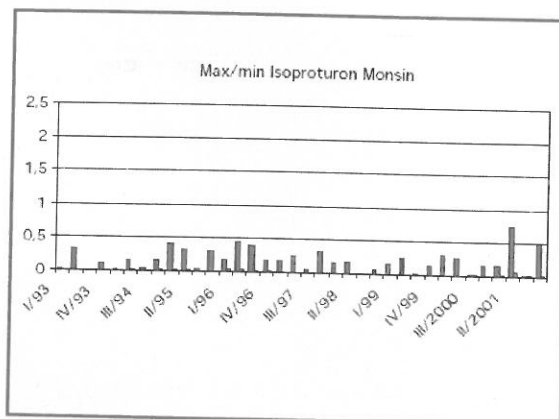
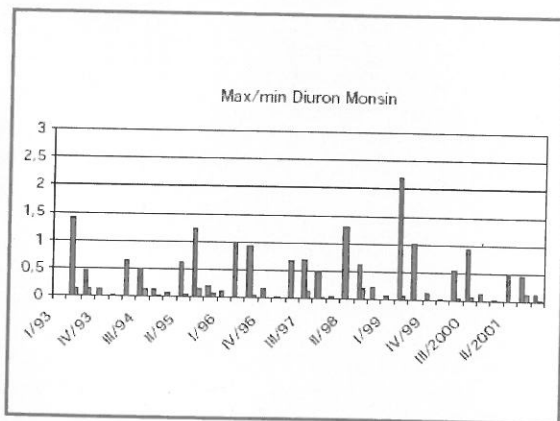
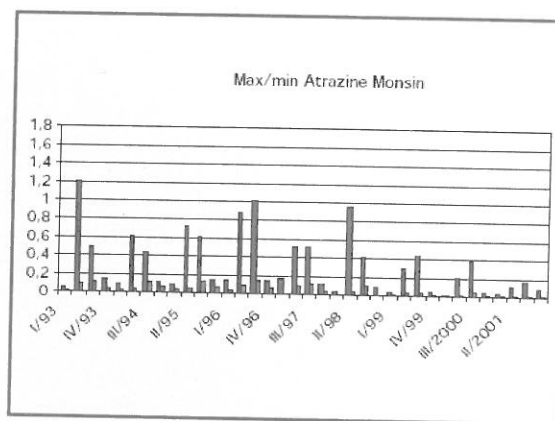
Tabel 1: Frequentst gemeten pesticiden en hun mogelijk effect in Vlaamse oppervlaktewateren (bron: VMM, 2006a)

Actieve stof	% positieve detectie 2005	% boven richtwaarde*	% boven PNEC 2005	% boven MAC 2005
glyfosaat	89		1	
atrazine	81	3	1	15
simazine	78	4	0	3
chloridazon	76		0	0
diuron	74		11	9
isoproturon	74		1	25
pirimicarb	63		3	
metolachloor	58		4	
MCPA	55		1	0

* richtwaarde: basiskwaliteitsnorm geldt als 90-percentielwaarde

water bestemd voor de productie van drinkwater maandelijks op. Resultaten van de metingen worden regelmatig gepubliceerd in de Groenboek brochure, een gezamenlijk initiatief van Belgaqua en Phytifar (Groenboek, 2002). Ter illustratie, in het geval van de Maas zijn voldoende consistente gegevens voor handen om de evoluties van de herbiciden atrazine, desethylatrazine, simazine, diuron en isoproturon weer te geven. De resultaten worden getoond in Figuur 1 voor het meest stroomafwaarts gelegen station te Monsin. Opvallend is de dalende trend in concentraties en vracht atrazine tot de helft van het niveau in het begin van de waarnemingen.

Figuur 1: Evolutie van de minimale en maximale concentratie herbiciden ($\mu\text{g/l}$) in de Maas (Monsin)

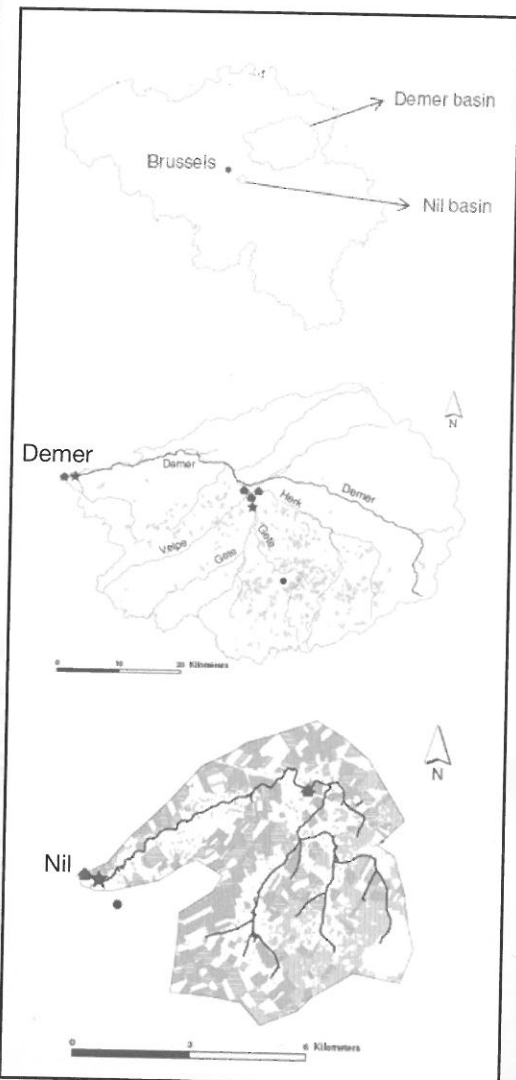


...Hoe de metingen optimaliseren ?

De meetcampagnes van VMM en de drinkwaterbedrijven zijn gericht op het verkrijgen van een globaal beeld van de toestand van het oppervlaktewater. VMM heeft als taak de toestand van het oppervlaktewater op te volgen en te rapporteren, en de maatregelen t.a.v. reductie van pesticiden in oppervlaktewater mee te sturen. Drinkwaterbedrijven hebben er alle baat bij hun inname van drinkwater af te stemmen op de periodes waarin het ruwe water minder belast is. Een goede kennis van de relatie tussen landbouwmanagement, klimaat en het dynamisch voorkomen van pesticiden dragen bij tot een reductie van de belading van het waterzuiveringssysteem. Gerichte hoogfrequente meetcampagnes in combinatie met modellering kunnen daarbij een belangrijke rol spelen.

Tijdens de lenteperiodes van 2004 en 2005 hebben de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO) en de onderzoeksgroep BIOMATH van de Universiteit Gent continue meetcampagnes uitgevoerd in het Dijle- (Nil) en het Demerbekken (Herk, Velpe, Gete, Demer) (Figuur 2). Daarbij werd om de 15 minuten een waters-

Figuur 2: Locatie van de continue monsternamingsstations in het Dijle- en Demerbekken



taal genomen en verzameld binnen een periode van 8 uur. Zowel in de waterkolom als in het sediment werden de volgende pesticiden in detail bestudeerd: atrazine, carbendazim, chloridazon, diuron, isoproturon, lenacil en simazine. Meer details kunnen gevonden worden in Holvoet (2006).

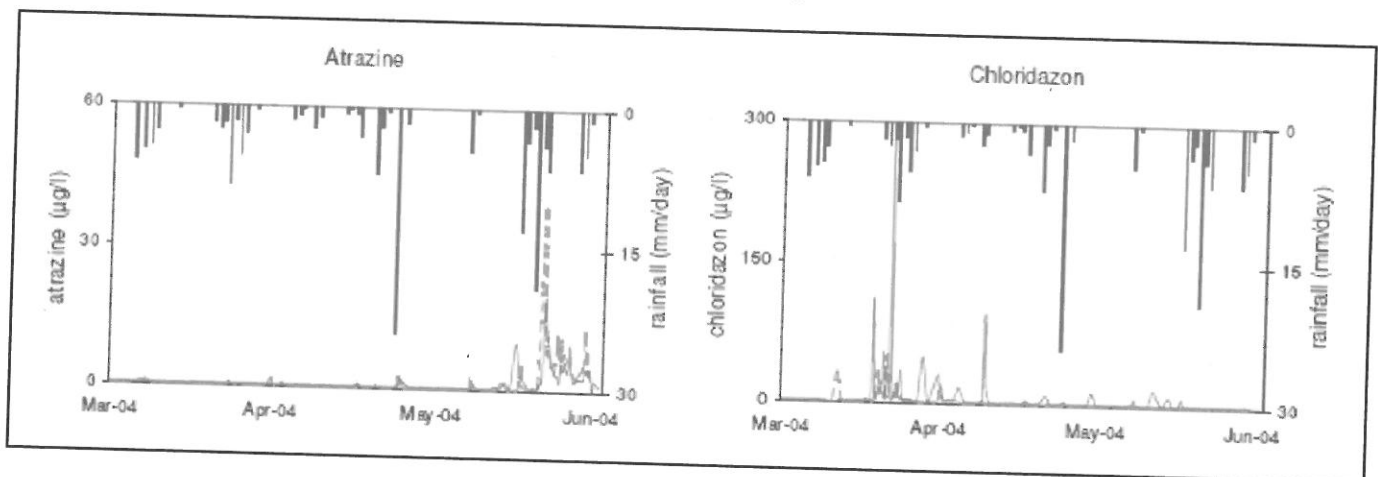
De Nil werd reeds in de periode 1998-2002 frequent bemonsterd en geanalyseerd door het Centrum voor Onderzoek in Diergeneeskunde en Agrochemie (CODA) (Beernaerts et al., 2002). Uit die studie bleek de uitgesproken dynamiek (piekconcentraties) van de pesticiden in het Nil beekstelsysteem en de belangrijke bijdrage van puntbronnen in de totale vracht, d.z. directe verliezen van pesticiden naar het oppervlaktewater door bv. het spoelen van tanks op landbouwwerven, rechtstreekse lozing in oppervlaktewater, ... De resultaten van de VITO meetcampagnes zijn weergegeven in Figuur 3 en Figuur 4.

Het oppervlaktewater vertoont uurlijkse variaties in pesticidenconcentraties. De pesticiden komen uiteraard in de hoogste concentraties voor in de periode van toediening. Die periode is afhankelijk van de actieve stof en de teelt, bv. atrazine voor maïs (half april tot half juni), isoproturon voor

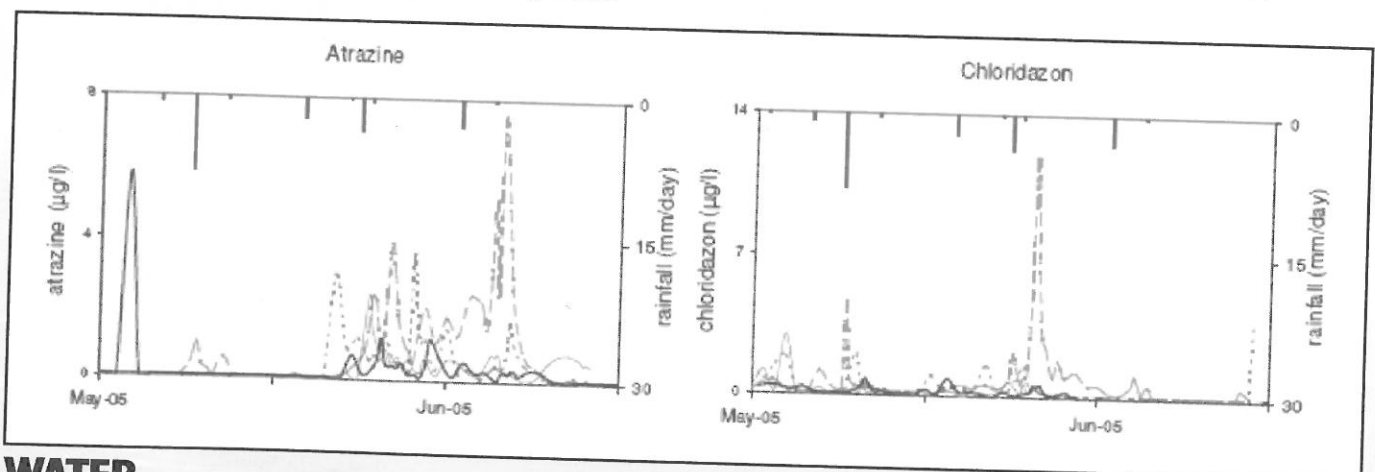
wintertarwe (einde maart, begin april), lenacil voor bieten (mei, juni), chloridazon voor bieten (april, mei), carbendazim voor appels en peren (mei, juni). In het bekken van de Nil is er een zeer snelle respons van het systeem op de pesticiden toedieningen en de neerslag door de sterke topografie en de kortstondige verblijftijd van het water in het bekken (16 uur). Dit kan aanleiding geven tot zeer hoge concentraties zoals weergegeven in Figuur 3. De concentraties in het bekken van de Demer liggen beduidend lager. De metingen in de Nil bevestigen ook het voorkomen van puntbronnen, m.n. piekconcentraties die optreden tijdens droge perioden.

Hoogfrequente meetcampagnes kunnen vanzelfsprekend niet overal in Vlaanderen worden ingezet, omdat ze duur en vrij omslachtig zijn, maar ze zeggen iets over de kwaliteit van het beeld dat de bestaande meetnetten over de concentraties geeft. In Figuur 5 worden de resultaten van de hoogfrequente meetcampagne en de VMM data voor 2005 in het Demerbekken vergeleken. In de periode van toediening van atrazine overlapt de VMM meting met de hoogfrequente metingen en wordt het signaal door het VMM meetnet opgepikt. We kunnen echter spreken van een mogelijke toevalstreffer gezien de uurlijkse variaties in

Figuur 3: Pesticidendynamiek in de Nil (lente 2004). De volle lijn geeft de concentraties weer aan de monding, de stippellijn de concentraties bovenstrooms. De verticale balkjes geven de neerslagintensiteit.

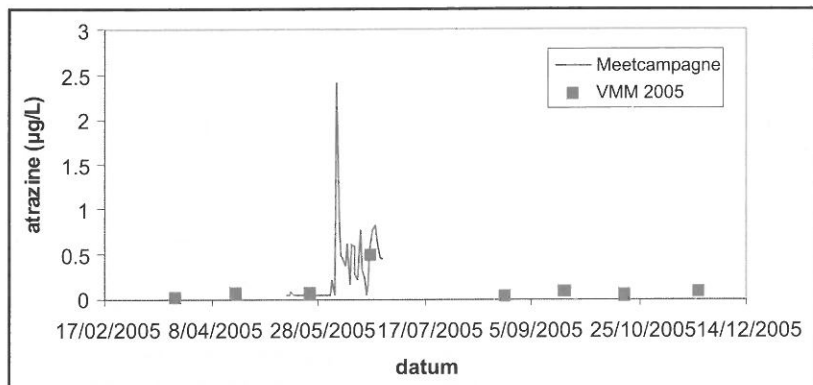


Figuur 4: Pesticidendynamiek in de Demer (lente 2005). De concentraties worden weergegeven voor de monding van de Gete (puntjeslijn), de Herk (volle dunne lijn), en de Velpe (stippellijn), en aan de monding van de Demer te Aarschot (volle dikke lijn). De verticale balkjes geven de neerslagintensiteit.

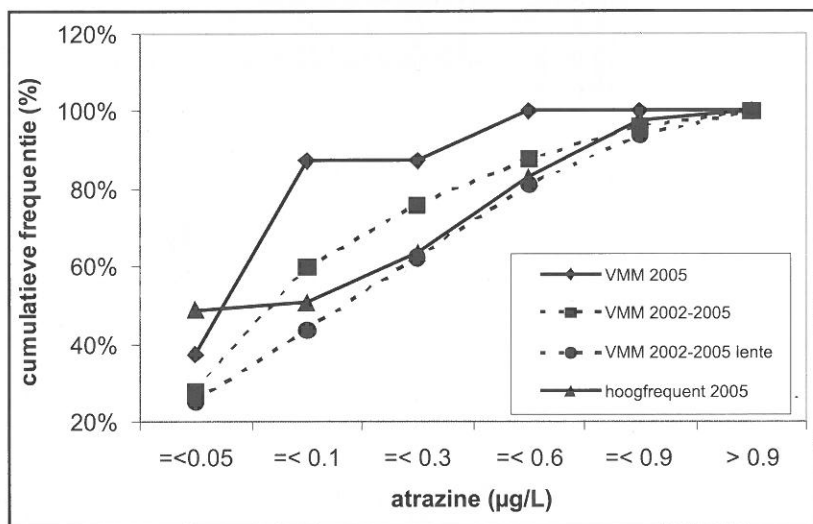


concentraties en de wijze van staalname (schep-staal). De vraag stelt zich dan ook of het routine meetnet van de overheid een goed beeld geeft van de concentraties en de variaties.

Figuur 5: Vergelijking van de hoogfrequente meetcampagne met het VMM meetnet voor atrazine in de Herk in 2005



Figuur 6: Cumulatieve frequentieverdeling van atrazine in de Herk op basis van (1) laagfrequente metingen voor heel 2005 (VMM 2005), (2) laagfrequente metingen voor de periode 2002-2005 (VMM 2002-2005), (3) laagfrequente metingen voor de lenteperiode 2002-2005 (VMM 2002-2005 lente), en (4) hoogfrequente metingen voor de lenteperiode 2005



Indien we ervan uitgaan dat de hoogfrequente meetcampagne een representatief beeld geeft van de werkelijke concentraties, kunnen we door een vergelijking van de frequentiedistributies van de hoog- en laagfrequente meetnetten een indicatie krijgen van de representativiteit van het laagfrequente meetnet. Dit is geïllustreerd in Figuur 6, waar de VMM metingen van atrazine naast de hoogfrequente metingen in een cumulatief frequentiediagram worden weergegeven.

Enkel de gegevens sinds 2002 werden gebruikt, omdat atrazine sinds 1996 een duidelijk dalende trend vertoont, die vanaf 2002 verdwijnt. De dalende trend is toe te schrijven aan de uitsluiting van atrazine en het verbod op toepassing vanaf 2005. Uit de vergelijking blijkt dat de laagfrequente meetcampagne van 2005 onvoldoende representatief is om de concentraties atrazine in de voorjaarsperiode te voorspellen. De metingen

overschatten het aandeel van de lage concentraties (= 100 ng/L) omdat ook buiten de toedieningsperiode gemeten wordt. Indien alle laagfrequente metingen tussen 2002 en 2005 worden meegenomen, wordt de werkelijke concentratie beter benaderd, maar blijft het aandeel lage concentraties overschat omdat data van buiten de toedieningsperiode nog steeds worden meegenomen. Indien alle laagfrequente metingen in de voorjaarsperiode (maart-juli) tussen 2002 en 2005 worden meegenomen in de vergelijking, wordt de werkelijke concentratie goed benaderd. Met andere woorden, de laagfrequente voorjaarsreeks 2002-2005 geeft een goed beeld van de werkelijke atrazine concentraties in de Herk. Een analoge vergelijking tussen laagfrequente en hoogfrequente metingen kan worden uitgevoerd voor de andere pesticiden en staalnamelocaties.

Om het VMM meetnet bij te sturen tot een meetnet dat een correcter beeld geeft van de concentraties in een aantal Vlaamse waterlopen, kunnen volgende acties ondernomen worden:

- het aantal staalnamelocaties te verminderen en de frequentie per staalnameplaats te verhogen. De keuze om de staalnamelocaties te verminderen dient te worden geargumenteed vanuit het verwachte voorkomen van pesticiden in relatie tot de teelt. In het geval van pesticiden die niet alleen van de landbouw afkomstig zijn, is dit echter geen evidente oefening. In 2005 en 2006 werden door de VMM op een 18-tal strategisch gekozen meetplaatsen organostikstofpesticiden, zure herbiciden en glyfosaat van maart t.e.m. oktober 2-wekelijks gemeten om een beter inzicht te krijgen in de werkelijke concentraties aan actieve stoffen.
- het aantal geanalyseerde pesticiden te beperken. De stoffeigenschappen die de oplosbaarheid van een pesticide en dus de kans op voorkomen in het watercompartiment bepalen, zijn gekend en kunnen samen met gebruikscijfers worden gebruikt in een eerste screening. Door VMM wordt jaarlijks bekeken welke stoffen in de meetpakketten (meerdere stoffen worden los van gebruikscijfers gemeten) een zeer geringe meerwaarde hebben: deze stoffen worden uit de parameterpakketten verwijderd. Bij deze oefening is VMM echter gebonden aan de nationale en internationale parameterlijsten en rapportageverplichtingen (b.v. apolaire verbindingen zoals DDT in water).
- gebruik te maken van passieve monsternamesystemen (POCIS, SPMD, Chemcatcher®, Van den Heuvel en Vanermen, 2006) die gedurende een bepaalde tijd (3 weken tot 1 maand) de stoffen die de sampler passeren, vangen. Op die manier wordt een kwalitatief tijdsgesynchroniseerd beeld van de verontreiniging gegeven, waarna besloten kan worden welke componenten in meer detail volgens de klassieke bemonstering en analyse kunnen worden bepaald.

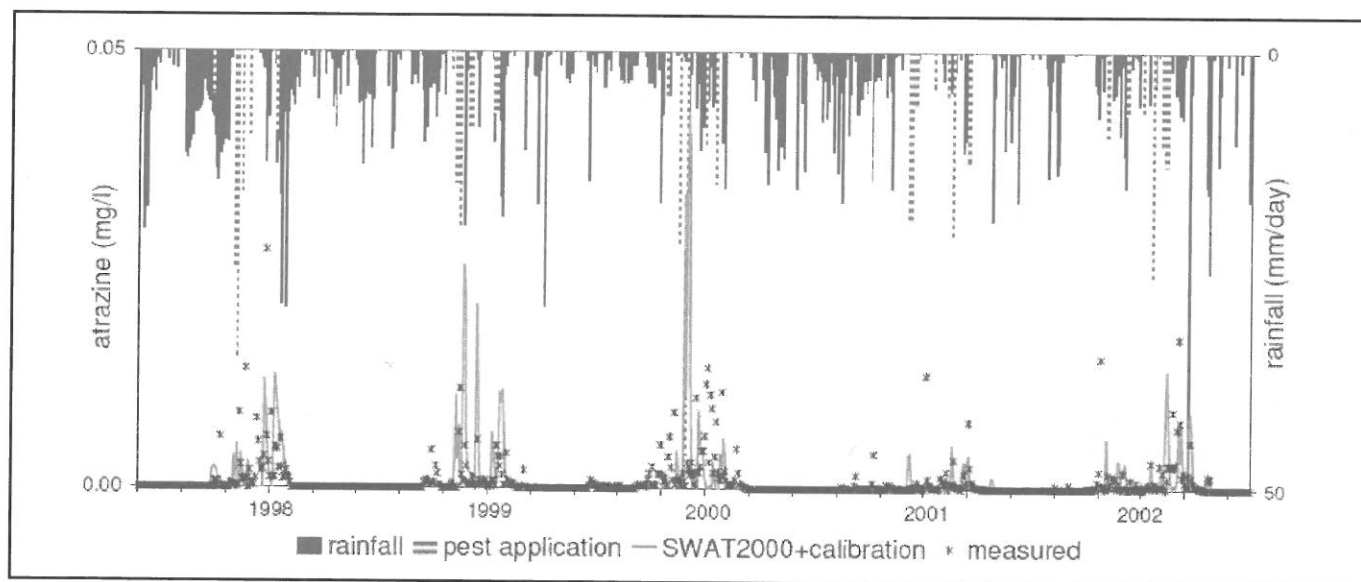
...Opstellen van maatregelen vergt modellen

In het geval men maatregelen wenst te nemen die de concentraties aan pesticiden in het oppervlaktewater reduceren, is het nodig de onderliggende processen die het dynamisch voorkomen van pesticiden bepalen, goed te begrijpen. Om het dynamisch gedrag van pesticiden in rivieren op bekkenschaal te modelleren, werd door VITO en BIOMATH een geïntegreerd model ontwikkeld. Het model is een koppeling tussen het USDA (United States Department of Agriculture) SWAT model (Arnold et al., 1998) met een gewijzigde versie van het IWA (International Water Association) RWQM1 model (Reichert et al., 2001). SWAT berekent de diffuse aanvoer van de pesticiden naar de rivier, RWQM1 de transformatieprocessen in de rivier. SWAT werd aangepast om de eerder vermelde puntverliezen van pesticiden te simuleren. Figuur 7 toont de resultaten van de SWAT modellering in vergelijking met de geme-

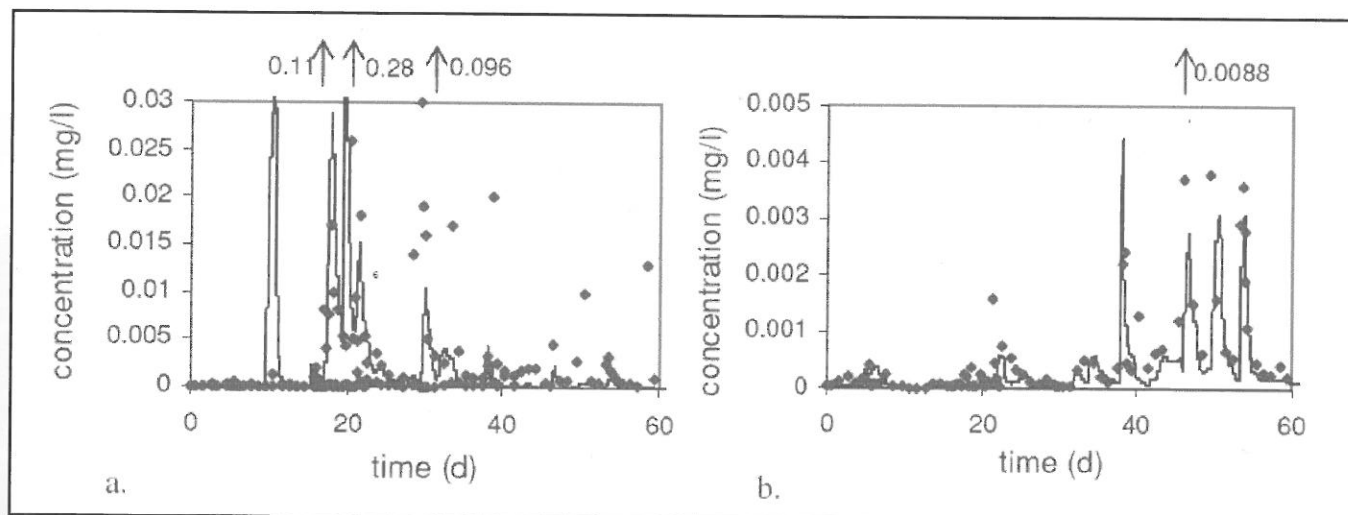
ten concentraties atrazine in de Nil in de periode 1998-2002 (Beernaerts et al., 2002). Het model werd gecalibreerd voor 1998 en rekt verder vooruit voor de periode 1999-2002 (validatie). Het model levert over het algemeen goede voorspellingen van de atrazineconcentraties.

Met het SWAT model kon voorts worden aangetoond dat de bijdrage van runoff (oppervlakkige afspoeling) en puntverliezen aan de pesticidenvrucht in de Nil beduidend belangrijker is dan de bijdrage die kan toegeschreven worden aan drift (aanvoer via de lucht). Met het model werden vervolgens verschillende management-scenario's gesimuleerd welke vergeleken werden met het nulscenario. De modelresultaten toonden aan dat strokenbouw efficiënter is dan de volgende praktijken die in aflopende volgorde van positief effect worden opgesomd: het implementeren van grondbedekkers, de aanleg van bufferstroken, een reductie van de puntverliezen met 25% en management van de ploegpraktijk.

Figuur 7: Calibratie (1998) en validatie (1999-2002) van het SWAT model aan gemeten atrazineconcentraties in de Nil.



Figuur 8: Vergelijking tussen gemeten en gemodelleerde concentraties (a) chloridazon en (b) diuron in de Nil.



Het RWQM1 model werd uitgebreid en aangepast voor processen die het gedrag van niet-volatiele pesticiden bepalen. De uitwisseling van pesticiden tussen de waterkolom en het sediment wordt hierin beschreven door drie transportprocessen: diffusie, sedimentatie en resuspensie. Begraving van sedimenten werd ook toegevoegd. Het aangepaste model werd geïmplementeerd in WEST® (MostforWater NV, Kortrijk, België) en gebruikt om pesticidenconcentraties te voorspellen aan de monding van de Nil, uitgaande van meetwaarden stroomopwaarts en diffuse aanvoer berekend met SWAT over een traject van 8 km. De gesimuleerde pesticidenconcentraties werden vergeleken met meetwaarden bekomen tijdens de intensieve meetcampagne van de lente in 2004 (Figuur 8).

Deze vergelijking resulteerde in een goede overeenkomst tussen modelvoorspellingen en geobserveerde concentraties. De simulatieresultaten toonden aan dat de pesticidenconcentraties in het water over een afstand van 8 km niet beïnvloed werden door de transformatieprocessen in de rivier, maar voornamelijk bepaald werden door de inkomende concentraties van de bovenloop en de zijrivieren.

Conclusies

Hoogfrequente meetcampagnes van pesticiden in diverse subbekkens van verschillende omvang tonen aan dat piekconcentraties kunnen optreden binnen een periode van enkele uren. Monitoringprogramma's moeten daar in de mate van het mogelijke rekening mee houden. Een beperkte vergelijking van het bestaande meetnet van VMM met de hoogfrequente meetcampagne toont dat het VMM meetnet een goede benadering van de werkelijke concentratie kan zijn, indien de monitoringsdata van voldoende lange tijdsreeksen worden gebruikt om de concentraties te evalueren. De vergelijking dient echter uitgebreid te worden naar andere pesticiden en locaties. Daarnaast dient nagegaan te worden of de ecotoxicologische drempels frequenter en sterker overschreden worden in een continue meetcampagne in vergelijking met de huidige meetstrategie.

Voor de evaluatie van reductiemaatregelen is een geïntegreerd model voorhanden dat zowel pesticidenaanvoer naar de rivier als transformatieprocessen in de rivier simuleert. Het succes van het model is in sterke mate afhankelijk van de beschikbaarheid van gegevens m.b.t. de toediening van de pesticiden, en in mindere mate van gegevens over bodem, landgebruik, en topografie. Waar de eerste reeks gegevens over het algemeen moeilijk te bekomen zijn, zijn de laatste vaak digitaal in een GIS formaat beschikbaar en relatief eenvoudig te koppelen aan het model.

Dankwoord

De auteurs wensen Ilse Theuns en Ann Huysmans van VMM te bedanken voor hun bereidwillige commentaar op een eerdere versie van deze tekst.

Referenties

ARNOLD, J.G., SRINIVASAN, R., MUTTIAH, R.S., and WILLIAMS, J.R. 1998. Large area hydrologic modelling and assessment part I: model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, 34 (1), 73-89.

BEERNAERTS, S., DEBONGNIE, P., DE VLEESCHOUWER, C., en PUSSEMIER, L. (2002). Het pilootproject voor het Nil bekken. *Groenboek Belgaqua-Phytophar 2002*, 33-38. *Groenboek Belgaqua-Phytofar*, 2002. 38 pp.

HOLVOET, K. 2006. Monitoring and modeling the dynamic fate and behaviour of pesticides in river systems at catchment scale. PhD thesis, Ghent University, Belgium, 242 pp.

REICHERT, P., BROCHARDT, D., HENZE, M., RAUCH, W., SHANAHAN, P., SOMLYODY, L., AND P.A. VANROLLEGHEM. 2001. Scientific and technical report No. 12: River Water Quality Model No.1 IWA Publishing, London, 136 pp.

VAN DEN HEUVEL, I EN G. VANERMEN. 2006. Overzicht van passieve bemonsteringssysteem voor de monitoring van organische microverontreinigingen in water. VITO rapport 2006/MIM/R/090

VMM, 2006a. Jaarrapport – Water- en waterbodemkwaliteit – Lozingen in het water – Evaluatie saneringsinfrastructuur 2005.

VMM, 2006b. MIRA rapport – Achtergrond-document bestrijdingsmiddelen - http://www.milieurapport.be/Upload/Main/MiraData/MIRA-T/02_THEMAS/02_04/AG2006_BESTRIJDINGSMIDDELEN_DECEMBER06.PDF

P. Seuntjens², K. Holvoet^{1,2},
A. Van Griensven^{1,4},
P. Vanrolleghem^{1,3}

¹BIOMATH, Vakgroep Toegepaste Wiskunde, Biometrie en Procesregeling, Universiteit Gent, Coupure Links 653, B-9000 Gent, België, fax: +32 9 264 6220

²VITO, Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek, Land and Water Management, Boeretang 200, B-2400 Mol, België

³modelEAU, Département de génie civil, Pavillon Pouliot, Université Laval, Québec G1K 7P4, QC, Canada

⁴UNESCO-IHE Water Education Institute, P.O. Box 3015, 2601 DA Delft, Nederland