

Kennisdocument PFAS gedrag in bodem**BTO 2022.056****Datum**

29 juni 2022

Opdrachtnummer

402045/306

Opdrachtgever

BTO Themagroep Bronnen & Omgeving

Verzonden aan

Dit rapport is openbaar

Auteurs

Dr. J. (Johan) van Leeuwen

Dr. B. (Bas) van der Grift

Dr. F. (Frederic) Been

Kwaliteitsborger

Dr. N. (Niels) Hartog

Projectmanager

Ir. M.L. (Martin) van der Schans

Projectbegeleiding

Hugo Lapré (Brabant Water)

Ton Knol (Dunea)

Mieke Hulshof (Evides)

Bas Des Tombe (PWN)

Martin de Jonge (Vitens)

Philip Nienhuis (Waternet)

Petra Scholte (Waternet)

Peter van Diepenbeek (WML)

Samenvatting

Per- en polyfluoralkyl stoffen (PFAS) zijn door de mens gemaakte chemicaliën die uitgevonden zijn in de jaren '30 van de vorige eeuw en daarna door de industrie in allerlei consumentenproducten worden verwerkt. Doordat PFAS erg stabiel zijn, breken ze zeer slecht af, zijn ze zeer persistent in het milieu, en accumuleren ze in onze leefomgeving. Op diverse locaties in Nederland worden bodemverontreinigingen met PFAS niet alleen in de toplaag gemeten, maar ook dieper in de bodem en in het grondwater. Dit betekent dat in ieder geval sommige PFAS zich mobiel gedragen en transport plaatsvindt vanaf het maaiveld naar het grondwaterniveau, en daarmee een mogelijke bedreiging vormen voor onder andere strategische (drink-)water reserves.

Het is voor de drinkwaterbedrijven belangrijk om te weten wat er op de winningen afkomt als er PFAS-houdende grond aanwezig is in het intrekgebied. Een gedegen inzicht in het gedrag van PFAS in onverzadigde bodems en watervoerende pakketten ontbreekt momenteel nog. In deze rapportage zijn op basis van literatuuronderzoek de processen die relevant zijn het transport van PFAS in de onverzadigde zone en verzadigde zone in beeld gebracht en worden aanbevelingen gedaan voor benodigd onderzoek.

PFAS zijn oppervlakte actieve stoffen. Deze eigenschap heeft dit in diffuus verontreinigde bodems met relatief lage concentraties in het poriewater (<20 µg/L) geen effect op het transport van water en het hierin opgeloste PFAS. Er lijkt voor sommige PFAS microbiële afbraak te vinden in bijvoorbeeld rioolwaterzuiveringsinstallaties. Echter, biologische afbraak en met name anaerobe afbraak in bodem is nog onvoldoende onderzocht en biedt nog geen perspectieven om momenteel bij transport in de bodems rekening mee te houden. De (microbiële) omzetting van precursoren naar stabielere PFAS verdient wel aandacht, aangezien dit fenomeen de concentraties en compositie van PFAS in bodem verandert. Vervluchtiging van PFAS in de bodem naar de gasfase is minder tot niet relevant, in ieder geval voor de ionische PFAS (zoals PFOS en PFOA) omdat vervluchtiging van de niet gedissocieerde PFAS alleen zal plaatsvinden onder zeer zure condities, wat niet voorkomt in bodems. Opname van biota en de gevolgen voor concentraties van PFAS in bodem kan potentieel worden gerelateerd aan bodemgebruik, waarbij in een

akkerbouw areaal PFAS (voor een deel) met de oogst uit de bodem kan worden afgevoerd en in een natuurgebied PFAS in het ecosysteem aanwezig blijft.

Colloïdaal gefaciliteerd transport kan een rol spelen. Omdat de mobiele colloïden voor een belangrijk deel uit organisch materiaal bestaan, zal dit het meeste effect hebben in onverzadigde zone. In de onverzadigde zone is namelijk meer organische stof aanwezig dan in de verzadigde zone. Daarnaast treedt er meer interruptieve stroming op in de onverzadigde zone, wat het mobiliseren van deze deeltjes induceert, hoe groot de bijdrage van dit proces op het geheel voor transport van PFAS in bodem heeft is vooralsnog onduidelijk.

Zoals bij andere organische microverontreinigingen, is de adsorptie aan bodemdeeltes (het water-vaste fase grensvlak) belangrijk voor de retardatie van PFAS in bodems en watervoerende pakketten. Omdat PFAS, in tegenstelling tot andere verontreinigingen, zowel hydrofoob als hydrofiel zijn spelen zowel hydrofobe- als electrostatische interacties met bodemdeeltjes een rol. Hierdoor zal naast gehalte organisch stof, wat vooral de hydrofobe sorptie bepaald, het gehalte en samenstelling van minerale bodemdeeltjes en bodemeigenschappen zoals de pH belangrijk zijn voor de retardatie van PFAS. Het belangrijk om te onderzoeken hoe gevoelig deze eigenschap is voor transport in Nederlandse bodems. Wat nieuw is voor PFAS voor stoftransport in vergelijking met andere verontreinigingen, is dat adsorptie aan het water-lucht (A-W) grensvlak een belangrijk proces dat tot extra retardatie kan leiden. Hier moet rekening mee worden gehouden bij stoftransport in onverzadigde bodems. Het effect van adsorptie aan het water-lucht (A-W) grensvlak in een typische Nederlandse situatie met hoge grondwaterstanden en een relatief hoge netto neerslag moet nog worden onderzocht.

Jaar van publicatie
2022

Meer informatie

Johan van Leeuwen
T +31 30 606 9580
E johan.van.leeuwen@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

BTO 2022.056 ©KWR

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vervoelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevens bestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Inhoud

1	Inleiding	4
2	Processen die relevant zijn voor uitspoeling en transport van PFAS in de bodem	6
2.1	Oppervlaktespanning	7
2.2	Adsorptie aan het lucht-water grensvlak	7
2.3	Adsorptie aan het water – vaste fase grensvlak (bodemdeeltjes)	15
2.4	Omzetting van precursoren	21
2.5	Colloïdaal gefaciliteerd transport	22
2.6	Vervluchting	23
2.7	Opname door biota	24
2.8	Microbiële omzetting	24
3	Conclusies en aanbevelingen	26

1 Inleiding

Per- en polyfluoralkyl stoffen (PFAS) zijn door de mens gemaakte chemicaliën die uitgevonden zijn in de jaren '30 van de vorige eeuw en daarna door de industrie in consumentenproducten worden verwerkt, vooral sinds de jaren '50 van de vorige eeuw (Wang et al., 2014). De sterke C-F binding (485 KJ/mol) zorgt ervoor dat PFAS thermodynamisch stabiel is, persistent voor hydrolyse, metabolisme, fotolyse en andere vormen van degradatie (Boiteux et al., 2012). Op dit moment zijn er ~5000 verschillende PFAS stoffen bekend (FDA, 2019), echter slechts circa 28 stoffen worden tijdens regulier onderzoek geanalyseerd in het zogenaamde basispakket PFAS met een detectie limiet van 0,1 ug/kg.ds voor grond (ProChem Duitsland). Voor grondwater worden veelal 26 stoffen gemeten met een detectielimiet van 0,1 – 0,2 ng/L (Aqualabzuid, okt. 2021) maar deze limiet verschilt sterk per laboratorium wat een eenduidige analyse van gegevens kan bemoeilijken.

Sommige PFAS worden gevormd door degradatie van onbekende PFAS stoffen, de zogenaamde precursors. Van de ~5000 bekende PFAS is 90% gecategoriseerd onder de groep precursors (Al Amin et al., 2020). Huidige analyse technieken kunnen bepaalde typen PFAS detecteren, maar niet de precursors. Om de onbekende precursor PFAS te detecteren, moeten nog nieuwe analysetechnieken worden ontwikkeld (Al Amin et al., 2020). Monstervoorbehandeling is essentieel voor het succes van analyses, maar tot heden is er nog geen kritische review gepubliceerd met betrekking tot dit onderwerp (Al Amin et al., 2020).

Doordat PFAS erg stabiel zijn, breken ze zeer slecht af en zijn ze zeer persistent in het milieu en accumuleren in onze leefomgeving. Deze accumulatie heeft tot gevolg dat bijna elke persoon in de wereld is blootgesteld aan PFAS en sporen van deze verbindingen in zijn bloed heeft (Naidu et al., 2020). Wetenschappelijke studies hebben aangetoond dat perfluorooctaansulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA) bio-accumuleren en een gevaar vormen voor de gezondheid van mens en dier. Toxische effecten bij dieren worden geassocieerd met hepatotoxiciteit, tumorontwikkeling, immuno-toxiciteit, neurotoxiciteit en werken hormoonverstorend. Bij de mens zijn verhoogd cholesterol, veranderde activiteit van lever enzymen, thyroïde en hypertensie bij zwangerschap aangetoond bij blootstelling aan een populatie vanaf de jaren '50 (<http://www.c8sciencepanel.org>). Bovendien accumuleren PFAS in gewassen en zijn onder andere aangetroffen in groenten zoals aardappelen, granen, en fruit (Ghisi et al., 2019). Omdat groenten, fruit en granen direct deel uitmaken van het menselijke dieet en indirect als voedsel voor vleesproductie kunnen ze als bijdrage worden gerekend aan de hoeveelheid PFAS waaraan het menselijk lichaam wordt blootgesteld (Klenow et al., 2013; Kowalczyk et al., 2012).

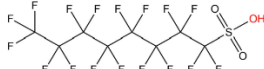



Persistentie van PFAS is sterk geassocieerd met de koolstofketenlengte. PFAS met meer dan vijf koolstofatomen zijn persistent en hebben mogelijk een hogere n-octanol/water partition coefficient (K_{ow} -waarde) dan PFAS met een kortere koolstof ketenlengte (Eriksen et al., 2010; Latała et al., 2009; Sáez et al., 2008). Reactiviteit wordt vooral beïnvloed door de niet gefluoreerde bindingen, zoals bijvoorbeeld bindingen aan de uiteinde van het molecuul met sulfon- of carboxylzuur (Fuchibe and Akiyama, 2006; O'hagan, 2008).

Door de doorgaans relatief goede wateroplosbaarheid van PFAS, wordt aangenomen dat water de belangrijkste manier van transport is door de verschillende milieuc compartimenten en biota. Relatief hoge concentraties van PFAS worden aangetroffen in effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI) (Llorca et al., 2012; Xiao et al., 2012) tot waardes van 500 – 1500 ug/L (bron: Aquafin). In grondwater worden meestal lage concentraties aangetroffen variërend van 1 ng/L tot enkele tientallen ug/L met uitzondering van Fire Fighting Foam (FFF) sites

waar concentraties worden aangetoond tot mg/L. Brandblusschuim is een bekende bron voor PFAS en worden daarom aangetroffen op brandweeroefenplaatsen (FFF-sites) op bijvoorbeeld luchthavens (Ahrens et al., 2015; Backe et al., 2013; Brambilla et al., 2015), zoals Schiphol en Soesterberg in NL (bron: expertise centrum PFAS). Ook zijn PFAS aangetroffen die uit stortplaatsen vrijkomen (Busch et al., 2010; Weber et al., 2011). Meer diffuse milieubelasting wordt veroorzaakt door uitstoot van PFAS naar de lucht, bekende locaties die recent in de media onder de aandacht waren zijn bijvoorbeeld: Chemours te Dordrecht, 3M te Antwerpen en Custom Powders te Helmond. Depositie vanuit de lucht, door uitstoot van de industrie en afvalverbrandingsinstallaties heeft waarschijnlijk gezorgd voor een diffuse bodemverontreiniging. Seasprays kunnen een bijdrage leveren aan atmosferische depositie (onderzoek in uitvoering).

Het is bekend dat PFAS diffuus en overal in ons land in de bodem aanwezig is. Op diverse locaties wordt de bodemverontreiniging niet alleen in de toplaag gemeten, maar ook dieper in de bodem tot in het grondwater. Dit betekent dat in ieder geval sommige PFAS zich mobiel gedragen en transport plaatsvindt vanaf het maaiveld naar het grondwater en een mogelijke bedreiging vormen voor de strategische (drink-)water reserves en irrigatie in de landbouwsector (VEWIN, EFSA-opinie PFAS over voedsel en drinkwater).

Het is voor de drinkwaterbedrijven belangrijk om te weten wat er op de winningen af komt als er PFAS-houdende grond aanwezig is in het intrekgebied van de winningen. Een gedegen inzicht in het gedrag van PFAS in onverzadigde bodems en watervoerende pakketten ontbreekt momenteel nog. Dit gebrek aan kennis wordt voor een belangrijk deel veroorzaakt door de stof specifieke eigenschappen waarvoor PFAS zijn gemaakt. PFAS zijn oppervlakte-actieve stoffen met een hydrofiele polaire kop en een hydrofobe apolaire staart (Figuur 1). Hierdoor gedragen ze zich potentieel anders in de ondergrond dan conventionele bodemverontreinigingen afkomstig van aardolie producten (benzine, gasolie en teer) en 'ontvetters' (gechloreerde koolwaterstoffen), welke veelal of hydrofiel of hydrofoob zijn. Als een molecuul aan de ene zijde hydrofiel is en aan de andere zijde hydrofoob, heeft dit een effect op de adsorptiemechanisme aan reactieve oppervlakken van vaste bodembestanddelen (adsorptie aan het water-vaste fase grensvlak). Daarnaast betekent dit dat deze moleculen zich bij voorkeur bevinden op het grensvlak van twee vloeistoffen (bijvoorbeeld water en olie) of op het grensvlak van water en lucht. Dit laatste heeft waarschijnlijk een groot effect op het transport van PFAS in de onverzadigde bodem.

Structure	Classification
	Perfluoroalkyl acid (PFAA) Perfluoroalkyl sulfonic acid (PFSA) Perfluorooctanoic sulfonic acid (PFOS)
	Perfluoroalkyl acid (PFAA) Perfluoroalkyl sulfonate (PFSA) Perfluorooctane sulfonate (PFOS)
	Perfluoroalkyl acid (PFAA) Perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) Perfluorooctanoic acid (PFOA)
	Polyfluoroalkyl carboxylic acid 2,2,3,3,4,4,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanoic acid

Figuur 1. Enkele voorbeelden van PFAS stoffen met hun kenmerkende hydrofiele kop en hydrofobe staart.

In deze rapportage zijn de processen die relevant zijn voor uitspoeling van PFAS vanuit de bovengrond naar het grondwater en transport in watervoerende pakketten in beeld gebracht en worden aanbevelingen gedaan voor benodigd onderzoek naar wat transport van PFAS betekent voor de grondwaterkwaliteit in de komende decennia.

2 Processen die relevant zijn voor uitspoeling en transport van PFAS in de bodem

Zoals in de introductie is aangegeven hebben PFAS vanwege hun specifieke moleculaire opbouw een afwijkend gedrag in de ondergrond ten opzichte van de meer conventionele stoffen die tot op heden in meer of mindere mate zijn bestudeerd. Het is daarom van belang om zicht te krijgen in de sturende factoren die het risico op uitspoeling en transport bepalen. Tabel 1 geeft een overzicht van acht relevante processen in onverzadigde en verzadigde zones die effect kunnen hebben op de uitspoeling van PFAS uit PFAS-houdende grond naar het grondwater en transport van PFAS in het grondwater. Alle acht beschreven processen zijn relevant voor de onverzadigde zone. Drie processen zijn niet of nauwelijks van belang in de verzadigde zone, namelijk adsorptie water-lucht grensvlak, vervluchtiging naar de gasfase en opname door biota. Voor de overige vijf processen geldt dat deze zowel in onverzadigde en verzadigde bodem invloed hebben op PFAS transport maar dat de omstandigheden sterk kunnen verschillen. Hierbij kan gedacht worden aan de pH en gehalten aan reactieve bodembestanddelen zoals organisch stofgehalten.

Uiteraard zijn er meer verschillen tussen de verzadigde en onverzadigde zone. In de onverzadigde zone is meer organische stof en meer zuurstof aanwezig dan in de verzadigde zone en transport is vooral verticaal. Bovendien is evapotranspiratie in dit deel van de bodem belangrijker. In de verzadigde zone is veel minder organisch stof en zuurstof aanwezig en is transport meer horizontaal. In de onverzadigde zone zijn chemische condities ook meer heterogeen dan in de verzadigde zone, daarom zijn de omstandigheden meer variabel. Wat bij PFAS anders is, is dat de hoeveelheid oppervlak water versus gasfase veel belangrijker is dan bij andere stoffen, omdat PFAS vooral op het scheidingsvlak van water-gasfase zullen gaan zitten. Door dit extra proces bij PFAS is de totale retardatie groter dan bij andere meer conventionele verontreinigingen. De huidige inzichten duiden er ook op dat de retardatie van PFAS is aanzienlijk groter in de onverzadigde zone ten opzichte van de verzadigde zone (bijvoorbeeld Brusseau, 2018).

In de volgende paragrafen zijn processen zoals weergegeven in tabel 1 beschreven en zijn de huidige wetenschappelijk inzichten voor PFAS transport samengevat.

Tabel 1. Overzicht van PFAS transport gerelateerde processen in bodem. Indien het proces een rol speelt is dit aangegeven met +, indien een proces geen rol speelt is dit aangegeven met -.

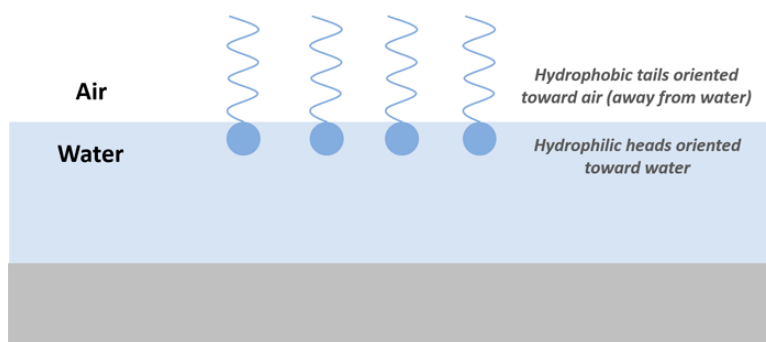
	Proces	Onverzadigde zone	Verzadigd zone
1	Oppervlaktespanning	+	+
2	Adsorptie aan lucht-water grensvlak	+	-
3	Adsorptie aan aan het water – vaste fase grensvlak (bodemdeeltjes)	+	+
4	Omzetting van precursoren naar stabiele PFAS	+	+
5	Colloïdaal gefaciliteerd transport	+	+
6	Vervluchtiging naar gasfase	+	-
7	Opname door biota	+	-
8	Microbiële afbraak	+	+

2.1 Oppervlaktespanning

Omdat PFAS oppervlakte-actieve stoffen zijn, kunnen ze leiden tot oppervlaktespanning verlagings van de vloeistof waarin ze zijn opgelost. Omdat de oppervlaktespanning ervoor zorgt ervoor dat een wateroppervlak zich als een gespannen vliesje gedraagt kan een verlagings van de oppervlaktespanning kan invloed hebben op het watertransport in de bodem. Deze processen vinden echter alleen plaats bij relatief hoge concentraties van meer dan enkele tientallen mg/L, en spelen geen rol in de diffuus belaste bodemsystemen met relatief lage PFAS concentraties (ng/L tot enkele µg/L) in het poriewater die voor dit onderzoek relevant zijn. Onderzoeken van ondermeer Zeng & Guo (2021), Brusseau (2020) en Brusseau et al. (2021) tonen aan dat er geen extra stroming van water optreedt door verlagings van de oppervlaktespanning onder met PFAS verontreinigde locaties. Dit betekent dat dit proces geen effect heeft op het transport van PFAS in onverzadigde zones.

2.2 Adsorptie aan het lucht-water grensvlak

De effecten van PFAS eigenschappen op het transport zijn complex en nog niet uitgebreid onderzocht. Omdat PFAS zowel hydrofobe en hydrofiële eigenschappen hebben zullen veel PFAS bij voorkeur films vormen op het lucht-watergrensvlak, met de hydrofobe koolstof-fluor (C-F keten) staart naar de lucht gericht en de hydrofiële kopgroep opgelost in het water (Figuur 2) of met de hydrofiële kop in het water en de hydrofobe staart in een andere niet mengbare vloeistof in de literatuur bekend als non aqueous phase liquid (NAPL). Het Gas-water grensvlak is in elke onverzadigde zone van belang waar PFAS zich bevindt en vloeistof-vloeistof grensvlak, incidenteel waar ernstige bodemverontreiniging in de vorm van NAPL aanwezig is. De affiniteit voor PFAS om zich op het gas-water oppervlak te bevinden zorgt er voor dat er accumulatie van PFAS aan het grensvlak tussen water en lucht kan plaatsvinden. Dit beïnvloedt ook het atmosferisch transport en depositie van PFAS door aerosolen. Omdat in de onverzadigde zone waar naast bodemdeeltjes en water ook lucht aanwezig is beïnvloedt de grootte van water lucht oppervlak het transportgedrag van PFAS. Naast de oppervlakteadsorptie aan bodemdeeltjes zoals organisch materiaal, kleimineralen en ijzer- of aluminiumoxides (zie paragraaf 2.3) hebben PFAS een aanvullend adsorptiemechanisme namelijk de adsorptie aan lucht-water grensvlakken. Dit adsorptiemechanisme leidt tot extra retardatie van de stof die op een vergelijkbare manier kan worden beschreven als de adsorptie aan bodemdeeltjes. De retardatie is een factor die aangeeft hoeveel keer een opgeloste stof langzamer getransporteerd wordt dan een stof die zich conservatief gedraagt (en dus met dezelfde snelheid als het water verplaatst). In de verzadigde zone speelt dit proces logischerwijs geen rol.



Figuur 2. Voorbeeld van verwachte oriëntatie en accumulatie van PFAS op lucht-water grensvlak (bron: Krafft and Riess, 2015).

Adsorptie aan het lucht-water grensvlak kan worden beschreven als (Guo et al., 2020):

$$C_{aw} = A_{aw}K_{aw}C_{aq}$$

Waarin C_{aw} de concentratie is aan het lucht-water grensvlak. A_{aw} het oppervlak is van het lucht-water grensvlak (cm^2/cm^3). K_{aw} is de lucht-water adsorptiecoëfficiënt (cm^3/cm^2) en C_{aq} is de concentratie in de waterfase. Retardatie aan het lucht-watergrensvlak kan vervolgens beschreven worden als (Brusseau, 2018):

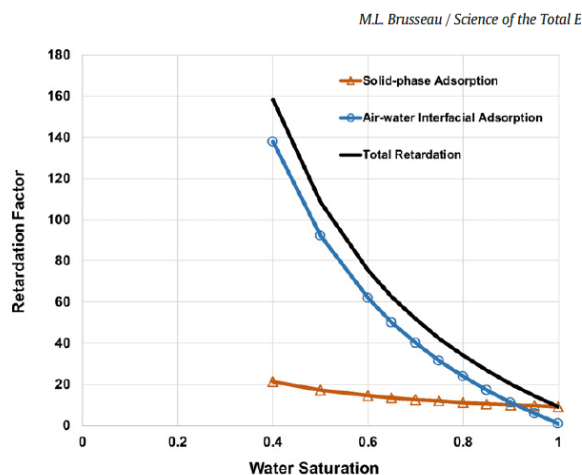
$$R_{aw} = 1 + K_{aw}A_{aw}/S_w R$$

Waarin R_{aw} de retardatie factor aan het lucht-watergrensvlak is en S_w de waterverzadiging. De A_{aw} is ook afhankelijk van de waterverzadiging en is nul bij volledige verzadiging (zo ook volgende paragraaf). De retardatievergelijking laat zien dat verandering in waterverzadiging twee keer doorwerkt in de lucht-water grensvlak retardatie: het bepaalt de waarde van de A_{aw} en zit ook nog direct in deze vergelijking. Dit heeft als gevolg dat de lucht-water grensvlak retardatie niet lineair afhankelijk is van de waterverzadiging. Figuur 3 geeft een voorbeeld hiervan voor PFOS. Hierin is zowel een berekende retardatie als gevolg van adsorptie aan bodemdeeltjes (solid-phase adsorption) als adsorptie aan het lucht-water grensvlak weergegeven (PFAS adsorptie aan bodemdeeltjes wordt nader uitgelegd in hoofdstuk 2.3). Bij volledig waterverzadigde poriën is de retardatiefactor door adsorptie aan het lucht-watergrensvlak gelijk aan 1 (er is dan geen lucht-water grensvlak). Beide retardatiefactoren nemen toe bij een afnemende waterverzadiging maar het verband is bij de lucht-water adsorptie veel sterker dan bij de adsorptie aan bodemdeeltjes. Voor dit laatste proces wordt de retardatie beschreven als:

$$R_{ws} = 1 + K_d \rho_b / S_w$$

Waarin R_{ws} de retardatie factor aan water-solids grensvlak is en K_d de partiticoëfficiënt is en ρ_b de bulkdichtheid van de bodem (gr/cm^3). Ook deze retardatie is dus afhankelijk van de waterverzadiging van de bodem.

Voor het duiden van adsorptie aan het lucht-water grensvlak op het PFAS transport in onverzadigde zones is het noodzakelijk om informatie te hebben over de A_{aw} en de K_{aw} . Naast de waterverzadiging wordt A_{aw} bepaald door eigenschappen van de bodem en K_{aw} is een stoffeigenschap. Beide parameters worden in de volgende paragrafen verder toegelicht.



Figuur 3: Invloed van de waterverzadiging op de PFOS retardatie voor vaste-fase adsorptie en lucht-water adsorptie en de som van beide (bron: Brusseau, 2018).

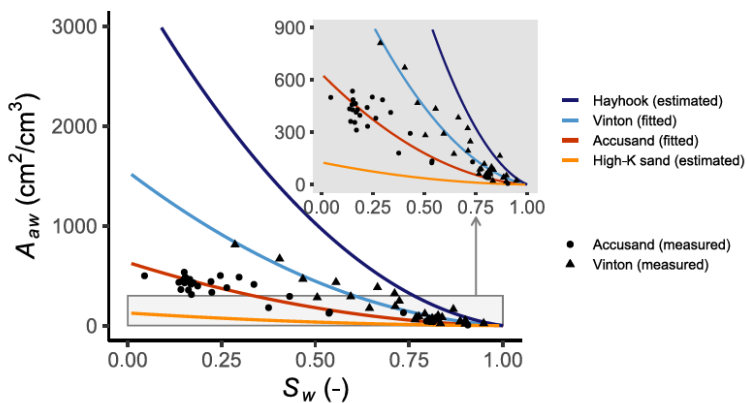
2.2.1 Oppervlakte van het lucht-water grensvlak (air-water interfacial adsorption)

Het lucht-water grensvlak (air-water interfacial area, A_{aw}) in bodems wordt op twee manier gevormd: 1) grensvlakken van hoekwater, de zogenaamde meniscus tussen lucht en water, en 2) grensvlakken tussen filmwater en korreloppervlakken (Jiang et al., 2020), zie figuur 4. De combinatie van beide (hoekwater en filmwater gerelateerde grensvlakken) wordt als het totale lucht-water grensvlak oppervlak beschouwd (figuur 4).

De A_{aw} in bodems is afhankelijk van de zuigspanning, waterverzadiging, drainage en het tegenovergestelde van drainage: imbibitie (Hassanizadeh and Gray, 1993; Reeves and Celia, 1996; Schaefer et al., 2000). De wijze waarop de waarde van A_{aw} afhangt van de waterverzadiging is dus bodem specifiek en deze waarde kan in een bodemprofiel in de tijd sterk variëren als gevolg van neerslag en verdamping maar ook door veranderingen in de grondwaterstand. Guo et al. (2020) benaderen de A_{aw} als een functie van waterverzadiging S_w met onderstaande vergelijking, die is gefit aan lucht-water grensvlakgegevens gemeten in kolomexperimenten.

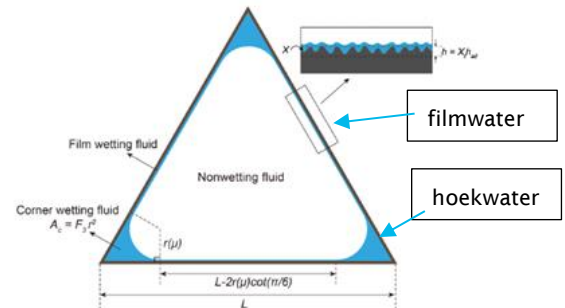
$$A_{aw} = X_2 S_w^2 + X_1 S_w + X_0$$

Waarin x_2 , x_1 en x_0 gefitte parameters zijn. Figuur 5 geeft een voorbeeld van de relatie van de A_{aw} en de S_w die (Zeng and Guo, 2021b) gebruiken voor modellering van PFAS transport in vier verschillende bodems.



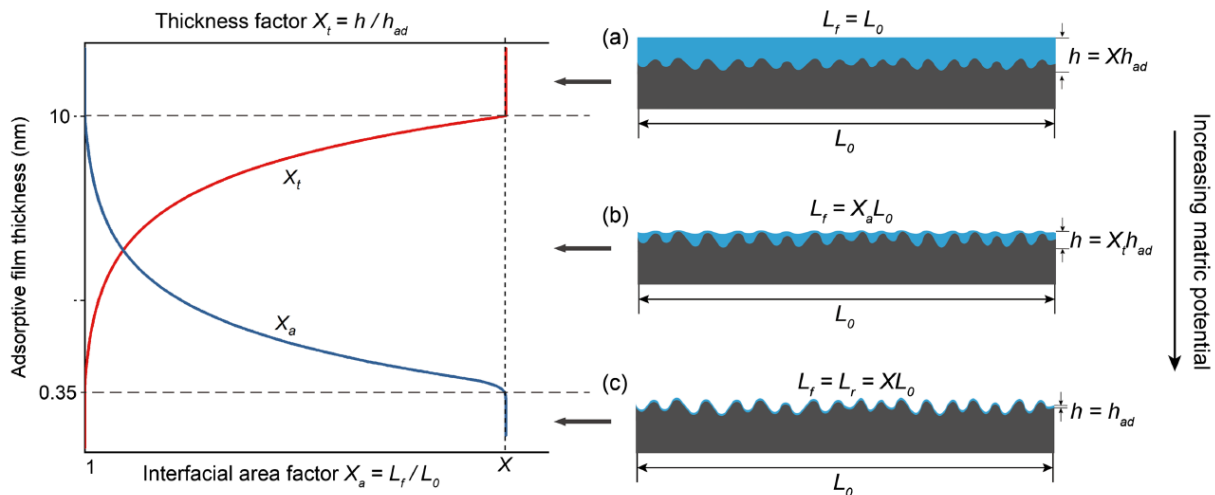
Figuur 5. het oppervlak is van het lucht-water grensvlak (A_{aw}) als functie van de waterverzadiging (S_w) in vier bodems uit de studie van Zeng & Guo (2021). De korrelgrote van de bodems neemt af in volgorde High-K sand < Accusand < Vinton < Hayhook.

Silva et al., (2020) beschrijven de afhankelijkheid tussen A_{aw} en S_w als een functie die direct gekoppeld is aan bodem-water retentie curves (soil-water retention curves, SWRC). In deze retentie curves zitten bekende (bodempysische) parameters zoals de lucht-wateroppervlaktespanning, het verzadigde watergehalte, de dichtheid van water, de zwaartekrachtversnelling en de zuigspanning. De grote van A_{aw} neemt toe met afnemende S_w en benadert het geometrisch oppervlak van het poreuze medium als S_w het restwatergehalte benadert



Figuur 4. schematische voorstelling van een gedeeltelijk gedraineerde porie en de distributie van hoek- en filmwater (bron: Jiang et al. 2020).

Een extra complicerende factor in de A_{aw} is dat het oppervlak van het film gerelateerde water (filmwater) wordt beïnvloed door de mate van oneffenheid van het oppervlak van de bodemdeeltjes en de dikte van het filmwater (figuur 5). Om oppervlakte verschillen te duiden als gevolg van de ruwheid of oneffenheid van de bodemdeeltjes wordt zowel de rechtstreekse lengte in vogelvlucht gebruikt als de lengte over de hobbelige structuur (figuur 5).

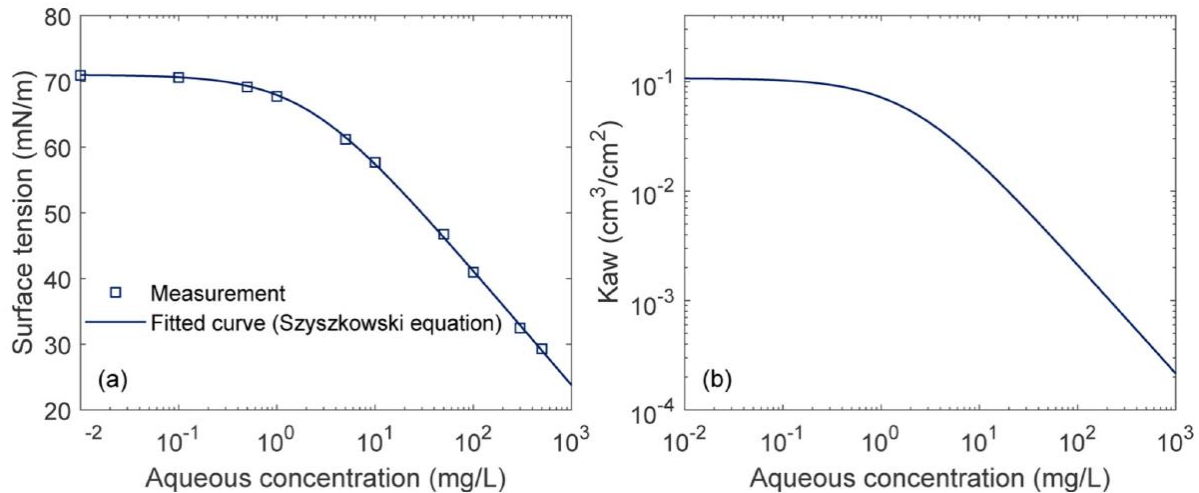


Figuur 6. De relatie tussen de mate van oneffenheid van bodemdeeltjes oppervlak factor X , waterfilm dikte factor (X_t), oppervlakte tussen water en lucht factor (X_a), equivalente waterfilm dikte (h), en de waterfilm dikte had (logschaal as) (h_{ad}). De waterfilm configuraties zijn verdeeld in drie regimes: (a) dikke waterfilm, (b) middelmatige waterfilm, (c) dunne waterfilm. L_0 = de lengte van het vlak in een porie tussen twee meniscussen, L_r is de lengte tussen twee meniscussen over de oneffenheid van de bodemdeeltjes en L_f is de lengte van de waterfilm (bron: Jiang et al 2020).

Er zijn meerdere methoden beschikbaar voor het meten of schatten van het lucht-watergrensvlak, waaronder röntgenmicrotomografie (XMT), verschillende waterige en gasfase grensvlak-tracer-test (ITT)-methoden en thermodynamische schattingsmethoden (Brusseau & Guo, 2021).

2.2.2 Lucht-water grensvlak adsorptie coëfficiënt

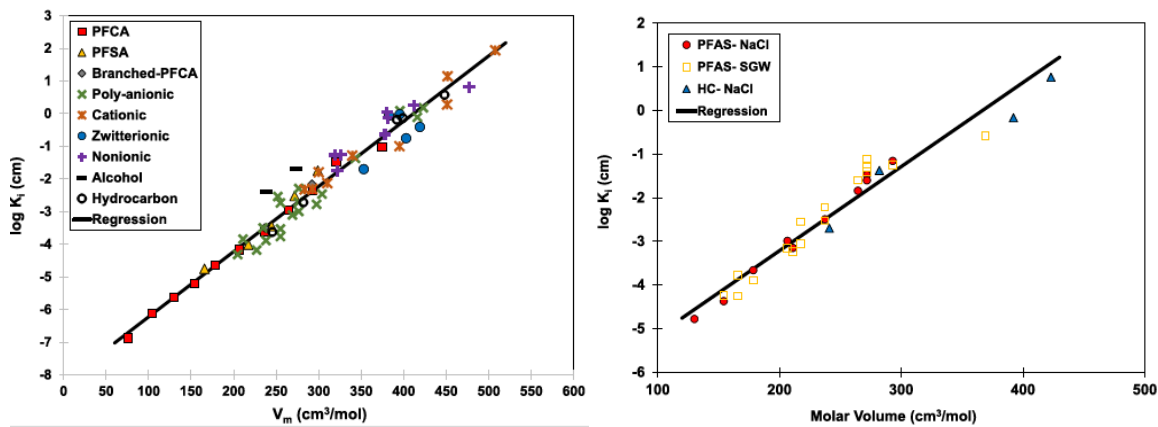
De adsorptiecoëfficiënt voor het lucht-water grensvlak (K_{aw}) is een stof-specifieke en concentratie-afhankelijke parameter. Deze parameter is stof-specifiek omdat de waarde toeneemt met een toenemende C-F ketenlengte. Dus hoe langer de ketenlengte hoe grotere de affiniteit van de stof om zich op het lucht-water grensvlak te begeven. Daarnaast is deze parameter afhankelijk van de concentratie van de stof. Het algemene beeld is dat de waarde van de K_{aw} ongeveer constant is tot een bepaalde concentratie en daarna afneemt (zie Figuur 7b als voorbeeld voor PFOS). De concentratie-afhankelijke afname van deze coëfficiënt is gerelateerd aan de oppervlaktespanning (Figuur 7a). Dit speelt eigenlijk alleen bij hogere concentraties (in Figuur 7b vanaf een PFOS concentratie ongeveer 1 mg/L). Voor diffuus belaste bodems is dit dus niet relevant waardoor uitgegaan kan worden van een constante waarde voor de K_{aw} . Daarnaast speelt de waterchemie zoals ionsterkte en ionsamenstelling en de eventuele aanwezigheid van andere PFAS stoffen een rol in de waarde van K_{aw} .



Figuur 7. (a) gemeten en gefitte oppervlaktespanning als functie van PFOS concentratie en (b) berekende lucht-water grensvlak adsorptie coëfficiënt K_{aw} als functie van de PFOS concentratie in oplossing (bron: Guo et al., 2020).

Brusseau (2019) heeft de invloed van de molecuulstructuur op de K_{aw} nader onderzocht. De in deze studie geëvalueerde PFAS omvatten homologe reeksen van perfluorcarboxylaten en perfluorsulfonaten, vertakte perfluoralkylen, polyfluoralkylen, alcohol-PFAS en niet-ionische PFAS. De K_{aw} waarden variëren over acht ordes van grootte en zijn een functie van de moleculaire structuur. Resultaten van kwantitatieve-structuur/eigenschap-relatie (QSPR)-analyses tonen aan dat een model dat molaire volume (V_m) van de PFAS als descriptor gebruikt een goede voorspellingen geeft van $\log K_{aw}$ -waarden voor lucht-water-grensvlakadsorptie voor een groot bereik van PFAS stoffen. Dit model gaf (veel) betere resultaten dan de modellen waarbij het molecuulgewicht, het aantal fluoratomen, het aantal koolstofatomen of het aantal koolstofatomen in de staart als descriptor is gebruikt.

De regressie tussen de K_{aw} -waarden en het molaire volume had een R^2 van 0,94 (figuur 9a). Er moet echter worden opgemerkt dat de meeste verzamelde oppervlaktespanningsgegevens die werden gebruikt om K_{aw} te bepalen, betrekking hadden op gedeïoniseerd water. In werkelijkheid is bekend dat de aanwezigheid van zouten de oppervlakteaactiviteit van oppervlakte-actieve stoffen verhoogt, en daarom moeten de waarden van Brusseau (2019) als conservatief worden beschouwd in vergelijking met de omstandigheden in natuurlijke systemen (d.w.z. ze zullen gemakkelijker adsorberen op het lucht-water grensvlak in natuurlijke systemen). Bovendien was de dataset gebaseerd op systemen met één opgeloste stof, en dus wordt verwacht dat de aanwezigheid van co-contaminanten ook een effect zal hebben. Brusseau & van Glubt (2021) hebben de QSPR-analyse uitgebreid met meer milieu realistische oplossingen (d.w.z. inclusief ionen), en gebruikten deze nieuwe gegevens om de regressie tussen molaire volume van PFAS en K_{aw} te herzien (figuur 9b).



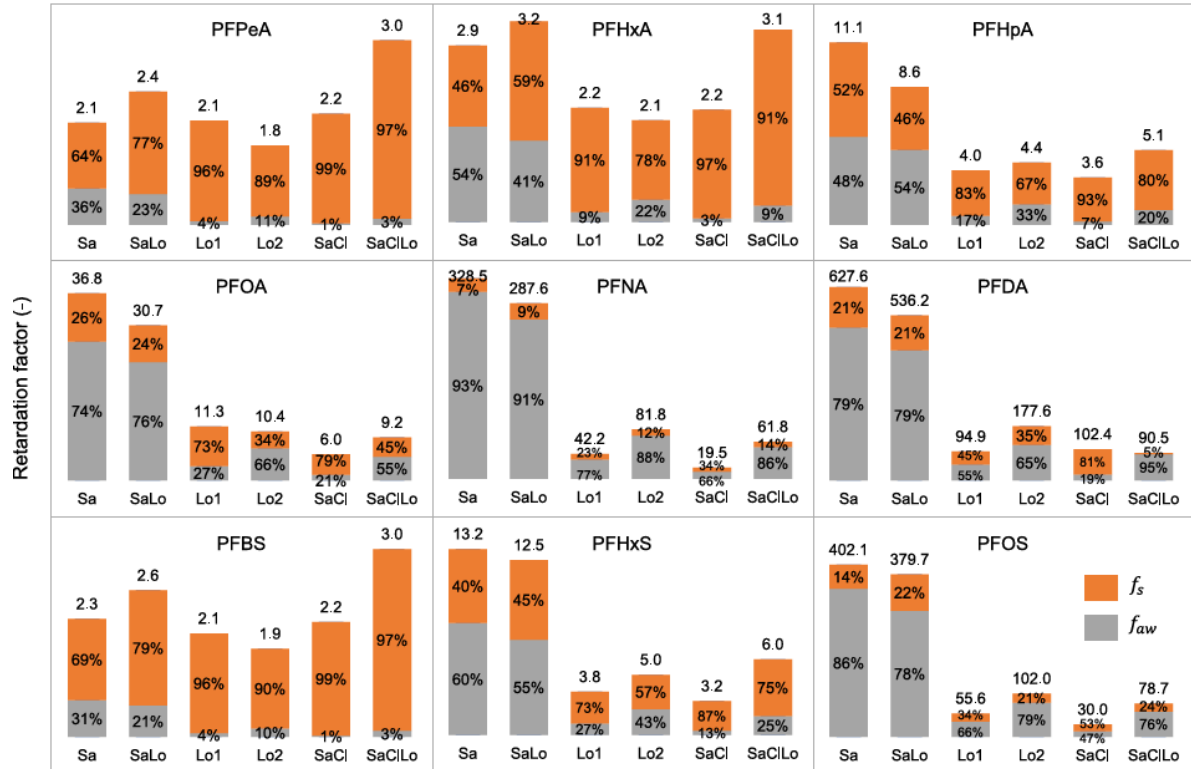
Figuur 8a en b. (links) QSAR model voor de lucht water adsorptie coëfficiënt (K_{ow}) versus het molaire volume uit Brusseau (2019) (de regressievergelijking $\log K_{ow} = 0.21 V_m - 8.56$, $R^2 = 0.94$ en (rechts) aangepast QSAR model voor meer natuurlijke oplossingen (uit Brusseau & Van Glubt, 2021). De K_{ow} -waarden zijn in deze studie berekend op basis van oppervlaktespanning gegevens gemeten in 0,01 M NaCl of 0,006 en 0,01 M synthetisch grondwater (SGW)-oplossingen. HC staat voor oppervlakte actieve koolwaterstoffen (de regressievergelijking is $\log K_{ow} = 0,019 V_m - 7,1$, $R^2 = 0,946$).

2.2.3 Inzicht in lucht-water retardatie op basis van recente modelontwikkelingen

Guo et al. (2022) hebben recentelijk een vereenvoudigd analytisch model gepubliceerd om transport van PFAS in onverzadigde zones te berekenen. Dit model gaat uit van steady-state stromingsomstandigheden en een homogeen bodemprofiel. Met dit model is voor negen verschillende PFAS in zes verschillende bodemtypes de totale retardatie factor, de retardatie door adsorptie aan het lucht-water grensvlak en de retardatie door adsorptie aan bodemdeeltjes berekend (zie Figuur 9). Uit figuur kan worden afgeleid dat:

- De totale retardatie factor in dezelfde bodem toeneemt met de ketenlengte van de PFAS.
- Bij het toenemen van de ketenlengte de affiniteit van de stof voor adsorptie aan het lucht-water grensvlak groter wordt, zowel in absolute zin als relatief en opzicht van de adsorptie aan bodemdeeltjes.
- De affiniteit voor adsorptie aan bodemdeeltes wordt groter bij toenemende ketenlengte.
- De zandgronden vooral voor de langer PFAS een grotere retardatie factor hebben dan de fijnkorrelige leem en kleibodems. Dit wordt toegeschreven aan de lucht-water grensvlak adsorptie. De reden voor deze nogal contra-intuïtieve observatie is dat, voor een gegeven infiltratiesnelheid (deze was hetzelfde voor alle zes bodemtypes), de fijnkorrelige bodems een veel hogere waterverzadiging hebben. Dit leidt tot een veel kleiner lucht-water grensvlak en daardoor tot verminderde adsorptie aan het lucht-water grensvlak waardoor ook de

totale retardatie lager is in fijnkorrelige bodems ten opzicht van de zandbodems.

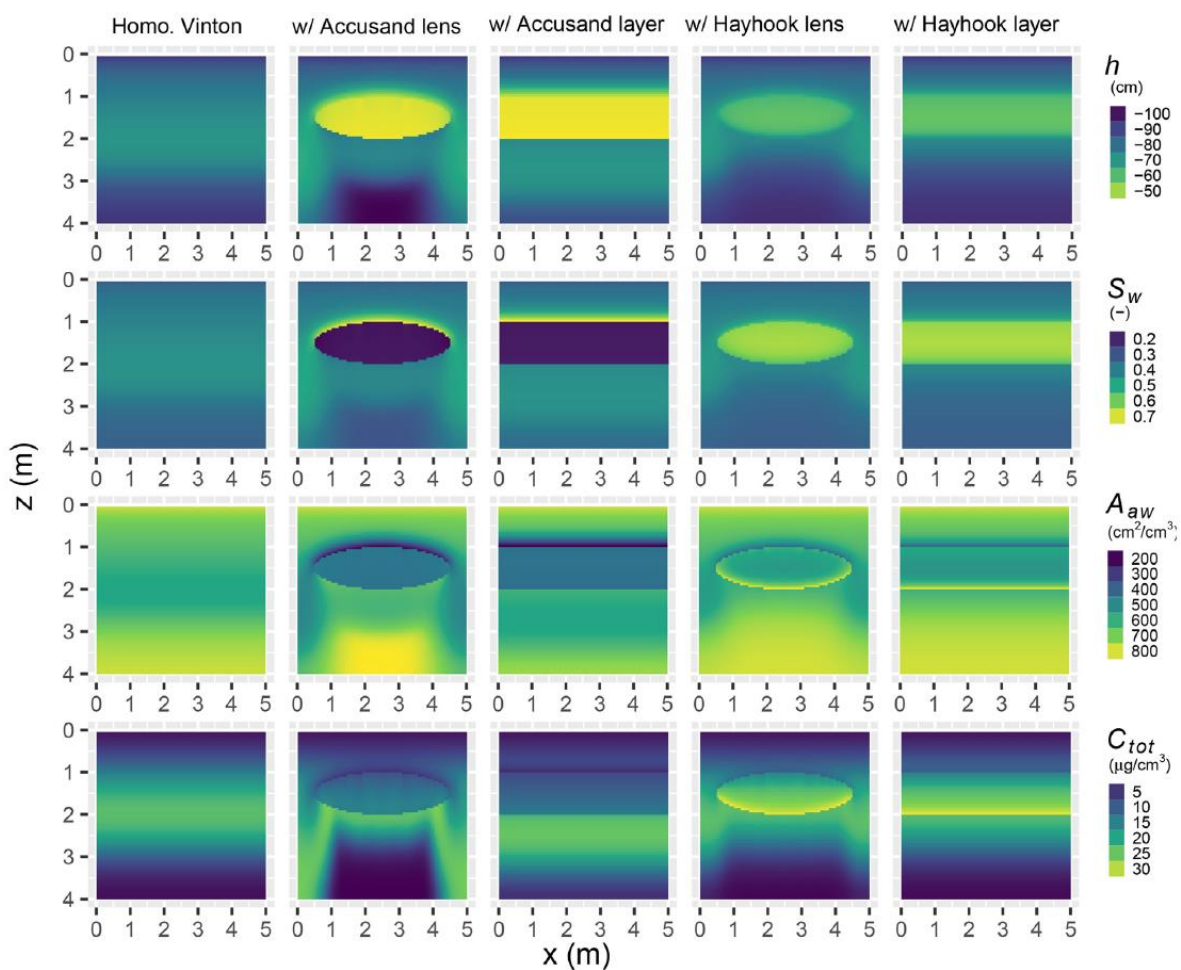


Figuur 9. Berekende retardatiefactoren voor negen PFAS in een homogene onverzadigde zone representatief voor zes bodems bij een constante infiltratieflux. De bodemsoorten zijn: zand (Sa), zandig leem (SaLo), twee leemgronden (Lo1 en Lo2), zandig klei (SaCl) en zandig klei leem (SaClLo). Het getal boven elk staaf is de totale retardatie factor. De oranje en grijze delen van de staaf representeren de fractie als gevolg van respectievelijk, de adsorptie aan bodemdeeltjes (f_s) en adsorptie aan het lucht-water grensvlak (f_{aw}) (uit: Guo et al., 2022).

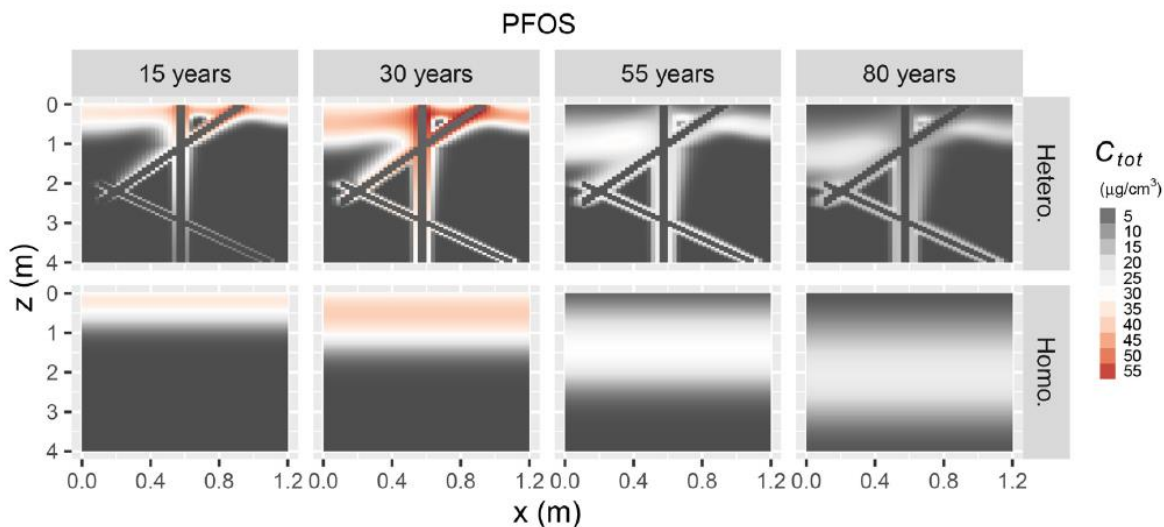
De gevoeligheid van de totale retardatie voor de waterverzadiging, waarbij een hoge waterverzadiging tot een sterke afname van de retardatie factor leidt, heeft ook het gevolg dat PFAS transport in onverzadigde zones sterk afhankelijk is van heterogeniteit in lithologie en preferente stroombanen. In preferente stroombanen neemt de waterverzadiging lokaal sterk toe (tot volledige verzadiging). Hierdoor neemt het oppervlak van het lucht-water grensvlak af waardoor ook de retardatiefactor afneemt. Zeng & Guo (2021) geven twee voorbeelden van PFOS transportberekeningen in heterogene onverzadigde zones met interessante resultaten.

- Figuur 10 geeft de resultaten van modelberekeningen voor de zuigspanning (h), waterverzadiging (Sw), oppervlak van het lucht-water grensvlak (A_{aw}) en de PFOS concentratie (C_{tot}) in een homogeen bodemprofiel (Homo. Vinton) en in bodemprofielen met een verschillende heterogeniteit in de vorm van een lens of een horizontale laag met een afwijkende textuur. Accusand is een grofkorrelig materiaal; Vinton en Hayhook is fijnkorrelig materiaal. De heterogeniteit leidt tot lokale verschillen in Sw en A_{aw} die het PFOS transport aanzienlijk beïnvloedt. De modellen met een heterogeniteit in de vorm van een lens laten duidelijk zien dat het PFAS transport naar de diepte daar sneller gaat dan in het homogeen bodemprofiel en het bodemprofiel met de volledige laag met een afwijkende textuur.
- Figuur 11 geeft de resultaten van modelberekeningen van PFOS transport in een homogeen bodemprofiel en in een bodemprofiel met enkele kanalen met een hogere doorlatendheid wat leidt tot preferente

stroombanen. De waterverzadiging in preferente stroombanen kan snel toenemen. Dit zorgt daar voor verlaging van de A_{aw} waardoor de retardatie van PFOS sterk wordt verlaagd. De modelberekeningen laten duidelijk zien dat in het bodemprofiel met de preferente stroombanen er een versneld transport van PFAS naar de diepte plaatsvindt.



Figuur 10. Modelberekeningen van zuigspanning (h), waterverzadiging (S_w), oppervlak AWI (A_{aw}) en de PFOS concentratie (C_{tot}) na 78 jaar PFAS uitspoeling (bron: Zeng & Guo, 2021).



Figuur 11. 2D profielen van PFOS concentraties in de tijd met en zonder hoge banen met een hoge doorlatendheid (bron: Zeng & Guo, 2021).

Onzekerheden

De in deze paragraaf beschreven processen zijn waarschijnlijk belangrijk om het transport van PFAS in onverzadigde zones beter te snappen en te kunnen voorspellen. Tegelijk zijn er nog veel onzekerheden ten aanzien van de lucht-water grensvlak adsorptie die in het vervolg aandacht behoeven. Enkelen zijn hieronder gegeven:

- De bepaling van het oppervlak van het lucht-water grensvlak (A_{aw}) en hoe deze afhankelijk is van het bodemtype, de ruwheid van de korrels en de waterverzadiging. Er zijn meerdere methoden beschikbaar voor het meten of schatten van het lucht-water grensvlak, waaronder röntgenmicrotomografie (XMT), verschillende waterige en gasfase grensvlak-tracer-test (ITT)-methoden en thermodynamische schattingsmethoden (Brusseau & Guo, 2021). Welk in de praktijk het beste werkt en hoe realistische waarden voor typisch Nederlandse bodem kunnen worden verkregen is op dit moment nog niet duidelijk.
- De waarde van de lucht-water grensvlak adsorptiecoëfficiënt (K_{aw}) is sterk afhankelijk van de lengte van PFAS verbindingen, hoewel sommige stoffen getest zijn, is dit voor veel andere nog onbekend en is momenteel geen data beschikbaar. Er zijn wel relevante ontwikkelingen waarbij de K_{aw} stofspecifiek kan worden voorspeld op basis van het molaire volume van de stof.
- De hierboven beschreven inzichten zijn gebaseerd op studies naar PFAS gedrag in de onverzadigde zone op verontreinigde locaties met hoge concentraties PFAS (met name locatie waar veel geoefend is met brandblusschuim). Het is nog onduidelijk hoe deze processen uitwerken bij de veel lagere concentraties in de bodem bijvoorbeeld in geval van diffuse belasting door atmosferische depositie.

2.3 Adsorptie aan het water – vaste fase grensvlak (bodemdeeltjes)

Adsorptie van organische microverontreinigingen aan bodemdeeltjes is een veel bestudeerd proces dat in belangrijke mate de verspreiding van zulke stoffen in bodem en grondwatersystemen bepaalt. De adsorptie van veel organische microverontreinigingen is het gevolg van hydrofobe interactie met het organisch materiaal in de bodem. Het organisch materiaalgehalte van de bodem is daarom een belangrijke parameter die het transport van organisch microverontreinigingen bepaalt. Het ‘klassieke’ model beschrijft de adsorptie van organische microverontreinigingen aan bodemdeeltjes met een lineaire distributiecoëfficiënt door middel van:

$$K_d = C_s / C_{aq}$$

en

$$K_d = f_{oc}K_{oc}$$

waarin:

C_s = concentratie geadsorbeerd

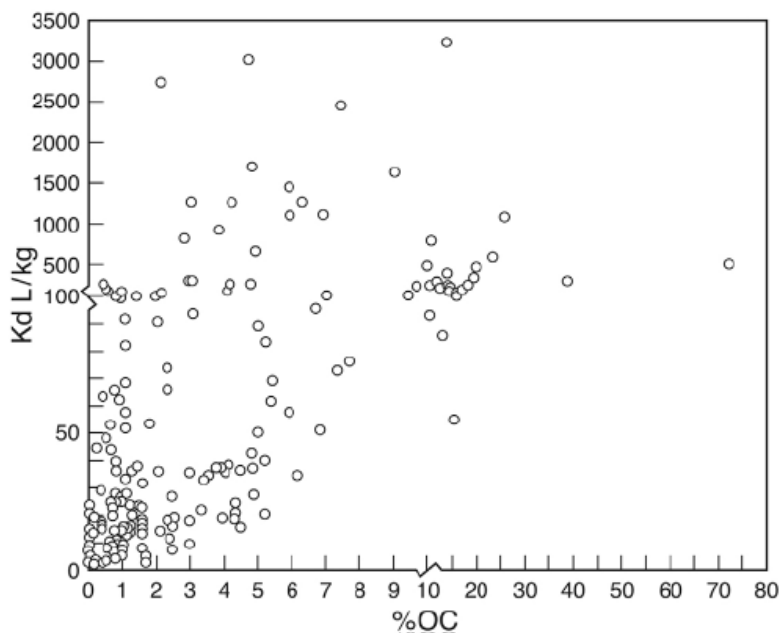
C_{aq} = concentratie in oplossing

K_d = De verdelingscoëfficiënt voor organische verbindingen evenredig met de organisch koolstoffractie in de bodem:

f_{oc} = fractie organisch koolstof (OC) (kgOC/kgDS)

K_{oc} = verdelingscoëfficiënt betrokken op organisch koolstof

Ook PFAS adsorberen aan bodemdeeltjes, maar hiervoor geldt dat door hun unieke eigenschappen deze vaste fase adsorptie anders werkt dan dat we tot nu toe gewend zijn met meer conventionele organische microverontreinigingen. Net zoals bij de lucht-water grensvlak adsorptie is ook dit afwijkende gedrag het gevolg van de molecuulstructuur van PFAS met een hydrofiele kop en een hydrofobe staart. Deze combinatie van hydrofobe en hydrofiele eigenschappen van PFAS maakt dat het sorptiegedrag niet verklaard kan worden door alleen het organisch koolstofgehalte van een bodem (Li et al., 2018). Voor PFOS is dit geïllustreerd in Figuur 12 waarin duidelijk te zien is dat er op basis van een groot aantal literatuurbronnen geen relatie bestaat tussen K_d waardes en het organisch koolstofgehalte en er dus geen sprake is van een vaste K_{oc} voor PFOS.

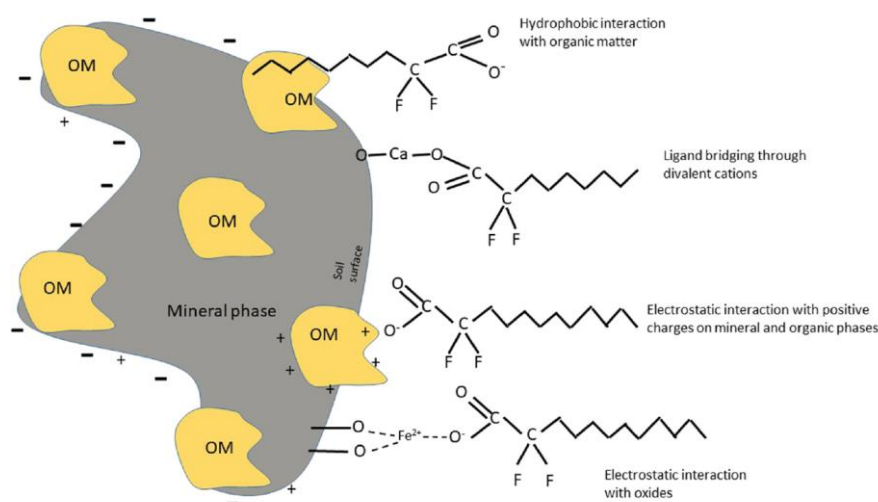


Figuur 12. Relatie tussen peer-reviewed literatuur K_d waardes voor PFOS en organisch koolstof gehalten ($R^2 = 0.05$, $n = 178$) (bron: Li et al., 2018).

Bij PFAS zijn er meerdere sorptiemechanismes aan bodemdeeltjes mogelijk. Een conceptueel figuur voor de mogelijke sorptiemechanismes is weergegeven in Figuur 13 (Li et al., 2018). Dit model onderscheidt:

- hydrofobe sorptie van de staart van een PFAS molecuul aan organisch materiaal en
- elektrostatische sorptie van de kop van een ander PFAS molecuul aan organisch materiaal of minerale bodemdeeltjes.

Er wordt momenteel veel onderzoek gedaan naar de vaste-fase adsorptie van PFAS op basis van de verschillende eigenschappen van PFAS moleculen, met name gericht op de verwijdering van PFAS tijdens afvalwaterzuivering en drinkwaterbehandeling. Krop et al. (2020) hebben bijvoorbeeld 'Independent Mode' (IM) model ontwikkeld dat de sorptie van PFAS aan niet natuurlijke adsorbens beschrijft als twee onafhankelijke sorptieprocessen waaraan de niet-polaire en ionisch-polaire kenmerken van het molecuul verschillend bijdragen.



Figuur 13. Conceptuele figuur van de mogelijke sorptiemechanismen van PFAS's aan oppervlaktes van bodemdeeltjes. Mechanismen worden getoond voor een carbonzuur, maar zouden vergelijkbaar zijn voor een sulfonzuur waar de COO-functionele kop zou worden vervangen door SOO⁻ (bron: Li et al, 2018).

2.3.1 Hydrofobe en elektrostatische interactie

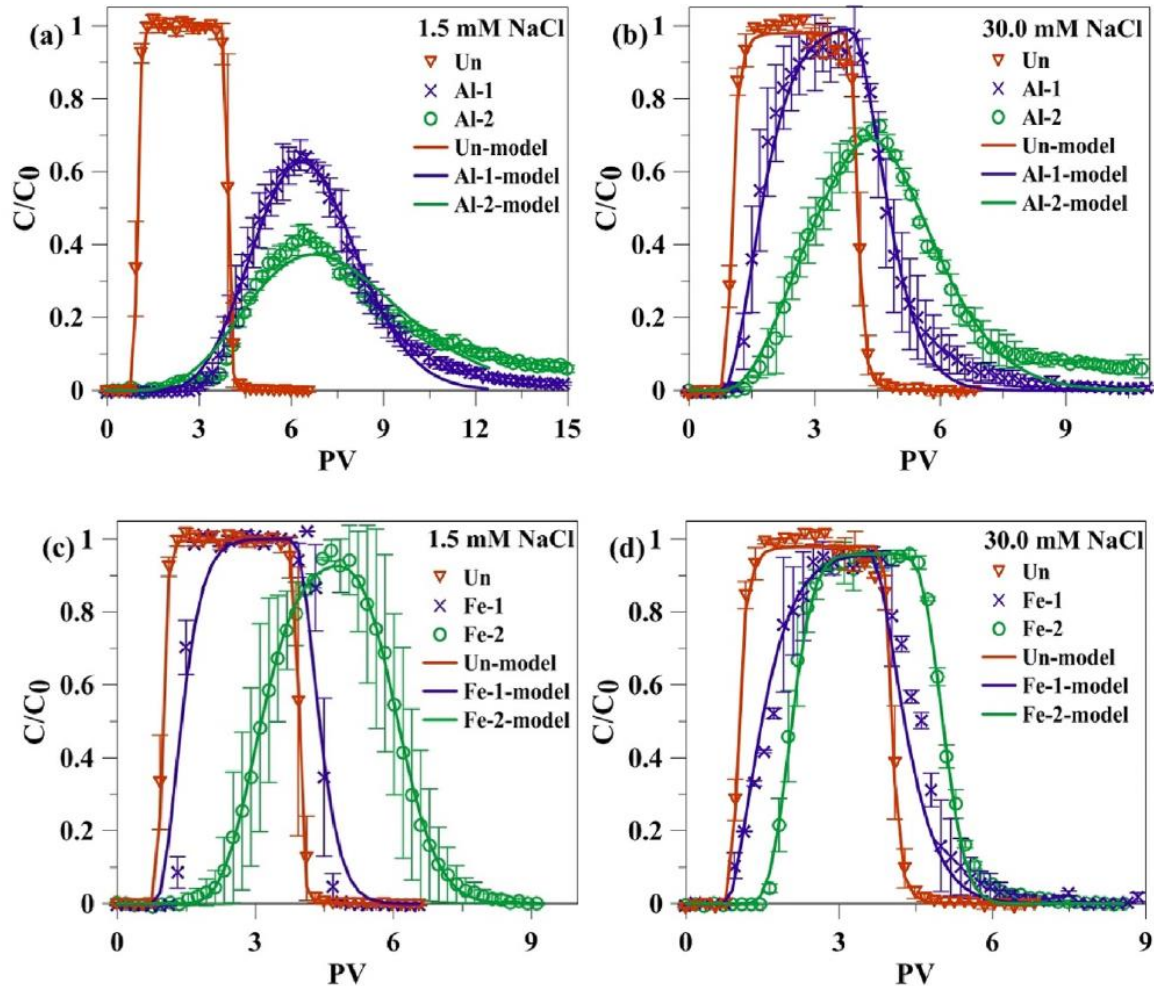
Hydrofobe verbindingen zijn geneigd om hydrofobe (niet-polaire) bindingen aan te gaan met organisch materiaal. De intensiteit van de hydrofobe sorptie van PFAS neemt toe met de ketenlengte. Hieraan is al relatief veel onderzoek gedaan (zie bijvoorbeeld Du et al., 2014; Higgins and Luthy, 2006; Li et al., 2018). De perfluorsulfonzuren (PFSA's) of perfluorcarbonzuren (PFCA's) met een langere C-F-ketenlengte hebben een lagere oplosbaarheid in water en zijn meer hydrofoob. Hierdoor is hun adsorptiecapaciteit hoger wanneer er sprake is van hydrofobe interactie met de bodemmatrix.

Elektrisch geladen verbindingen (zoals ionen) kunnen een elektrostatische binding aangaan met geladen oppervlaktes van bodemdeeltjes. De hydrofiele carbonzuur of sulfonzuur kop van PFAS is na dissociatie van het proton negatief geladen. Deze kunnen dus een binding aangaan met positief geladen oppervlaktes in bodems/sedimenten. Ook dit kan weer organisch materiaal zijn maar daarnaast wordt het belang van mineralen bodembestanddelen in PFAS adsorptie steeds meer onderkend. Oppervlaktes van bodemdeeltjes (zowel organische als minerale bestanddelen) hebben altijd een zeker lading. De hoeveelheid elektrisch geladen oppervlaktegroepen varieert sterk per bodembestanddeel. Daarnaast kunnen de individuele oppervlaktegroepen zowel positief als negatief geladen zijn waardoor bodembestanddelen zowel een kation- als anion uitwisselingscapaciteit bezitten. De totale (netto) lading (ofwel zeta potentiaal) van de verschillende bodembestanddelen (soms van de positief en negatief geladen oppervlaktegroepen) is altijd positief, negatief of neutraal en deze is vooral afhankelijk van de pH. Op het point of zero charge (PZC) is de pH zodanig dat de netto lading gelijk is aan nul.

PFAS zullen zich voornamelijk als anion gedragen dus een binding aangaan met bodembestanddelen met een positieve lading. De netto positieve lading van bodembestanddelen neemt toe met een afnemende pH. De bodem pH heeft dus effect op de adsorptie van PFAS, wat ook uit waarnemingen naar voren komt. Higgins & Luthy (2006) hebben al gevonden dat de sorptie van een aantal anionische PFAS, perfluorodecane sulfonic acid (PFDS), N-ethylperfluoro octane sulfonamido acetate (n-EtFOSAA), PFOS en perfluorononanoic acid (PFNA) afnam met het toenemen van de pH (van 5.7 tot 7.5).

Recentelijk is er ook meer aandacht voor de rol van aluminium- en ijzeroxides als adsorbens voor PFAS (Lyu et al., 2020). Van aluminium- en ijzeroxides is namelijk bekend dat deze bij neutrale tot licht zure pH waardes netto positief zijn geladen. Dit in tegenstelling tot andere bodemdeeltjes zoals kleimineralen en organisch materiaal die bij licht zure tot neutrale pH waardes een negatieve lading hebben. Hierbij geldt dat de positieve lading toeneemt bij afnemende pH waardes. Zure ijzerhoudende zandgronden kunnen mogelijk dus meer PFAS adsorberen dan pH neutrale kleibodems. Figuur 14 is een voorbeeld van het effect van aluminium- en ijzeroxyhydroxides op de retardatie van PFOA (Luy et al., 2020). Dit figuur toont dat de retardatie toeneemt met hogere gehalten aan aluminium- en ijzeroxyhydroxides. Ook laat dit figuur zien dat de ionsterkte een rol speelt bij de adsorptie van PFAS aan mineralen bodemdeeltjes. Dit is afhankelijk van het type zand. In zand met een positieve zeta potentiaal (Al-1, Al-2 en Fe-2) neemt de adsorptie af bij toenemende ionsterktes, waarschijnlijk door de competitie van het Cl^- in oplossing om de beschikbare positief geladen oppervlaktegroepen. In het zand met een negatieve zeta potentiaal (Fe-1) neemt de adsorptie (lichtlicht) toe met toenemende ionsterkte doordat de zeta potentiaal van het ijzergecoate zand afneemt bij hogere ionsterktes.

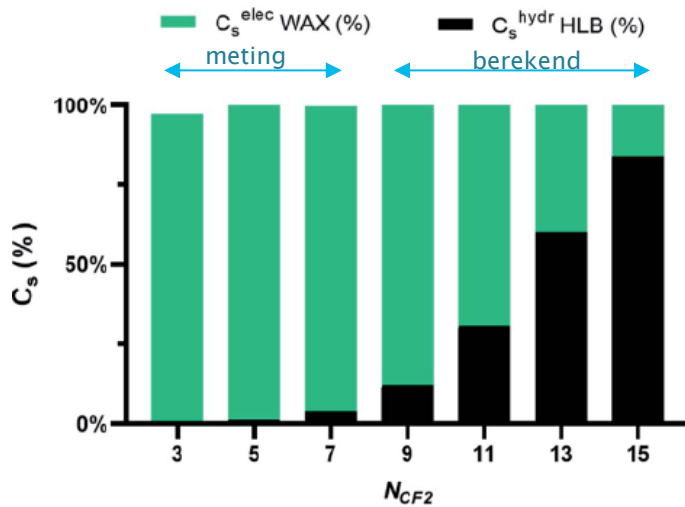
Ook het kalkgehalte kan een invloed hebben op de elektrostatische adsorptie van PFAS. Het oppervlak van calciet heeft namelijk net zoals bij ijzerhydroxides een hoge PZC en is onder neutrale pH condities positief geladen. De dichtheid van geladen oppervlaktegroepen is bij calciet wel veel lager dan bij aluminium- en ijzerhydroxides. Over het effect van het kalkgehalte is nog maar weinig bekend. Wel vermelden Li et al., (2018) dat PFOA een hogere mobiliteit heeft in kolommen met zand dan in dezelfde kolommen gevuld kalksteen. Ze verklaren dit door minder negatief geladen oppervlak en het grotere reactieve oppervlak van kalksteen.



Figuur 14. Gemeten en berekende doorbraakcurves van PFOA in met Al/Fe oxyhydroxides gecoat zand (Al-1 en Fe-1 hebben lagere oxyhydroxides gehalten en Al-2 en Fe-2 hebben hogere oxyhydroxides gehalten) en ongecoat zand (Un) bij twee NaCl concentraties (1.5 mmol/L en 300 mmol/L). Onder de experimentele condities hebben Al-1, Al-2 en Fe-2 een positieve zeta potentiaal (oppervlaktelading) en Fe-1 en Un een negatieve lading (Uit Lyu et al., 2020).

2.3.2 Elektrostatistische versus hydrofobe adsorptie

Zoals hierboven al is beschreven zijn er voor PFAS twee soorten interactie met de bodemmatrix mogelijk, namelijk hydrofobe interactie en elektrostatistische interactie. Er zijn aanwijzingen dat de elektrostatistische interactie vaker dominant is voor PFAS met een kortere keten, terwijl de hydrofobe interactie PFAS met een langere keten domineert (Krop et al., 2021). Figuur 15 geeft een voorbeeld van een batchexperiment waarbij de adsorptie van verschillende PFAS met toenemende ketenlengte aan twee commercieel beschikbare adsorbents is gemeten die in werkingsmechanisme verschillen. De adsorptie door respectievelijk elektrostatistische interactie en hydrofobe interactie is weergegeven als functie van de C-F ketenlengte. Dit figuur laat duidelijk zien dat de elektrostatistische interactie dominant is tot en met een PFAS met een C-F ketenlengte van 11 perfluorundecaanzuur (PFUnA). Bij langere ketenlengtes wordt de hydrofobe interactie dominant.



Figuur 15. Geschatte fractie van specifieke PFAS geadsorbeerd door twee commercieel beschikbare adsorbents die in werking sterk verschillen versus de C-F ketenlengte van de PFAS. WAX (groen) is een weak anion exchange adsorbent waarbij er sprake is van een elektrostatisch adsorptie mechanisme en HLB (zwart) is een 'hydrophilic-lipophilic balance polymer' waarbij er sprake is van een hydrofoob adsorptie mechanisme. De batchexperiment zijn uitgevoerd t/m $N_{CF2} = 7$ in 1 L water met 10 g van beide adsorbentia en een PFAS-startmassa van 100 nmol. C_s (%) waardes $> N_{CF2} = 8$ zijn geschat op basis van thermodynamische berekeningen (uit: Krop et al., 2021).

Een tweede studie die het waard is hier te noemen is het werk van Wang et al. (2021). Dit betreft onderzoek naar de sorptie van PFOS in aquifer sediment met verschillende geochemische eigenschappen. Hiervoor zijn kolomexperimenten uitgevoerd en zijn doorbraakcurves gemeten. De eerste conclusie van dit onderzoek was dat de PFOS retardatie relatief laag was in alle aquifer sedimenten (Tabel 2). De experimenten zijn uitgevoerd bij hoge PFOS concentraties (0.04 tot 10 mg/L). De experimenten met lage concentraties lieten een hogere retardatie zien. Met een gedistribueerd sorptie model is de bijdrage van de verschillende bodembestanddelen aan de PFOS sorptie berekend. Het organische koolstof in de bodem (OC) draagt naar schatting 19-42% bij aan de totale sorptie voor alle media behalve het zand. De bijdrage van slib + klei varieert van 51 tot 80% voor alle media behalve het zand. Het enige medium waarvoor de bijdrage van metaaloxiden significant is bepaald, is Hanford, met een geschatte bijdrage van 15%.

Tabel 2. Geochemische eigenschappen van poreuze media (eerste vier kolommen), gemeten retardatiefactor met kolomexperimenten met een PFOS concentratie van 10 mg/L en berekende procentuele bijdrage van verschillende bodembestanddelen aan de PFOS sorptie (uit Wang et al., 2021).

medium	TOC	Fe-Mn-Al oxides	Sand-silt-clay	Retardation factor	Column K_d	OC contribution	oxide contribution	silt + clay contribution
	%	(mg/kg)	%		(cm^3/g)	%	%	%
AFP44	0.06	<100	97.5-1.3-1.2	2.2	0.23	42	0	58
Bordon	0.03	~500	96.2-2.0-1.8	2	0.18	19	1	80
Hanford	0.06	19960	97.3-1.6-1.1	4.1	0.64	34	15	51
Sand	0.04	28	100		0.1	100	0	0

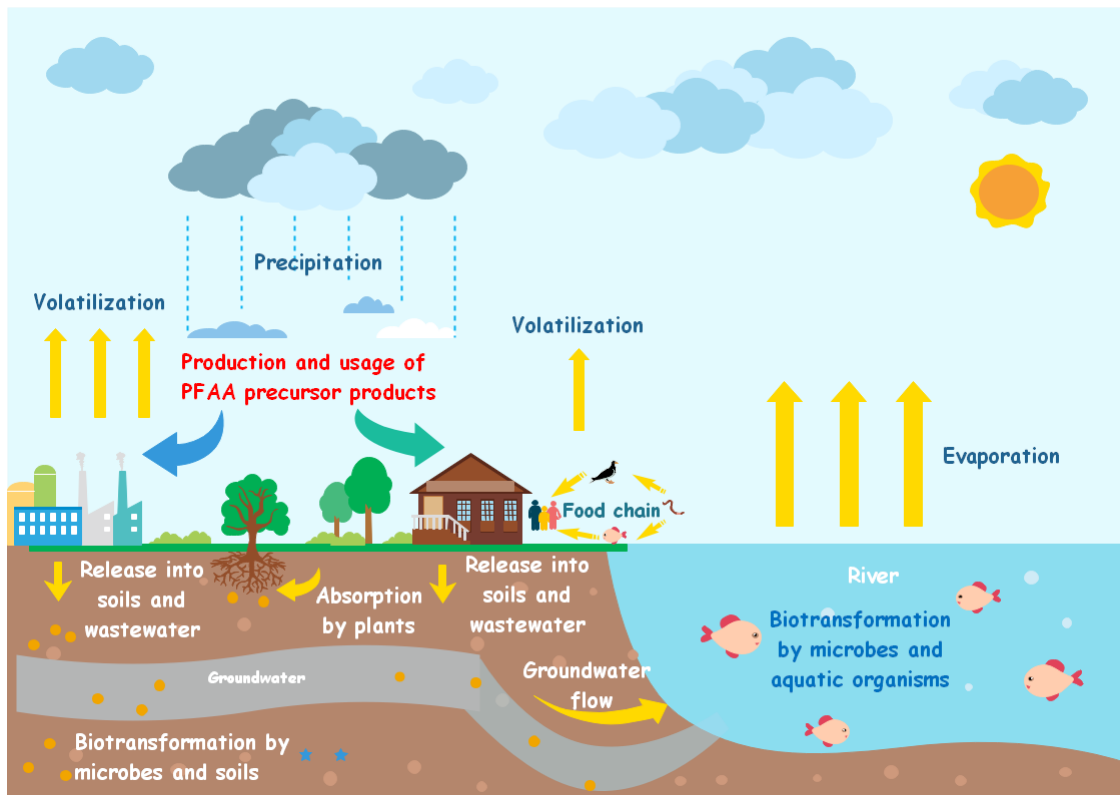
2.3.3 Effecten adsorptie aan bodemdeeltjes

Uit voorgaande paragrafen wordt duidelijk dat het gedrag van PFAS in het milieu complexer is dan kan worden verklaard door een enkele bodem- of sedimenteigenschap. Li et al. (2018) hebben een groot aantal gepubliceerde

data beoordeeld en hierbij aangetoond dat noch de OC gehalte, pH of kleigehalte alleen het sorptiegedrag van de PFAS kan verklaren. Ook de studie van Barzen-Hanson et al., (2017) over sorptiemechanismen van bepaalde PFAS precursoren laat zien dat, gezien de complexiteit, hun sorptie niet kon worden voorspeld door bulkbodemeigenschappen. Er is dus onderzoek nodig om een breder scala aan bodems te beoordelen over een bredere range van OM-, oxiden, klei- en pH-waarden om de adsorptie mechanismes en parameters voor PFAS verbindingen in bodems af te leiden. Tot nu toe is dit onvoldoende gelukt ondanks het feit dat er al grote hoeveelheid gepubliceerde gegevens liggen met sorptiewaarden (K_d) voor PFAS. Vaak ontbreekt het aan een breder inzicht in relevante bodemparameters. Li et al. (2018) hebben bijvoorbeeld een grote dataset met sorptiewaarden samengesteld voor PFOS. Voor alle 178 K_d -waarden uit de literatuur waren er gegevens over het OC gehalte bekend (zie Figuur 12), maar er waren slechts 27 pH waardes bekend. Ook concluderen Li et al. (2018) dat er een opvallend gebrek is in de literatuur aan mineralen kenmerken van de bodems of het sediment waarvoor de K_d is bepaald. In onderzoek naar adsorptiegedrag van organisch microverontreinigingen aan bodemdeeltjes is in het verleden vooral aandacht geweest voor de hydrofobe interactie met organisch materiaal. Gezien het belang van de elektrostatische adsorptie is het belangrijk om juist ook adsorptie van PFAS aan de minerale delen van de bodemmatrix met een positieve lading te karakteriseren. Dit betekent bijvoorbeeld dat er meer aandacht geven moet worden aan de anionadsorptiecapaciteit van bodems in relatie tot het transport van PFAS.

2.4 Omzetting van precursoren

PFAS-precursoren zijn vanuit milieu- en toxicologisch oogpunt relevant omdat zij op grote schaal in de industrie worden gebruikt en omdat zij bij de mens zijn aangetroffen. Naast hun wijdverbreide gebruik kunnen precursoren door natuurlijke processen in het milieu worden afgebroken om stabielere perfluorverbindingen als eindproducten te vormen (Houtz and Sedlak, 2012). Onder deze precursoren zijn er verbindingen zoals sulfonamide-bevattende PFAS precursoren b.v. perfluorooctaansulfonamide (PFOSA) en N-methylperfluorooctaan-sulfonamidoazijnzuur (N-MeFOSAA), polyfluoralkylfosfaat mono- en di esters (mono- en diPAPs), fluortelomeer sulfonaten en alcoholen (FTS en FTOH) en gefluoreerde polymeren (Houtz and Sedlak, 2012). In het algemeen houdt de (bio)transformatie van PFAS-precursoren hoofdzakelijk de splitsing van koolstof-fluorinebindingen (C-F) in en de afbraak van niet-gefluoreerde functionele groepen via oxidatie, dealkylering en defluorering om kortere-keten PFAS te vormen (Zhang et al., 2021). Bijvoorbeeld, 6:2 fluorotelomeer sulfonamidoalkyl betaine en 6:2 fluorotelomeer sulfonaat kunnen worden afgebroken door *Gordonia* sp. (Shaw et al., 2019a). Precursoren zijn vanuit milieu-oogpunt bijzonder belangrijk, omdat er talrijke verschillende soorten zijn, zij een aanzienlijke bijdrage leveren aan de PFAS-belasting die in het milieu wordt aangetroffen en dus een belangrijke rol spelen bij de blootstelling van de mens en het milieu aan PFAS (Ateia et al., 2019). Omdat zij alomtegenwoordig zijn in het milieu (Figuur 17), kan worden aangenomen dat zij ook een belangrijke rol spelen in de PFAS-belastingen die in de bodem worden aangetroffen.

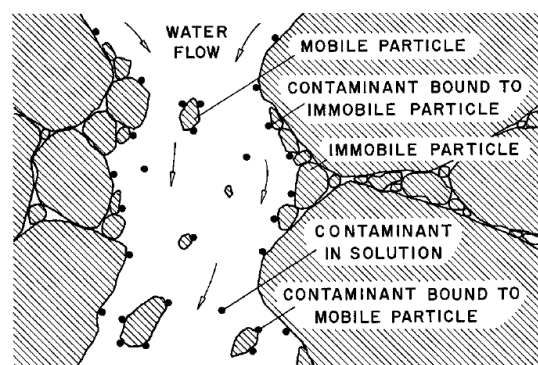


Figuur 16. Lot en gedrag van PFAS precursoren in het milieu (bron: Zhang et al., 2021).

2.5 Colloïdaal gefaciliteerd transport

Niet alleen poriewater en gasfase zijn mobiel in de onverzadigde zone, maar ook een deel van de vaste fase bodemdeeltjes ook wel colloïdale deeltjes genoemd of colloïden (Figuur 18). De mobiele vaste fase bodemdeeltjes

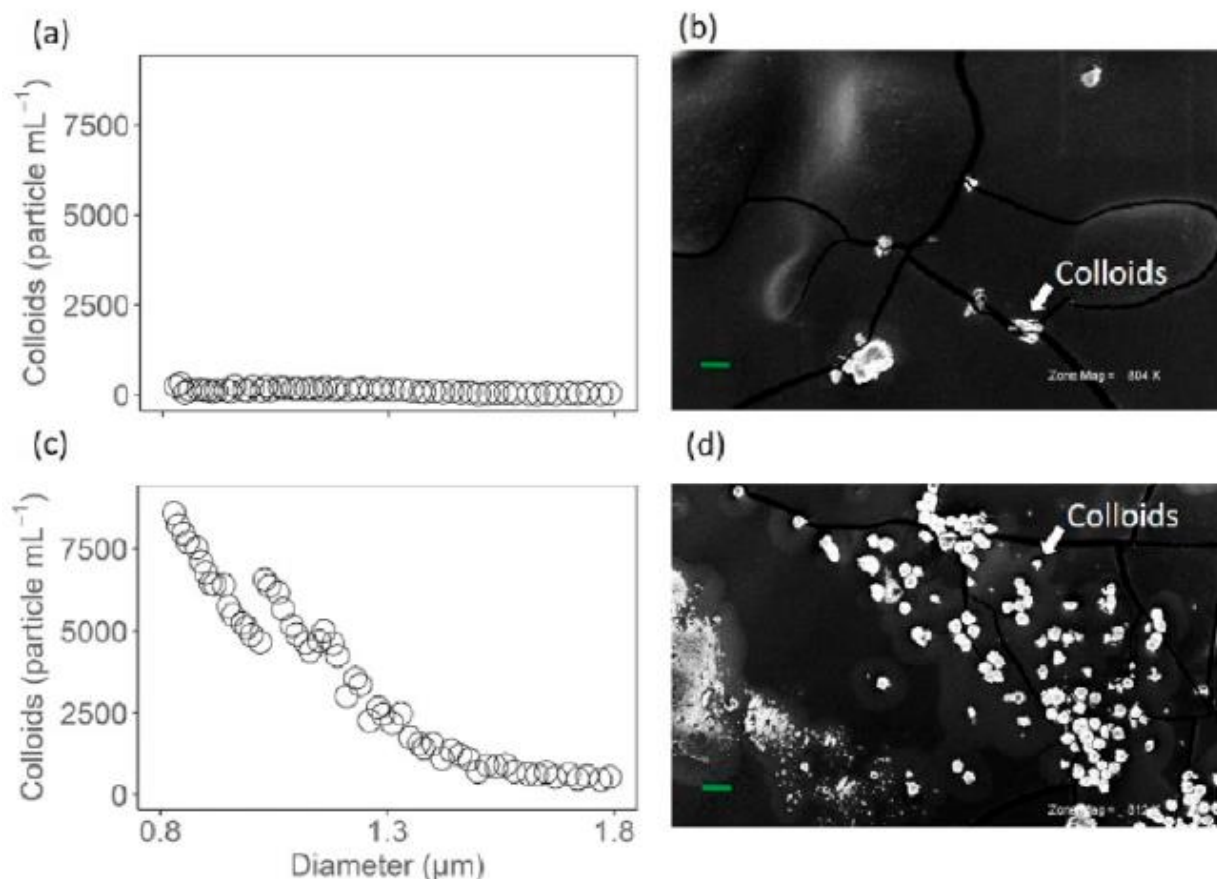
bestaan uit organische en anorganische deeltjes en kunnen stoftransport faciliteren doordat verontreinigingen adsorberen aan de vaste fase (de Jonge et al. 2004). Tijdens transport kunnen PFAS door hydrofobe en of electrostatische interactie adsorberen aan vaste stoffen, zoals bodem- en organische stof deeltjes, en dus ook aan colloïden. Het transport is dus afhankelijk van de hoeveelheid organische stof, klei en ijzer/aluminiumoxide, en daarmee pH en ionische sterkte van het water. Ook stof specifieke eigenschappen van PFAS zijn van belang, zoals de ketenlengte en functionele groepen inclusief hun lading en pH gerelateerde gedrag. Perfluor butaanzuur (PFBA) en PFOA zijn anionische verbindingen met een carboxylzuur aan het einde van de koolstofketen. De affiniteit



Figuur 17. Schematisch overzicht van colloïdaal gefaciliteerd transport van geadsorbeerde verontreiniging (bron: Grolmund et al. 1996, ES&T).

van PFOA zijn groter voor dan PFBA op sediment. Dit komt door hun ketenlengte en daardoor meer hydrofobe gedrag. Om dezelfde reden is PFBA beter wateroplosbaar dan PFOA. De gevoeligheid voor transport voor PFAS op colloïdale deeltjes en meer in het bijzonder of deze deeltjes meer mobiel zijn in de preferente stroombanen of mobiel worden buiten de preferente stroombanen door oppervlaktespanning verandering bewerkstelligt door PFAS is onbekend. Het is wel bekend dat PFAS concentraties in poriewater kunnen toenemen door onderbroken

poriewaterstroming. De oorzaak van deze toenemende concentraties is het vrijkomen van colloïdale deeltjes door de onderbroken poriewaterstroming (Borthakur et al., 2021) (Figuur 18). Doorgaans worden grondwatermonsters gefilterd bij monsternamen en de PFAS die aan deeltjes zijn geadsorbeerd, worden afhankelijk van de grootte van de colloïden mogelijk niet geanalyseerd. Dit kan zorgen voor een onderschatting van de concentratie, met name in waarnemingsfilters waar bij grondwatermonsternamen interruptieve grondwaterstroming plaats vindt.



Figuur 18. (a) distributie van colloïdale deeltjes in het effluent van een kolom gevuld met bodemmateriaal voor interruptie van de waterstroom (b) beeld van SEM-microscopie van het effluent voor interruptie van de waterstroom, de colloïden zijn zichtbaar in wit. (c) distributie van colloïdale deeltjes in het effluent van een kolom gevuld met bodemmateriaal na interruptie van de waterstroom. (d) beeld van SEM-microscopie van het effluent na interruptie van de waterstroom, de groene lijn correspondeert met 20 μm, colloïden zijn zichtbaar in wit (bron: Borthakur et al. 2021).

2.6 Vervluchtiging

Het meeste PFAS-onderzoek heeft zich tot heden gericht op PFOA en PFOS. Omdat deze beide stofgroepen bijna niet vluchtig zijn, is er relatief weinig bekend over andere PFAS, hun vervluchtigingsprocessen en effecten op gedrag en transport. Sommige PFAS, zoals fluortelomeer alcoholen (FTOHs), zijn sterk vluchtig en hebben een lage wateroplosbaarheid vergeleken met de zogenaamde ionische PFAS (ofwel PFAS-zouten), zoals PFOA die beter oplosbaar zijn in water. Dit effect is gerelateerd aan ionische (PFOA) en non-ionische (FTOHs) PFAS (Sima and Jaffé, 2021). Vluchtige FTOH's zijn bijvoorbeeld in belangrijke concentraties aangetroffen in de binnenlucht, waar zij over het algemeen geassocieerd worden met zwevende deeltjes (Morales-Mcdevitt et al., 2021). Zo zijn ook gefluoreerde sulfonamiden en sulfonamidoethanolten (FOSA's en FOSE's) in luchtmonitoringsstudies aangetroffen

(Rauert et al., 2018). Deze kunnen in de atmosfeer afbreken tot stabielere PFAS (Wang et al., 2017) en zijn dus bijzonder problematisch. Er zijn echter ook steeds meer gewone verbindingen zoals PFOA, PFOS en PFBA in de atmosfeer aangetroffen, wat erop wijst dat deze verbindingen ook potentieel vluchtig zijn (Wong et al., 2018). Mogelijk zijn deze geassocieerd aan aerosolen.

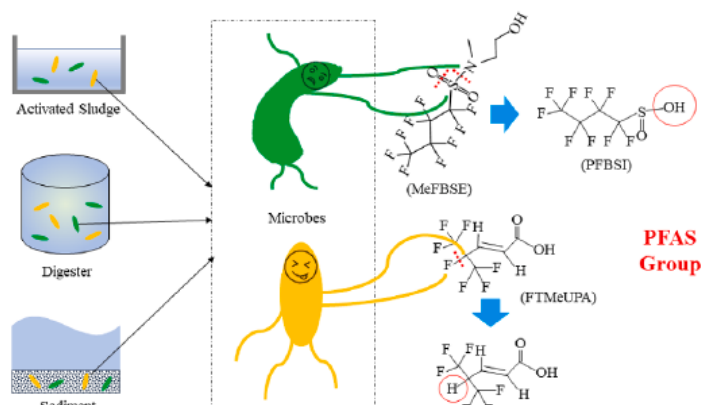
Omdat het percentage gedissocieerd PFAS afneemt met lager wordende pH, zal alleen bij zeer lage pH waarden vervluchtiging optreden. PFOS is een sterk zuur en PFOA een zwak zuur met gerapporteerde pKa waarden van 0 – 3.8 (<https://emergingcontaminants.eu/index.php/background-info/Factsheets-PFOS-intro/Factsheets-PFOS-properties>). Onder natuurlijke omstandigheden zal vervluchtiging voor PFOA en PFOS in de bodems naar verwachting geen of een minieme rol spelen.

2.7 Opname door biota

PFAS accumuleren in gewassen en zijn onder andere aangetroffen in aardappelen, granen, groenten en fruit (Ghisi et al., 2019), zoals ook beschreven in de introductie. Anders dan non-polaire verontreinigingen zoals aardolieproducten, die accumuleren op plantwortels, zullen polaire stoffen inclusief PFAS worden opgenomen door het wortelsysteem en de plant binnendringen (Bolan et al., 2021). De ratio van PFAS concentratie in de sapstroom ten opzichte van de concentratie in poriewater wordt weergegeven als de transpiratiestroom concentratie factor (TSCF) (Felizeter et al., 2012). Accumulatie van PFAS in planten bevindt zich met name in de bladeren (Ghisi et al., 2019). Het organisch stofgehalte in de bodem heeft een omgekeerd evenredig effect op de bio-accumulatie in planten (Zhu and Kannan, 2019). Ondank het ontbreken van een lineair verband tussen organisch stofgehalte en de K_d geldt namelijk wel dat bij hogere organisch stofgehaltes de adsorptie van PFAS aan de bodemdeeltjes toeneemt. Sorptie aan minerale bodemdeeltjes heeft waarschijnlijk hetzelfde effect. PFAS die wordt opgenomen door biota zal niet, uitspoelen of deelnemen aan processen in de bodem. Maar meer nog dan opname en vastlegging van PFAS in biota, zullen planten een rol kunnen spelen in PFAS transport door beïnvloeding van de waterhuishouding op het grensgebied van bodem en atmosfeer. Door opname van poriewater en verdampen van water naar de atmosfeer verstoren planten het watertransport in de onverzadigde zone en daarmee het proces van uitloging richting het grondwater. De invloed van dit effect zal afhankelijk van het vegetatietype en ecosysteem, wat gerelateerd zal zijn aan het bodemtype en de grondwaterstand. De mate waarin PFAS transport in de onverzadigde zone wordt beïnvloed door vegetatie is zover onze kennis reikt nog niet onderzocht.

2.8 Microbiële omzetting

Micro-organismen kunnen precursoren en andere moedercomponenten omzetten naar andere verbindingen de zogenaamde metaboliëten of intermediairen. Theoretisch zou de afbraak volledig kunnen zijn tot CO₂, water en fluor verbindingen, hierover is voor zover wij weten nog geen publicatie over beschikbaar. Om da massabalans in microbiële experimenten op orde te krijgen bij de lage concentraties PFAS is het benodigd fluoride op voldoende lage detectielimiet te meten. Microbiologie kan voordelen hebben ten opzichte van fysische en chemische processen



Figuur 19: schematische weergave van microben in staat om een functionele groep of C-F verbinding te verbreken bij PFAS-precursoren, bij experimenten uitgevoerd met actief slib, reactor of sediment (bron: Zhang et al. 2022)

die worden toegepast in zuiveringsprocessen omdat het minder inspanning kost. Microbiologie kan ook extra voordelen hebben in de bodem door bewezen destructie van persistente organische verontreinigingen zoals bijvoorbeeld: hexachlorocyclohexaan, 1,4-dioxaandioxaan, polychloorbifenylen (PCBs) en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs). Hoewel eerder wetenschappelijke studies zijn verschenen waarin tegenstrijdige berichten waren over de biologische afbreekbaarheid van PFAS, zijn er toenemende aanwijzingen dat dit ondanks hun recalcitrante gedrag en hoge chemische stabiliteit toch mogelijk is (Chiavola et al., 2020; Huang and Jaffé, 2019; Kwon et al., 2014). Het meeste bewijs voor PFAS afbraak is afkomstig van experimenten met aerob actief slib, bodem en of sediment (Ochoa-Herrera et al., 2016; Schröder and Meesters, 2005; Stasinakis, 2012). Microbiële afbraak van precursoren van per-gefluoreerde verbindingen of fluortelomeer verbindingen is het meest gerapporteerd, omdat deze relatief makkelijk omgevormd kunnen worden (Zhang et al., 2022) (Figuur 19). Veel van de bacteriesoorten tot heden bekend, die PFAS kunnen afbreken behoren tot het genus *Pseudomonas* sp.

Pseudomonas fluorescens DSM 8341, *butanovora* en *oleovorans* zijn toegepast voor het afbreken van FTOH (Kim et al., 2014). FTOH zijn verbindingen die slechts deels gefluoreerd zijn en zijn daardoor thermodynamisch gunstiger voor afbraak dan PFOS en PFOA met name onder oxidische omstandigheden. PFOS en PFOA hebben lage redox potentialen van $\sim -450\text{mV}$, en het is aannemelijk dat ze daarom niet afbreken in aerobe actief slib omstandigheden, maar hypothetisch wel onder anoxische omstandigheden zouden kunnen afbreken (Schröder and Meesters, 2005). Recent is afbraak aangetoond van PFOS en PFOA door acidomicrobium strain A6 tijdens het zogenaamde Feammox proces (Huang and Jaffé, 2019). Andere soorten waarmee afbraak is aangetoond zijn onder andere aerobe *Gordonia* sp. Strain NB-1Y en *Pseudomonas Plecoglossicida* 2.4-D (Chetverikov et al., 2017; Shaw et al., 2019). Ondanks dat in experimenten afbraak wordt aangetoond met diverse micro-organismen, blijven de verantwoordelijke mechanismen vooralsnog onduidelijk. De erg sterke C-F binding zou hypothetisch verbroken kunnen worden door oxidatie, waarbij een enzym een zuurstof molecuul invoegt of door reductie, waarbij extra electronen aan de binding worden gevormd (Shahsavari et al. 2021). Andere aanwezige chemicaliën in de matrix kunnen ook effect hebben op PFAS biodegradatie, vooral wanneer deze chemicaliën gebruikt kunnen worden als alternatieve electronen donoren of acceptoren, dit bemoeilijkt onderzoek met actief slib. Samenvattend kan worden gesteld dat nog veel onduidelijk is met betrekking tot biologische afbreekbaarheid van PFAS, echter wel duidelijk is, dat sommige onder aerobe omstandigheden afbreken, maar veel meer nog onder anaerobe omstandigheden. De eerste stap om microbiologische toepassingen verder te ontwikkelen zou kunnen zijn, het duidelijk krijgen van de afbraakroutes (Zhang et al., 2022).

3 Conclusies en aanbevelingen

PFAS gedrag in bodem wordt door veel processen en parameters beïnvloed en is ingewikkelder dan reguliere verontreinigingen doordat ze hydrofoob en hydrofiel tegelijk zijn. Dit betekent dat PFAS zich bij voorkeur ophouden op het grensvlak tussen water en lucht, maar betekent ook dat ze op twee manieren kunnen adsorberen aan bodemdeeltes in plaats van één. Hoewel PFAS oppervlakte actieve stoffen zijn, lijkt dit bij diffuus verontreinigde bodem concentraties (<20 µg/L) geen effect te hebben op het gedrag van het poriewater. Het is wel aangetoond dat microbiële afbraak kan plaatsvinden in bijvoorbeeld rioolwaterzuiveringsinstallaties voor sommige PFAS. Echter biologische afbraak en met name anaerobe afbraak is nog onvoldoende onderzocht en biedt nog geen perspectieven om momenteel ten aanzien van transportverschijnselen in de bodem rekening mee te houden. Microbiële omzetting van precursoren verdient wel aandacht, aangezien dit fenomeen de concentraties en compositie van PFAS in bodem verandert, bijvoorbeeld bij duinpassage. Vervluchtiging van PFAS in de bodem naar de gasfase is minder tot niet relevant, aangezien de meeste vervluchtiging zal plaatsvinden bij lage pH (tot pH 1), wat niet voorkomt in (NL) bodems. Opname van biota en de gevolgen voor concentraties van PFAS in bodem kan potentieel worden gerelateerd aan bodemgebruik, waarbij in een akkerbouw areaal een deel van de PFAS verdwijnt met de oogst en in een natuurgebied alle PFAS in de bodem achterblijft. Omdat mobiele colloïden vooral uit organische stof en vaak ook ijzeroxide-deeltjes bestaan, zal dit het meeste effect kunnen hebben in onverzadigde zone. De organisch stofgehalten zijn hier meestal hoger dan in de verzadigde zone, bovendien treedt er meer interruptieve stroming op in de onverzadigde zone, wat het mobiliseren van deze deeltjes induceert. Hoe groot de bijdrage van dit proces op het geheel heeft is vooralsnog onduidelijk. Zoals bij andere verontreinigingen, is adsorptie aan bodemdeeltje (het water-vaste fase grensvlak) belangrijk voor het stoftransport van PFAS. Omdat PFAS, in tegenstelling tot andere verontreinigingen zowel hydrofoob als hydrofiel zijn spelen zowel hydrofobe- als elektrostatische interacties met bodemdeeltjes een rol. Hierdoor treedt retardatie op door adsorptie aan organische stof en minerale bodemdeeltes en is bovendien de pH een belangrijke parameter die invloed heeft op de retardatie. Het is het belangrijk om te onderzoeken hoe gevoelig deze eigenschappen zijn voor NL bodems. Wat nieuw is voor PFAS ten opzichte van stoftransport voor andere verontreinigingen, is dat adsorptie aan het water-lucht (A-W) grensvlak van belang is bij stoftransport. De grote van het grensvlak tussen lucht en water is een belangrijke parameter die invloed heeft op PFAS transport in onverzadigde zones. Deze is afhankelijk van het bodemtype en de waterverzadiging en waarschijnlijk erg variabel in tijd en ruimte. De ruwheid van bodemdeeltjes op verschillende schalen lijkt een belangrijke factor te zijn die mede het oppervlak van het lucht-water grensvlak bepaald. Een belangrijke vraag is: wat is het effect van adsorptie aan het water-lucht grensvlak voor het transport van PFAS in bodems op lokale en regionale schaal in de Nederlandse situatie.

Om PFAS gedrag te bestuderen zal rekening moeten worden gehouden met de stofspecifieke eigenschappen die bepalend zijn voor de diverse processen die relevant zijn voor transport zoals hierboven beschreven. Het is duidelijk dat het gedrag van PFAS in het milieu complexer is dan kan worden verklaard door enkele bodem- of sedimenteigenschappen. Er is bijvoorbeeld aangetoond dat noch OC, pH noch kleigehalte alleen het sorptiegedrag van de PFAS kan verklaren. Ook bevindingen over sorptiemechanismen van bepaalde PFAS precursoren laat zien dat, gezien de complexiteit, hun sorptie niet kon worden voorspeld door bulkbodemeigenschappen. In huidig beleid en regelgeving wordt uitgegaan van een lineaire relatie tussen K_d waarde en organisch stofgehalte, maar uit een groot aantal literatuur bronnen blijkt dit niet zo te zijn.

Om eenduidige prognoses te kunnen maken voor concentraties van PFAS in het grondwater is het belangrijk om een breed scala aan bodems te beoordelen over een range van OM-, oxiden, klei- en pH-waarden om de adsorptie mechanismes en parameters voor PFAS in bodems af te leiden. Om de diverse gevoeligheden te kunnen duiden is het tevens nodig om de processen in de onverzadigde bodem te kunnen modelleren. Hiervoor kunnen bijvoorbeeld bestaande rekenmodellen worden uitgebreid en ingezet en eventueel nieuwe rekenmodellen worden ontwikkeld. Verder is het nodig deze rekenmodellen te valideren met data verkregen uit het veld en uit laboratorium experimenten, bijvoorbeeld batch- en kolomexperimenten.

Op basis van de onderhavige studie kunnen we op hoofdlijnen de volgende onderzoeksthema's onderscheiden:

1. **Monitoring en analyse van PFAS in de ondergrond.** Bijvoorbeeld environmental forensics, waarbij oorsprong wordt herleid naar bronnen of diffuus. Maar ook het ontwikkelen analyse methoden om meer precursoren en intermediairen te kunnen kwalificeren en kwantificeren, zodat afbraak van PFAS te onderscheiden is van transportverschijnselen.
2. **Gedrag en transport in onverzadigde bodem, uitloging vanuit onverzadigde naar de verzadigde bodem.** Om transport richting het grondwater van PFAS in de onverzadigde bodem te kunnen duiden, is onderzoeken nodig om de effecten van lucht-water oppervlak verschijnselen in diverse bodemtypes in de Nederlandse situatie te achterhalen. Meer specifiek is het nodig op kennis te ontwikkelen over het effect van preferente stroombanen, wisselende grondwaterstanden en de capillaire zone. Ook het effect van de ruwheid van het oppervlak van bodemdeeltjes op verschillende schalen behoeft aandacht. Dit betekent dat de mate van ruwheid en de variatie hierin in Nederlandse bodems en wat van invloed hiervan is op de dikte van waterfilms en daarmee het transport van PFAS onderzocht moet worden. Ook met betrekking tot de mate van adsorptie gedrag van specifieke PFAS stoffen aan vaste bodemdeeltjes is nog veel onbekend. Er bestaan nog geen transportmodellen die rekening houden met de verschillende adsorptiemechanismes van PFAS aan bodemdeeltjes. In welke mate mobiliseren organische stof en ijzerhydroxiden in de onverzadigde zone bij interruptieve stroming en in welke verhoudingen vind de mobilisatie en transport plaats. Hoeveel effect heeft dit mobilisatie en transport effect van colloïdale deeltjes op het verticale transport van PFAS.
3. **Gedrag van PFAS rond de grondwaterspiegel bij wisselende grondwaterstanden en wisselende Air Water Interfacial Area (AWIA) omstandigheden.** PFAS kan hypothetisch door grondwaterfluctuatie een verminderde retardatie ondervinden in de capillaire zone en daardoor versneld uitspoelen onder nattere condities. Hoe groot is dit effect? En in welke mate is dit van invloed op de hoeveelheid PFAS die in het grondwater komt?
4. **Onderscheiden van PFAS gedrag bij verontreinigde bronlocaties en diffuus belaste bodems met relatief lage concentraties.** Om toekomstige concentraties van PFAS op winlocaties beter te kunnen voorspellen, is het nodig te onderzoeken in welke mate diffuse PFAS verontreiniging een rol speelt op gehalten in het grondwater ten opzichte van PFAS afkomstig uit bronnen. Omdat plantopname en invloed van vegetatie op waterstroming in poriewater beïnvloed, kan ook landgebruik van invloed zijn op het uitloggedrag van PFAS.
5. **Microbiële afbraak van PFAS.** Uit de huidige literatuur blijkt dat waarschijnlijk veel meer PFAS stoffen zullen afbreken onder sub-oxische en anaerobe condities dan aeroob. Dit betekent dat ondanks het persistente gedrag van PFAS de afbraak van PFAS bij langere reistijden in het grondwater wel degelijk een belangrijk effect kan hebben. Indien de afbraakroutes in kaart kunnen worden gebracht, kunnen in-situ de

mate en onder welke omstandigheden dit plaats vindt in kaart worden gebracht en een bijdrage leveren aan de toekomstverwachtingen voor gedrag en transport van PFAS in de ondergrond.

Onderzoekcomponenten welke binnen BTO in geprioriteerd zouden kunnen worden uitgevoerd

Uit dit kennisdocument blijkt dat het gedrag van PFAS in bodem een complex geheel vormt en veel onderdelen van dit geheel nog niet of onvoldoend in beeld zijn. Dit betekent dat voor BTO gekeken zal moeten worden wat de meest belangrijke aspecten zijn om in eerste instantie beter te kunnen duiden. Aangezien onverzadigde bodem de meeste onzekerheden lijkt te hebben ten aanzien van transport richting drinkwater winlocaties, lijkt het logisch om middels een model studie inzichten te verkrijgen in dat deel van het stoftransport. Daarom wordt geadviseerd om een verkenning uit te voeren met inzet bestaande modelinstrumentaria om risico's op PFAS uitspoeling in grondwaterbeschermingsgebieden te duiden. Onderdeel van deze studie kan dan zijn een gevoeligheidsanalyse door middel van modelberekeningen waarin adsorptie aan het lucht-water grensvlak en adsorptie aan minerale bodemdeeltjes expliciet wordt meegenomen. Bij voorkeur dienen deze modelberekeningen gevalideerd te worden aan gemeten PFAS gehalten in bodemprofielen. De resultaten modelberekeningen zullen inzicht geven in onzekerheden in processen en parameters die bepalend zijn voor PFAS transport in de ondergrond en kunnen daardoor gebruikt worden voor het ontwerpen van laboratoriumproeven dit nader te onderzoeken.

Referenties

- Ahrens, L., Norström, K., Viktor, T., Cousins, A.P., Josefsson, S., 2015. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere* 129, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136>
- Al Amin, M., Sobhani, Z., Liu, Y., Dharmaraja, R., Chadalavada, S., Naidu, R., Chalker, J.M., Fang, C., 2020. Recent advances in the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review. *Environmental Technology and Innovation* 19, 100879. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100879>
- Ateia, M., Maroli, A., Tharayil, N., Karanfil, T., 2019. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere* 220, 866–882. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>
- Backe, W.J., Day, T.C., Field, J.A., 2013. Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from U.S. military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science and Technology* 47, 5226–5234. <https://doi.org/10.1021/es3034999>
- Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P.L., Higgins, C.P., Field, J.A., 2017. Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater. *Environmental Science & Technology* 51, 2047–2057.
- Boiteux, V., Dauchy, X., Rosin, C., Boiteux, J.F.V., 2012. National screening study on 10 perfluorinated compounds in raw and treated tap water in France. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9754-7>
- Bolan, N., Sarkar, B., Yan, Y., Li, Q., Wijesekara, H., Kannan, K., Tsang, D.C.W., Schauerte, M., Bosch, J., Noll, H., Ok, Y.S., Scheckel, K., Kumpiene, J., Gobindlal, K., Kah, M., Sperry, J., Kirkham, M.B., Wang, H., Tsang, Y.F., Hou, D., Rinklebe, J., 2021. Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils – To mobilize or to immobilize or to degrade? *Journal of Hazardous Materials* 401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123892>
- Borthakur, A., Cranmer, B.K., Dooley, G.P., Blotvogel, J., Mahendra, S., Mohanty, S.K., 2021. Release of soil colloids during flow interruption increases the pore-water PFAS concentration in saturated soil. *Environmental Pollution* 286, 117297. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117297>
- Brambilla, G., D'Hollander, W., Oliaei, F., Stahl, T., Weber, R., 2015. Pathways and factors for food safety and food security at PFOS contaminated sites within a problem based learning approach. *Chemosphere* 129, 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.050>
- Brusseau, M.L., 2020. Simulating PFAS transport influenced by rate-limited multi-process retention. *Water Research* 168, 115179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115179>
- Brusseau, M.L., 2019. The influence of molecular structure on the adsorption of PFAS to fluid-fluid interfaces: Using QSPR to predict interfacial adsorption coefficients. *Water Research* 152, 148–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.057>
- Brusseau, M.L., 2018. Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of The Total Environment* 613–614, 176–185. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.065>
- Brusseau, M.L., Guo, B., Huang, D., Yan, N., Lyu, Y., 2021. Ideal versus Nonideal Transport of PFAS in Unsaturated Porous Media. *Water Research* 202, 117405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117405>
- Brusseau, M.L., van Glubt, S., 2021. The influence of molecular structure on PFAS adsorption at air-water interfaces in electrolyte solutions. *Chemosphere* 281, 130829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130829>
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R., Ebinghaus, R., 2010. Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environmental Pollution* 158, 1467–1471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.031>

- Chetverikov, S.P., Sharipov, D.A., Korshunova, T.Y., Loginov, O.N., 2017. Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D. *Applied Biochemistry and Microbiology* 53, 533–538. <https://doi.org/10.1134/S0003683817050027>
- Chiavola, A., Di Marcantonio, C., Boni, M.R., Biagioli, S., Frugis, A., Cecchini, G., 2020. Experimental investigation on the perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids fate and behaviour in the activated sludge reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 134, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.003>
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* 274, 443–454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>
- Eriksen, K.T., Raaschou-Nielsen, O., Sørensen, M., Roursgaard, M., Loft, S., Møller, P., 2010. Genotoxic potential of the perfluorinated chemicals PFOA, PFOS, PFBS, PFNA and PFHxA in human HepG2 cells. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 700, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2010.04.024>
- Felizeter, S., McLachlan, M.S., De Voogt, P., 2012. Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*). *Environmental Science and Technology* 46, 11735–11743. <https://doi.org/10.1021/es302398u>
- Fuchibe, K., Akiyama, T., 2006. Low-valent niobium-mediated double activation of C-F/C-H bonds: Fluorene synthesis from o-arylated α,α,α -trifluorotoluene derivatives. *J Am Chem Soc* 128, 1434–1435. <https://doi.org/10.1021/ja0565323>
- Ghisi, R., Vamerli, T., Manzetti, S., 2019. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research* 169, 326–341. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.023>
- Guo, B., Zeng, J., Brusseau, M.L., 2020. A Mathematical Model for the Release, Transport, and Retention of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Vadose Zone. *Water Resour Res* 56, e2019WR026667. <https://doi.org/10.1029/2019wr026667>
- Guo, B., Zeng, J., Brusseau, M.L., Zhang, Y., 2022. A screening model for quantifying PFAS leaching in the vadose zone and mass discharge to groundwater. *Advances in Water Resources* 160, 104102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.104102>
- Hassanizadeh, S.M., Gray, W.G., 1993. Thermodynamic basis of capillary pressure in porous media. *Water Resources Research* 29, 3389–3405. <https://doi.org/10.1029/93WR01495>
- Higgins, C.P., Luthy, R.G., 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental Science & Technology* 40, 7251–7256.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environmental Science and Technology* 46, 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>
- Huang, S., Jaffé, P.R., 2019. Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04047>
- Jiang, H., Guo, B., Brusseau, M.L., 2020. Pore-Scale Modeling of Fluid-Fluid Interfacial Area in Variably Saturated Porous Media Containing Microscale Surface Roughness. *Water Resources Research* 56, 1–21. <https://doi.org/10.1029/2019WR025876>
- Kim, M.H., Wang, N., Chu, K.H., 2014. 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 98, 1831–1840. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5131-3>
- Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., de Voogt, P., 2013. Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* 30, 2141–2151. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.849006>
- Kowalczyk, J., Ehlers, S., Fürst, P., Schafft, H., Lahrssen-Wiederholt, M., 2012. Transfer of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from contaminated feed into milk and meat of sheep: Pilot study. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63, 288–298. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9759-2>

- Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one. *Chemosphere* 129, 4–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.039>
- Krop, H., de Voogt, P., Eschauzier, C., Droge, S., 2020. Sorption of surfactants onto sediment at environmentally relevant concentrations: independent-mode as unifying concept. *Environmental Science: Processes & Impacts* 22, 1266–1286. <https://doi.org/10.1039/C9EM00580C>
- Krop, H., Eschauzier, C., van der Roest, E., Parsons, J.R., de Voogt, P., 2021. Independent mode sorption of perfluoroalkyl acids by single and multiple adsorbents. *Environmental Science: Processes & Impacts* 23, 1997–2006. <https://doi.org/10.1039/D1EM00322D>
- Kwon, B.G., Lim, H.J., Na, S.H., Choi, B.I., Shin, D.S., Chung, S.Y., 2014. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere* 109, 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.072>
- Latała, A., Nedzi, M., Stepnowski, P., 2009. Acute toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 28, 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.03.010>
- Li, Y., Oliver, D.P., Kookana, R.S., 2018. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of The Total Environment* 628–629, 110–120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.167>
- Llorca, M., Farré, M., Picó, Y., Müller, J., Knepper, T.P., Barceló, D., 2012. Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain. *Science of the Total Environment* 431, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.011>
- Lyu, X., Liu, X., Wu, X., Sun, Y., Gao, B., Wu, J., 2020. Importance of Al/Fe oxyhydroxide coating and ionic strength in perfluorooctanoic acid (PFOA) transport in saturated porous media. *Water Research* 175, 115685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115685>
- Morales-Mcdevitt, M.E., Becanova, J., Blum, A., Bruton, T.A., Vojta, S., Woodward, M., Lohmann, R., 2021. The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air. *Environmental Science and Technology Letters*. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>
- Naidu, R., Nadebaum, P., Fang, C., Cousins, I., Pennell, K., Conder, J., Newell, C.J., Longpré, D., Warner, S., Crosbie, N.D., Surapaneni, A., Bekele, D., Spiese, R., Bradshaw, T., Slee, D., Liu, Y., Qi, F., Mallavarapu, M., Duan, L., McLeod, L., Bowman, M., Richmond, B., Srivastava, P., Chadalavada, S., Umeh, A., Biswas, B., Barclay, A., Simon, J., Nathanail, P., 2020. Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS): Current status and research needs. *Environmental Technology and Innovation* 19. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100915>
- Ochoa-Herrera, V., Field, J.A., Luna-Velasco, A., Sierra-Alvarez, R., 2016. Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environmental Science: Processes and Impacts* 18, 1236–1246. <https://doi.org/10.1039/c6em00366d>
- O’hagan, D., 2008. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. *Chemical Society Reviews* 37, 308–319. <https://doi.org/10.1039/b711844a>
- Rauert, C., Shoieb, M., Schuster, J.K., Eng, A., Harner, T., 2018. Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environmental Pollution* 238, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.017>
- Reeves, P.C., Celia, M.A., 1996. A Functional Relationship Between Capillary Pressure, Saturation, and Interfacial Area as Revealed by a Pore-Scale Network Model. *Water Resources Research* 32, 2345–2358. <https://doi.org/10.1029/96WR01105>
- Sáez, M., de Voogt, P., Parsons, J.R., 2008. Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research* 15, 472–477. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0020-5>
- Schaefer, C.E., DiCarlo, D.A., Blunt, M.J., 2000. Experimental measurement of air-water interfacial area during gravity drainage and secondary imbibition in porous media. *Water Resources Research* 36, 885–890. <https://doi.org/10.1029/2000WR900007>

- Schröder, H.F., Meesters, R.J.W., 2005. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1082, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.070>
- Shaw, D.M.J., Munoz, G., Bottos, E.M., Duy, S.V., Sauv e, S., Liu, J., van Hamme, J.D., 2019a. Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. *Science of the Total Environment* 647, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.012>
- Shaw, D.M.J., Munoz, G., Bottos, E.M., Duy, S.V., Sauv e, S., Liu, J., Van Hamme, J.D., 2019b. Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. *Science of the Total Environment* 647, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.012>
- Sima, M.W., Jaff e, P.R., 2021. A critical review of modeling Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the soil-water environment. *Science of the Total Environment* 757, 143793. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143793>
- Stasinakis, A.S., 2012. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 121, 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.074>
- Wang, Y., Khan, N., Huang, D., Carroll, K.C., Brusseau, M.L., 2021. Transport of PFOS in aquifer sediment: Transport behavior and a distributed-sorption model. *Science of The Total Environment* 779, 146444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146444>
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerb uhler, K., 2014. Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle. *Environment International* 69, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.006>
- Weber, R., Watson, A., Forter, M., Oliaei, F., 2011. Persistent organic pollutants and landfills - A review of past experiences and future challenges. *Waste Management and Research* 29, 107–121. <https://doi.org/10.1177/0734242X10390730>
- Wong, F., Shoeib, M., Katsoyiannis, A., Eckhardt, S., Stohl, A., Bohlin-Nizzetto, P., Li, H., Fellin, P., Su, Y., Hung, H., 2018. Assessing temporal trends and source regions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). *Atmospheric Environment* 172, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.028>
- Xiao, F., Halbach, T.R., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis. *Water Research* 46, 3101–3109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.027>
- Zeng, J., Guo, B., 2021a. Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactant-induced flow and subsurface heterogeneities. *Advances in Water Resources* 155, 104015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.104015>
- Zeng, J., Guo, B., 2021b. Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactant-induced flow and subsurface heterogeneities. *Advances in Water Resources* 155, 104015. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.104015>
- Zhang, W., Pang, S., Lin, Z., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., 2021. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. *Environmental Pollution* 272, 115908. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115908>
- Zhang, Z., Sarkar, D., Biswas, J.K., Datta, R., 2022. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review. *Bioresource Technology* 344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126223>
- Zhu, H., Kannan, K., 2019. Distribution and partitioning of perfluoroalkyl carboxylic acids in surface soil, plants, and earthworms at a contaminated site. *Science of the Total Environment* 647, 954–961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.051>