

PFAS slaan neer in de duinen door sea-spray en neerslag (rode pijlen). De PFAS spoelen uit naar het bovenste grondwater (grijze pijlen). Daarna volgt transport door de waterverzadigde bodem en de infiltratievijvers (blauwe pijlen). 1, 2 en 3 zijn de locaties van de bodem- en sedimentmonsters. Watermonsters werden genomen uit de infiltratievijvers (A en B), de bijbehorende onttrekkingsputten (A en B in gestippelde cirkeltjes) en grondwaterputten (GW-A, GW-B, GW1 en GW2).

AUTEURS

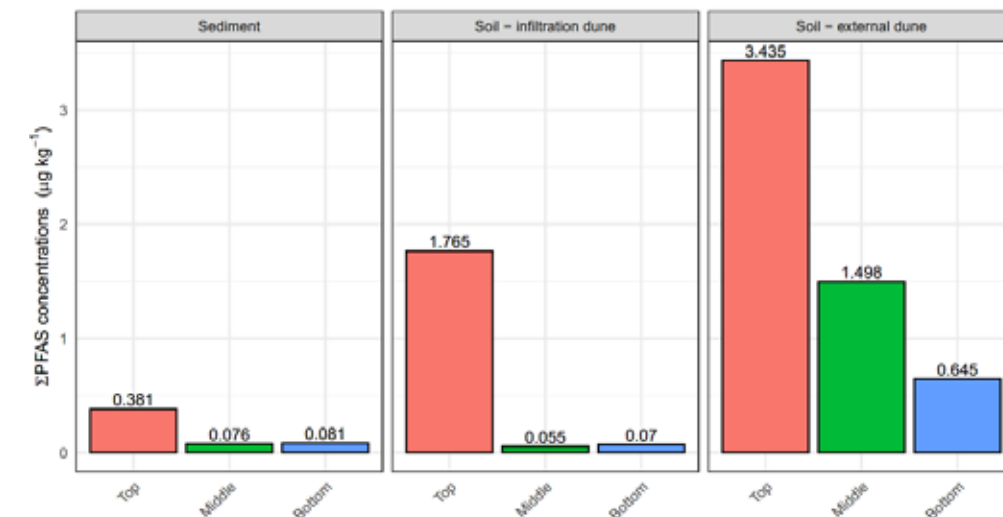
Elvio D. Amato
(KWR)Bas van der Grift
(KWR)Bas F. des Tombe
(PWN)Ruud van der Neut
(PWN)

LOT VAN PFAS IN DUININFILTRATIESYSTEMEN

Aan de kust komen PFAS, ook wel 'forever chemicals' genoemd, in behoorlijke hoeveelheden aan land via 'sea-spray'. Kleine druppels zeewater gaan in de branding de lucht in en bereiken zo de kuststrook. In Nederland wordt voorgezuiverd rivierwater in de duinen geïnfiltreerd als zuiveringsstap bij de productie van drinkwater. Het lot van PFAS tijdens dit proces is niet duidelijk.

PFAS ofwel per- en polyfluoralkylstoffen zijn een groep persistente chemische stoffen die een risico vormen voor de menselijke gezondheid en het milieu. Tot nu toe is er nog maar weinig onderzoek gedaan aan PFAS in duininfiltratiesystemen. Er is weinig bekend over verontreinigingsbronnen, voorkomen, transport, accumulatie en uitspoelen naar het grondwater.

Atmosferische depositie is een belangrijke bron van verontreiniging voor kustduinen, natuurlijk door regen en andere neerslag maar ook door sea-spray aerosolen (SSA). Onderzoek heeft uitgewezen dat SSA veel PFAS bevatten [1,2]. Om het lot van PFAS tijdens duininfiltratie en de mogelijke gevolgen van SSA-depositie beter te begrijpen, onderzochten we PFAS-concentraties in geïnfiltreerd water, onttrokken water en in bodem en sediment in een duininfiltratiesysteem bij Wijk aan Zee.



Afbeelding 1. PFAS-totaal in sediment (locatie 1) en bodem (locatie 2 en 3) (n = 1).

PFAS in bodem en sediment

We namen sediment- en bodemmonsters op drie locaties: een infiltratievijver (locatie 1), tussen een infiltratievijver en de bijbehorende onttrekkingsput (infiltratieduin, locatie 2), en een duinbodem buiten het infiltratiesysteem (buitenduin, locatie 3 - zie het schema). Op elke locatie werden de bovenste laag (~0-0,02 m), middelste laag (~2 m) en onderste laag (2,5-4 m) bemonsterd.

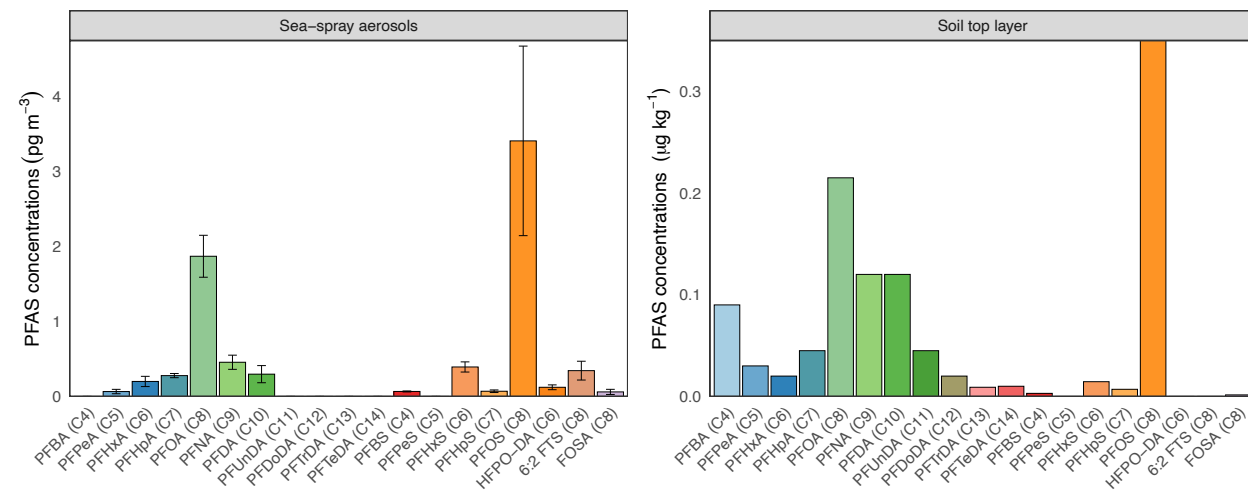
De bodems en het sediment op alle drie de locaties bleken PFAS te bevatten (afbeelding 1), met hogere PFAS-gehalten in de bovenste laag vergeleken met de middelste en onderste lagen. Anders dan op de andere twee locaties namen in het buitenduin de PFAS-gehalten geleidelijk af met de diepte, wat duidt op atmosferische depositie en uitspoeling vanuit de bovengrond richting het grondwater.

De middelste laag van het buitenduin (locatie 3) bevatte veel meer PFAS dan dezelfde laag van het infiltratieduin (locatie 2). In het infiltratieduin bevond deze laag zich in de verzadigde zone die wordt beïnvloed door het geïnfiltreerde oppervlaktewater, terwijl het buitenduin op dezelfde diepte onverzadigd was en alleen door regenwater wordt beïnvloed. Het hoge gehalte in de onverzadigde zone van het buitenduin kan daarom worden toegeschreven aan:

- accumulatie van PFAS door atmosferische depositie, gevolgd door langzame uitloging door de onverzadigde zone heen naar het grondwater;

- meer PFAS-bindende bodembestanden. In de verzadigde zone van het infiltratieduin zijn deze door de jarenlange infiltratie van oppervlaktewater deels verdwenen;
- PFAS-sorptie op het grensvlak tussen lucht en water in de bodem van het buitenduin. Dit bindingsmechanisme verhoogt het gehalte in de onverzadigde zone maar niet in de verzadigde zone.

De PFAS-gehalten in de onderste laag van locatie 2 (infiltratieduin) verschilden niet veel van die in de middelste laag. De gehalten zijn relatief laag en het betreft voor een groot deel PFOS (de oranje pieken in afbeelding 2). Uitgaande van de gemeten PFOS en op basis van literatuurgegevens over de verdelingscoëfficiënt van PFOS tussen bodem en water in zandbodems met weinig organische stof [3], kunnen we concentraties tot 15 nanogram per liter in het grondwater verwachten. Dit is hoger dan in het geïnfiltreerde oppervlaktewater en suggereert dat het vrijkomen van PFOS uit het verzadigde zand op locatie 2 kan leiden tot meer PFOS in onttrokken water. Het sediment van de infiltratievijver (locatie 1) bevatte bovenin de meeste PFAS (afbeelding 1 links). Een verklaring is dat de sliplaag veel organische koolstof en minerale bodemdeeltjes bevat die PFAS kunnen adsorberen [4]. In de middelste en onderste lagen waren de PFAS-gehalten lager en vergelijkbaar met de gehalten in dezelfde lagen van het infiltratieduin (locatie 2).



Abbeelding 2. PFAS-concentraties in sea-spray aerosolen (gemiddelde \pm SD, n = 8) en in de bovenste lagen van de bodem (gemiddelde van locaties 2 en 3, n = 2). De pieken betreffen PFOA (groen) en PFOS (oranje).

Involed van SSA-depositie

In afbeelding 2 staan de PFAS met een carbonzuurgroep links (PFCA - blauw en groen) en de PFAS met een sulfongroep rechts (PFSA - rood en oranje). De PFCA-concentraties in de bovenste bodemlaag en in sea-spray (SSA) laten een vergelijkbaar beeld zien, met een piek voor PFOA (C8). Dat geldt ook de PFSA-concentraties, met een piek voor PFOS. Dit suggereert dat depositie uit sea-spray een belangrijke bron van PFAS in de onverzadigde duinbodem zou kunnen zijn. Uitzondering was PFBA (helemaal links in afbeelding 2): niet aanwezig in sea-spray maar wel in de bodem. Dit kan duiden op:

- andere atmosferische bronnen van PFBA dan SSA
- vorming van PFBA uit bekende precursors als 6:2 FTS, HFPO-DA en FOSA; deze werden wel in de aerosolmonsters gevonden (helemaal rechts, naast de PFOS-piek) [5].

Lot van PFAS tijdens infiltratie in duinen

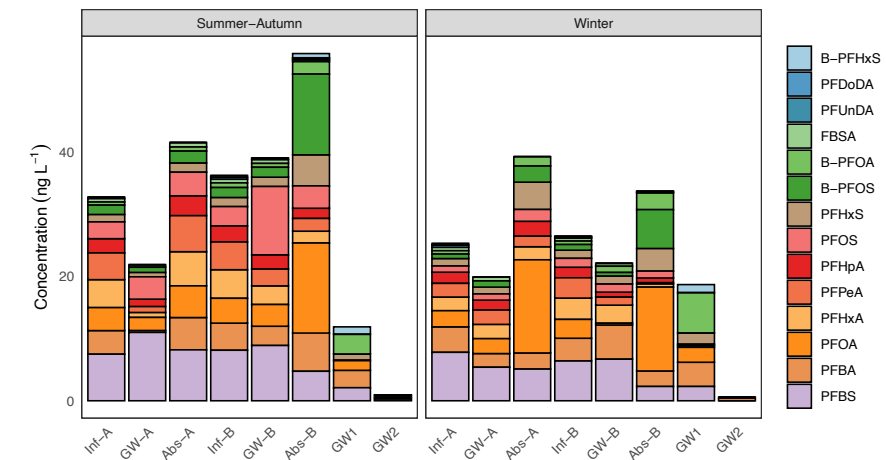
De totale PFAS-concentraties (Σ PFAS) steeg van 25,5-36,3 nanogram per liter in geïnfiltererd water (Inf-A en Inf-B, afbeelding 3) naar 35,2-57,5 nanogram per liter in onttrokken grondwater (Abs-A en Abs-B). In afbeelding 3 is te zien dat PFHxS en PFOA het meest bijdroegen aan deze stijging. Er was geen duidelijk verschil in Σ PFAS tussen de onttrekkingsputten in het midden van het infiltratiegebied (Abs-A) - voornamelijk gevoed door infiltratiewater - en de onttrekkingsputten aan de rand van het infiltratiegebied (Abs-B) - ook gevoed door toestroom

van natuurlijk grondwater vanuit het buitenduin. Ook de toename van Σ PFAS ten opzichte van het geïnfilterde oppervlaktewater (Inf A en Inf B) verschilde niet. Hieruit kan worden afgeleid dat de stroming van natuurlijk grondwater naar de onttrekkingsputten op dit moment niet significant bijdraagt aan de toename van de PFAS-concentratie. Dit wordt ondersteund door de relatief lage PFAS-concentraties in het grondwater (afbeelding 3: GW1 en GW2). Omdat in deze studie echter alleen diep grondwater is geanalyseerd (15-40 m diepte), moet de mogelijke bijdrage van het ondiepe grondwater verder worden onderzocht. Remobilisatie van PFAS geadsorbeerd aan verzadigde bodemdeeltjes of uitspoeling uit onverzadigde bodem boven het ondiepe grondwater zijn de meest waarschijnlijke oorzaken van de toename tussen infiltratie en onttrekking.

Conclusies

Deze studie toonde aan dat PFAS-concentraties in water dat werd onttrokken na passage door de duinbodem duidelijk hoger waren dan in het voorgezuiverde rivierwater dat werd geïnfilterd. De oorzaak is nog onduidelijk, maar zou kunnen liggen in drie belangrijke processen:

- nalevering van 'oude' PFAS afkomstig van tientallen jaren infiltratie van rivierwater dat meer PFAS bevatte. Deze zijn in die tijd gebonden geraakt aan bodemdeeltjes en laten nu los door desorptie. De lage PFAS-concentraties in het huidige, schonere geïnfilterde water versterken deze nalevering;



Abbeelding 3. PFAS-concentraties in de infiltratievijvers (Inf-A en Inf-B), het grondwater tussen infiltratie en onttrekking (GW-A, Abs-A, GW-B, Abs-B) en het diepere grondwater in het buitenduin (GW1 en GW2) verzameld in zomer-herfst en winter (n = 1-3; B-PFHxS, B-PFOA en B-PFOS zijn vertakte moleculen, alle andere zijn lineair).

- bijdragen van atmosferische depositie, inclusief sea-spray;
- omzetting van precursors naar stabiele PFAS (bijv. de genoemde precursors van PFBA).

Inzicht in de bronnen en het gedrag van PFAS in duinfiltratiesystemen helpt om de toename van PFAS tijdens infiltratie te verklaren. Nader onderzoek is nodig om deze bijdragen preciezer te kwantificeren om hun langetermijneffect op het onttrokken water beter te kunnen beoordelen. Op basis hiervan kunnen drinkwaterbedrijven maatregelen nemen, bijvoorbeeld (tijdelijke) extra zuiveringsstappen of het verminderen van de toestroom van verontreinigd grondwater naar de onttrekkingsputten door een ander beheer van het infiltratiegebied.

BRONNEN

1. Sha, B. et al. (2022). Sea Spray Aerosol (SSA) as a Source of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) to the Atmosphere: Field Evidence from Long-Term Air Monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56 (1), 228-238. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04277>
2. Amato, E. D. et al. (2023). PFAS in Sea-Spray Aerosols; BTO 2023.47; KWR Water Research Institute
3. Fabregat-Palau, J. et al. (2021). Modelling the Sorption Behaviour of Perfluoroalkyl Carboxylates and Perfluoroalkane Sulfonates in Soils. *Sci. Total Environ.* 2021, 801, 149343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149343>
4. Nguyen, T.M.H. et al. (2020). Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54 (24), 15883-15892. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05705>
5. Zhao, S. et al. (2021). Formation of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) during the Exposure of Earthworms to 6:2 Fluorotelomer Sulfonic Acid (6:2 FTS). *Sci. Total Environ.* 2021, 760, 143356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143356>

SAMENVATTING

Drinkwaterbronnen zijn erg gevoelig voor PFAS-verontreiniging, zelfs in beschermde gebieden als de infiltratiegebieden in de duinen. De PFAS-concentraties in het teruggewonnen grondwater zijn namelijk hoger dan in het geïnfilterde oppervlaktewater. De oorzaak van deze toename is nog niet duidelijk. Wel is duidelijk dat de PFAS in de bovenste bodemlagen afkomstig zijn van sea-spray en regen. Een andere bron is nalevering van PFAS die aan duinzand zijn geadsorbeerd in de periode dat het geïnfilterde rivierwater meer PFAS bevatte.