

Verkenning uitspoeling van diffuse PFAS verontreiniging voor onverzadigde bodems in Nederland

BTO 2023.029

Datum

24 februari 2023

Opdrachtgever

BTO Themagroep Bronnen en Omgeving

Opdrachtnummer

402045/306

Status

Openbaar

AuteursJohan van Leeuwen ,
Sija Stofberg
Bas van der Grift,
Niels Hartog**Kwaliteitsborger**Niels Hartog
Stefan Kools
Arnaut van Loon**Projectmanager**

Martin van der Schans

ProjectbegeleidingHugo Lapre (Brabant Water),
Brent Pieterse (Dunea),
Mieke Hulshof (Evides),
Bas des Tombe (PWN),
Martin de Jonge (Vitens),
Philip Nienhuis (Waternet),
Petra Scholte (Waternet)
Peter van Diepenbeek (WML)

Samenvatting

Op veel locaties in Nederland bevat de bovengrond, het onverzadigde deel van de bodem, meetbare gehalten aan PFAS-verontreiniging zonder duidelijk aanwijsbare bron. In grondwaterbeschermingsgebieden kunnen deze diffuse verontreinigingen zijn ontstaan door bijvoorbeeld atmosferische depositie of zijn geïmporteerd door grondverzet. Het is daarom voor drinkwaterbedrijven van belang te weten op welke wijze en termijn de uitspoeling van deze diffuse PFAS de grondwaterwinputten kan bedreigen

PFAS-moleculen gedragen zich in de bodem anders dan andere verontreinigingen omdat het molecuul zowel hydrofobe als hydrofiele eigenschappen bezit. Hierdoor is er wetenschappelijk nog veel onbekend over het transport van PFAS door de ondergrond. Het BTO-project "PFAS in bodem" is gestart om - op basis van de huidige stand van de kennis - te bepalen welke inzichten in de condities voor uitspoeling van PFAS uit Nederlandse onverzadigde bodems opgedaan kunnen worden en wat die betekenen voor de bedreiging voor grondwaterwinningen.

In dit onderzoek is verkend welke factoren van belang zijn voor de mogelijke hoeveelheid PFAS die uitspoelt uit de grond voor grondwaterwinningen en is er een eerste inschatting gemaakt van deze hoeveelheden op basis van beschikbare methoden. Specifiek zijn twee tools getest die gebruikt kunnen worden om PFAS-transport 1-D in de onverzadigde zone te simuleren: 1) de pythontool 'PFAS LEACH screening tool' die gebruik maakt van analytische oplossingen en 2) de numerieke modelcode 'HYDRUS', waar in versie 5 een PFAS-module is toegevoegd. Van deze tools is de toepasbaarheid verkend en is een simulatie uit de literatuur gereproduceerd om de werking te vergelijken. Vervolgens zijn verkennende simulaties uitgevoerd voor Nederlandse bodemtypen en hoeveelheden neerslagoverschot.

Beide tools zijn geschikt om PFAS-transport in bodems te simuleren, hoewel de geschiktheid afhangt van het beoogde doel. In deze studie zijn simulaties uitgevoerd met PFOS en PFOA, maar ook andere PFAS kunnen worden doorgerekend. De Pythontool is goed bruikbaar als screeningtool voor een eerste, grove verkenning van effecten

omdat er weinig specialistische kennis van onverzadigde bodems nodig is en minder uitgebreide invoergegevens benodigd zijn. Echter, er is wel sprake van grove aannames. Met Hydrus is een meer verfijnde modellering mogelijk, waarbij meer in detail de bandbreedte voor onzekerheid kan worden geded. Hiervoor is echter wel meer specialistische kennis over de onverzadigde zone vereist.

De simulaties voor de condities van Nederlandse bodems geven aan dat PFOA kan uitloggen tot in het grondwater (in NL gemiddeld 1 a 2 m-mv) binnen een tijdspanne van 10 à 20 jaar in zowel zand- als veenbodems, zowel bij relatief hoge (honderden mg/kg.ds), als bij de lage (norm-) concentraties (enkele µg/kg.ds) die representatief zijn voor diffuse verontreiniging. Ook PFOS kan uitloggen, maar doorgaans over een langere periode (20-40 of >40 jaar, afhankelijk van bodemtype en grondwaterdiepte). Deze tijdspanne is onzeker en kan langer of korter zijn doordat met name oppervlakte van het lucht-watergrensvlak in de bodem, in verschillende bodemtypen en bij verschillende vochtgehalten nog niet onderzocht en daarmee bekend is. Deze resultaten moeten gezien worden als een eerste indicatie omdat nog niet alle relevante processen zijn meegenomen (zoals variaties in bodemvocht) en er nog relatief grote onzekerheid bestaat rondom belangrijke invoerparameters (zoals oppervlakte van het lucht-water grensvlak). In onderhavige verkenningsstudie zijn situaties gesimuleerd met slechts twee van de 6000 geregistreerde PFAS, namelijk PFOS en PFOA.

De modelresultaten laten tevens zien dat de adsorptie aan het lucht-watergrensvlak specifiek voor PFAS en adsorptie aan de vastefractie, zoals ook bij andere verontreinigingen, sterk bepalend zijn voor de snelheid waarmee PFAS naar het grondwater kan uitspoelen. In deze verkennende studie zijn echter niet alle factoren meegenomen, bijvoorbeeld vochtgehalte in de bodem heeft invloed op oppervlakte van het lucht-watergrensvlak en daarmee op de uitspoelsnelheid. Om deze reden is er meer onderzoek nodig om goed te kwantificeren hoe groot de effecten zijn van verschillende en variërende vochtgehalten, bijvoorbeeld na een stortbui, en de onzekerheden daarin. Dit om gericht te kunnen prioriteren in de benodigde verdere kennisontwikkeling voor het gedrag en de gevaren van PFAS-transport in onverzadigde bodems. Daarom wordt op basis van dit onderzoek als vervolgstap aangeraden om een systematische gevoeligheidsanalyse uit te voeren om de mate van en variatie aan uitspoelsnelheden voor de range aan condities voor diverse Nederlandse situaties te verkennen.

Inhoud

Inhoud	3
1 Inleiding	4
2 Methode	5
2.1 Selectie van modelcodes en verkenning van modelprocessen	5
2.2 Testen van modelcodes	5
2.3 Verkennende simulatie van PFAS transport in Nederlandse bodems	6
3 Verkenning modelprocessen en modelcodes	7
3.1 Modelprocessen	7
3.2 Python modelcode: PFAS LEACH Screening tool	8
3.3 Hydrus 5	9
4 Testen modelcodes: reproductie simulaties uit literatuur	10
5 Verkennende simulatie van PFAS transport in Nederlandse bodems	12
5.1 Resultaten Staring zand B01	12
5.2 Resultaten Staring veenbodem O17	14
5.3 Resultaten met normconcentraties	14
6 Discussie	16
6.1 Bruikbaarheid van de beschikbare tools	16
6.2 Simulaties van PFAS uitspoeling in Nederlandse bodems	16
6.3 Bepalende factoren voor PFAS-uitspoeling naar het grondwater in Nederland	17
7 Conclusies	19
8 Aanbevelingen	20
9 Referenties	21

1 Inleiding

Op veel locaties in Nederland bevat de bovengrond, het onverzadigde deel van de bodem, meetbare gehalten aan PFAS, en (nog) zonder duidelijk aanwijsbare bron. Deze diffuse verontreinigingen kunnen zijn ontstaan door bijvoorbeeld atmosferische depositie of zijn geïmporteerd door grondverzet. Omdat deze verontreiniging ook in grondwaterbeschermingsgebieden aanwezig zijn is het voor drinkwaterbedrijven van belang te weten op welke wijze en termijn de uitspoeling van deze diffuse PFAS uiteindelijk de kwaliteit van het onttrokken grondwater kan bedreigen.

Doel van dit project is te verkennen hoe uitspoeling van PFAS uit diffuus verontreinigde grond gemodelleerd kan worden, en of beschikbare codes gebruikt kunnen worden om de mogelijke bedreiging voor Nederlandse grondwaterwinningen in beeld te brengen.

Uit het opgestelde kennisdocument “PFAS gedrag in bodem” (van Leeuwen et al., 2022) blijkt dat met name het transport (en de eventuele sorptie) in de onverzadigde zone belangrijk kan zijn voor de impact op winningen. PFAS gedraagt zich in de bodem anders dan andere verontreinigingen, omdat het molecuul zowel hydrofobe als hydrofiele eigenschappen bezit. Hierdoor is er nog veel onbekend over het transport van PFAS door de ondergrond en is het project “PFAS in bodem” gestart. Een belangrijk aspect hierbij is de hydrofiele kop en een hydrofobe staart van de PFAS-moleculen. Deze eigenschap leidt tot adsorptie aan het water-vaste fase oppervlakte, zoals dit bekend is van vele verontreinigingen, maar daarbovenop vindt sorptie aan het lucht-water oppervlakte plaats.

Vanuit de literatuur zijn er modellen beschikbaar waarmee de processen in de onverzadigde zone kunnen worden gesimuleerd. Deze zijn in deze studie ingezet om de uitspoeling van PFAS naar het grondwater te simuleren voor Nederlandse omstandigheden (waaronder neerslagoverschot, bodemtypen en grondwaterstanden).

In voorliggend memo zijn modelcodes voor PFAS-transport in de onverzadigde zone verkend en getest op bruikbaarheid voor verschillende doelen (snelle eerste verkenning, of gedetailleerde simulatie), en zijn vervolgens verkennende simulaties uitgevoerd van PFAS-transport in de onverzadigde zone onder voor Nederland relevante bodemcondities. Vervolgens zijn er conclusies getrokken over de bruikbaarheid van de geteste modelcodes en worden voorzichtige eerste conclusies getrokken over mogelijke PFAS-uitspoeling in onverzadigde zones in Nederland en wordt ingegaan op de nog bestaande onzekerheden en voornaamste kennisbehoeften.

2 Methode

2.1 Selectie van modelcodes en verkenning van modelprocessen

In wetenschappelijke literatuur zijn slechts een beperkt aantal modellen beschreven die geschikt zijn voor het simuleren van PFAS transport in onverzadigde zone. Voor dit onderzoek zijn twee recent gepubliceerde modelcodes geselecteerd, met als achterliggende gedachte dat deze codes de huidige stand der techniek het beste benaderen. Het betreft de volgende modellen:

- PFAS LEACH Screening tool. Dit is een python modelcode op basis van analytische oplossingen, ontwikkeld door dr. Bo Guo (Arizona State University, Phoenix Arizona). Dit model is verkregen met behulp van een samenwerking tussen Universiteit Utrecht en Arizona State University.
- Hydrus 5. Hydrus is commercieel verkrijgbare software voor waterstroming en transport van stoffen en warmte in de onverzadigde en verzadigde zone. In de meest recente versie (versie 5, 2022) is een PFAS module opgenomen (Silva et al., 2020; Simunek, 2022).

De werking van beide modellen is verkend, met name met betrekking tot de simulatie van PFAS sorptie aan het lucht-water grensvlak, aangezien dit proces specifiek is voor PFAS stoffen.

Er zijn bij KWR geen andere modellen bekend die specifiek geschikt zijn voor modellering van PFAS.

2.2 Testen van modelcodes

Beide modellen zijn getest door te proberen simulaties uit de literatuur (Guo et al., 2022; Silva et al., 2020) te reproduceren.

2.2.1 Opmerkingen over reproductie resultaten Silva et al. 2020

Ondanks verscheidene pogingen is het ons niet gelukt om het werk van (Silva et al., 2020) te reproduceren. Dit lijkt te maken te hebben met enkele onduidelijkheden en tegenstrijdigheden betreft de schematisatie en parameterisatie in de publicatie en een eerdere rapportage (Silva, 2019). Pogingen om in contact te komen met de auteurs hebben geen bruikbare informatie opgeleverd. Uiteindelijk is besloten om slechts de publicatie van (Guo et al., 2022) te gebruiken om de bruikbaarheid van beide modellen te testen.

2.2.2 Reproductie resultaten uit literatuur met PFAS LEACH screening tool en Hydrus

Bij de eerste test voor beide modellen is uitgegaan van de modelbeschrijving en parameterisatie door (Guo et al., 2022) van uitloging van PFAS in de onverzadigde zone, waarbij een neerslagoverschot uit een aride klimaat is gehanteerd, zoals voorkomt in Arizona (USA). Het model betreft een 1D simulatie waarbij een constant neerslagoverschot wordt verondersteld over een periode van 80 jaar, waarbij tijdens een periode van 30 jaar PFAS aangevoerd wordt op het oppervlak.

De bodem die is beschouwd is Accusand, een commercieel verkrijgbaar kwarts zand, wat gebruikt is in laboratoriumschaal kolomtesten. Accusand heeft een organisch stofgehalte van 0,04% en een verwaarloosbare hoeveelheid minerale delen < 63 μm . Hierdoor is er weinig invloed van water-vaste fase adsorptie, waardoor de effecten van adsorptie aan het lucht-watergrensvlak relatief makkelijk onderscheiden kunnen worden.

2.3 Verkennende simulatie van PFAS transport in Nederlandse bodems

Vervolgens zijn beide modellen aangepast om een eerste verkenning te doen van de Nederlandse situatie (op basis van bodemtypen en gemiddeld neerslagoverschot) en beoordeeld op toepasbaarheid in de praktijk.

De hierboven genoemde modelcodes zijn vervolgens gebruikt voor een eerste poging om PFAS transport in de onverzadigde zone in Nederlandse situaties te simuleren. Hierbij is uitgegaan van de modelbeschrijving van Guo et al. (2022), waarbij enkele wijzigingen zijn aangebracht. De volgende wijzigingen zijn uitgevoerd om een indruk te krijgen van de Nederlandse situatie:

- Meteorologische randvoorwaarden: er is uitgegaan van een gemiddelde grondwateraanvulling van 300 mm per jaar.
- PFAS randvoorwaarden: In een eerste set simulaties is uitgegaan van constante aanvoer van PFAS over een periode van 30 jaar (gelijk aan de simulaties van Guo et al, 2022). In een tweede set is uitgegaan van een lage, reeds aanwezige concentratie PFOA in de bovenste 20 cm van de bodem zonder verdere PFAS aanvoer, waarbij de initiële concentratie gelijk was aan de maximale hergebruikswaarde voor grond van 1.9 µg PFOA per kg droge grond.
- Bodemtypen: Er is gebruik gemaakt van twee bodems uit de Staringreeks (Heinen et al. 2020), namelijk type B01 (leemarm fijn zand) en O17 (veen). Deze bodemtypen verschillen sterk onderling. De keuze is gebaseerd op een nog niet gepubliceerde studie in de Alblasserwaard (benedenwinds van Chemours, NL) waar bodemprofielen zijn gemeten op PFAS-concentraties in zandige en venige bodem. Het organisch stofgehalte voor de veenbodem was 37,25% en voor de zandige bodem 0,26% (tabel 1, (Gerardu et al., 2023)). De hoeveelheid minerale delen <63 µm is voor beide bodemtypen onbekend. Bodemfysische eigenschappen waren onbekend en zijn overgenomen uit Staringreeks zand B01 en veenbodem O17, (tabel 1).
- Soorten PFAS: Vele duizenden PFAS verbindingen zijn geregistreerd. In deze modelstudies zijn de twee meest geproduceerde en in het milieu aangetroffen stofgroepen gebruikt perfluorooctaansulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA).

Deze modelstudies zijn een voorstudie om de gevoeligheden van Nederlandse bodems voor PFAS uitspoeling in kaart te brengen. Dit geeft eerste inzichten voor de hoeveelheid PFAS en eventueel vervolgonderzoek waardoor duidelijk wordt welke experimenten en/of veldproeven zouden moeten worden uitgevoerd om de modellering te valideren en uiteindelijk de bedreigingen voor het grondwater voor drinkwater in beeld te brengen.

Tabel 1: bodemparameters voor gebruikte bodemtypen in simulaties

	Bodemtype	Organisch stofgehalte	Min. delen < 63µm	Porositeit	Bron data experimentele PFAS uitloging	Bron model parameterisatie
Literatuur	Accusand	0,04%	0%	0.279	Guo et al. 2022	(Guo et al., 2022)
	Zand (Staring B01)	0,26%	-	0,429	nvt	(Heinen et al., 2020)
	Veen (Staring O17)	37,24%	-	0,85	nvt	(Heinen et al., 2020)

3 Verkenning modelprocessen en modelcodes

In dit hoofdstuk worden eerst de belangrijkste vergelijkingen voor PFAS transport in de onverzadigde zone besproken, waarna voor beide modelcodes wordt aangegeven hoe de modelcodes met deze vergelijkingen werken.

3.1 Modelprocessen

De belangrijkste vergelijking om stoftransport in de onverzadigde zone te beschrijven is de advectie-dispersie vergelijking, zie vergelijking 1.

Vergelijking 1: advectie, dispersie vergelijking, Guo et al. 2022

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial C_{aw}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\theta v C) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z}\right) = 0$$

De concentratie in de waterfase wordt weergegeven als C ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$). C_s is de concentratie geadsorbeerd op het water-vaste fase oppervlakte ($\mu\text{mol}/\text{g}$), C_{aw} is de concentratie geadsorbeerd aan het lucht-water oppervlakte ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$). v is de interstitial poriewater snelheid (cm/s) en D de dispersiecoëfficiënt (cm^2/s). Voor C_s is aangenomen dat het een model met twee domeinen betreft, waarin C_s is verdeeld in directe sorptie C_{s1} en kinetische sorptie C_{s2} . De vergelijkingen voor C_{s1} en C_{s2} zijn weergegeven in vergelijking 2 en 3. .

Vergelijking 2: directe sorptie C_{s1}

$$C_{s1} = F_s K_d C$$

Vergelijking 3: kinetische sorptie C_{s2}

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = \alpha_s [(1 - F_s) K_d C - C_{s2}]$$

De eerste orde constante voor kinetische sorptie is weergegeven als α_s (-). De fractie van de adsorbant, waarvoor de sorptie direct is, is weergegeven als F_s (-) en K_d is de water-vaste fase coëfficiënt (cm^3/g). De lucht-water adsorptie wordt berekend met vergelijking 4.

Vergelijking 4: concentratie lucht-water oppervlakte C_{aw}

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

Lucht-water oppervlakte wordt weergegeven als A_{aw} (cm^2/cm^3) en K_{aw} is de lucht-water oppervlakte adsorptie coëfficiënt (cm^3/cm^2) en wordt berekend met gebruik van vergelijking 5.

Vergelijking 5: lucht-water oppervlakte adsorptie coëfficiënt K_{aw}

$$K_{aw} = \frac{\sigma b}{10R_g T a}$$

Voor de berekening van het lucht-water oppervlakte zijn in de literatuur twee methoden beschikbaar. De eerste is de zogenaamde 'thermodynamische methode' waarin het oppervlakte van het lucht-water grensvlak voor verschillende maten van verzadiging berekend wordt met behulp van de relatie tussen vochtgehalte en zuigspanning (de pF-curve, vergelijking 6).

Vergelijking 6: thermodynamische benadering lucht-water oppervlakte. De porositeit van de bodem wordt uitgedrukt in ϕ (-), de oppervlakte spanning wordt uitgedrukt in σ , p_c is de capillaire druk (-) en S_w is de waterverzadiging (-).

$$A_{aw} = \frac{\phi}{\sigma} \int_{S_w}^1 p_c(S_w) dS_w$$

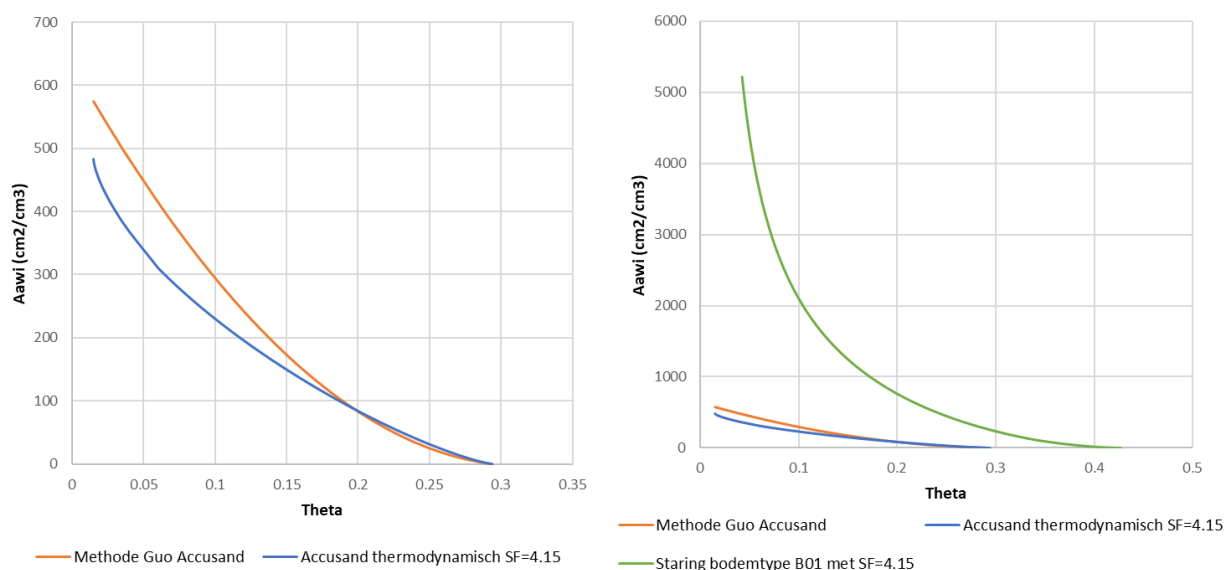
Omdat de thermodynamische benadering het lucht-water grensvlak onderschat, wordt een vermenigvuldiging met een scaling factor (SF) gebruikt van 4,15 (of vergelijkbaar) (Guo et al., 2022), voor het berekende oppervlakte met vergelijking 6 om de onderschatting te compenseren. Hierbij wordt verwezen naar het feit dat de bodemdeeltjes niet glad zijn maar een zekere mate van ruwheid hebben (van Leeuwen et al., 2022).

Daarnaast gebruiken Guo et al. (2022) een alternatieve functie, waarbij men meetdata uit een tracerstudie heeft gefit met een tweedegraads polynoom (Vergelijking 7).

Vergelijking 7: tweedegraads polynoom functie van het lucht-water oppervlakte. De parameters aangeduid met 'x' zijn gefit met behulp van meetdata.

$$A_{aw} = x_2 S_w^2 + x_1 S_w + x_0$$

Figuur 3-1 illustreert welk effect de keuze voor de methode voor de berekening van het lucht-water grensvlak kan hebben, en hoe de inschatting voor oppervlakte van het grensvlak kan verschillen tussen (zandige) bodemtypen. Hierbij moet opgemerkt worden dat er nog onvoldoende data beschikbaar is van lucht-water-grensvlakken om aan te kunnen duiden hoe realistisch deze curves zijn.



Figuur 3-1. Oppervlakte van het lucht-water grensvlak als functie van het vochtgehalte. Links: Accusand, volgens de methode van Guo (gefit met tracerdata) en de thermodynamische methode. Rechts: dezelfde grafiek, maar ook Staring bodemtype B01 toegevoegd. Voor de thermodynamische methode is steeds een scaling factor van 4.15 toegepast.

3.2 Python modelcode: PFAS LEACH Screening tool

De gebruikte modelcode, verkregen via dr. Guo, is een 1-D PFAS screeningtool voor PFAS uitloging. De exacte specificaties kunnen worden teruggelezen in Guo et al. 2022. De modelcode is gebaseerd op analytische oplossingen, en kent daarom een set aan aannames die als volgt samengevat kan worden: alle randvoorwaarden en bodemeigenschappen (behalve PFAS concentratie) zijn homogeen en constant. Dit betekent dat er uitgegaan wordt van een constante grondwateraanvulling (dus geen variatie in neerslag en evapotranspiratie), een constant en

homogeen vochtgehalte in de onverzadigde zone en een (virtueel) oneindig diepe onverzadigde zone. Dit betekent dat de code in veel gevallen slechts een grove benadering kan maken van de werkelijkheid, die veel meer variatie kent in ruimte en tijd, en waarin de onverzadigde zone grenst aan een grondwaterspiegel. Wanneer men geïnteresseerd is in uitspoeling naar het grondwater, zou een benadering gemaakt kunnen worden door de uitvoer te visualiseren tot op het veronderstelde niveau van het grondwater, maar moet er rekening mee gehouden worden dat dit model de verhoogde vochtigheid nabij de grondwaterstand niet meeneemt en daarom mogelijk een te optimistisch beeld geeft van de retardatie.

Op basis van een set aan invoerparameters (hoeveelheid grondwateraanvulling, PFAS concentratie en -eigenschappen, bodemeigenschappen) wordt de concentratie PFAS berekend over het domein van de onverzadigde zone voor gewenste punten in de tijd.

Om met de code overweg te kunnen dienen dient de gebruiker enigszins bekend te zijn met python om getallen in te voeren en de code te runnen.

3.3 Hydrus 5

Hydrus is een commercieel verkrijgbare code voor de simulatie van waterstroming en stof- en warmtetransport in onverzadigde en verzadigde poreuze media. Voor detailinfo over Hydrus wordt verwezen naar de technische manual (Simunek, 2022). Informatie over de ontwikkeling van de PFAS-module is opgenomen in Silva et al. 2020.

Hydrus is een numerieke modelcode die gebruik maakt van eindige elementen (finite elements) die in een mesh geconfigureerd zijn. Hierin worden onder andere de Richards vergelijking (waterstroming in (on)verzadigde omstandigheden) en de advection-dispersievergelijking (Vergelijking 1) numeriek opgelost. Zowel directe (evenwichts)sorptie als kinetische sorptie kan worden meegenomen (vergelijkingen 2 en 3), en met de recente PFAS module wordt ook sorptie aan het lucht-water grensvlak (AWI) meegenomen. Modellen kunnen in 2D of 3D gemaakt worden en kunnen een verscheidenheid aan vormen aannemen. Door de numerieke benadering kunnen allerlei temporele en ruimtelijke variaties aan randvoorwaarden en eigenschappen worden meegenomen, waardoor een (veel) preciezere benadering van de werkelijkheid gemaakt kan worden dan met de python tool.

Hoewel Hydrus door de graphical user interface (GUI) toegankelijker lijkt dan de python code uit 3.2, moet opgemerkt worden dat de grote verscheidenheid aan processen en opties ervoor zorgt dat er relatief veel expertise nodig is om de code goed te gebruiken. Aangezien de code werkt met (sterk) niet-lineaire vergelijkingen, waarbij de ruimtelijke en temporele discretisatie en de iteratiecriteria door de gebruiker worden bepaald, is tevens ervaring nodig rondom numerieke oplossingen om fouten te voorkomen en eventuele foutmeldingen te verhelpen.

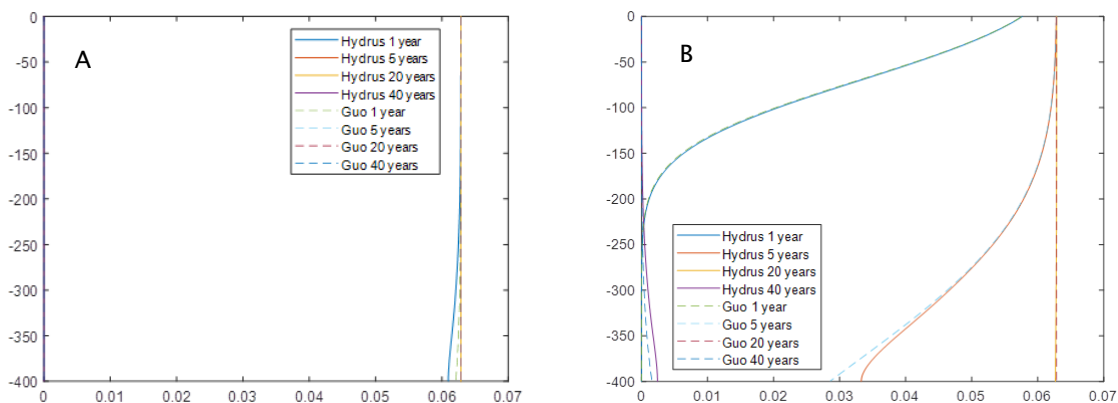
4 Testen modelcodes: reproductie simulaties uit literatuur

De parameterisatie van Guo et al. 2022 voor PFOA in Accusand is toegepast in python en Hydrus 5. Voor Hydrus 5 was dit een aanzienlijke opgave met name omdat er grote verschillen zijn tussen de modellen wat betreft de invoer. Dit betekende veel omrekenen door verschillen in eenheden. Dr. Guo heeft een aantal parameters gemanipuleerd om met een versimpelde modelcode te kunnen werken en aannames in het model te kunnen voldoen. Ondanks dat de relatief simpele (python) modelcode goed lijkt te werken is het vervolgens niet eenvoudig om de parameters te duiden voor invoer in het Hydrus model. Bovendien bleek de documentatie van Hydrus betreffende PFAS te summier om snel duidelijk te hebben welke invoer benodigd was.

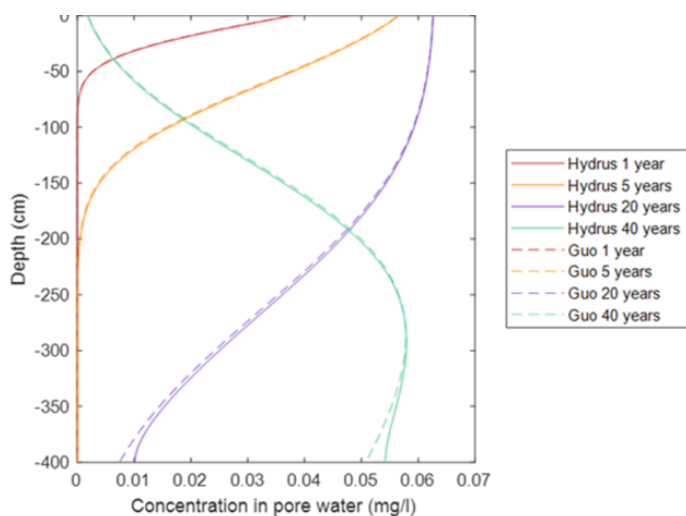
Om te beoordelen of modelresultaten gepubliceerd in Guo et al. 2022 kunnen worden gereproduceerd, is met de pythonmodelcode en Hydrus 5 de parameterisatie toegepast zoals beschreven in de publicatie. Eerst is conservatief transport doorgerekend in tijdstappen van 1, 5, 20 en 40 jaar (Figuur 2a). Vervolgens is sorptie aan bodemdeeltjes op basis van organisch stofgehalte toegevoegd (Figuur 2b) en als derde stap is de lucht-water oppervlakte (AWI) toegevoegd. In eerste instantie leken de modellen zich anders te gedragen zodra de sorptie aan gas-water fase (AWI) werd doorgerekend. Dit bleek te komen doordat Hydrus voor de lucht-water grensvlak berekening uit gaat van het thermodynamische model, terwijl de pythontool standaard gebruik maakt van een gefitte curve (zie Figuur 3-1, links). Wanneer beide modellen dezelfde methode gebruiken voor de berekening van het oppervlakte van het luchtwatergrensvlak, komen de resultaten goed overeen (Figuur 3b). De modellen geven dus vergelijkbare resultaten weer bij de simulatie van de verschillende (deel)processen die spelen bij PFAS-transport in de onverzadigde zone, wanneer dezelfde processen en parameterwaarden worden gebruikt. De kleine verschillen zijn verklaarbaar door het verschil tussen de analytische en numerieke benadering:

- Numerieke benaderingen maken altijd een (zeer) kleine fout. Dit speelt over het gehele domein. Keuzes rondom iteratiecriteria en discretisatie kunnen deze afwijking eventueel verkleinen, ten koste van extra rekentijd.
- Nabij de modelranden wordt zichtbaar (Figuur 4-2) dat het numerieke model uitgaat van een opgelegde randvoorwaarde aan de onderrand van het model (in dit geval een Cauchy randvoorwaarde waarin aangenomen wordt dat de concentratie-gradiënt op de rand gelijk is aan 0), waardoor de resultaten lokaal iets afwijken van het analytische model (die uitgaat van een oneindige onverzadigde zone, wat overigens ook niet realistisch is). Dit effect kan overigens ondervangen worden door (in Hydrus) het bovenste deel van het grondwater expliciet mee te nemen in de modellering.

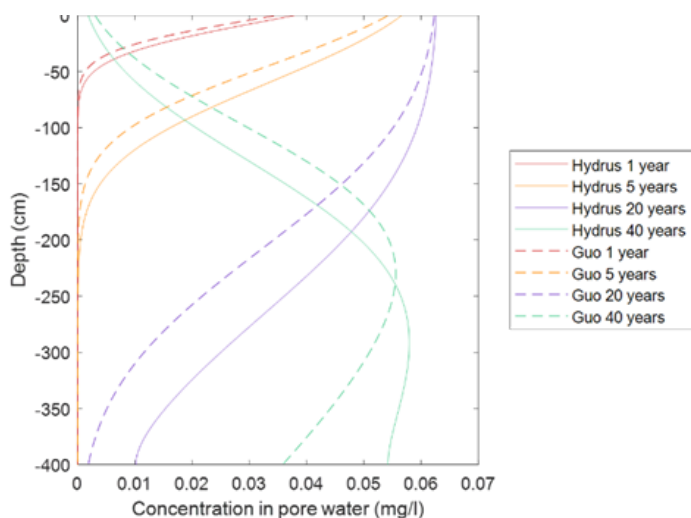
Het effect van de verschillen in benadering voor lucht-water oppervlakte is te zien in Figuur 4. Bij het in het model toegepaste evenwichtsvochtgehalte bij gravity flow (rond de 0.03) verschilt berekende oppervlakte van het lucht-water grensvlak aanzienlijk tussen beide methoden (zie ook Figuur 3-1, links). In het geval van de tracer gebaseerde methode (Guo) wordt uitgegaan van een groter oppervlak, waardoor de sorptie aan het lucht-watergrensvlak groter is en er minder PFAS-transport naar beneden plaatsvindt.



Figuur 4-1. Resultaten van de simulatie van PFAS in de onverzadigde zone door Hydrus en de python tool (Guo) in geval van A) conservatief transport en B) alleen sorptie aan de vaste fase (rechts). Voor legenda bij assen, zie Figuur 4.2.



Figuur 4-2: Resultaten van de simulatie van PFAS in de onverzadigde zone door Hydrus en de python tool (Guo) wanneer hetzelfde (thermodynamische) model wordt toegepast.



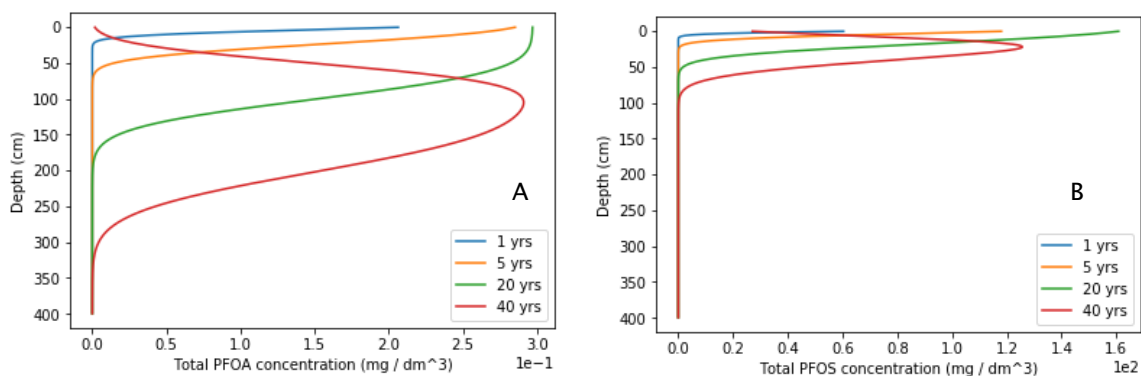
Figuur 4-3. Resultaten van de simulatie van PFAS in de onverzadigde zone door Hydrus (Aaw berekend met thermodynamisch model) en de python tool (Guo) (Aaw gefit).

5 Verkennende simulatie van PFAS transport in Nederlandse bodems

Nadat was vastgesteld dat met beide modellen de resultaten kunnen worden gereproduceerd door middel van de gepubliceerde aride-Arizona (USA) parameterisatie (Guo et al., 2022) is de parameterisatie aangepast naar Nederlandse bodemtypes. Om een indruk te krijgen wat het betekent als we de modellen vullen met data die overeen komt met (twee uiterste) representatieve waarden voor NL-bodem is gekozen voor een zand- en een veenbodem. In dit geval is gebruik gemaakt van Staring zand B01 en veenbodem O17, omdat deze bodem voorkomen in de Alblasserwaard, waar bodemprofielen zijn doorgemeten nabij Schoonenburgse heuvel voor PFOS en PFOA. Als neerslagoverschot is eerst gerekend met 240 mm (semi-aride), zoals ook is gebruikt in de hierboven weergegeven modelberekeningen (Hoofdstuk 4) in Guo et al. 2022.

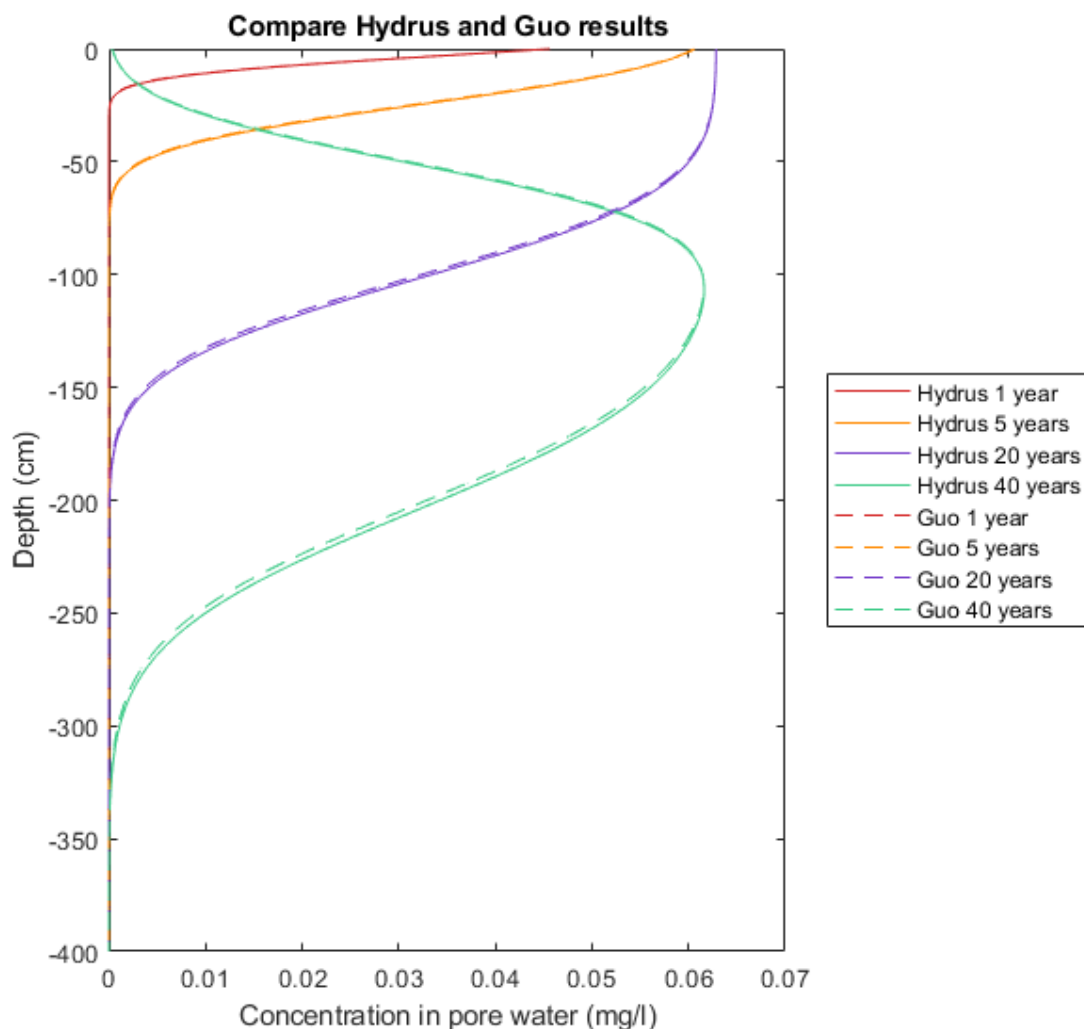
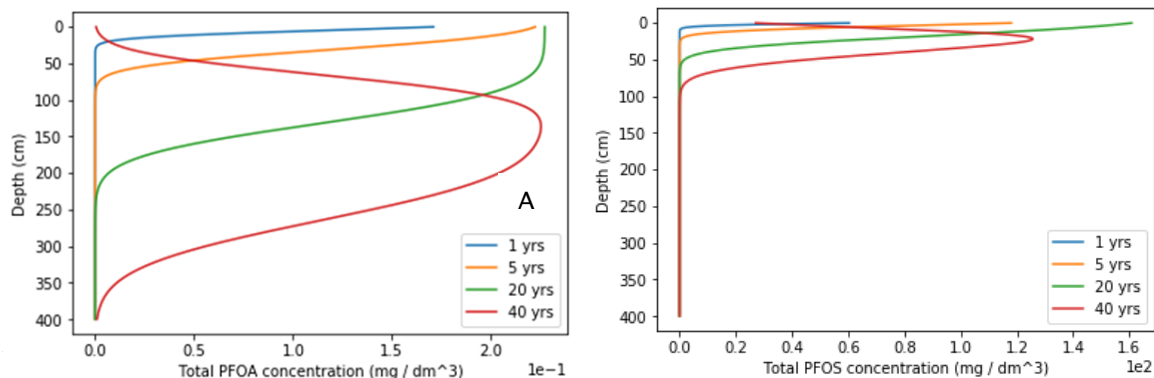
5.1 Resultaten Staring zand B01

De uitkomsten voor PFOS (Figuur 5-1BA), hebben een grotere retardatie dan PFOA (Figuur 5-1a). Voor PFOS vindt een uitspoeling plaats tot circa 75 cm-mv in 40 jaar (Figuur 5-1b), terwijl voor PFOA een uitspoeling plaats vindt tot 300 cm-mv in dezelfde periode (Figuur 5-1a) met een semi aride neerslagoverschot. Vergelijken met de resultaten uit Hoofdstuk 4, waar de simulatie met accusand is uitgevoerd, vindt er meer retardatie plaats. Dit is te verklaren doordat het Staring O1 zand fijner is (lagere verzadigde doorlatendheid en een groter luchtwatergrensvlak) en meer organische stof bevat.



Figuur 5-1: Uitkomsten voor uitspoeling met totale retardatie ($K_d + A_{aw}$) in NL-bodem met Python, Staring B01 zand, representatief voor Schoonenburgse heuvel met semi-aride neerslagoverschot. Uitspoeling PFOA is weergegeven in panel A en Uitspoeling voor PFOS is weergegeven in panel B.

Omdat in de bovenstaand gepresenteerde modelberekeningen nog gebruikt is gemaakt van het neerslagoverschot in een semi-aride klimaat (240 mm/jr) is vervolgens het model nogmaals doorgerekend met een neerslagoverschot van een grasweide gebied in Nederland (300 mm/jr).



Figuur 5-3. Uitspoeling van PFOA in NL-bodem zand B01 met een semi-aride neerslagoverschot, gemodelleerd in met de PFAS LEACH tool (aangeduid met 'Guo') en Hydrus.

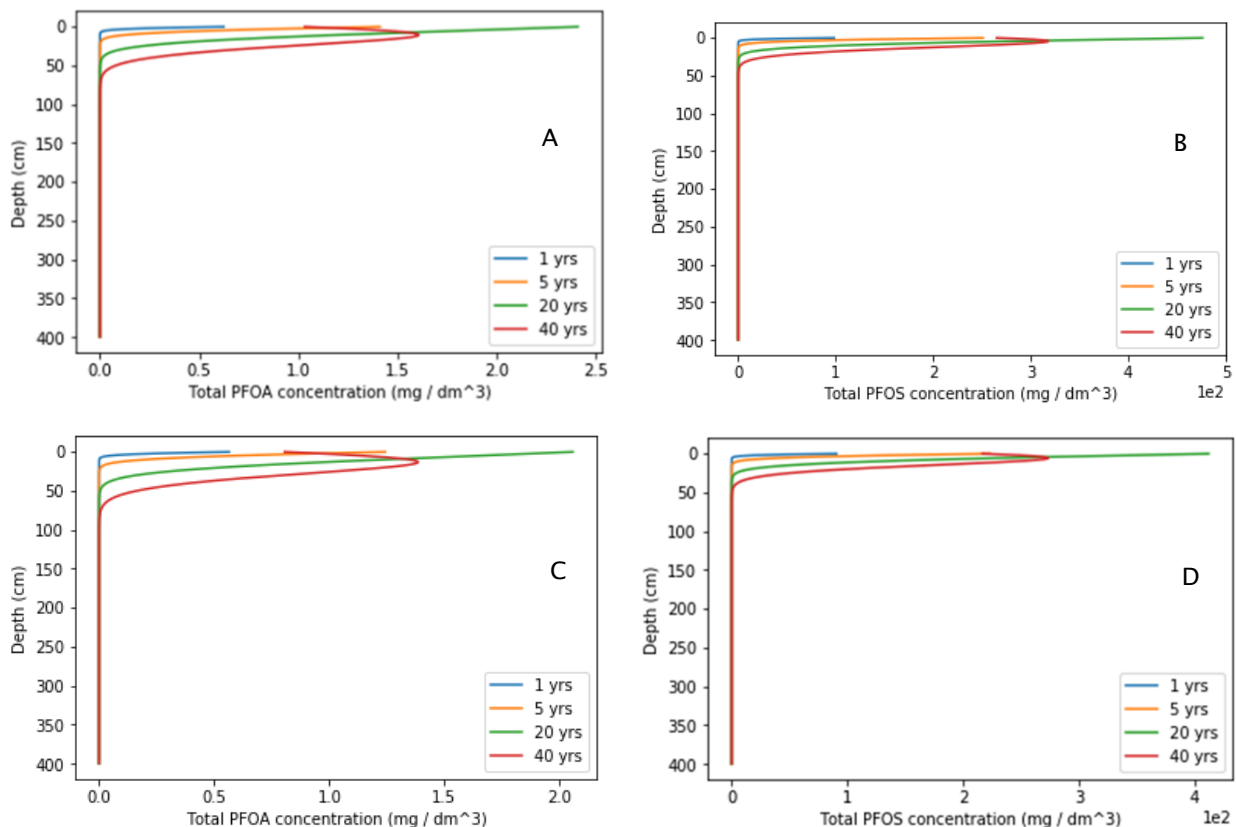
Bij een Nederlands neerslagoverschot (Figuur 5-3) kan de uitspoeling van PFOA tot 400 cm-mv in 40 jaar bedragen, en daarmee een meter meer dan onder semi-aride (Arizona) omstandigheden. Voor PFOS is de uitspoeling bij een

Nederlandsneerslag overschot, net als bij PFOA circa 25% groter dan onder semi-aride omstandigheden. Voor PFOS is de uitspoeling in de onverzadigde zone 100 cm-mv bij een Nederlands neerslagoverschot ten opzichte van 75 cm-mv onder semi-aride omstandigheden.

De uitspoeling van PFOA in Nederlandse bodem onder semi-aride omstandigheden zijn naast in Python ook in Hydrus gemodelleerd (Figuur 5-6). De uitkomsten van zowel Python als Hydrus zijn samen weergegeven. Voor beide modellen is wederom een goede fit met kleine verschillen.

5.2 Resultaten Staring veenbodem O17

Naast NL-bodem zand B01, is tevens gerekend met data voor veenbodem O17 met zowel PFOS als PFOA met een semi-aride en Nederlands neerslagoverschot (Figuur 5-4). Hieruit blijkt dat PFOS in veenbodem O17 net als bij zand B01 meer retardatie vertoont dan PFOA, en dat bij een Nederlands neerslagoverschot de uitspoeling groter is dan semi-aride. De grootste uitspoeling van ~75 cm-mv wordt bereikt voor PFOA onder Nederlandse neerslagoverschot condities. Hoewel uitspoeling tot 60-70 cm in 40 jaar in veenbodem veel minder snel is dan tot de 300-400 cm in zandbodem, is het relatief toch snel, omdat de grondwaterstand in veengebieden veelal rond de 20 - 25 cm-mv is.

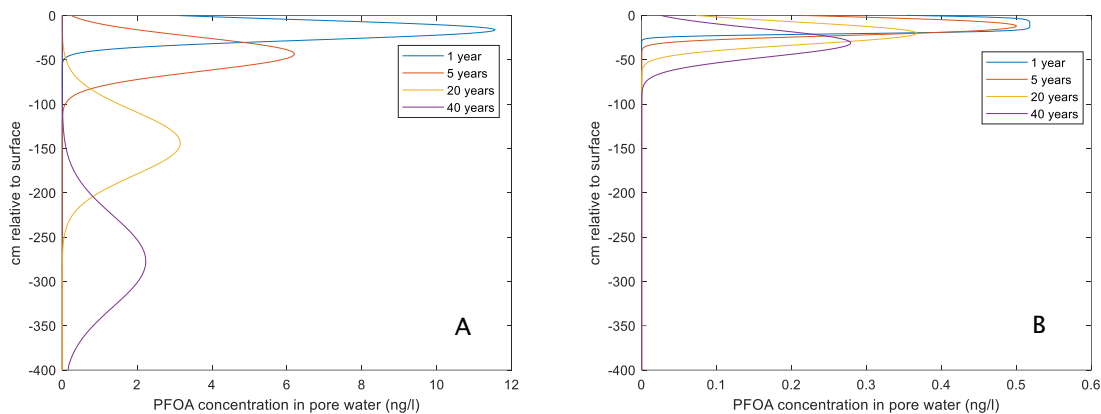


Figuur 5-4: Uitkomsten voor uitspoeling met totale retardatie ($K_d \cdot A_{aw}$) in NL-bodem met Python, Staring O17 veenbodem, representatief voor Schoonenburgse heuvel. A = PFOA semi-aride neerslagoverschot; B = PFOS semi-aride neerslagoverschot; C = PFOA met Nederlands neerslagoverschot en D = PFOS met Nederlands neerslagoverschot.

5.3 Resultaten met normconcentraties

Tot nu is gerekend met relatief hoge poriewaterconcentraties voor PFOS en PFOA zoals gebruikt in de als referentie gebruikte eerdere PFAS-studies (Guo et al. 2022), equivalent aan tien-/honderdtallen milligrammen per kilogram

droge bodem. In gebieden voor landbouw en natuur zijn de huidige hergebruikswaarde voor PFOA en PFOS in grond veel lager, respectievelijk 1,9 en 1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{ds}$. Om te beoordelen hoe onder Nederlandse neerslagoverschotcondities met Nederlandse bodem parameterisatie ook bij relatief lage concentraties uitspoeling kan plaatsvinden, is gerekend met de hergebruikswaarde grond. Uit de resultaten blijkt (Figuur 5-5), dat uitspoeling voor PFOA met concentraties gelijkwaardig met de normstelling hergebruikswaarde grond voor landbouw en natuur naar het grondwater in zand zou kunnen in tientallen jaren. Voor veenbodem is de uitspoeling wederom veel langzamer waarbij in 40 jaar een diepte van zo'n 80 cm wordt bereikt (Figuur 5-5b).



Figuur 5-5. Concentraties van PFOA bij sturingzand B01 (links) en sturingveen O17(rechts) na een startsituatie van de normconcentratie (1.9 microgram/kg PFOA in droge bodem) en een constante neerslagoverschot van 300 mm/jaar.

6 Discussie

6.1 Bruikbaarheid van de beschikbare tools

Eerste doel van deze modelstudie naar PFAS-uitspoeling in onverzadigde bodem, was het beoordelen of de relatief recent ontwikkelde beschikbare modellen voldoende gevorderd zijn om gepubliceerde data voor PFAS-transport in bodems te reproduceren. Voor beide gevallen bleken resultaten reproduceerbaar. Voor een snelle beoordeling van de transportverschijnselen en gevoeligheden lijkt de modelcode in Python zeer geschikt. De snelle, analytische benadering betekent echter wel dat er flink wat aannames worden gedaan, zodat het model niet verder komt dan een zeer grove benadering van de werkelijkheid, met een oneindig diepe onverzadigde zone en geen enkele variatie van bodemvochtgehalte en bodemeigenschappen in ruimte en tijd. Dit betekent dat we op basis van de 1-D modelberekeningen in de onverzadigde zone, kunnen beredeneren, wat dit lokaal betekent voor transport tot aan de grondwaterspiegel.

Met Hydrus 5 zijn er momenteel meer mogelijkheden en kunnen in de toekomst opties worden meegenomen zoals plantopname, preferente stroombanen, gelaagdheden en variërende vochtgehalten. Echter, omdat Hydrus 5 veel instellingen heeft is meer kennis en ervaring benodigd om betrouwbare uitkomsten te genereren. Het opbouwen van een model en het uitvoeren van de berekeningen kosten daarnaast veel meer tijd. Een voordeel van Hydrus (zonder PFAS-module), is dat het veelvuldig wordt gebruikt in wetenschappelijke publicaties en daarmee algemeen wordt aanvaard als rekentool.

6.2 Simulaties van PFAS uitspoeling in Nederlandse bodems

In de resultaten van Hoofdstuk 5 wordt de berekende uitspoeling voor twee Nederlandse bodemtypes onder een Nederlands neerslagoverschot beschreven voor relatief hoge en lage PFAS concentraties, waarbij uit is gegaan van de schematisatie en beperkingen van de studie van Guo (2022), waaronder een diepe onverzadigde zone met constante en homogene eigenschappen.

Om deze eerste verkennende berekeningen goed te interpreteren, moet allereerst rekening gehouden worden met de grondwaterstand. In veel situaties kan deze bij zandgronden zo tussen de 1 en 2 meter onder maaiveld liggen, en bij veengronden heel ondiep zijn (0.25 tot 0.5 meter onder maaiveld). Daarmee rekening houdend, kan PFOA (uit depositie of grondverzet) uitspoeling naar het grondwater in zandbodems plaatsvinden in zo'n 10-20 jaar, terwijl dit voor PFOS meer dan 40 jaar kan duren. Hoewel in veenbodems veel meer retardatie plaatsvindt, zijn ook de grondwaterstanden veel hoger, waardoor ook daar PFOA uitspoeling in 10-20 jaar kan plaatsvinden en van PFOS in 20-40 jaar. Deze tijdspanne is onzeker en kan langer of korter zijn, doordat met name oppervlakte water lucht in de bodem, en electrostatische sorptie van PFAS, in verschillende bodemtypen en bij verschillende vochtgehalten nog niet onderzocht en daarmee niet bekend zijn.

Deze modelresultaten blijven echter een relatief grove benadering omdat er nog geen rekening is gehouden met variaties in vochtgehalte over ruimte en tijd (variaties in de ondergrond als gevolg van een grondwaterspiegel en afwisselende perioden van neerslag en evapotranspiratie). Vermoedelijk leidt het meenemen van deze variaties tot een snellere uitspoeling, omdat lokaal en/of periodiek het lucht-watergrensvlak verdwijnt (Zeng and Guo, 2021). Daarnaast moet er rekening mee worden gehouden dat het onderzoek rondom retardatie van PFAS stoffen nog in de kinderschoenen staat, waardoor er nog grote onzekerheden zijn (zie 6.3). Voor een worst-case benadering zou gekozen kunnen worden om sorptie aan het lucht-watergrensvlak voorlopig buiten beschouwing te laten of zelfs conservatief transport te veronderstellen.

6.3 Bepalende factoren voor PFAS-uitspoeling naar het grondwater in Nederland

Of, en hoeveel PFAS uitspoelt naar het grondwater wordt door diverse factoren bepaald. Een deel van deze factoren zijn ook van toepassing bij transport van andere stoffen in de ondergrond, enkele zijn specifiek voor PFAS. De laatste zijn toegelicht in het Kennisdocument PFAS gedrag in bodem (KWR2022.056). In het beknopte overzicht hieronder worden de bepalende factoren kort toegelicht (welke ook gebruikt worden als modelinvoer in simulaties van PFAS uitspoeling), en wordt besproken welke kennis beschikbaar is en wat nog onbekend is als het gaat om de situatie in Nederland.

PFAS gerelateerd:

- **Aanvoer en aanwezigheid van PFAS.** Uiteraard is aanvoer en/of de aanwezigheid van PFAS in de bodem een voorwaarde voor uitspoeling naar het grondwater. Er kan sprake zijn van puntbronnen (locaties waar men bijvoorbeeld blusschuim heeft toegepast) of diffuse verontreiniging door bijvoorbeeld atmosferische depositie. PFAS zijn door heel Nederland in het grondwater aangetroffen (Berghmans et al., 2021; Wintersen et al., 2021). Hoewel de mate van sorptie aan het lucht-watergrensvlak een maximum kent, zijn concentraties over het algemeen relatief laag, waardoor retardatie in de praktijk niet afhankelijk lijkt te zijn van deconcentratie.
- **Type PFAS.** PFAS verschillen onderling qua structuur, en daarmee ook in de mate waarin ze adsorberen aan de vaste fase en het lucht-water grensvlak (Costanza, J. et al., 2019). Zo heeft PFOS een langere hydrofobe staart dan PFOA, en daarmee een sterkere hydrofobe interactie en adsorptie met de vaste fase (Du et al., 2014). Ook zijn er PFAS stoffen, zoals trifluorazijnzuur (TFA), die zeer oplosbaar zijn en waarbij vrijwel geen sorptie plaatsvindt. In de literatuur zijn voor diverse typen PFAS experimentele waarden te vinden van de sorptieparameters bij enkele bodemtypen (Guo, 2022). Voor veel bodemtypen zijn deze gegevens nog onbekend en ook is nog niet helemaal duidelijk hoe deze parameters samenhangen met de samenstelling van het bodemmateriaal (zie hieronder). Daarnaast moet opgemerkt worden dat bij sommige PFAS sprake kan zijn van plantopname of andere vormen van bioaccumulatie, waardoor ook andere processen kunnen leiden tot verminderde/vertraagde uitspoeling.

Water gerelateerd:

- **Neerslagoverschot.** Het neerslagoverschot is de belangrijkste aandrijfkraft van de waterstroming in de onverzadigde zone. Voor heel Nederland geldt dat er sprake is van een gemiddeld neerslagoverschot dat in de grootte-orde ligt van 200-400 mm per jaar. Het werkelijke neerslagoverschot in een bodem hangt af van de hoeveelheid geïnfiltreerde neerslag en evapotranspiratie. Beiden zijn afhankelijk van veel lokale factoren, waaronder bodemtype, gewas en landgebruik. Hoe groter het neerslagoverschot en daarmee de gemiddelde neerwaartse waterstroom, des te sneller uitspoeling kan plaatsvinden.
- **Grondwaterstand ten opzichte van het maaiveld.** Ondiepe grondwaterstanden kunnen door infiltrerende neerslag eerder worden bereikt dan diepe grondwaterstanden. In het Nederlandse landschap zijn de grondwaterstanden vaak relatief ondiep en kunnen ze correleren met het bodemtype (bijvoorbeeld zeer ondiepe grondwaterstanden bij veenbodems).
- **Variatie van hydrologische randvoorwaarden over de tijd.** Afwisselende droge en natte omstandigheden leiden tot variatie in zowel stroming als mate van PFAS sorptie aan het lucht-watergrensvlak. Hierdoor kan uitspoeling mogelijk sneller plaatsvinden (Zeng and Guo, 2021).

Bodemeigenschappen:

- **Bodemeigenschappen:** De doorlatendheid, dispersiviteit, bodemvocht karakteristiek en $K(h)$ relatie van de bodem bepalen het vochtgehalte en de stroming onder invloed van de hydrologische randvoorwaarden en hebben daarmee grote invloed op uitspoeling van stoffen.
- **Fijne minerale delen en organische stof waaraan sorptie kan plaatsvinden.** Sorptie aan de vaste fractie is een belangrijke factor voor retardatie van PFAS. De mate van sorptie hangt af van de aanwezige deeltjes in de bodem en de affiniteit van de betreffende PFAS stof voor deze deeltjes. Hoewel er verschillende onderzoeken over dit onderwerp gepubliceerd zijn (Campos Pereira et al., 2018; Jeon et al., 2011; Wang and Shih, 2011; Xu et al., 2020; Zhi and Liu, 2018) is er wegens de grote diversiteit (van zowel

bodemdeeltjes als PFAS stoffen) nog geen duidelijk overzicht van de mogelijke sorptie van PFAS stoffen in Nederlandse bodems.

- **Oppervlakte lucht-water grensvlak.** Oppervlak van het lucht-water grensvlak hangt af van het type bodem en het vochtgehalte, waarbij grofweg geldt dat hoe droger en fijner het bodemmateriaal, hoe groter het oppervlak is. Er is zeer weinig experimentele data beschikbaar van dit grensvlak. Oppervlakte van het grensvlak kan worden ingeschat met behulp van de bodemvocht karakteristiek en een schaalfactor (zogenaamde thermodynamische methode), maar er is te weinig data beschikbaar om te kunnen beoordelen of deze methode goed presteert. Schattingen van de oppervlakte met behulp van deze methode wijzen wel op potentieel zeer grote verschillen tussen bodemtypen, maar het is onbekend hoe realistisch deze verschillen zijn.
- **Heterogeniteit en preferente stroombanen.** Gelaagdheid van de ondergrond betekent extra variatie in bovenstaande bodemeigenschappen. Wanneer er sprake is van preferente stroombanen, kunnen deze (sterker dan voor andere stoffen) leiden tot extra of sneller PFAS-transport richting het grondwater, omdat hier een plotselinge overgang van relatief droog (met veel PFAS adsorptie aan lucht-wateroppervlakte) naar relatief nat (minder PFAS sorptie) plaats kan vinden (Zeng and Guo, 2021).

Combinatie en interactie van factoren in de Nederlandse situatie

In Nederland zijn bodems vaak relatief vochtig en is er op veel plaatsen sprake van een ondiepe grondwaterstand. Vergeleken met drogere gebieden zal uitspoeling daardoor relatief snel plaatsvinden. Andere eigenschappen, zoals aanwezigheid van fijn (klei)materiaal, hydroxiden, metalen en organische stof, zouden echter voor meer retardatie kunnen zorgen. In dit rapport zijn enkele voorbeelden doorgerekend, waarbij uitspoeling vanaf maaiveld naar het grondwater plaats zou kunnen vinden binnen enkele tientallen jaren. In de beperkte set simulaties bleken al grote verschillen te ontstaan. Om een genuanceerd beeld te verkrijgen van de gevoeligheid van Nederlandse bodems voor PFAS-uitspoeling, zou een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd kunnen worden, waarbij simulaties met combinaties van bovenstaande factoren systematisch worden uitgevoerd. Met behulp van landelijke gegevens (zoals bodem- en grondwaterstandskarten) kunnen gevoelige en minder gevoelige gebieden worden geïdentificeerd. Voor de factoren die relatief onbekend zijn, zou gebruik gemaakt kunnen worden van literatuurwaarden. Mocht de gevoeligheidsanalyse uitwijzen dat PFAS-uitspoeling sterk gevoelig is voor één of meerdere van deze factoren, dan zou verder onderzoek naar de betreffende factor(en) aan te raden zijn. Op basis van de resultaten van deze beperkte studie, wordt in ieder geval verwacht dat de oppervlakte van het lucht-water grensvlak van verschillende bodems een belangrijke factor zal blijken te zijn, waar nog veel onzekerheid over bestaat, en waardoor in potentie grote verschillen in retardatie kunnen optreden.

Vergelijking met praktijkwaarnemingen

De berekende orde grootte (20 jaar, 40 jaar) voor een 1 meter dikke onverzadigde zone is mogelijk te lang. Drinkwaterbedrijven nemen PFAS nu al waar in winputten die liggen in gebieden met een onverzadigde zone van 10 m dik en ten minste enkele jaren reistijd in de verzadigde zone. Aangezien PFAS vanaf de jaren 1960 (afgelopen 60 jaar) grootschalig is uitgestoten en is de maximale reistijd door de onverzadigde zone daarmee circa 60 jaar. Het verschil met de modelresultaten kan samenhangen met zaken als voorkeursstroming of (tijdelijk) een kleiner lucht-water oppervlakte in de bodem, door (zware) regenbuien, waardoor een deel van de reistijd korter is, of sneller kan verlopen.

7 Conclusies

Het doel van het project was te verkennen hoe uitspoeling van PFAS uit diffuus verontreinigde grond gemodelleerd kan worden. In deze eerste verkennende studie naar gedrag van PFAS (PFOS en PFOA) in onverzadigde bodems in Nederland kan worden geconcludeerd dat twee, reeds beschikbare modellen in Python en Hydrus, geschikt zijn om PFAS-transport in bodem te simuleren, waarbij de geschiktheid van de modellen samenhangt met het doel.

- De 1-D versie in Python is goed bruikbaar als screeningtool voor een eerste indruk van effecten, waarbij grove aannames geen probleem zijn.
- Met Hydrus is een meer verfijnde modellering mogelijk, waarbij op meer realistische wijze natuurlijke variaties (bodemvocht, grondwaterstanden) meegenomen kunnen worden, en in meer detail de bandbreedte voor onzekerheid kan worden geduïd. Om goed met Hydrus te werken, is echter wel specialistische kennis van de onverzadigde zone vereist (naast kennis over PFAS-transport, dat voor beide modellen nodig is).

De geschiktheid van de modellen is beschreven aan de hand van berekeningen om de mogelijke bedreiging voor Nederlandse grondwaterwinningen in beeld te brengen. Op basis van de huidige modelstudie met de Python modelcode en met Hydrus 5 kan worden geconcludeerd dat PFOA kan uitloggen tot in het grondwater op 1 a 2 m mv binnen een tijdspanne van 10 a 20 jaar in zowel zand- als veenbodems, zowel bij relatief hoge (honderden mg/kg.ds) als lage (enkele µg/kg.ds) (norm-)concentraties. Ook PFOS kan uitloggen, maar doorgaans over een langere periode (20-40 of >40 jaar, afhankelijk van bodemtype en grondwaterdiepte). De modelresultaten zijn vooralsnog een grove benadering, omdat verschillende processen (zoals variabel bodemvocht) niet zijn meegenomen en er nog relatief grote onzekerheid bestaat rondom belangrijke invoerparameters (zoals het lucht-water grensvlak). Doordat de modelresultaten van (Guo et al., 2022) met beide modellen kunnen worden gereproduceerd, is indirect de validatie uit dat werk met kolomproeven en accusand meegenomen. Validatie voor Nederlandse bodems is nog niet mogelijk, hiervoor zullen bodemprofielen moeten worden geanalyseerd per bodemtype.

In de praktijk worden nu al doorbraken van PFAS gemeten in grondwaterwinningen met een onverzadigde zone van circa 10 m dikte. Onduidelijk is of dit ter plaatse is uitgelopen, of afkomstig is van grotere afstand en getransporteerd door de verzadigde zone. De modelberekeningen kunnen een onderschatting zijn van de werkelijke uitspoeling, mogelijk als gevolg van preferente stroming in de onverzadigde zone. De modelberekeningen geven verder aan dat relatief lage gehalten van enkele microgrammen per kilogram droge bodem al een bedreiging kunnen vormen voor ruwwaterkwaliteit van grondwaterwinningen. Aangezien diffuse bronnen van PFAS wijdverspreid voorkomen, is de uitspoeling van PFAS uit diffuse bronnen een belangrijk aandachtspunt voor bronbescherming.

De modelresultaten laten zien dat de adsorptie aan het lucht-watergrensvlak en adsorptie aan de vaste fractie belangrijk zijn voor de snelheid waarmee PFAS naar het grondwater kan uitspoelen. In deze beperkte studie zijn echter niet alle factoren meegenomen (zoals variërend vochtgehalte) die invloed hebben op de uitspoelsnelheid en zou er meer onderzoek nodig zijn om goed te kwantificeren hoe groot de effecten zijn van de afzonderlijke factoren. Daarnaast moet er rekening mee worden gehouden dat de beschikbare kennis rondom PFAS-retardatie relatief beperkt is, en dat er naast vele onzekerheden, mede door de diversiteit van stoffen, ook sprake is van veel variatie tussen verschillende PFAS-verbindingen.

8 Aanbevelingen

Om meer inzicht te krijgen over hoe PFAS-uitloging kan verschillen onder diverse omstandigheden en welke invloed de verschillende onzekerheden hebben, wordt voorgesteld om een systematische gevoeligheidsanalyse uit te voeren om kenmerken te identificeren die bodems extra kwetsbaar maken voor uitloging naar het grondwater. Hiermee zou de verder benodigde gerichte kennisontwikkeling onderbouwd en geprioriteerd kunnen worden. Hierbij wordt op basis van dit onderzoek onder meer gedacht aan de volgende aspecten:

- Variabele weersomstandigheden op basis van KNMI-tijdreeksen en evapotranspiratie
- Diverse bodemtypen inclusief duinzand (losse Staringbouwstenen en gelaagdheid volgens de BOFEK2020)
- Een variatie van typische grondwaterstanden
- Meer inzicht krijgen in het transportgedrag van andere PFAS-verbindingen dan PFOA en PFOS
- Verzamelen van informatie en kennis ter voorbereiding op eventuele kolomproeven naar lucht-water-grensvlak en electrostatische binding aan bodemdeeltjes voor sommige PFAS
- Nagaan hoe de modellering (1D) vertaald kan worden naar ruimtelijke studies, i.e. hoe om te gaan met de kalibratieparameters. En als dat niet kan, hoe vorm te geven aan onderzoek naar PFAS in de bodem in de (nabije) toekomst
- Variaties van parameters die onzeker worden geacht (in typische ranges op basis van literatuur), waaronder de relatie tussen watergehalte en lucht-water oppervlakte (Aaw), de PFAS partitie met het lucht-water grensvlak (Kawi) en de partitie met de bodemmatrix (Kd).
- Gegevens voor validatie genereren, doot het meten van PFAS-concentraties in bodemprofielen per bodemtype.

Afhankelijk van de inzichten die uit deze gevoeligheidsanalyse voortkomen, kan bijvoorbeeld specifiek onderzoek door middel van bijvoorbeeld batchproeven (voor sorptie aan bodemdeeltjes), metingen van oppervlakte van het lucht-watergrensvlak in veel voorkomende bodems bij verschillende vochtgehalten of kolomproeven om retardatie te meten, uitgevoerd worden.

Het uitvoeren van scenarioberekeningen en batchproeven zijn belangrijke vervolgstappen naar een beter begrip en voorspelling van het gedrag van PFAS in de bodem.

9 Referenties

- Berghmans, P., Bouwvere, K. De, Peters, J., 2021. Tussentijdse bevindingen PFAS concentraties in fijn stof in de omgevingslucht Oosterweel Luchtmetingen zomer 2021.
- Campos Pereira, H., Ullberg, M., Kleja, D.B., Gustafsson, J.P., Ahrens, L., 2018. Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH. *Chemosphere* 207, 183–191. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.012
- 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. *J. Hazard. Mater.* 274, 443–454. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.038
- Gerardu, T., Dijkstra, J., Beeltje, H., van Renesse van Duivenbode, A., Griffioen, J., 2023. Accumulation and transport of atmospherically deposited PFOA and PFOS in undisturbed soils downwind from a fluoropolymers factory. *Environ. Adv.* 11. doi:10.1016/j.envadv.2022.100332
- 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. *Adv. Water Resour.* 160, 104102. doi:10.1016/j.advwatres.2021.104102
- Heinen, M., Bakker, G., Wösten, J.H.M., 2020. Waterretentie- en doorlatendheidskarakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland: de Staringreeks. Updat. 2018.
- Jeon, J., Kannan, K., Lim, B.J., An, K.G., Kim, S.D., 2011. Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *J. Environ. Monit.* 13, 1803–1810. doi:10.1039/COEM00791A
- Silva, J., 2019. FINAL REPORT Baseline Data Acquisition and Numerical Modeling to Evaluate the Fate and Transport of PFAS within the Vadose Zone Distribution Statement A.
- Silva, J.A.K., Šimůnek, J., McCray, J.E., 2020. A modified hydrus model for simulating pfas transport in the vadose zone. *Water (Switzerland)* 12. doi:10.3390/w12102758
- Simunek, J., 2022. The HYDRUS Software package for simulating one-, two-, and three- dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated porous media.
- van Leeuwen, J.A., van der Grift, B., Been, F., 2022. Kennisdokument PFAS in bodem.
- Wang, F., Shih, K., 2011. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations. *Water Res.* 45, 2925–2930. doi:10.1016/j.watres.2011.03.007
- Wintersen et al., (RIVM), 2021. Landsdekkend beeld van PFAS in Nederlands grondwater.
- Xu, T., Ji, H., Gu, Y., Tong, T., Xia, Y., Zhang, L., Zhao, D., 2020. Enhanced adsorption and photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in water using iron (hydr)oxides/carbon sphere composite. *Chem. Eng. J.* 388. doi:10.1016/j.cej.2020.124230
- Zeng, J., Guo, B., 2021. Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactant-induced flow and subsurface heterogeneities. *Adv. Water Resour.* 155, 104015. doi:10.1016/j.advwatres.2021.104015
- Zhi, Y., Liu, J., 2018. Sorption and desorption of anionic, cationic and zwitterionic polyfluoroalkyl substances by soil organic matter and pyrogenic carbonaceous materials. *Chem. Eng. J.* 346, 682–691. doi:10.1016/j.cej.2018.04.042