

Samenvatting

Onze leefomgeving wordt vervuild door een verscheidenheid aan organische stoffen, zoals bestrijdingsmiddelen en andere chemicaliën, die in het oppervlakte- en grondwater terecht komen. Alleen afbraakprocessen kunnen deze stoffen definitief verwijderen en daarmee schadeloos maken. Het is dus belangrijk zowel de herkomst ("sources") van organische vervuilende stoffen in het milieu te kunnen vaststellen, alsmede de processen die leiden tot hun verwijdering ("sinks"). In deze context blijkt componentspecifieke isotopenanalyse ("compound-specific isotope analysis"), ofwel CSIA, een nuttig instrument.

CSIA meet de verhouding van zware en lichte isotopen van elementen in verbindingen. Aangezien de isotopenverhouding toeneemt tijdens de afbraak van organische stoffen (dit proces wordt isotopenfractionering genoemd), kan CSIA gebruikt worden om aan te tonen dat organische vervuilende stoffen uit de leefomgeving verdwijnen. De mate van isotopenfractionering verschilt doorgaans per element in een verbinding, en wordt meestal ook bepaald door het specifieke afbraakmechanisme. Het uitvoeren van CSIA aan meerdere elementen die in de verbinding aanwezig zijn, zoals naast koolstof ook waterstof en bijvoorbeeld chloor in gechloreerde koolwaterstoffen, kan daardoor inzicht geven in het specifieke afbraakmechanisme. Daarmee kan ook de mate van afbraak nauwkeuriger worden bepaald. Als verschillende vervuilingbronnen gekarakteriseerd worden door specifieke unieke isotopenverhoudingen, kan CSIA bovendien gebruikt worden om deze bronnen te identificeren, en hun aandeel in de totale vervuiling te berekenen.

Eerdere studies gingen ervan uit dat CSIA niet geschikt zou zijn om de herkomst van een stof vast te stellen indien de stof afkomstig is van verschillende bronnen met specifieke isotopensamenstelling, en tegelijkertijd ook afbraak van deze stof optreedt. De isotopensamenstelling van deze stof verandert namelijk dan zowel door afbraak, als door het mengen van verschillende emissiebronnen. In hoofdstukken 2 en 3 worden dit soort gevallen besproken en wordt er een nieuw wiskundig model (het stable isotopes sources and sinks, SISS model) gepresenteerd. Het SISS model maakt gebruik van CSIA van meerdere elementen om zowel de herkomstverdeling, als de mate van afbraak van de betreffende stof vast te stellen. Het model levert een conservatieve schatting op van de mate van afbraak, en kan het aandeel van verschillende vervuilingbronnen accuraat berekenen, zelfs als het mengen van deze bronnen gelijktijdig met afbraak optreedt. Deze studie toont aan dat, in tegenstelling tot eerdere veronderstellingen, de bronverdeling wel degelijk berekend kan worden in situaties waar de isotoopsamenstelling ook verandert door afbraak.

In hoofdstuk twee wordt de berekening van de bronverdeling met het SISS model toegepast op CSIA gegevens van de stof perchloraat. Hoofdstuk drie valideert het SISS model ten opzichte van resultaten van een reactief transportmodel, en laat zien hoe het SISS model toegepast kan worden op een eerder onderzochte veldlocatie waar het grondwater verontreinigd is door twee verschillende benzeenbronnen. Hoewel de toepassing van het SISS model bemoeilijkt wordt door de onzekerheid van de

koolstof en waterstof CSIA gegevens en de fysieke heterogeniteit van het terrein, is het SISS model succesvol in het identificeren van de voornaamste van de twee vervuilingsbronnen en het berekenen van een boven- en ondergrens van de mate van afbraak die optreedt in het grondwater. Dit laatste is specifiek belangrijk, aangezien de klassieke Rayleigh vergelijking, die uitgaat van één herkomstbron, onnauwkeurige schattingen van benzeenafbraak op deze locatie geeft.

In dit proefschrift wordt aangetoond dat toepassing van het SISS model het mogelijk maakt meer informatie uit CSIA gegevens te verkrijgen dan tot nu toe gewoon was. Dit is zowel wetenschappelijk als commercieel van belang. Naast toepassingen in grondwater heeft dit model bovendien voordelen bij de analyse van diffuse vervuiling door bijvoorbeeld pesticiden in oppervlaktewater of van stoffen in de atmosfeer. Dit proefschrift laat verder zien hoe het SISS model van toepassing kan zijn voor situaties met meer dan één reactiepad of meer dan twee emissiebronnen. Het SISS model heeft CSIA gegevens nodig van een extra element voor elke bron en/of afbraak route die extra bepaald dient te worden. Voor verbindingen die uit meerdere elementen bestaan kunnen dus theoretisch ook meer bronnen en/of afbraakroutes worden aangetoond. Toekomstig onderzoek kan daarom verder gericht worden op de toepassing van het SISS model in dergelijke situaties.

Hoofdstuk 4 en 5 bespreken het potentiële nut van CSIA voor diffuse verontreiniging zoals door bestrijdingsmiddelen in de landbouw. CSIA gegevens van pesticiden zijn zeldzaam, en er zijn geen doorlopende CSIA gegevens verzameld om de afbraak van pesticiden op stroomgebiedsschaal vast te stellen. Om de variatie van CSIA gegevens onder verschillende hydrologische omstandigheden te voorspellen, zijn in hoofdstuk 4 computersimulaties gedaan van de verspreiding en afbraak, inclusief de isotopenfractionering, van een denkbeeldig bestrijdingsmiddel op de schaal van een helling ("hillslope") die hoger gelegen gronden verbindt met een rivier. Deze simulaties zijn uitgevoerd met het fysisch-gebaseerd gekoppeld grond- en oppervlaktewatermodel HydroGeoSphere. De simulaties wijzen op de nuttigheid en toepasbaarheid van CSIA voor de analyse van bestrijdingsmiddelen: (i) de mate van gesimuleerde isotopenfractionering in de rivier is groot genoeg om gemeten te worden met de huidige analytische methoden, en (ii) drastische wijziging van de isotopensamenstelling tijdens regenval in de richting van de oorspronkelijke isotopensamenstelling van het bestrijdingsmiddel geeft aan dat het bestrijdingsmiddel in de rivier is gekomen door snelle oppervlakkige afvoer. Aangezien in de simulaties grondwater dominant was ten opzichte van oppervlakkige afvoer voor de voeding van de rivier, voorspelde het model dat zelfs onder variabele hydrologische condities de veranderingen in isotopensamenstelling in de rivier niet detecteerbaar zijn. Dit geeft aan dat een lage frequentie van CSIA metingen voldoende kan zijn om de afbraak van bestrijdingsmiddelen te kunnen bepalen voor stroomgebieden die goed gedraineerd zijn en waar grondwater aanzienlijk bijdraagt aan rivierafvoer.

In hoofdstuk 5 worden de eerste systematische CSIA metingen van bestrijdingsmiddelen in een stroomgebied geanalyseerd. Gedurende het groeiseizoen van 2012 zijn de concentraties en koolstof isotopensamenstellingen van twee herbiciden (S-metolachlor en acetochlor) gemeten in een klein agrarisch stroomgebied (47 ha) in de Alsace, Frankrijk. Door omvangrijke oppervlakkige afvoer en erosie waren de concentraties in de uitlaat van het stroomgebied het hoogst ($65 \mu\text{gL}^{-1}$) na een

extreme regenbui (54 mm) die twee weken na het aanbrengen van de herbiciden plaatsvond. Koolstof isotopenverhoudingen stegen geleidelijk gedurende het groei-seizoen, wat aangeeft dat herbiciden in de bodem en tijdens het transport naar de uitlaat van het stroomgebied worden afgebroken.

Om de kwantitatieve interpretatie van de CSIA gegevens van de bestrijdingsmiddelen mogelijk te maken, zijn de rivierafvoer, de concentraties en CSIA gegevens van het bestrijdingsmiddel S-metolachlor met een conceptueel wiskundig hydrologisch model gesimuleerd (hoofdstuk 5). Model calibratie laat zien dat de beschikbaarheid van CSIA gegevens resulteert in een lagere mate van onzekerheid van sommige model parameters en een nauwkeuriger schatting van de mate van afbraak in het stroomgebied. Hoofdstuk 5 demonstreert dat de combinatie van waarnemingen en modelleren van CSIA gegevens een belangrijk voordeel oplevert bij het begrijpen van afbraak en transport processen van bestrijdingsmiddelen in stroomgebieden.

Aangezien CSIA van watermonsters uit het milieu grote monstervolumes vereist, is de gebruikte dataset in hoofdstuk 5 beperkt tot een gelimiteerd aantal metingen in de tijd. Dit bemoeilijkt een gedetailleerde interpretatie van deze gegevens, evenals de berekening van de afbraak van het bestrijdingsmiddel, zeker aangezien het model voorspelt dat er grote temporele fluctuaties optreden in isotopenverhoudingen door de gevoeligheid voor oppervlakkige afvoer in het bestudeerde stroomgebied. Toekomstige studies naar vergelijkbare stroomgebieden zouden daarom idealiter een hogere temporele resolutie van CSIA gegevens moeten nastreven. Bijvoorbeeld metingen van de isotopenverhouding van het aangebrachte bestrijdingsmiddel, gedurende periodes van basisafvoer, en gedurende specifieke regenbuien. Zoals in hoofdstuk 5 gebleken is, zijn extra gegevens bovendien gunstig voor het beter kalibreren van pesticidenmodellen. Hoofdstuk 5 benadrukt ook dat verdere laboratoriumstudies naar de isotopen fractionering van bestrijdingsmiddelen essentieel zijn om CSIA veldgegevens gedetailleerder te kunnen interpreteren en om pesticidenmodellen beter te kunnen parametriseren. Desondanks onderstrepen hoofdstuk 4 en 5 dat CSIA een veelbelovende methode is om de verspreiding en de afbraak van diffuse verontreiniging op stroomgebiedsschaal te kunnen karakteriseren.