

PFAS emissie Rijksbaggerdepots



PFAS emissie Rijksbaggerdepots

PFAS emissie Rijksbaggerdepots

Opdrachtgever	Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving
----------------------	--

Documentgegevens

Versie	0.1
Datum	17-08-2023
Projectnummer	11208088-000
Document ID	11208088-000-BGS-0002
Pagina's	114
Classificatie	
Status	definitief

Auteur(s)

Dr. A.J. Wijdeveld		
Drs. M. Verheul		

Samenvatting

In dit onderzoek wordt gekeken naar processen die de mobiliteit van PFAS in baggerspecie kunnen verklaren en daarmee mogelijk verminderen. Dit in het kader van het beter begrijpen van de emissie van PFAS uit de rijksbaggerdepots. Er wordt onderzocht welke maatregelen perspectief bieden om de PFAS emissie/immissie naar grond- en oppervlaktewater te verminderen, of eventueel de emissie op een andere manier kunnen compenseren.

Het verpompen van baggerspecie met werkwater verhoogt sterk de mobiliteit van PFAS. Het effect is niet voor alle PFAS verbindingen even sterk, maar voor PFOS en precursors van PFOS (verbindingen die tot PFOS kunnen afbreken) is de uitspoeling door werkwater circa 40%. Het gebruik van minder werkwater voor partijen baggerspecie met een verhoogde PFAS concentratie kan helpen de emissie naar oppervlaktewater te verminderen.

Van de omgevingsvariabelen die getoetst zijn (pH, saliniteit, de concentratie opgelost organische stof, redox condities) valt op dat een hoge pH (10) de mobiliteit van PFAS verhoogt en een hoge saliniteit de mobiliteit verlaagt. Dit kan herleid worden tot het bindingsmechanisme van PFAS aan sediment, wat bepaald wordt door een elektrostatische binding. Deze binding is relatief zwak, is pH gevoelig en is afhankelijk van de saliniteit. Een standaard bodem correctie voor PFAS met als doel de mobiliteit te voorspellen is niet zinvol, de elektrostatische binding is van teveel andere factoren afhankelijk. Deze inzichten kunnen helpen in het optimaliseren van het vullen van de depots. Zo moet een hoge pH (10) zoveel mogelijk vermeden worden en kan bijmengen met zoute bagger de emissie verminderen.

Het onderzoek heeft gebruik gemaakt van relatief nieuwe technieken om de invloed van precursors te kwantificeren (de TOP analyse) en de ecotoxiciteit van het mengsel van PFAS verbindingen te beoordelen (de PFC CALUX bioassays). Beide methoden dragen bij aan meer inzicht in het gedrag van PFAS, maar er zijn nog veel onzekerheden in de duiding van de resultaten. Er is ook gekeken naar de EFSA methodiek voor het bepalen van de Tolereerbare Wekelijkse Inname (TWI) op basis van PFOA-equivalenten. Of de PFOA-equivalenten methode ook voor natuurlijk water toegepast gaat worden is momenteel niet bekend, maar de resultaten van deze toetsmethode op basis van routinematige PFAS metingen correleren goed met de PFC CALUX bioassays voor zoete wateren.

Het voorzetten van de buitenbakexperimenten op een tijdschaal van 1½ jaar heeft inzicht opgeleverd over de rol van seizoenvariatie in de uitwisseling van PFAS tussen sediment en water, en over de rol van precursors. Voor een aantal PFAS verbindingen zoals PFOS, PFOA en PFBA geldt dat in de buitenbakken na 100 dagen de emissie meer dan 100% is van de oorspronkelijk in het sediment aanwezige hoeveelheid. Dit kan worden toegeschreven aan de afbraak van precursors. Een ander opvallend punt is het seizoenspatroon in de PFAS opgeloste concentraties in de buitenbakken. Dit kan mogelijk samenhangen met opname/sorptie aan levend organisch materiaal (algen, waterplanten) in het groeiseizoen en begraving in de winter. Of dit mechanisme een belangrijke rol speelt in de overdracht van PFAS van oppervlaktewater naar sediment dient nader onderzocht te worden maar het zou kunnen verklaren waarom PFAS ondanks een zwakke binding aan sediment verhoogd in waterbodems wordt aangetroffen.

Als maatregel om de PFAS emissie tegen te gaan of te mitigeren lijkt fytoconcentratie kansrijk. Op basis van een eerste screening is een verwijderingsrendement van circa 0.6 gram PFAS per hectare mogelijk. Afgezet tegen de depotemissies is een oppervlak van enkele hectaren voor het oogsten van planten in staat de PFAS emissie te compenseren.

Inhoud

Samenvatting		4
1	Inleiding	8
1.1	PFAS in rijksbaggerdepots	8
1.2	Leeswijzer	9
2	Hoofdstuk 2: De trends in de PFAS concentraties in het eluaatwater van de depots	10
2.1	Emissie/immissie Hollandsch Diep depot	10
2.2	Emissie/immissie IJsselooog depot	11
2.3	Emissie/immissie Slufter depot	12
2.4	Verhouding gemeten PFAS verbindingen bij minimum en maximum totaal PFOS in eluaatwater	12
3	Hoofdstuk 3: Identificatie van processen tijdens baggeren en storten die de beschikbaarheid en daarmee de emissie van PFAS beïnvloeden	15
3.1	Toetsing aan evenwichtspartitie en selectie sediment locaties	15
3.2	Opzet uitputproef uitputting	16
3.2.1	Resultaten uitputproef	16
3.2.1.1	Uitputting van L_PFOs	18
3.2.1.2	Uitputting van overige PFAS verbindingen	19
3.2.2	Discussie uitputtingsproef	20
3.2.3	Conclusie uitputtingsproef	20
3.3	Kolomproeven met verschillende shear ratio's	21
3.3.1	Selectie sediment locaties	21
3.3.2	Opzet kolomproeven	21
3.3.3	Resultaten kolomproeven	22
3.3.3.1	Zwevend slib en DOC gehalte	22
3.3.3.2	Erosie	23
3.3.3.3	PFAS emissie naar de waterkolom	24
3.3.4	Discussie kolomproeven	28
3.3.4.1	Erosie	28
3.3.4.2	PFAS emissie naar de waterkolom	28
3.3.5	Conclusie kolomproeven	30
3.3.5.1	Diffusieve nalevering PFAS	30
3.3.5.2	De rol van erosie bij de nalevering van PFAS uit de waterbodem	30
4	Hoofdstuk 4: Identificatie van omgevingsfactoren	32
4.1	Bodemtypecorrectie	32
4.2	Omgevingsfactoren	32
4.3	Opzet schudproef	32
4.4	Resultaten schudproef	33

4.4.1	L_PFOS	35
4.4.1.1	pH effect	37
4.4.1.2	DOM effect	37
4.4.1.3	Redox potentiaal effect	38
4.4.1.4	Saliniteit effect	38
4.4.1.5	Mix effect	39
4.4.2	Overige PFAS verbindingen	39
4.5	Discussie schudproef	40
4.5.1	L_PFOS	40
4.5.2	Overige PFAS verbindingen	41
4.5.2.1	Invloed saliniteit	41
4.5.2.2	Invloed hoge (10) of lage (4) pH	42
4.5.2.3	Invloed DOM, redox potentiaal en mixed	45
4.6	Conclusie schudproeven omgevingsfactoren	45
5	Hoofdstuk 5 - deel 1: Trends in de buitenbakexperimenten.	47
5.1	Methode	47
5.2	Resultaten	47
5.2.1	PFOS	48
5.2.2	PFOA	49
5.2.3	N-EtFOSAA	50
5.2.4	N-MeFOSAA	50
5.2.5	PFBA	51
5.3	Discussie en conclusie	51
5.3.1	PFOS, PFOA en PFBA	51
5.3.2	N-EtFOSAA en N-MeFOSAA	53
5.3.3	Conclusie meerwaarde lange termijn (> 1 jaar) buitenexperimenten	54
5	Hoofdstuk 5 - deel 2: De rol van (niet gemeten) PFAS precursors, de TOP analyse	55
5.1	Methode	55
5.2	Resultaten	57
5.2.1	Experiment 1	57
5.2.2	Experiment 2	60
5.2.2.1	Special experiment 2: Resultaten methanol-waterextract voor de TOP analyses	61
5.2.2.2	Special experiment 2: Resultaten conform de nieuwe gezondheidskundige grenswaarde gebaseerd op PFOA equivalenten TWI voor de TOP analyses	62
5.3	Discussie en conclusie TOP analyses	63
5	Hoofdstuk 5 – deel 3: PFC CALUX bioassays	65
5.1	Methode	65
5.2	Resultaten	66
5.2.1	Watermonsters	66
5.2.1.1	Correlatie CALUX bioassay met de PFOS concentratie in eluaat en oppervlaktewater	66
5.2.2	Sedimentmonsters	68
5.3	Discussie en conclusie PFC CALUX bioassays	70
5.3.1.1	Waterfase PFAS resultaten versus de PFC CALUX bioassays resultaten	70
5.3.1.2	Check op mogelijke rol precursors in verklaring PFC CALUX toxiciteit	71
5.3.1.3	Sediment fase PFAS resultaten versus de PFC CALUX bioassays resultaten	72

6	Hoofdstuk 6: Mogelijkheden tot fytoremediatie	73
6.1	Samenvatting	73
6.2	Fytoremediatie	74
6.3	Doelstelling	74
6.3.1	Afkadering doelstelling	74
6.4	Methode	74
6.4.1	Beschrijving veldlocaties	75
6.4.2	Selectie criteria plantensoorten	76
6.4.3	Aannames	77
6.4.4	Evapotranspiratie	77
6.5	Resultaten	77
6.5.1	PFAS concentratie in het oppervlaktewater	78
6.5.2	PFAS concentratie in de planten	79
6.5.3	Verdampingsindex op basis van zeldzame aardelementen	83
6.6	Discussie	84
6.6.1	Is phytoconcentratie/remediatie voor de rijksbaggerdepots realistisch?	86
6.7	Conclusies	86
7	Hoofdstuk 7: Beschouwing van de resultaten in het kader van handelingsperspectief voor de rijksbaggerdepots	88
7.1	Omstandigheden waarin PFAS in sediment gemobiliseerd wordt	88
7.2	Mogelijkheden om de PFAS emissie terug te dringen of te mitigeren	89
7.3	Beoordeling van emissies op ecotoxiciteit	90
	Bijlage A: Resultaten Hoofdstuk 3.2 – Uitputting	91
	Bijlage B: Opzet en resultaten kolom experimenten Hoofdstuk 3.3.3	101
	Bijlage C: Opzet en resultaten schudexperimenten Hoofdstuk 4.2 voor de bepaling van de invloed van de omgevingsfactoren	103
	Bijlage D: Resultaten TOP analyses versus reguliere analyses	106
	Bijlage E: Relatieve Potentie Factoren (RPF) voor het berekenen van de PFOA equivalenten TWI109	
	Bijlage F: Foto's planten fytoremediatie	110

1 Inleiding

1.1 PFAS in rijksbaggerdepots

Poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS) is een verzamelnaam voor meer dan 6000 stoffen waarin onder andere een combinatie van fluorverbindingen en alkylgroepen voorkomen. In oppervlaktewater staan een aantal PFAS stoffen (PFOS en PFOA) op de RIVM ZZS-lijst als Zeer Zorgwekkende stof (ZZS). De stoffen op de ZZS lijst vloeien voort uit Europese verplichtingen en internationale afspraken, zoals de GHS-Verordening, de POP-Verordening, de REACH-Verordening, de Kaderrichtlijn Water en het OSPAR-Verdrag.

Voor het toepassen van PFAS houdende (water)bodem geldt het handelingskader PFAS (<https://www.bodemplus.nl/onderwerpen/wet-regelgeving/bbk/grond-bagger/handelingskader-pfas/>). Indien de PFAS concentraties te hoog zijn wordt de (water)bodem bij voorkeur gereinigd, en indien dit niet mogelijk is gestort. Het storten van PFAS houdende baggerspecie kan plaatsvinden in één van de drie rijksbaggerdepots. De rijksbaggerdepots kunnen PFAS in baggerspecie tot aan de grens van de POP verordening¹ accepteren². Ondanks dat het POP criterium als relatief ruim gezien wordt als criterium voor PFAS in waterbodems, en daarmee in de acceptatie nauwelijks een knelpunt vormt, gelden er strikte emissie/immissie eisen naar grond- en oppervlaktewater aan de drie rijksbaggerdepots.

Het is van belang inzicht te krijgen in het gedrag (uitwisseling bodem/water) van PFAS tijdens baggeren, bij overslag in de rijksbaggerdepots en bij opslag in het depot. Hierbij speelt ook een rol dat van de ruim 6.000 PFAS verbindingen er circa 30 PFAS verbindingen gemeten worden, waarvan een aantal van deze 30 PFAS verbindingen gevormd kunnen worden bij de afbraak van 'onbekende' PFAS verbindingen. Het onderzoek kijkt daarom ook naar de lange termijn (ruim 1 jaar) trends in de PFAS concentraties in proefbakken waarin PFAS houdend sediment uit de drie rijksbaggerdepots is aangebracht, naar de geforceerde afbraak tot stabiele en meetbare PFAS ketens (de zogenaamde TOP analyse) en naar relatieve toxiciteit van het mengsel van PFAS verbindingen (PFC CALUX bioassays).

Het is niet alleen van belang om de processen die de PFAS emissie/immissie beïnvloeden te begrijpen, er wordt bij voorkeur ook naar handelingsperspectief gezocht. Dit handelingsperspectief kan zijn in de vorm waarin PFAS houdende baggerspecie aangeboden wordt aan de rijksbaggerdepots (de lostechniek), of in de vorm van een kosteneffectieve verwijdering van PFAS uit het retourwater van de depots. Er is gekeken of fytoconcentratie (de opname van PFAS in planten) om de emissie van PFAS terug te dringen.

PFAS in waterbodems is een landelijk probleem dat niet alleen in de Rijksbaggerdepots speelt maar ook bij het nuttig toepassen van onderhoudsbaggerspecie. In de Rijksbaggerdepots wordt de problematiek echter uitvergroott, de depots zijn immers ingericht als stortlocatie van verontreinigd materiaal en aangewezen voor het ontvangen van PFAS houdende bagger. Door onder deze condities het gedrag van PFAS in baggerspecie te bestuderen wordt ook kennis opgedaan van de kansen en risico's om baggerspecie met PFAS buiten de Rijksbaggerdepot nuttig toe te passen. Door optimalisatie van de processen en het nemen van

¹ VERORDENING (EU) 2019/1021 VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD van 20 juni 2019 betreffende persistente organische verontreinigende stoffen (herschikking)

² POP grens voor Perfluorooctasulfonzuur en derivaten daarvan (PFOS) C8F17SO2X (X = OH, metaalzout (O-M+), halogenide, amide en andere derivaten inclusief polymeren) = 50 mg/kg

mitigerende maatregelen wordt bovendien de waterkwaliteit (grond en oppervlaktewater) beschermd.

1.2 Leeswijzer

Het onderzoek is onderverdeelt in onderwerpen:

Hoofdstuk 2:

De trends in de PFAS concentraties in het eluaatwater van de depots versus de PFAS trends in het omringende oppervlaktewater.

Hoofdstuk 3:

Identificatie van processen tijdens baggeren en storten (in het depot) die de beschikbaarheid en daarmee de emissie van PFAS beïnvloeden. Het onderzoek is uitgevoerd:

1. Door middel van schudproeven met verschillende L/S ratio's (uitputting)
2. Door middel van schudproeven met een verschillende duur, en
3. Door middel van kolomproeven met verschillende shear ratio's

Hoofdstuk 4:

Identificatie van omgevingsfactoren (de lokale waterkwaliteit) die de emissie van PFAS uit baggerspecie beïnvloeden. Het onderzoek is uitgevoerd

1. Door middel van schudproeven met verschillende type water (variatie van de EC / redox / pH / alkaliteit / DOM).

Hoofdstuk 5:

De rol van (niet gemeten) PFAS precursors in baggerspecie op de PFAS concentratie ontwikkeling van de (31) gemeten PFAS verbindingen in water. Dit onderdeel van het onderzoek is verdeeld in:

1. Het analyseren van trends in de buitenbakexperimenten met sediment van verschillende herkomst over een periode van meer dan 1 jaar,
2. dTOP analyse op sediment en water uit een aantal van de buitenbakken en de schudexperimenten, waarbij dTOP staat voor de direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) omzetting van onbekende PFAS precursors naar bekende (target analysis) PFAS verbindingen door middel van geforceerde oxidatie, en
3. PFC³ CALUX⁴ bioassays voor het ranken van de relatieve PFAS toxiciteit van de monsters, waarbij gekeken wordt of er een correlatie is met de concentratie bekende (target analysis) PFAS verbindingen en/of de dTOP resultaten.

Hoofdstuk 6:

De mogelijkheid tot fytoconcentratie van PFAS in vegetatie in en rond het depot ter compensatie van de emissie via het eluaatwater. Het onderzoek is uitgevoerd met diverse type planten en aangevuld met fytoconcentratie onderzoek langs de Nederlandse rivieren.

Hoofdstuk 7:

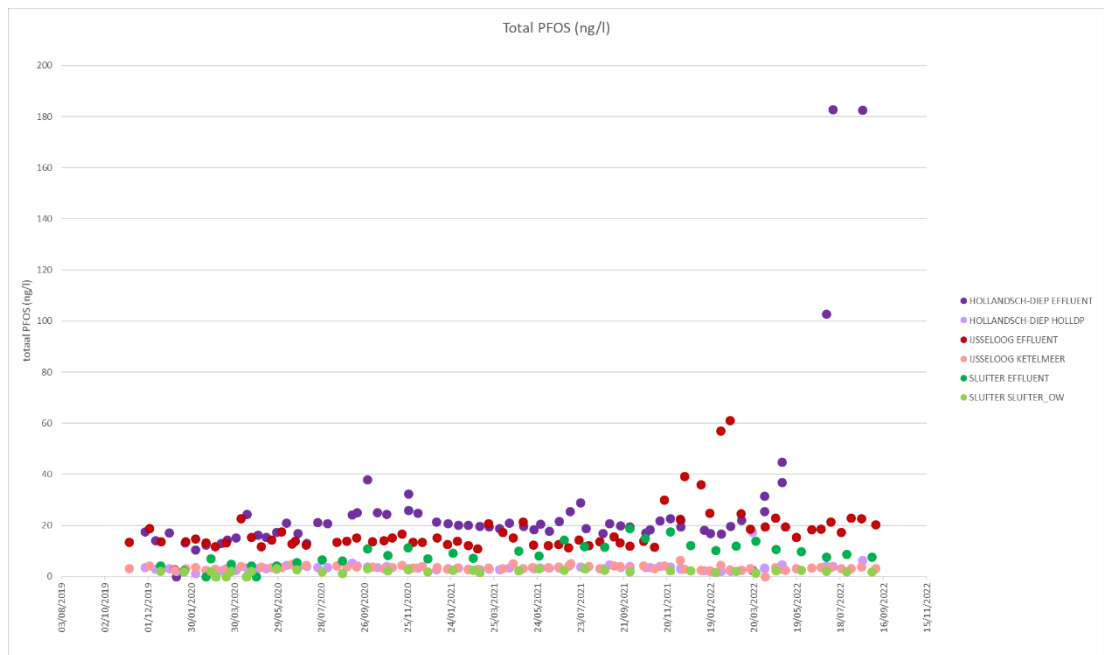
Beschouwing van de resultaten in het kader van handelingsperspectief voor de rijksbaggerdepots in de acceptatie en opslag van slib en in de reductie van PFAS emissies.

³ In het Duits: PolyFuorierten Chemikalien / in het Engels Perfluoroalkyl carboxylic acids

⁴ Chemical Activated Luciferase gene eXpression

2 Hoofdstuk 2: De trends in de PFAS concentraties in het eluaatwater van de depots

RWS Centrale informatievoorziening (CIV) Lelystad meet sinds november 2019 met een interval van twee tot vier weken de concentratie PFAS in het eluaatwater en in het omringende oppervlaktewater van de rijksbaggerdepots. Dit levert trendplots op. In Figuur 2-1 is de trendplot voor totaal PFOS (de optelsom van de lineaire en vertakte PFOS) weergegeven voor de drie rijksbaggerdepots Hollandsch Diep, IJsselooog en Slufter.



Figuur 2-1 Totaal PFOS in eluaat- en oppervlaktewater in en rond de drie rijksbaggerdepots

2.1 Emissie/immissie Hollandsch Diep depot

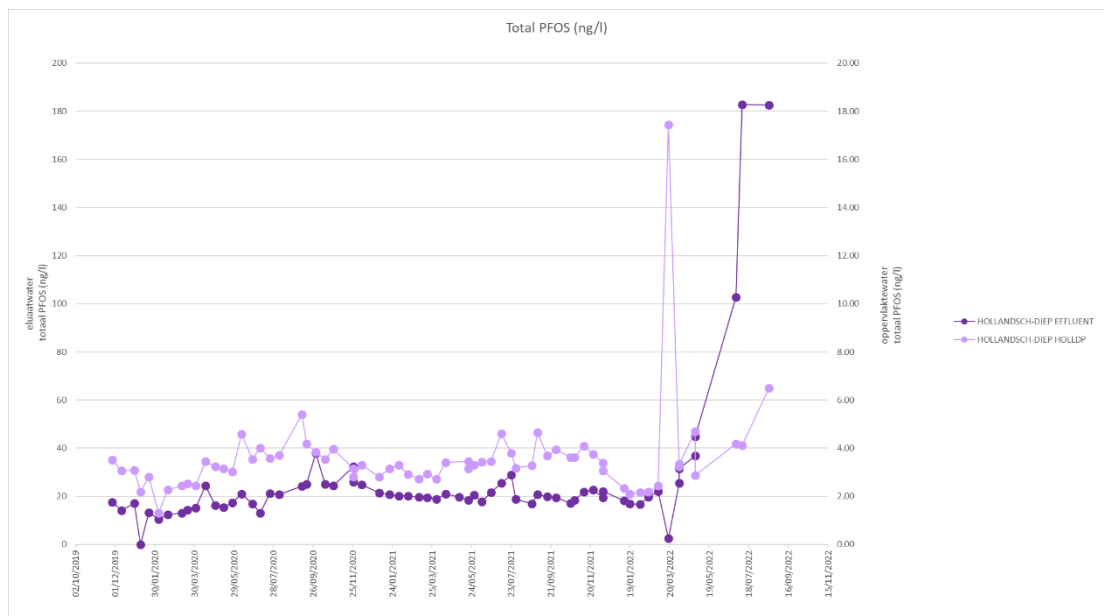
Opvallend is de toename in het eluaatwater van PFOS in het Hollandsch Diep depot in de periode vanaf 4 april 2022 tot 18 augustus 2022 (laatste meetdatapunt). Er is geen onderzoek gedaan naar de aangeleverde partijen baggerspecie in deze periode, maar het vermoeden is dat er PFAS houdende bagger boven de HVN waarden gelost is.

Er kan een indicatieve emissie/immissiebalans worden opgesteld voor het Hollandsch Diep depot. Indien we uitgaan van een stort volume in het Hollandsch Diep depot in 2022 dat min of meer gelijk is aan 2021 (486.475 m³) en dat het Hollandsch Diep depot gekenmerkt wordt door een afvoer op basis van het verdrongen stort volume + neerslagoverschot (300 mm met een oppervlak van 158 ha) dan kan voor 2022 een best en worst case emissie berekend worden, zie Tabel 1.

Tabel 1 Benadering PFOS emissie naar oppervlaktewater voor depot Hollandsch Diep in 2022

Hollandsch diep	
eluaat conc minimum in 2022	2.46 ng/l
eluaat conc maximum in 2022	182.73 ng/l
oppervlakte depot	158 ha
neerslagoverschot	300 mm
volume neerslagoverschot	474000 m ³ /jaar
in 2021 gestort volume	486475 m ³ /jaar
totaal eluaat volume	960475 m ³ /jaar
vracht bij laagste PFAS conc. eluaat	2.36 gram
vracht bij hoogste PFAS conc. eluaat	175.51 gram
<i>Referentie, achtergrondconcentratie in opp. water</i>	
oppervlaktewater minimum in 2022	2.10 ng/l
oppervlaktewater maximum in 2022	17.44 ng/l

Indien de concentraties en debieten uit Tabel 1 ingevuld worden in de immissietoets (versie 1.7.2) dan voldoet de eluaat emissie aan de immissietoets bij de minimale concentratie wel, en bij de maximale concentratie niet aan de immissietoets op basis van de significantietoets. Indien ingezoomd wordt op de trend in eluaatwater en oppervlaktewater voor totaal PFAS voor het Hollandsch Diep (Figuur 2-2) dan valt op dat de piek in de PFOS concentratie in het eluaatwater vanaf april 2022 terugkomt in de PFOS oppervlaktewaterconcentraties van het Hollandsch Diep (let op, Figuur 2-2 kent voor eluaat en oppervlaktewater een andere y-as schaal).



Figuur 2-2 Totaal PFOS in eluaat- en oppervlaktewater in en rond depot Hollandsch diep

2.2 Emissie/immissie IJsselooog depot

Voor IJsselooog kan een vergelijkbare berekening gemaakt worden. Voor IJsselooog speelt dat de grondwaterkwel een belangrijke bijdrage levert aan de hoeveelheid retourwater. In 2015 is hier een waterbalans voor opgesteld, de hoeveelheid eluaatwater in 2015 is berekend op 2.106.509 m³. Deze wordt ook voor 2022 aangehouden. Tabel 2 geeft het resultaat weer.

Tabel 2 Benadering PFOS emissie naar oppervlaktewater voor depot IJsseloog in 2022

IJsseloog	
eluaat conc minimum in 2022	15.47 ng/l
eluaat conc maximum in 2022	61.10 ng/l
totaal eluaat volume	2106509 m3/jaar
vracht bij laagste PFAS conc. eluaat	32.59 gram
vracht bij hoogste PFAS conc. eluaat	128.71 gram
<i>Referentie, achtergrondconcentratie in opp. water</i>	
oppervlaktewater minimum in 2022	2.36 ng/l
oppervlaktewater maximum in 2022	4.58 ng/l

In dit geval voldoet zowel de minimale als de maximale concentratie in het eluaatwater niet aan de immissietoets (significantietoets).

2.3 Emissie/immissie Slufter depot

De Slufter registreert de debieten van het eluaatwater in de perioden dat dit afgelaten wordt. In 2021 was dit in totaal 10 keer, met een gezamenlijk volume van 6.070.998 m3.

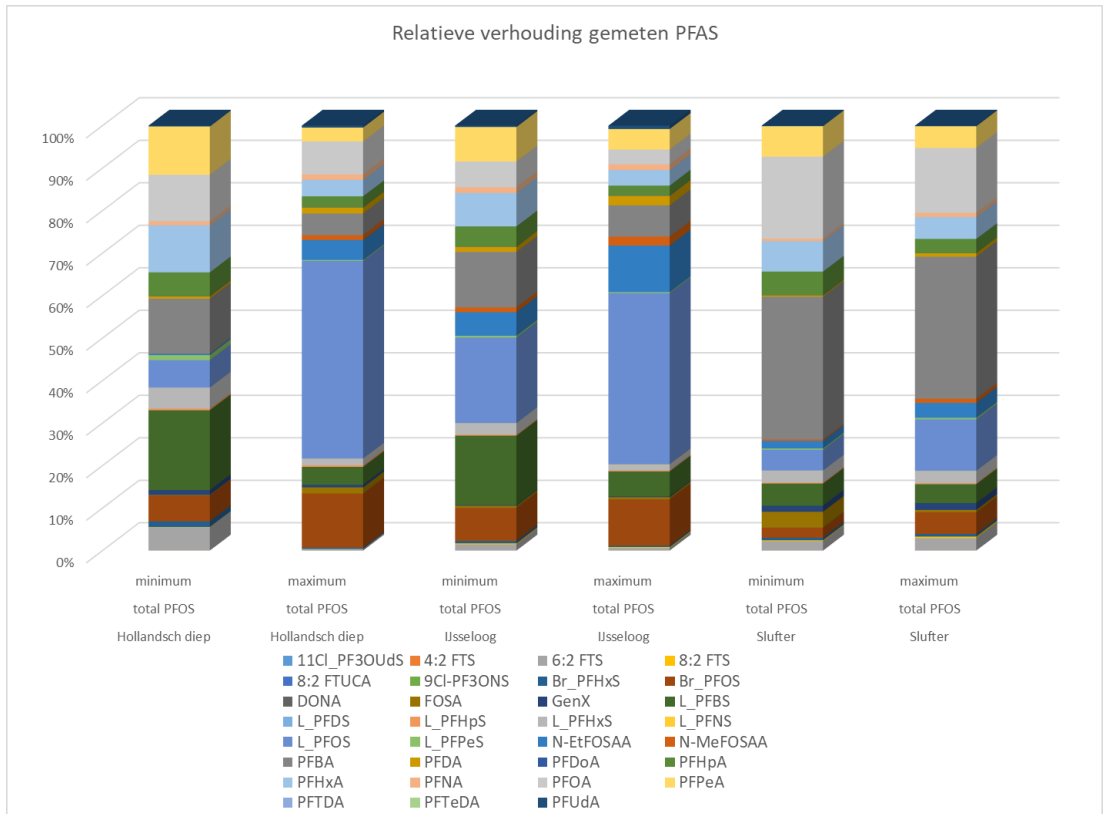
Tabel 3 Benadering PFOS emissie naar oppervlaktewater voor depot Slufter in 2022

Slufter	
eluaat conc minimum	7.62 ng/l
eluaat conc maximum	13.82 ng/l
totaal eluaat volume	6070998 m3/jaar
vracht bij laagste PFAS conc. eluaat	46.28 gram
vracht bij hoogste PFAS conc. eluaat	83.91 gram

De Slufter lost het eluaatwater in de Mississippihaven. Indien de immissietoets voor deze locatie wordt uitgevoerd voldoet zowel de minimale als de maximale concentratie in het eluaatwater niet aan de immissietoets (significantietoets).

2.4 Verhouding gemeten PFAS verbindingen bij minimum en maximum totaal PFOS in eluaatwater

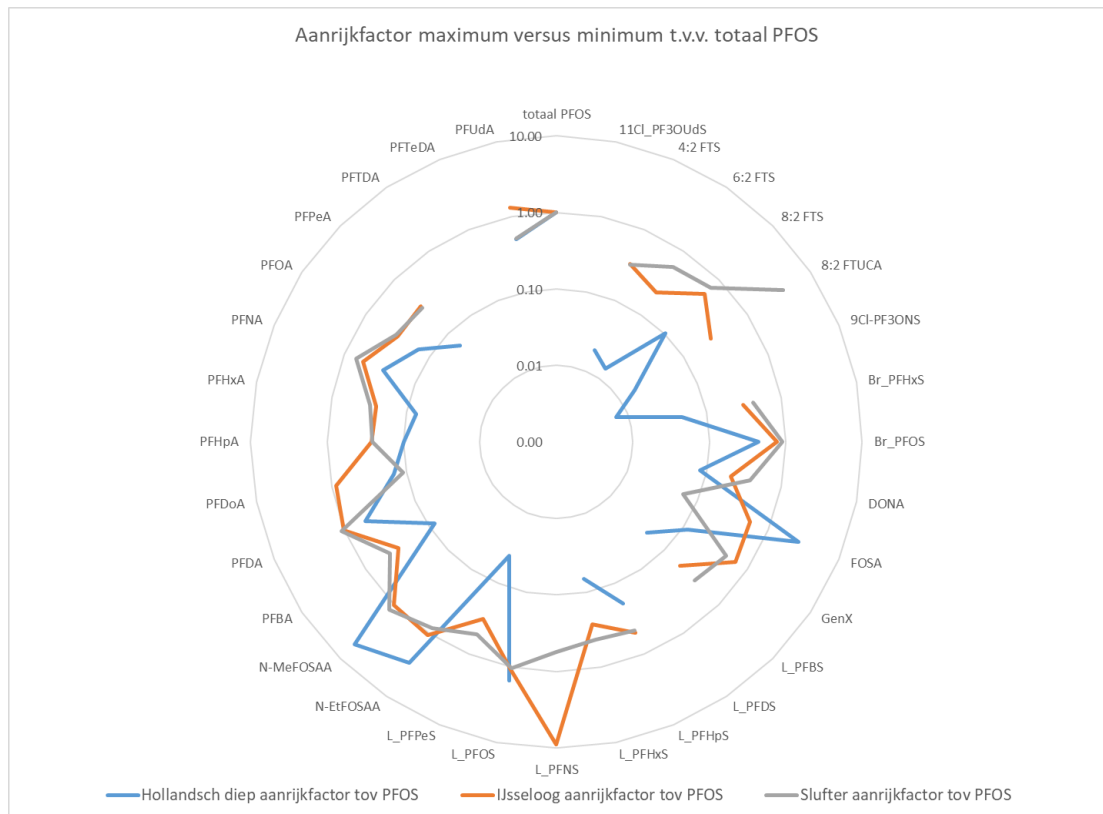
In Figuur 2-3 is de verhouding tussen de gemeten PFAS verbindingen uitgezet. Hierbij is voor de vergelijking voor de variatie binnen een depot gekozen voor de minimale en maximale totale PFOS concentratie in 2022 als referentie voor het eluaatwater.



Figuur 2-3 Relatieve verhouding gemeten PFAS verbindingen bij totaal PFOS min./max. in eluaatwater (2022)

Wat opvalt is dat de verhouding tussen de PFAS verbindingen tussen minimum en maximum totaal PFOS in het eluaatwater sterk varieert. Een relatief hoge PFOS concentratie betekent niet dat alle andere PFAS componenten in dezelfde mate gemobiliseerd worden.

De Slufter valt op door de relatief hoge concentratie PFBA in zowel het monster met een minimale en met een maximale totaal PFOS concentratie in het eluaatwater. Figuur 2-4 geeft de relatieve verrijking (of verarming) weer van de gemeten PFAS verbindingen in de monsters met een maximum totaal PFOS gehalte in het eluaatwater versus de monsters met een minimum totaal PFOS gehalte in het eluaatwater.



Figuur 2-4 Relatieve verrijking/verarming per gemeten PFAS verbinding in eluaatwater in verhouding tot de verrijking van de maximale versus minimale totaal PFOS gehalten (2022)

Voor de meeste PFAS verbindingen geldt dat ze minder gemobiliseerd zijn dan PFOS. Er zijn echter enkele depot specifieke uitzonderingen:

- FOSA, N-EtFOSAA en N-MeFOSAA (factor 2.7, 3,0 en 5,4) voor Hollandsch Diep
- L_PFNs, N-EtFOSAA, en PFuDA (factor 9.1, 1.1 en 1.3) voor IJsselooog, en
- 8:2 FTUCA en N-MeFOSAA (factor 3.7 en 1.2) voor de Slufter

Vooraf N-EtFOSAA en N-MeFOSAA zijn interessant. Deze twee PFAS verbindingen zijn precursors voor PFOS die regelmatig in concentraties > 1 µg/kg in zwevend slib en sediment gemeten worden. Deze PFAS verbindingen behoren tot de N-alkyl substituted perfluorooctane sulfonamides (FOSAMs). FOSAMs zijn precursors van PFOS, en heten ook wel 'preFOS' ('Literature study on PFAS precursors in sediments and surface water', Deltares, project ID 11208091-003, 2022).

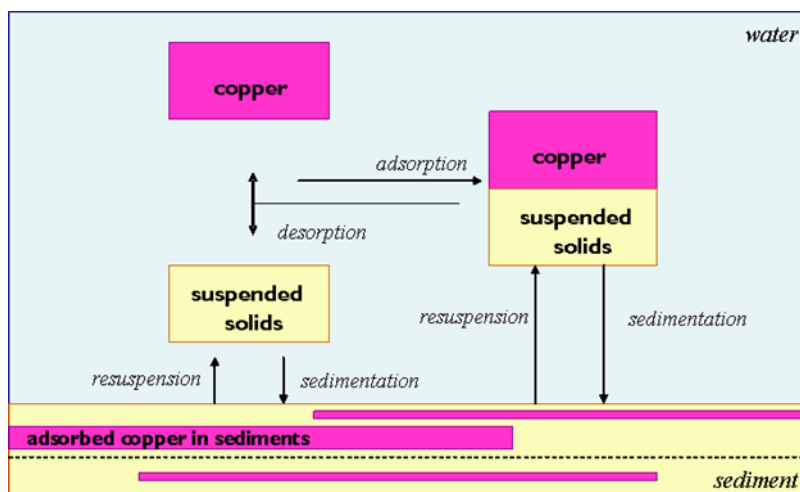
Daarmee wordt in de eluaatmonsters met een relatief hoge PFOS concentratie niet alleen PFOS gemobiliseerd, maar ook de PFOS precursors.

3 Hoofdstuk 3: Identificatie van processen tijdens baggeren en storten die de beschikbaarheid en daarmee de emissie van PFAS beïnvloeden

3.1 Toetsing aan evenwichtspartitie en selectie sediment locaties

Baggeren en storten verstoren het sediment en mogelijk ook het sediment/water evenwicht. De binnen het Bbk gehanteerde methodiek om de uitwisseling tussen (water)bodem en (porie)water te beschrijven is door middel van evenwichtspartitie (al dan niet gecorrigeerd voor de standaard bodem parameters lutum en organisch stof). Een voorbeeld waarin deze wijze van uitwisseling toegepast wordt is het model SEDIAS (SEDiment Assistent).

$$K_d = \frac{\text{(concentratie in sediment)} \quad (\text{mg/kg})}{\text{(concentratie in water)} \quad (\text{mg/l})} \quad (1)$$



Figuur 3-1 Met hulp van de K_d kan de uitwisseling tussen sediment en poriewater en zwevend slib en oppervlaktewater beschreven worden

Bij evenwichtspartitie spelen zaken als contacttijd en de intensiteit van roeren (shear) geen rol. Ook gaat evenwichtspartitie uit van de aanname dat alle verontreinigingen uitwisselbaar zijn. Om te toetsen of evenwichtspartitie ook de uitwisseling van PFAS verbindingen kan verklaren is met hulp van schud- en kolomproeven nader onderzoek gedaan.

Evenwichtspartitie is onafhankelijk van uitputting van het sediment. Indien echter een deel van de verontreiniging niet beschikbaar is voor evenwicht zal de relatie tussen de opgeloste concentratie en de sediment gebonden concentratie gaan afwijken. Vaak wordt deze afwijking veroorzaakt door een irreversibele binding van verontreinigingen aan het sediment. Voor organische verontreinigingen zijn diverse methoden ontwikkeld om deze fractie te karakteriseren. In dit kader wordt het proefschrift van F. Smedes aangehaald (Smedes, F. (2021). *Passive sampling: effective sensing of environmental quality*. [, Vrije Universiteit Amsterdam]).

Voor de proeven zijn vijf sedimenten geselecteerd (Tabel 4).

Tabel 4 Selectie sediment voor uitputproeven

Buitenbakexperiment	uitputproef
1. - Beun A – geroerd	
2. - Beun B - ongeroerd	
3. – Depot A – geroerd	ja
4. – Depot B – geroerd	
5. – Depot C – ongeroerd	
6. – Ketelmeer - geroerd	ja
7. – Ketelmeer – ongeroerd	
8. – Slufter zout A – geroerd	ja
9. - Slufter zout B – ongeroerd	
10. – Slufter zoet A - geroerd	ja
11. – Slufter zoet B - ongeroerd	
nieuw (geen bak) - Zwarte water	ja

3.2 Opzet uitputproef uitputting

De proef wordt uitgevoerd met een initiële L/S (Liquid to Solid) ratio van 10.

- 91 gram droog sediment
- 909 gram water

Opzet proef:

- De monsters worden voor 24 uur geschud.
- Na het schudden wordt 500 ml water afgegoten en verversd (dit levert een verdunningsfactor van 1.22 op).
- Het afgegoten water wordt 5 minuten op 4.5000 rpm gecentrifugeerd, het bovenstaande water is ter analyse op PFAS naar RWS CIV gestuurd.
- De verversing met water wordt 4 keer herhaalt (in totaal 5 verdunningsstappen). De L/S ratio loopt hierbij op van 10 (stap 1) tot 32.
- Voor de concentratie in het sediment voorafgaand aan de schudproef wordt de in 2021 bepaalde concentratie voor de buitenbakexperimenten (zie Tabel 4) aangehouden.

3.2.1 Resultaten uitputproef

De gerealiseerde L/S ratio per schudstap en de gemeten macro chemische parameters (pH, saliniteit, DOC en redox) staan weergegeven in Tabel 5. Tabel 6 geeft de organisch koolstof gehalten en de kalk gehalte op basis van de TGA.

Tabel 5 Resultaten uitputproef, macro chemie

Proef 2		26/09/2022		LS		extra tov stap 1		PH	saliniteit	DOC	Redox
2) Toetsen nalevering als functie van schudstappen		LS	verdufactor		pH (gemeten)	EC (gemeten) (µS/cm)	DOC (mg/l)	Redox (mV)			
realisatie	(realisatie)	(realisatie)	(realisatie)								
Voorbeeld stap 2		9.99	15.5	0.01							
IJsseloo depot		Proef_2_1									
	Proef_2_1_stap 1	9.99			8.14	152.2	7.669	171			
	Proef_2_1_stap 2		15.5	0.55	7.75	412	4.844	188			
	Proef_2_1_stap 3		21.0	1.10	7.71	354	3.488	247			
	Proef_2_1_stap 4		26.7	1.67	7.50	376		226			
	Proef_2_1_stap 5		32.2	2.23	7.48	264	12.82	245			
Ketelmeer		Proef_2_2									
	Proef_2_2_stap 1	10.00			7.32	374	7.235	-115			
	Proef_2_2_stap 2		15.5	0.55	7.23	392	5.46	77			
	Proef_2_2_stap 3		20.9	1.09	7.42	360	4.407	183			
	Proef_2_2_stap 4		26.4	1.64	7.05	452		-34			
	Proef_2_2_stap 5		31.7	2.17	7.07	386	10.92	102			
Zwarte Water /		Proef_2_3									
	Proef_2_3_stap 1	9.97			7.57	184	8.416	-78			
	Proef_2_3_stap 2		15.5	0.56	7.31	372	4.988	74			
	Proef_2_3_stap 3		21.1	1.11	7.46	365	3.949	229			
	Proef_2_3_stap 4		26.6	1.66	7.21	441		40			
	Proef_2_3_stap 5		32.1	2.22	7.27	382	3.068	95			
Slufter zout		Proef_2_4									
	Proef_2_4_stap 1	10.01			7.56	735	7.261	173			
	Proef_2_4_stap 2		15.5	0.55	7.60	718	4.867	48			
	Proef_2_4_stap 3		21.1	1.11	7.80	495	3.588	233			
	Proef_2_4_stap 4		26.6	1.66	7.42	511		76			
	Proef_2_4_stap 5		32.2	2.22	7.49	505	13.69	108			
Slufter zoet		Proef_2_5									
	Proef_2_5_stap 1	9.67			7.81	2200	66.48	180			
	Proef_2_5_stap 2		15.0	0.55	7.39	1644	10.15	-40			
	Proef_2_5_stap 3		20.6	1.13	7.40	1013	9.219	175			
	Proef_2_5_stap 4		26.0	1.69	7.32	624		-50			
	Proef_2_5_stap 5		31.3	2.24	7.53	472	10.89	110			

Tabel 6 Resultaten TGA, organisch stofgehalte en CaCO₃ gehalte sediment

Proef 2		26/09/2022		TGA							
2) Toetsen nalevering als functie van schudstappen		%	%	%	%	%	%	%	%	%	
		vocht	105-450	450-550	550-800	800-1000	105-1000	org C (450&550)	Ca CO3		
Ijsseloo depot bij l		Proef_2_1		28.7	10.9	1.0	4.9	0.1	16.9	11.9	11.2
Ketelmeer		Proef_2_2		46.0	45.6	1.6	3.9	0.1	51.2	47.2	8.8
Zwarte Water / Kal		Proef_2_3		41.5	33.3	1.8	4.7	0.1	39.9	35.1	10.7
Slufter zout		Proef_2_4		31.1	10.3	1.0	3.6	0.1	15.0	11.4	8.1
Slufter zoet		Proef_2_5		42.3	27.6	2.2	4.2	0.5	34.5	29.8	9.6

De resultaten zijn uitgewerkt voor PFAS verbindingen die zowel in water als ook het sediment gemeten zijn, en waarbij er sprake was van zowel een meetbare concentratie in de waterfase als ook een verloop in de waterconcentratie. De analyse is uitgevoerd voor L_PFOA, N-EtFOSAA, N-MeFOSAA, PFDA en PFOA. De resultaten staan in Tabel 7. In rood zijn waarden gemeten beneden de rapportagegrens. Hier is de rapportagegrens voor aangehouden. Deze kan per monster verschillen op basis van de verdunning en recovery in het lab.

Tabel 7 Resultaten uitputproef, PFAS concentratie in het sediment ($\mu\text{g/l}$) en in oplossing (ng/l)

Proef 2		26-9-2022		vaste fase =					PFAS
2) Toetsen nalevering als functie van schudstappen		L_PFOS	N-EtFOSAA	N-MeFOSAA	PFDA	PFOA	sum		
Usseloog depot bij lo	Proef_2_1	0.9	0.8	0.7	0.1	0.1	3.0		
Ketelmeer	Proef_2_2	1.0	0.1	1.5	0.1	0.1	3.2		
Zwarte Water / Katt	Proef_2_3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.6		
Slufter zout	Proef_2_4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0		
Slufter zoet	Proef_2_5	0.9	0.4	0.5	0.1	0.1	2.4		
rood = rapportagegrens									
Proef 2		26/09/2022		opgelost = ng/l					PFAS
2) Toetsen nalevering als functie van schudstappen		vaste fase = $\mu\text{g/kg d.s.}$							
		L_PFOS	N-EtFOSAA	N-MeFOSAA	PFDA	PFOA			
Usseloog depot bij l	Proef_2_1	vaste fase	0.9	0.8	0.7	0.1	0.1		
	Proef_2_1_stap 1		40.6	2.3	0.9	1.0	7.7		
	Proef_2_1_stap 2		29.1	2.2	0.7	1.0	7.6		
	Proef_2_1_stap 3		18.3	2.7	0.7	1.0	4.7		
	Proef_2_1_stap 4		18.0	1.0	0.5	1.0	7.9		
	Proef_2_1_stap 5		12.1	1.1	0.5	1.0	4.0		
Ketelmeer	Proef_2_2	vaste fase	1.0	0.1	1.5	0.1	0.1		
	Proef_2_2_stap 1		8.3	1.0	0.5	1.4	4.0		
	Proef_2_2_stap 2		9.5	1.0	0.5	1.5	4.0		
	Proef_2_2_stap 3		8.9	1.0	0.5	1.4	4.0		
	Proef_2_2_stap 4		6.7	1.0	0.5	1.2	4.0		
	Proef_2_2_stap 5		6.6	1.0	0.5	1.1	4.0		
Zwarte Water / Kaf	Proef_2_3	vaste fase	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1		
	Proef_2_3_stap 1		15.6	1.8	0.5	2.1	4.0		
	Proef_2_3_stap 2		12.8	1.5	0.5	1.6	4.0		
	Proef_2_3_stap 3		9.0	1.1	0.5	1.1	4.0		
	Proef_2_3_stap 4		6.3	1.0	0.5	1.0	4.0		
	Proef_2_3_stap 5		3.4	1.0	0.5	1.0	4.0		
Slufter zout	Proef_2_4	vaste fase	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1		
	Proef_2_4_stap 1		3.5	1.0	0.5	1.0	5.0		
	Proef_2_4_stap 2		3.0	1.0	0.5	1.0	4.0		
	Proef_2_4_stap 3		2.4	1.0	0.5	1.0	4.0		
	Proef_2_4_stap 4		1.8	1.0	0.5	1.0	4.0		
	Proef_2_4_stap 5		1.4	1.0	0.5	1.0	4.0		
Slufter zoet	Proef_2_5	vaste fase	0.9	0.4	0.5	0.1	0.1		
	Proef_2_5_stap 1		21.9	3.7	1.3	3.6	10.0		
	Proef_2_5_stap 2		19.0	5.3	1.3	3.4	10.0		
	Proef_2_5_stap 3		22.3	6.8	1.3	3.5	10.0		
	Proef_2_5_stap 4		11.2	2.6	0.7	1.7	1.0		
	Proef_2_5_stap 5		10.4	2.8	0.6	1.8	4.0		
rood = rapportagegrens									

3.2.1.1 Uitputting van L_PFOS

De uitputting van L_PFOS verloopt verschillend voor de verschillende locaties. Om dit te illustreren wordt voor elk van de vijf locaties drie plots weergegeven:

- Plot 1: Het verloop van de sediment concentratie als functie van de toegevoegde hoeveelheid water (in liter). Hierbij wordt gebruik gemaakt van een massabalans van de hoeveelheid L_PFOS in het afgegoten water per stap 1 -5.
- Plot 2: De berekende K_d op basis van de verhouding sediment gebonden / water per stap 1 – 5, aangevuld met een berekende $T_0 K_d$ (de K_d zonder toevoeging van water)
- Plot 3: De C_{sed} versus C_{water} ratio, geëxtrapoleerd naar de C_{water} bij de initiële sediment concentratie (de poriewaterconcentratie) en het snijpunt met de $y=0$ (x-as).
 - Het snijpunt met de $y=0$ (x-as) levert de PFOS fractie op die met 24 uur intensief schudden niet gemobiliseerd wordt. Deze fractie wordt aangemerkt als niet beschikbare fractie voor uitloging.

De plots zijn weergegeven in Bijlage A: Resultaten Hoofdstuk 3.2 – Uitputting. Tabel 8 vat de resultaten samen voor de K_d en de irreversibel gebonden fractie voor L_PFOS.

Tabel 8 Resultaten K_d en de irreversibel gebonden fractie voor L_PFOS

	K _d	
IJsselooog depot bij Iospunt	Proef_2_1	11.03 Irreversibel gebonden fractie 15%
Proef_2_1_stap 1	12.18	
Proef_2_1_stap 2	14.00	
Proef_2_1_stap 3	20.12	
Proef_2_1_stap 4	15.51	
Proef_2_1_stap 5	20.44	
Ketelmeer	Proef_2_2	96.77 Irreversibel gebonden fractie 27%
Proef_2_2_stap 1	111.15	
Proef_2_2_stap 2	91.20	
Proef_2_2_stap 3	92.81	
Proef_2_2_stap 4	118.94	
Proef_2_2_stap 5	116.53	
Zwarte Water / Kattediep	Proef_2_3	28.99 Irreversibel gebonden fractie 70%
Proef_2_3_stap 1	54.15	
Proef_2_3_stap 2	62.33	
Proef_2_3_stap 3	85.75	
Proef_2_3_stap 4	120.05	
Proef_2_3_stap 5	221.26	
Slufter zout	Proef_2_4	34.36 Irreversibel gebonden fractie 53%
Proef_2_4_stap 1	47.29	
Proef_2_4_stap 2	50.62	
Proef_2_4_stap 3	59.53	
Proef_2_4_stap 4	75.95	
Proef_2_4_stap 5	91.54	
Slufter zoet	Proef_2_5	31.15 Irreversibel gebonden fractie 8%
Proef_2_5_stap 1	32.45	
Proef_2_5_stap 2	33.09	
Proef_2_5_stap 3	22.38	
Proef_2_5_stap 4	44.51	
Proef_2_5_stap 5	43.27	

3.2.1.2 Uitputting van overige PFAS verbindingen

Voor de overige (niet PFOS) PFAS verbindingen geldt dat er fragmentarisch een beeld gegeven kan worden omdat de rapportagegrens in veel van de monsters niet gehaald wordt (zie Tabel 7). Er is daarom alleen gekeken naar trends in reeksen met ten minste drie meetpunten boven de rapportagegrens:

- IJsselooog depot, EtFOSAA
- IJsselooog depot, N-MeFOSAA
- IJsselooog depot, PFOA
- Ketelmeer, PFDA
- Zwarte Water, PFDA
- Slufter zoet, EtFOSAA
- Slufter zoet, N-MeFOSAA
- Slufter zoet, PFDA

EtFOSAA

Indien de trends door uitputting voor EtFOSAA voor IJsselooog en Slufter zoet vergeleken worden dan valt op dat de K_d varieert van 44 (Slufter zoet) tot 754 (IJsselooog depot), waarbij de K_d van 44 voor Slufter zoet een uitbijter is.

Indien de uitbijter voor Slufter zoet weggelaten wordt is er een consistent beeld met:

- Een gemiddelde K_d voor EtFOSAA voor IJsselooog depot van 443 l/kg
- Een gemiddelde K_d voor EtFOSAA voor Slufter zoet van 93 l/kg
- Een gemiddeld irreversibel gebonden EtFOSAA fractie voor IJsselooog depot van 86%
- Een gemiddeld irreversibel gebonden EtFOSAA fractie voor Slufter zoet van 33%

MeFOSAA

Voor MeFOSAA geldt voor IJsselooog en Slufter zoet dat de K_d varieert tussen de 393 en 1366, waarbij de K_d voor beide sedimenten oploopt naarmate er meer schudstappen zijn uitgevoerd.

Dit duidt op een relatief grote irreversibel gebonden fractie, wat ook uit de berekeningen volgt (96% voor IJsselooog depot en 93% voor Slufter zoet).

PFOA

Hoewel PFOA meetbaar is in het schudwater van IJsselooog depot schudproef is het beneden de rapportagegrens aantreffen van PFOA in het IJsselooog depot sediment limiterend. Er is meer emissie van PFOA naar het schudwater dan er PFOA in het sediment aanwezig is.

PFDA

PFDA is relatief mobiel met een K_d variërend van 9.0 (Slufter zoet) tot 66 (Zwarte Water). Opvallend is de relatief geringe irreversibel gebonden fractie PFDA (0% voor Ketelmeer en Slufter Zoet, uitzondering is Zwarte Water met 48%).

3.2.2 Discussie uitputtingsproef

L_PFOS

De resultaten kunnen in twee groepen verdeeld worden:

- De locaties waar de K_d relatief weinig beïnvloed wordt door uitputting/verdunding, er wordt in elke stap een evenwicht bereikt. Er is geen sprake van een significante irreversibel gebonden fractie. Dit betreft de locaties IJsselooog depot, Ketelmeer en Slufter zoet.
- De locaties waar de K_d toeneemt naarmate de uitputting toeneemt. Er is sprake van een significante irreversibel gebonden fractie. Dit betreft de locaties Zwarte Water en Slufter zout.

Overige PFAS verbindingen

Opvallend is dat er grote verschillen waarneembaar zijn in de K_d voor de verschillende PFAS verbindingen tussen de locaties en de grote variatie in de irreversibele fractie tussen de verschillende PFAS verbindingen.

3.2.3 Conclusie uitputtingsproef

L_PFOS

De irreversibel gebonden fractie is een indicator voor de potentieel na te leveren L_PFOS vracht per kg sediment⁵ en is een betere maat voor dan de initiële concentratie in het sediment voor als het gaat om het beoordelen van de emissie.

Voor L_PFOS geldt dat om de emissie tijdens baggeren en storten te beperken een mogelijke maatregel is het verminderen van de hoeveelheid werkwater. Het effect van het verminderen van de hoeveelheid werkwater is afhankelijk van het type sediment. Voor het sediment afkomstig uit IJsselooog depot, Zwarte Water en Slufter zout heeft halvering van de hoeveelheid werkwater (van een L/S van 10 naar een L/S van 5) geen impact op de emissie tijdens baggeren/storten. Voor het sediment afkomstig uit het Ketelmeer en Slufter zoet levert de reductie van de hoeveelheid werkwater wel een forse (bijna halvering) emissie op. De beste maatregel is om geheel geen of zeer weinig werkwater te gebruiken ($L/S < 1$). Dit voorkomt de potentiële emissie door baggeren/storten van 100 – 1.000 ng/kg droge stof. Om dit in perspectief te zetten, het bergen van 1 mln. m³ baggerspecie met een in-situ dichtheid van 1.25 kg/l komt overeen met het bergen van 400.000 ton droge stof. Daarmee staat de emissie door het werkwater bij bergen gelijk aan 40 – 400 gram L_PFOS.

⁵ Let wel, de potentieel na te leveren vracht kent geen effect van het watervolume in contact met het sediment, en kan daarom niet op 1 op 1 vertaald worden naar een emissie. Voor de emissie tijdens stort is de ratio tussen water en sediment van belang. Door hier een ratio van 10 liter water op 1 kg sediment (een L/S ratio van 10) aan te houden wordt het verlies tijdens het hydraulisch losproces gesimuleerd. Het verloop van de sediment concentratie als functie van de hoeveelheid water is weergegeven in de Figuren in Bijlage A: Resultaten Hoofdstuk 3.2 – Uitputting.

Overige PFAS verbindingen

Voor de overige PFAS verbindingen speelt in veel gevallen de rapportagegrens een beperking in de interpretatie van de resultaten. De verschillen in de K_d voor dezelfde PFAS verbinding tussen de locaties en het verschil in de irreversibel gebonden fracties tussen verschillende PFAS verbindingen is op basis van deze resultaten moeilijk te duiden.

In Hoofdstuk 4: Identificatie van omgevingsfactoren wordt systematisch gekeken naar omgevingsfactoren.

3.3 Kolomproeven met verschillende shear ratio's

3.3.1 Selectie sediment locaties

Voor de proeven zijn twee van de vijf sedimenten geselecteerd zoals omschreven in paragraaf 3.2.1.

- IJsselooig depot (bak 3 – depot A.)
- Ketelmeer (bak 6 – Ketelmeer)

Nieuw is de locatie:

- Zwarte Water / Kattediep

De reden om slechts drie sedimenten te selecteren is gelegen in de doorlooptijd en capaciteit voor PFAS analyses. De keuze voor sediment uit het Zwarte Water / Kattediep is dat deze locatie tijdens uitvoering van de experimenten gebaggerd werd en PFAS verdacht was.

3.3.2 Opzet kolomproeven

Er wordt gebruik gemaakt van een 75 cm hoge kolom met een diameter van 10 cm. De kolom wordt voor 5 cm gevuld met slib (0.39 liter) en voor 45 cm gevuld met kraanwater (3.52 liter). Er wordt een watermonster van 600 ml genomen na:

- 1 uur
- 24 uur
- 72 uur

Het 600 ml watermonster wordt met een glazen pipet per 60 ml in een 1liter HDPE wijdhalsfles genomen, waar na de laatste monsternamen de pipet wordt nagespoeld met 2 ml methanol. De methanol wordt tevens in de wijdhalsfles opgevangen.

Het watermonster wordt overgeschonken in 50 ml HDPE greinerbuizen en voor 10 minuten bij 4.500 rpm gecentrifugeerd. De greiner buizen worden overgeschonken in een PFAS monsterfles van 500 ml HDPE en opgestuurd naar RWS CIV. 16 ml water wordt verzameld in een glazen analysebuis voor het bepalen van DOM (in huis).

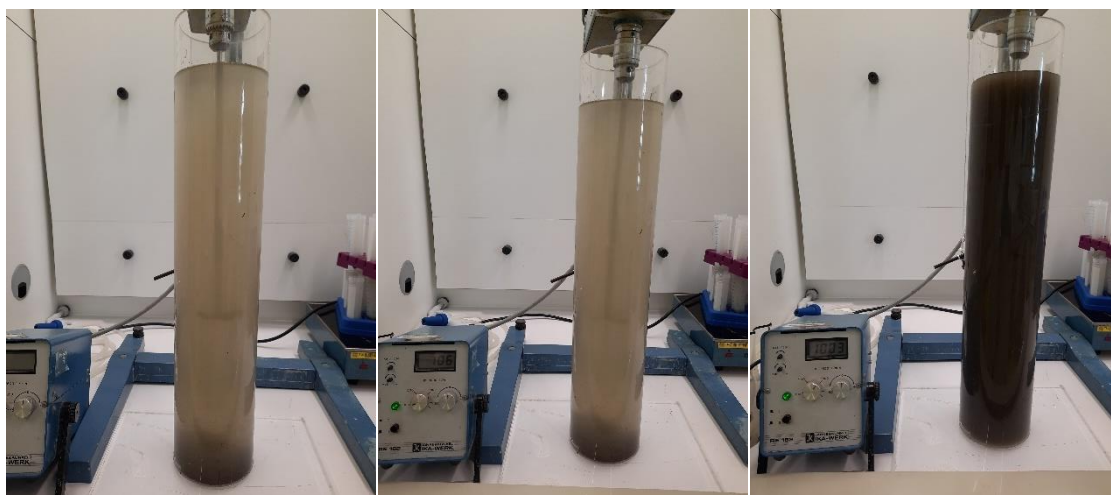
Het restant in de greinerbuizen (het achtergebleven slib) wordt aangevuld met 30 ml water en kort intensief geschud. De greinerbuizen worden gefiltreerd over een 0.45 μm cellulose filter en het drooggewicht van het slib wordt bepaald door middel van 24 uur drogen bij 105 °C. Hier kan het zwevend stof gehalte in de kolom uit bepaald worden.

De proeven worden uitgevoerd bij drie roersnelheden:

- 0% (0 rpm),
- 10% (100 rpm), en
- 100% (1.000 rpm)

3.3.3 Resultaten kolomproeven

In Figuur 3-2 wordt voor het Zwarte Water experiment de troebelheid weergegeven bij een oplopend toerental.



Figuur 3-2 Troebelheid bij 0% (0 rpm), 10% (100 rpm) en 100% (1.000 rpm) roeren voor Zwarte Water

3.3.3.1 Zwevend slib en DOC gehalte

Tabel 9 geeft de resultaten voor het zwevend slib en DOC gehalte van de proeven. De zwevend slib gehalten zijn teruggerekend naar de opgetreden erosie.

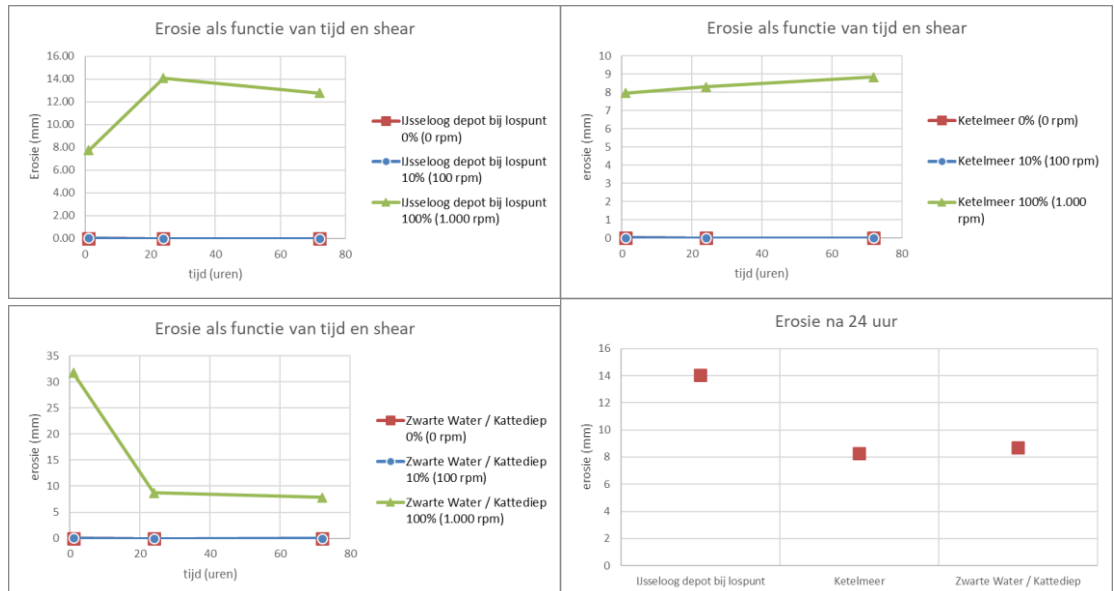
Tabel 9 Resultaten kolomproef voor zwevend slib en DOC bij verschillende toerentallen roerder

Kolom experimenten			mg/l	erosie (mm)	DOC ppm	
IJsselooig depot bij Iospunt	Proef_3_1		mg/l	mm		
		10-11-2022	12:30:00			
	Proef_3_1_0_%_1_uur	10-11-2022	13:30:00	3.1	0.00	0.7
	Proef_3_1_0_%_24_uur	11-11-2022	12:30:00	0.0	0.00	1.2
	Proef_3_1_0_%_72_uur	14-11-2022	08:30:00	0.0	0.00	0.9
		14-11-2022	09:00:00			
	Proef_3_1_10_%_1_uur	14-11-2022	10:00:00	161.2	0.03	1.5
	Proef_3_1_10_%_24_uur	15-11-2022	09:30:00	0.0	0.00	1.2
	Proef_3_1_10_%_72_uur	17-11-2022	09:00:00	0.0	0.00	1.6
		17-11-2022	11:15:00			
	Proef_3_1_100_%_1_uur	17-11-2022	12:15:00	43001.8	7.74	11.5
	Proef_3_1_100_%_24_uur	19-11-2022	10:30:00	78141.2	14.07	7.6
	Proef_3_1_100_%_72_uur	21-11-2022	09:15:00	70941.9	12.77	12.4
Ketelmeer	Proef_3_2		mg/l			
		31-10-2022	10:45:00			
	Proef_3_2_0_%_1_uur	31-10-2022	11:45:00	101.8	0.02	1.1
	Proef_3_2_0_%_24_uur	1-11-2022	11:30:00	0.0	0.00	1056.0
	Proef_3_2_0_%_72_uur	3-11-2022	10:00:00	0.0	0.00	2.1
		3-11-2022	10:30:00			
	Proef_3_2_10_%_1_uur	3-11-2022	12:15:00	123.1	0.02	1.2
	Proef_3_2_10_%_24_uur	4-11-2022	10:15:00	33.6	0.01	1.3
	Proef_3_2_10_%_72_uur	7-11-2022	09:15:00	1.6	0.00	1.8
		7-11-2022	11:00:00			
	Proef_3_2_100_%_1_uur	7-11-2022	12:00:00	44220.1	7.96	4.0
	Proef_3_2_100_%_24_uur	8-11-2022	10:30:00	46033.2	8.29	4.0
	Proef_3_2_100_%_72_uur	10-11-2022	10:30:00	49093.8	8.84	6.0
Kolom experimenten			mg/l	erosie (mm)	DOC ppm	
Zwarte Water / Kattediep	Proef_3_3		mg/l			
		20-11-2022	15:00:00			
	Proef_3_3_0_%_1_uur	20-11-2022	16:00:00	24.6	0.00	1.3
	Proef_3_3_0_%_24_uur	21-11-2022	15:00:00	0.0	0.00	22.8
	Proef_3_3_0_%_72_uur	24-10-2022	07:30:00	0.0	0.00	1.2
		24-10-2022	12:30:00			
	Proef_3_3_10_%_1_uur	24-10-2022	13:30:00	95.0	0.02	2.7
	Proef_3_3_10_%_24_uur	25-10-2022	13:30:00	0.0	0.00	1223.0
	Proef_3_3_10_%_72_uur	27-10-2022	09:30:00	13.3	0.00	1.1
		27-10-2022	10:15:00			
	Proef_3_3_100_%_1_uur	27-10-2022	11:15:00	176401.5	31.75	7.8
	Proef_3_3_100_%_24_uur	28-10-2022	11:30:00	48288.7	8.69	3.4
	Proef_3_3_100_%_72_uur	31-10-2022	10:00:00	43656.5	7.86	4.5

De DOC concentraties na 24 uur voor proef 3_2_0% en 3_3_10% worden als een uitbijter gezien. De PFAS resultaten van de kolomproef zijn uitgewerkt in Bijlage B.

3.3.3.2 Erosie

De resultaten voor de erosie als functie van roertijd en shear (roersnelheid) zijn weergegeven in Figuur 3-3.



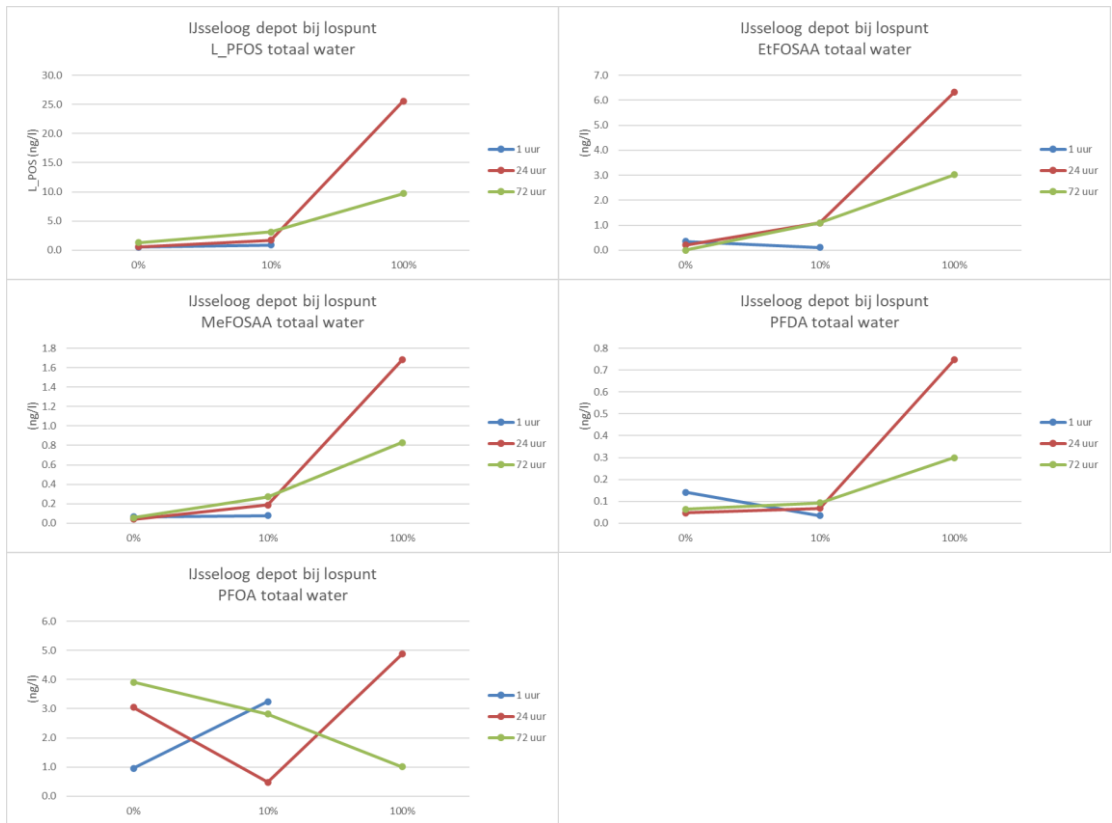
Figuur 3-3 Erosie (in mm) als functie van roertijd (uur) en snelheid (rpm)

3.3.3.3 PFAS emissie naar de waterkolom

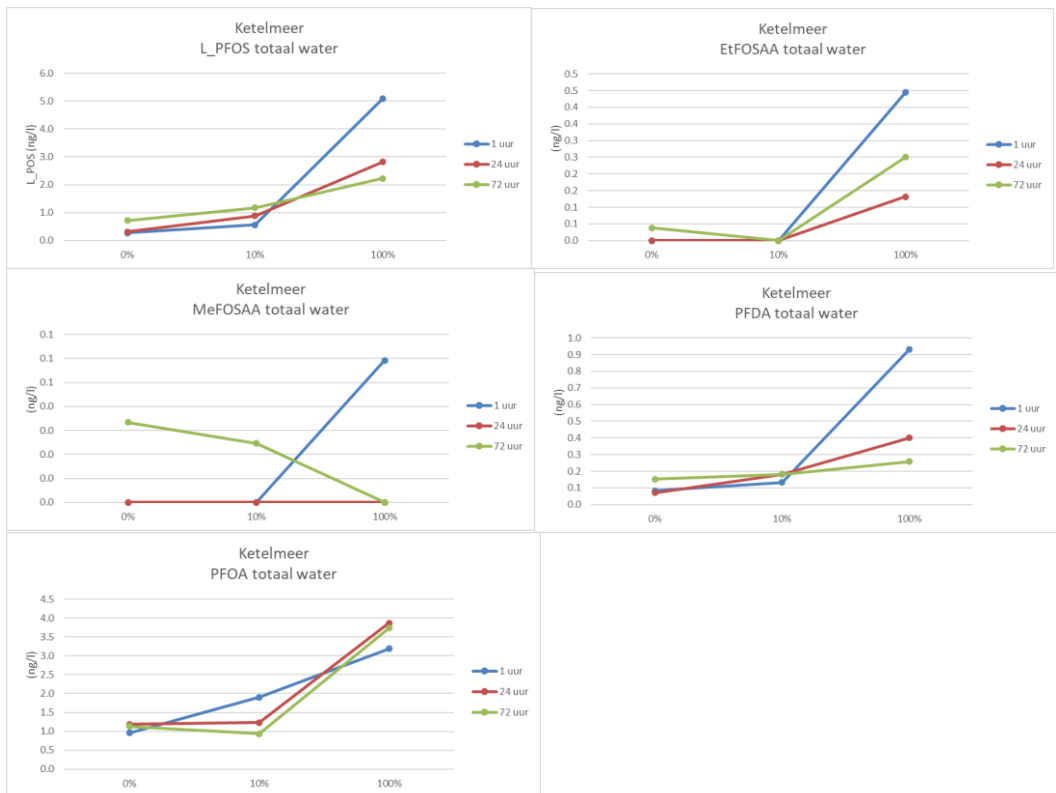
Met de zwevend slib concentraties kan ingezoomd worden op de vraag of de PFAS concentratie in de waterkolom:

1. Beïnvloed wordt door de erosie van de waterbodem, en
2. In evenwicht is met de poriewaterconcentratie in het sediment.

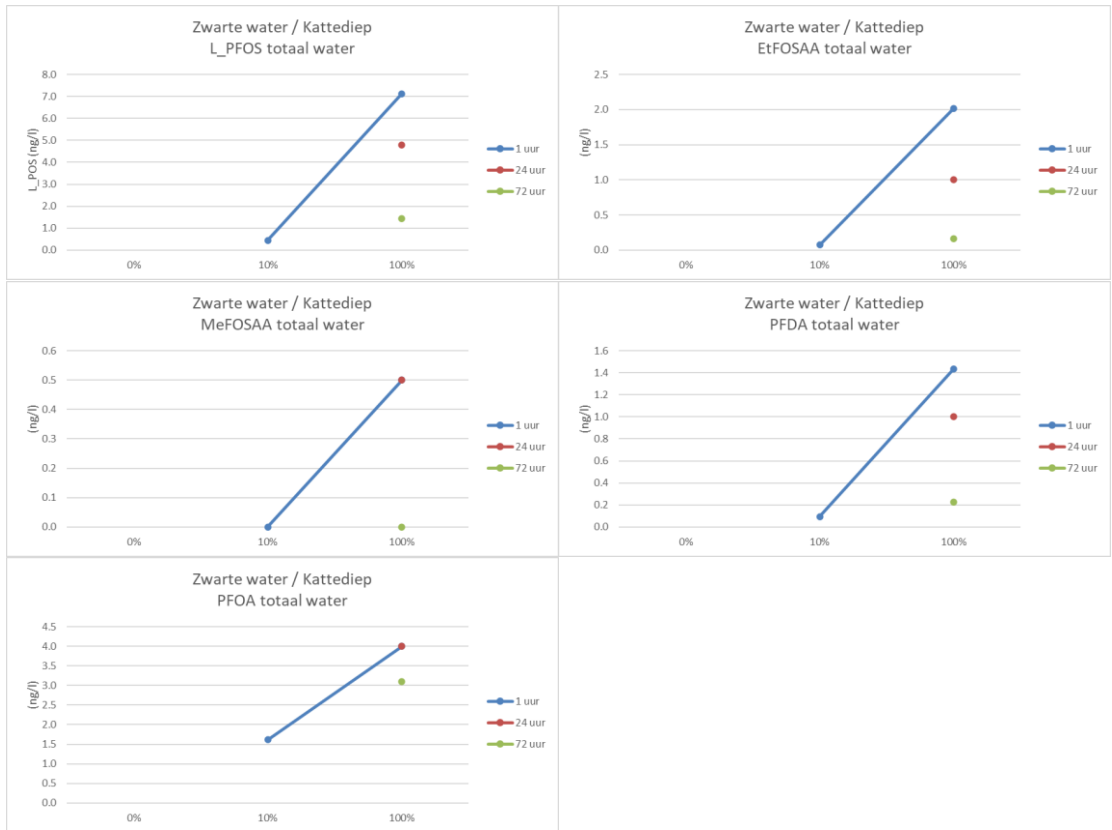
Beïnvloeding waterkolomconcentratie door erosie van de waterbodem



Figuur 3-4 Totaal water concentratie (zwevend slib en opgelost) in de waterkolom voor IJsselooq (depot nabij Iospunt) sediment



Figuur 3-5 Totaal water concentratie (zwevend slib en opgelost) in de waterkolom voor Ketelmeer sediment

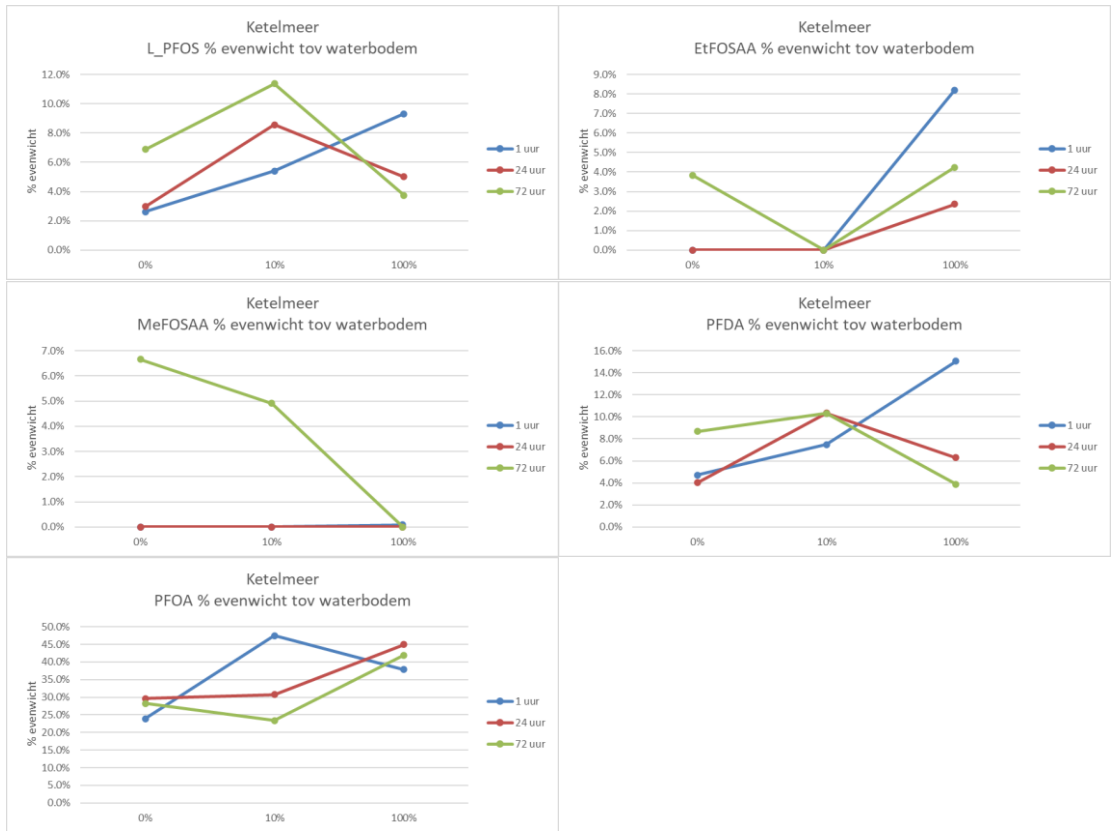


Figuur 3-6 Totaal water concentratie (zwevend slib en opgelost) in de waterkolom voor Zwarte water sediment

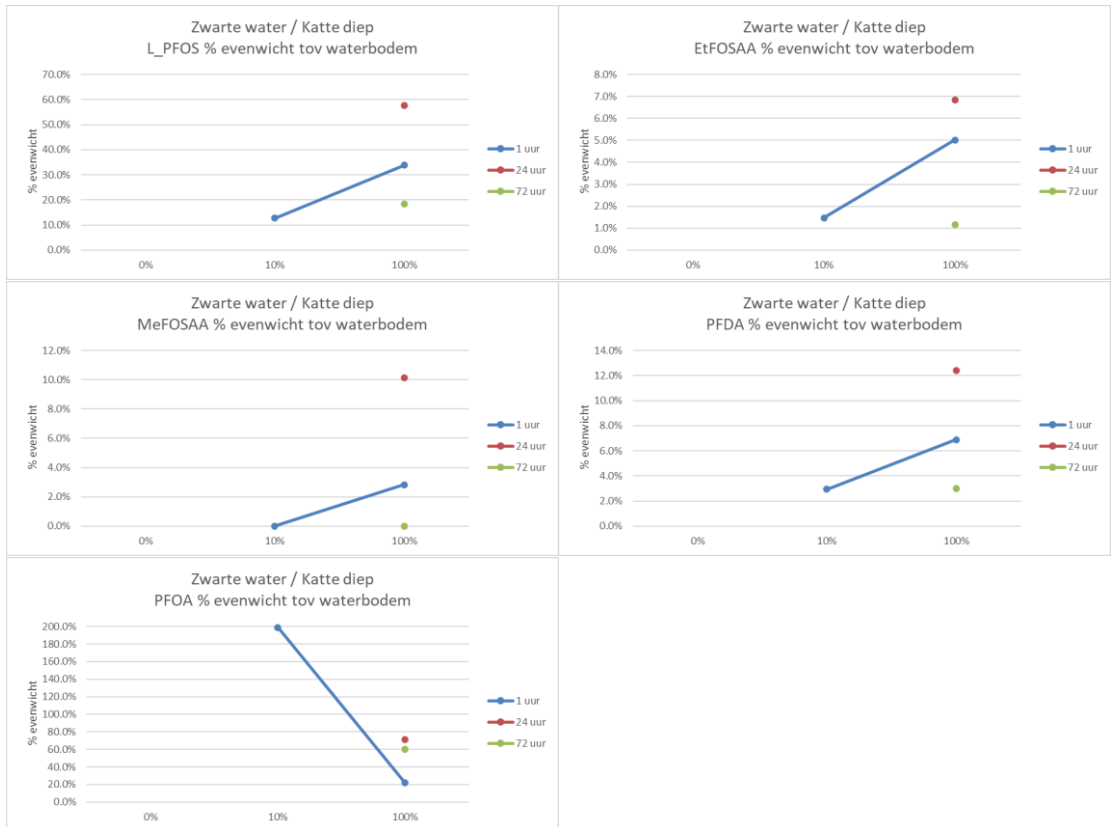
Concentratie in de waterkolom vergeleken met de poriewater concentratie



Figuur 3-7 Concentratie in de waterkolom voor sediment uit IJsselooij (depot bij Iospunt) als % van de poriewaterconcentratie



Figur 3-8 Concentratie in de waterkolom voor sediment uit het Ketelmeer als % van de poriewaterconcentratie



Figur 3-9 Concentratie in de waterkolom voor sediment uit het Zwarte water als % van de poriewaterconcentratie

3.3.4 Discussie kolomproeven

3.3.4.1 Erosie

Erosie vindt pas plaats bij roersnelheden boven de 100 rpm. Voor de vertaling van roersnelheid (rpm) naar shear stress (Pa) is een specifiek daarvoor ontwikkelde kolom nodig⁶. Deze was niet beschikbaar. Wel kan op basis van experimenten met Zuiderzee slib uit het Markermeer (een relatief vergelijkbaar sediment als het Ketelmeer, maar met een lager gehalte slib uit de IJssel en meer slib uit de voormalige Zuiderzee) op basis van Figuur 3-10 indicatief afgeleid worden dat de shear stress tot 100 rpm lager is dan 0.3 Pa en boven de 100 rpm de kritische shear stress van 0.3 Pa overschrijdt.

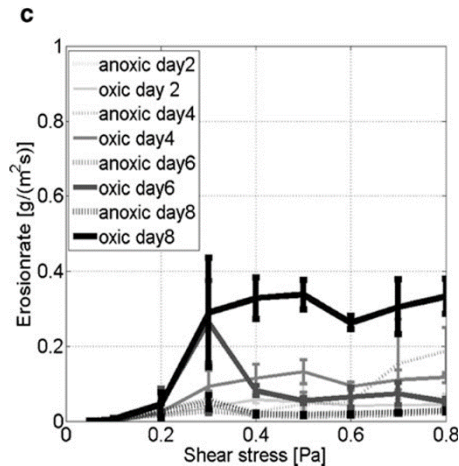


Fig. 10 Erosion rate as a function of bed shear stress, and cumulative eroded mass (group II). **a** Erodibility of the surficial anoxic sample as function of bed shear stress and as a function of the time since the bioturbation process started. **b** Cumulative eroded mass as a function of experiment time and as a function of the time since the bioturbation

Figuur 3-10 Shear stress experiment Zuiderzee slib, Miguel Angel de Lucas Pardo et al, Erodibility of soft freshwater sediments in Markermeer: the role of bioturbation by meiobenthic fauna, Ocean Dynamics (2013) 63:1137–1150, DOI 10.1007/s10236-013-0650-0

Voor de nalevering van PFAS uit sediment betekent dit dat voor de experimenten met een roersnelheid van 0% en 10% (0 en 100 rpm) de nalevering bepaald wordt door diffusie, en niet door de vaste fase. Voor de experimenten met een roersnelheid van 100% (1.000 rpm) is de bijdrage van het sediment aan de totaal water concentratie een dominante factor. De contacttijd (0 – 72 uur) speelt voor de erosie een relatief ondergeschikte rol. Wel is in Figuur 3-3 voor het Zwarte water te zien dat de initiële verstorning (het aanzetten van de roerder) een erosiepiek oplevert, waarbij voor IJsseloog en Ketelmeer sediment er sprake is van een nog iets oplopende erosie gedurende 24 uur.

3.3.4.2 PFAS emissie naar de waterkolom

Het zwevend slib door erosie (bij 100% draaisnelheid), zoals gerapporteerd in Tabel 9, levert een bijdrage aan de totaal water concentratie. Dit is in Figuur 3-4 (IJsseloog depot) Figuur 3-5 (Ketelmeer) en Figuur 3-6 (Zwarte water) voor de meeste PFAS verbindingen evident. Er zijn een paar uitzonderingen, maar voor de meeste PFAS verbindingen is er een knik naar hogere totaal concentraties in water bij een toename van 10% naar 100% draaisnelheid.

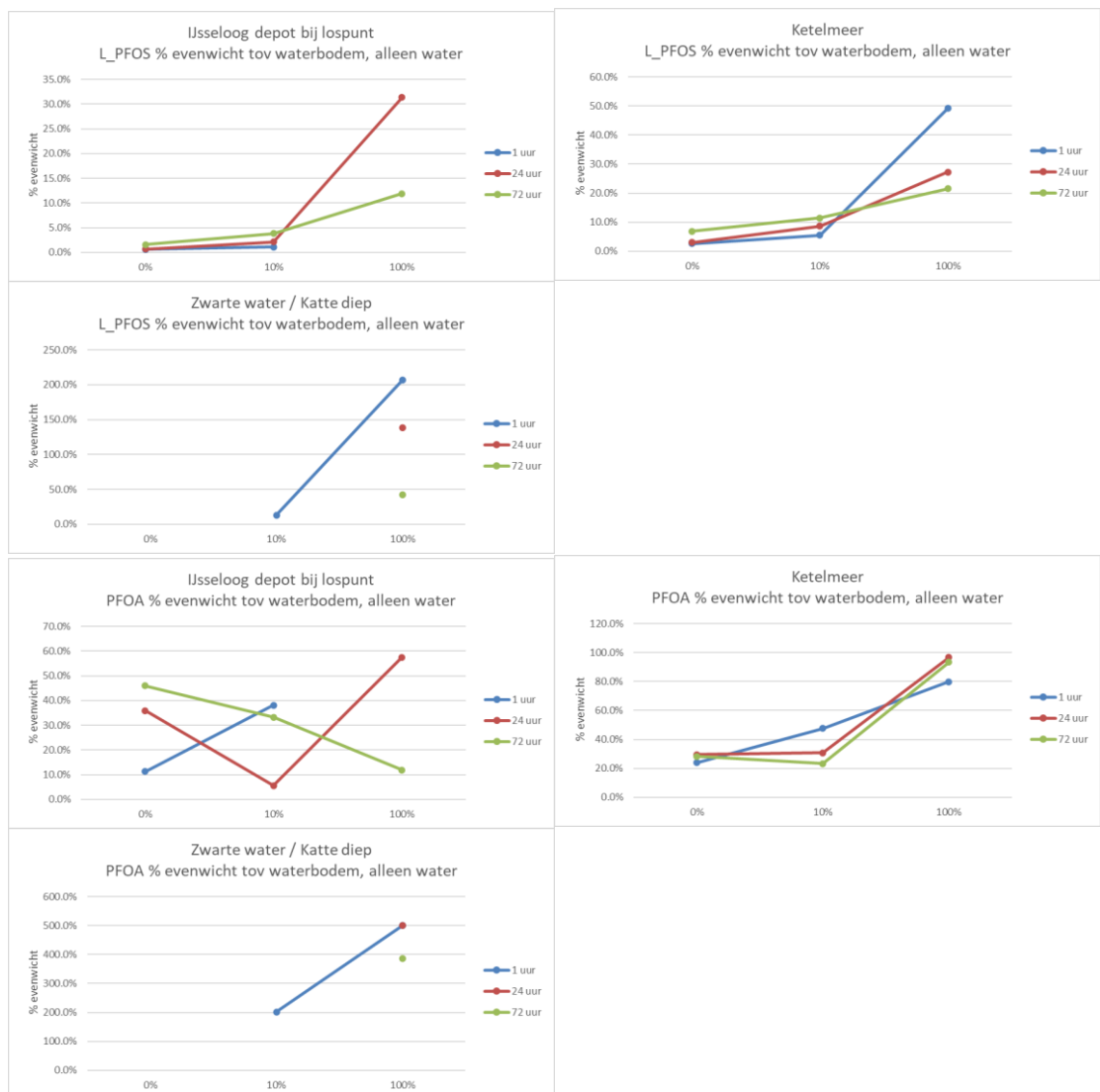
Dit betekent echter niet dat de totaal water concentratie in evenwicht is met het sediment op basis van de sediment concentratie en de K_d (partitie coëfficiënt) uit het uitputtings-experimenten zoals beschreven in paragraaf 3.2.1 (berekend voor het schudevenwicht in stap

⁶ Gust, G (1989) Method and apparatus to generate precisely defined wall shearing stresses. US Patent 4884892A, 5 Dec 1989

Gust, G (1990) Method of generating precisely defined wall shearing stresses. US Patent 4973165A, 27 Nov 1990.

1 zoals weergegeven in Tabel 7). In Figuur 3-7 (Ijsselooog depot), Figuur 3-8 (Ketelmeer) en Figuur 3-9 (Zwarte water) vallen een aantal zaken op. De concentratie in de waterkolom is slechts 5 – 50% van de concentratie in het poriewater. Opvallend is dat deze verhouding niet structureel hoger is voor de proeven met een 100% draaisnelheid, waarbij de waterbodem voor 8 – 24 mm (24 uren resultaat, zie Figuur 3-3) is geërodeerd. Dit komt deels doordat de zwevend slib gebonden fractie op basis van de K_d van de totaal water fractie wordt afgetrokken. Bij de hoge zwevend slib concentraties bij 100% draaisnelheid ontstaat hierdoor een analytisch probleem, bij de opwerking van de watermonsters wordt een deel van de sediment gebonden fractie niet geëxtraheerd en daardoor niet geanalyseerd (de methode is ontwikkeld voor natuurlijk water met zwevend slib concentraties in de range van 1 – 25 mg/l, en niet voor concentraties tot bijna 200 gram/l).

Indien aangenomen wordt dat de zwevend slib gebonden PFAS niet gemeten wordt kan de vergelijking tussen de waterkolomconcentratie en poriewater concentratie herijkt worden. Figuur 3-11 geeft een samenvatting voor PFOS en PFOA.



Figuur 3-11 Concentratie in de waterkolom versus poriewater, drie sedimenten, voor PFOS en PFOA

Het niet meenemen van de zwevend slib gebonden fractie heeft alleen effect voor de proeven met 100% draaisnelheid (de proeven waarbij de waterbodem erodeerde). De PFAS emissie naar de waterkolom fluctueert sterk, wat mede het gevolg is van de analytische

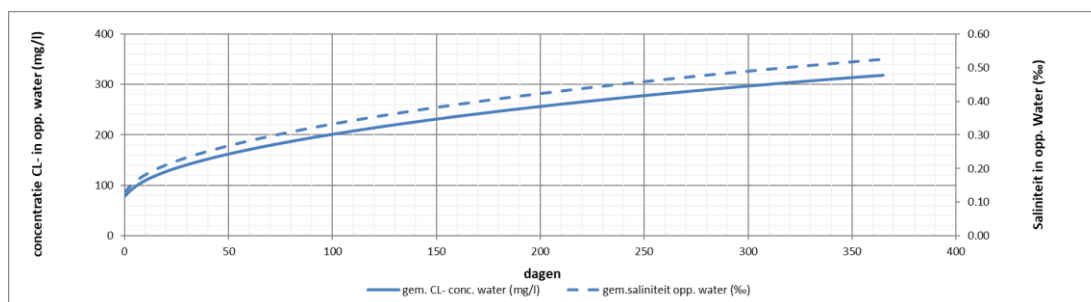
onnauwkeurigheid van de PFAS bepaling. Wanneer heel globaal gekeken wordt kan de volgende inschatting gemaakt worden:

- IJsselooig depot sediment komt voor circa 10% in evenwicht met oppervlaktewater (de waterkolomconcentratie wijkt één logeenheid af van de poriewaterconcentratie)
- Ketelmeer sediment komt voor circa 50% in evenwicht met oppervlaktewater
- Zwarte water / Kattediep sediment komt voor circa 100% in evenwicht met oppervlaktewater

3.3.5 Conclusie kolomproeven

3.3.5.1 Diffusieve nalevering PFAS

Voor de experimenten met een roersnelheid van 0% en 10% is de kritische schuifspanning (in de grote orde van 0.3 Pa) niet overschreden en bepaald diffusie vanuit de waterbodem de nalevering. In de resultaten is te zien dat voor de meeste PFAS verbindingen bij een roersnelheid van 0% en 10% de PFAS concentratie in de waterkolom oploopt bij contacttijden van 0 tot 72 uur. De tijdschaal om tot evenwicht met het oppervlaktewater te komen is niet bepaald, maar eerdere metingen en modelmatige experimenten voor IJsselooig met een mobiele tracer (chloride) tonen aan dat het proces om tot evenwicht te komen mede afhankelijk is van de oppervlaktewaterbalans (uitwisseling en volume) en zelfs met een advectieve bijdrage (de consolidatie van baggerspecie) meerdere maanden tot zelfs jaren kan duren.



Figuur 3-12 Voorbeeld nalevering van een conservatieve tracer (chloride) uit zoute baggerspecie in IJsselooig naar het depotwater

Zelfs voor relatieve mobiele stoffen zoals PFAS met een (in dit rapport gemeten) K_d van 10 – >100 duurt het vele jaren voordat een deel van de in het sediment gebonden PFAS vrijkomt in oppervlaktewater.

3.3.5.2 De rol van erosie bij de nalevering van PFAS uit de waterbodem

Door erosie kan PFAS in de vorm van zwevend slib overgedragen worden naar de waterkolom, waar het door desorptie kan uitwisselen met de waterkolom. Op deze manier beïnvloedt de waterbodemconcentratie de oppervlaktewater concentratie. De kolomexperimenten met een roersnelheid van 100% (met een shear stress boven de 0.3 Pa) tonen dit voor de meeste PFAS verbindingen en sedimenten aan. De mate waarin PFAS via erosie nalevert naar de waterfase is sterk afhankelijk van het type sediment. Dit kan worden bepaald door de sediment/poriewater concentratie (de K_d , zie paragraaf 3.2) en de massaoverdracht van PFAS door erosie t.o.v. de waterkolomconcentratie, met elkaar te vergelijken. De meetresultaten zijn wisselvallig (zie de discussie), maar er is in relatie tot de rol van shear (erosie) een globaal beeld te schetsen op basis van de karakteristieke eigenschappen van de drie sedimenten:

- **IJsselooig depot sediment** is twee keer verpompt (bij baggeren en lossen), de door shear te mobiliseren PFAS fractie is door deze bewerkingen al eerder gemobiliseerd.
- **Ketelmeer sediment** is natuurlijk gesedimenteerd en is in evenwicht met afzettingen van zwevend slib uit de IJssel delta. In dit sediment wordt PFAS door shear deels

gemobiliseerd, maar alleen shear door erosie is niet voldoende om alle PFAS (in evenwicht met de K_d) te mobiliseren.

- **Zwarte water / Katte diep sediment** is een nog te saneren waterbodem die PFAS verdacht is. Hoewel de PFAS concentraties niet bijzonder hoog zijn (zie Tabel 7) is er mogelijk sprake van een lokale PFAS bron (een lozing) die nog niet langdurig met sediment in contact geweest is en zich nog niet aan het sediment gehecht heeft. Deze PFAS fractie is door shear volledig in evenwicht mobiliseerbaar.

Als proces voor nalevering vanuit de waterbodem is shear (erosie) van groot belang voor de oppervlaktewaterkwaliteit. Naarmate een sediment vaker geërodeerd en gesedimenteerd is (bijvoorbeeld door baggeren) neemt de invloed van shear af en is de aan het sediment gebonden PFAS fractie moeilijker te mobiliseren.

4 Hoofdstuk 4: Identificatie van omgevingsfactoren

4.1 Bodemtypecorrectie

De mate van adsorptie van verontreinigingen aan sediment, uitgedrukt in de K_d (zie paragraaf 3.1) is afhankelijk van de eigenschappen van het sediment, zoals het lutumgehalte en/of het organisch stof gehalte. In de Regeling bodemkwaliteit, bijlage G, onder het Besluit bodemkwaliteit (Bbk) wordt de bodemtypecorrectie voor een aantal verontreinigingen toegepast voor de omrekening naar een standaardbodem. Ook voor PFAS geldt een bodemtypecorrectie:

Bodem+, geraadpleegd op 27-12-2022: Vraag: Moet de bodemtypecorrectie gehanteerd worden bij de toetsing van PFAS?

(<https://www.bodemplus.nl/onderwerpen/wet-regelgeving/bbk/vragen/grond-baggerspecie-pfas-veldwerk-analyse-toetsing/faq/bodemtypecorrectie-gehanteerd-toetsing-pfas>)

Bij het toetsen van alle toepassingswaarden uit het handelingskader hoeft tot een organisch stofgehalte van 10% geen bodemtypecorrectie toegepast te worden. Als het organische stofgehalte tussen 10% en 30% ligt wordt wel een bodemtypecorrectie uitgevoerd. Als het organische stofgehalte boven de 30% is aangetoond, moet het organische stofpercentage van 30% gebruikt worden bij de toetsing. Dit is overeenkomstig de systematiek zoals die op dit moment al voor het toetsen van PAK geldt (zie bijlage G, onderdeel III van de Regeling bodemkwaliteit).

De achtergrond hiervan is een beleidsmatige keuze waarbij voorkomen wordt dat als gevolg van de bodemtypecorrectie in zandgrond strenge toepassingswaarden zouden gelden.

4.2 Omgevingsfactoren

Zoals opgemerkt is de keuze voor een bodemtypecorrectie op basis van organisch stof deels een beleidsmatige keuze. Uit publicaties over het gedrag van PFOA blijkt dat de mobiliteit naast het organisch stofgehalte ook afhankelijk is van pH en (type) lutum. Van GenX is bekend dat deze stof nog minder binding dan PFOA vertoont aan matrixcomponenten, zoals organische stof en actieve kool (RIVM Memo 067/2019 DMG/BL/AW, 4 maart 2019).

Naast de bodemeigenschappen kunnen ook de eigenschappen van het oppervlaktewater deels bepalend zijn voor de mate waarin PFAS verbindingen aan slib binden. De wijze waarop PFAS verbindingen binden aan een vaste fase verschilt sterk per verbinding. Om te achterhalen in hoeverre de waterkwaliteit de mobiliteit van PFAS beïnvloed is een serie schudproeven uitgevoerd met wisselende watersamenstelling. Door de watersamenstelling (pH, zoutgehalte, redox potentiaal, opgelost organisch stof) te veranderen kan de invloed op de mate van adsorptie van PFAS aan sediment bepaald worden.

4.3 Opzet schudproef

Er zijn voor drie sedimenten in totaal 4 parameters gevarieerd (zie **Bijlage C** voor de details). Voor de slibmonsters is een deelselectie van de buitenbak experimenten gekozen (zie ook Hoofdstuk 3):

- IJsselooch depot (bij Iospunt)
- Ketelmeer (natuurgeul)
- Zwarte Water / Kattediep

De vier parameters zijn als volgt gevarieerd:

- Variatie pH tussen 4 en 10
- Variatie saliniteit tussen 0,0 en 25 ‰
- Variatie Dissolved Organic Matter (DOM) (spiked) tussen +0 en +250 mg/l
- Variatie redoxpotentiaal tussen -200 mV en +780 mV

Voor de pH variatie is gebruik gemaakt van 100-200 ml pH buffer van 4 c.q. 10 (op 910 ml water). Voor de saliniteit is gebruik gemaakt van een mengsel van zouten conform de samenstelling van de Rijn (dat wil zeggen, de saliniteit is proef specifiek maar de verhouding tussen de an- en kationen is conform Rijnwater). Voor DOM is gebruik gemaakt van een commercieel humus- en fulvuszuur mengsel (demi-water met 5% humussubstanties waarvan >54% Humuszuur, >12% gebonden Fulvinezuur, Humine). De redox potentiaal van het slib was van zichzelf negatief. Een positieve redox potentiaal is bereikt door NO₃⁻ (in de vorm van NaNO₃ zout) toe te voegen.

De proeven zijn uitgevoerd in 1 liter kunststof flessen van HDPE met een Liquid to Solid (L/S) ratio van 10. De schudtijd bedroeg 24 uur. Na schudden zijn de monsters afgeschonken in 50 ml greiner buizen en voor 10 minuten bij 4.500 rpm gecentrifugeerd. De monsters zijn daarna in 500 ml HDPE flessen geleverd door RWS CIV opgeslagen en door RWS CIV geanalyseerd op PFAS.



Figuur 8 Schudproeven voor bepaling invloed omgevingsfactoren

4.4 Resultaten schudproef

De resultaten van de proeven voor L_PFOS, EtFOSAA, N-MeFOSAA, PFDA en PFOA zijn weergegeven in **Bijlage B**: Opzet en resultaten kolom experimenten Hoofdstuk 3.3.3

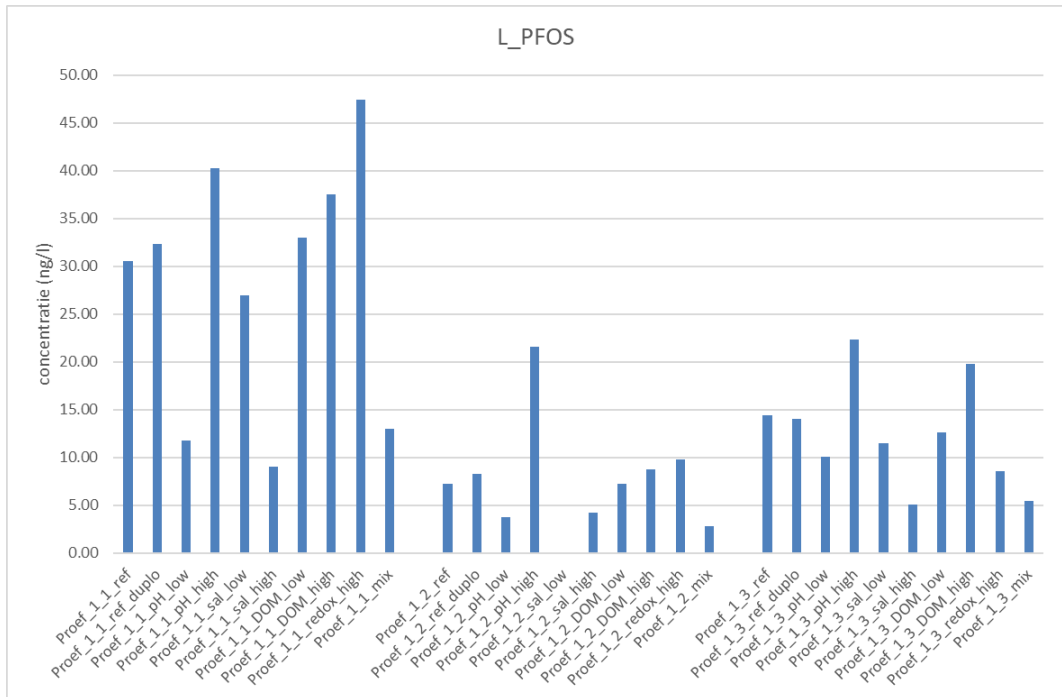
Proef 3		PFAS in water (ng/l)															
Kolom experimenten		11Cl_PFOA	4:2_FTS	6:2_FTS	8:2_FTS	8:2_FTUCA	9Cl_PFOA	Br_PFOA	Br_PFOA	DONA	FOSA	GenX	PFBS	L_PFOA	L_PFOA	PFHxS	PFNS
IJsselooog depot bij Iospunt	Proef_3_1	0.1															
	Proef_3_1_0_%_1_uur	0.000	0.000	0.057	0.096	0.000	0.000	0.004	0.104	0.000	0.016	0.000	0.024	0.058	0.058	0.030	0.000
	Proef_3_1_0_%_24_uur	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.002	0.001	0.178	0.000	0.042	0.000	0.038	0.000	0.008	0.026	0.000
	Proef_3_1_0_%_72_uur	0.000	0.000	0.031	0.003	0.000	0.000	0.019	0.757	0.000	0.203	0.000	0.182	0.000	0.038	0.101	0.000
	Proef_3_1_10_%_1_uur	0.000	0.003	0.027	0.002	0.000	0.000	0.026	0.369	0.000	0.590	0.000	0.066	0.000	0.016	0.098	0.000
	Proef_3_1_10_%_24_uur	0.000	0.003	0.023	0.015	0.000	0.000	0.053	0.446	0.000	0.112	0.000	0.108	0.018	0.027	0.122	0.000
	Proef_3_1_10_%_72_uur	0.000	0.003	0.086	0.000	0.000	0.000	0.042	1.100	0.000	0.329	0.000	0.295	0.000	0.048	0.186	0.000
	Proef_3_1_100_%_1_uur	0.1															
	Proef_3_1_100_%_24_uur	0.000	0.000	0.383	0.006	0.000	0.000	0.114	6.952	0.000	2.232	0.000	1.864	0.000	0.487	0.850	0.005
	Proef_3_1_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.067	0.011	0.000	0.000	0.083	4.133	0.000	0.206	0.000	1.515	0.000	0.251	0.624	0.000
Ketelmeer	Proef_3_2	0.1															
	Proef_3_2_0_%_1_uur	0.000	0.000	0.194	0.033	0.000	0.000	0.035	0.061	0.000	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000	0.085	0.000
	Proef_3_2_0_%_24_uur	0.000	0.000	0.263	0.020	0.000	0.010	0.019	0.059	0.000	0.000	0.000	0.141	0.000	0.000	0.108	0.000
	Proef_3_2_0_%_72_uur	0.000	0.000	0.258	0.045	0.000	0.000	0.034	0.171	0.000	0.016	0.000	0.286	0.010	0.012	0.144	0.000
	Proef_3_2_10_%_1_uur	0.000	0.000	0.171	0.014	0.000	0.000	0.028	0.170	0.002	0.181	0.000	0.102	0.000	0.001	0.108	0.000
	Proef_3_2_10_%_24_uur	0.000	0.000	0.723	0.063	0.000	0.000	0.028	0.103	0.002	0.000	0.000	0.187	0.000	0.000	0.126	0.000
	Proef_3_2_10_%_72_uur	0.000	0.000	0.260	0.043	0.000	0.000	0.036	0.303	0.000	0.035	0.000	0.367	0.023	0.017	0.177	0.000
	Proef_3_2_100_%_1_uur	0.000	0.011	0.480	0.031	0.000	0.000	0.099	1.451	0.000	0.235	0.000	0.975	0.000	0.065	0.455	0.000
	Proef_3_2_100_%_24_uur	0.000	0.000	0.185	0.103	0.000	0.000	0.118	1.643	0.004	0.113	0.000	1.135	0.062	0.050	0.417	0.000
	Proef_3_2_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.171	0.000	0.000	0.000	0.141	1.774	0.000	0.100	0.000	1.266	0.000	0.033	0.401	0.000
Zwarte Water / Kattediep	Proef_3_3	0.0															
	Proef_3_3_0_%_1_uur																
	Proef_3_3_0_%_24_uur																
	Proef_3_3_0_%_72_uur																
	Proef_3_3_10_%_1_uur	0.000	0.000	0.052	0.003	0.000	0.000	0.002	0.037	0.000	0.032	0.189	0.040	0.000	0.000	0.012	0.000
	Proef_3_3_10_%_24_uur																
	Proef_3_3_10_%_72_uur																
	Proef_3_3_100_%_1_uur	2.000	1.000	10.000	0.500	1.000	1.000	0.500	0.808	1.000	1.000	10.000	0.844	1.000	1.000	0.249	0.500
	Proef_3_3_100_%_24_uur	2.000	1.000	10.000	0.500	1.000	1.000	0.500	1.013	1.000	1.000	10.000	0.927	1.000	1.000	0.344	0.500
	Proef_3_3_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.064	0.000	0.000	0.000	0.086	2.405	0.000	0.196	0.000	1.418	0.000	0.038	0.287	0.000

Proef 3		Kolom experimenten													
		L_PFOs	PFPoS	N-EFOSA/N-MeFOSA	PFBA	PFDA	PFDoA	PFHbA	PFHxA	PFNA	PFOA	PFPeA	PFTA	PFTeDA	PFUdA
IJsselooig depot bij Iospunt	Proef_3_1	0.9		0.8	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Proef_3_1_0_%_1_uur	0.497	0.015	0.348	0.065	0.070	0.141	0.078	0.044	0.125	0.069	0.959	0.000	0.000	0.111
	Proef_3_1_0_%_24_uur	0.557	0.003	0.203	0.040	0.000	0.047	0.000	0.224	0.151	0.072	3.049	0.000	0.000	0.029
	Proef_3_1_0_%_72_uur	1.301	0.008	0.000	0.055	0.367	0.064	0.041	0.445	0.268	0.081	3.904	0.953	0.000	0.000
	Proef_3_1_10_%_1_uur	0.895	0.014	0.105	0.077	0.224	0.035	0.000	0.583	0.333	0.024	3.243	4.366	0.000	0.000
	Proef_3_1_10_%_24_uur	1.715	0.021	1.097	0.188	0.248	0.068	0.033	0.162	0.144	0.041	4.477	4.027	0.000	0.055
	Proef_3_1_10_%_72_uur	3.099	0.028	1.086	0.272	0.454	0.092	0.010	1.024	0.339	0.084	2.822	5.746	0.000	0.031
	Proef_3_1_100_%_1_uur														
	Proef_3_1_100_%_24_uur	25.554	0.000	6.323	1.680	0.000	0.747	0.066	2.186	1.166	0.515	4.880	12.259	0.054	0.305
	Proef_3_1_100_%_72_uur	9.701	0.143	3.025	0.831	0.000	0.299	0.037	0.767	0.901	0.246	1.005	71.666	0.000	0.077
Ketelmeer	Proef_3_2	1.0		0.1	1.5	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
	Proef_3_2_0_%_1_uur	0.272	0.000	0.000	0.000	0.320	0.084	0.000	0.136	0.221	0.033	0.959	3.473	0.000	0.065
	Proef_3_2_0_%_24_uur	0.306	0.022	0.000	0.000	0.487	0.071	0.030	0.093	0.276	0.000	1.184	2.647	0.000	0.000
	Proef_3_2_0_%_72_uur	0.712	0.038	0.038	0.033	0.875	0.153	0.054	0.198	0.767	0.092	1.129	4.134	0.000	0.048
	Proef_3_2_10_%_1_uur	0.565	0.016	0.000	0.000	0.361	0.133	0.027	0.604	0.337	0.143	1.904	2.774	0.000	0.051
	Proef_3_2_10_%_24_uur	0.888	0.046	0.000	0.000	0.613	0.182	0.066	0.163	0.593	0.100	1.231	2.069	0.000	0.088
	Proef_3_2_10_%_72_uur	1.176	0.044	0.000	0.025	1.047	0.182	0.049	0.196	1.001	0.112	0.935	3.970	0.000	0.069
	Proef_3_2_100_%_1_uur	5.084	0.070	0.445	0.059	2.873	0.930	0.126	3.957	3.581	1.309	3.192	7.312	0.000	0.258
	Proef_3_2_100_%_24_uur	2.819	0.082	0.132	0.000	2.855	0.400	0.121	3.434	3.447	0.494	3.868	6.474	0.000	0.149
	Proef_3_2_100_%_72_uur	2.226	0.093	0.251	0.000	3.073	0.258	0.083	1.988	4.652	0.361	3.734	12.051	0.000	0.128
Zwarte Water / Kattediep	Proef_3_3	0.1		0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
	Proef_3_3_0_%_1_uur														
	Proef_3_3_0_%_24_uur														
	Proef_3_3_0_%_72_uur														
	Proef_3_3_10_%_1_uur	0.442	0.000	0.073	0.000	0.245	0.094	0.049	0.111	0.185	0.050	1.611	0.000	0.000	0.059
	Proef_3_3_10_%_24_uur														
	Proef_3_3_10_%_72_uur														
	Proef_3_3_100_%_1_uur	7.125	1.000	2.020	0.500	5.000	1.435	0.338	1.000	1.274	1.000	4.000	2.494	1.000	1.000
	Proef_3_3_100_%_24_uur	4.779	1.000	1.000	0.500	5.000	1.000	0.132	1.000	1.722	1.000	4.000	2.668	1.000	1.000
	Proef_3_3_100_%_72_uur	1.445	0.054	0.159	0.000	2.010	0.228	0.063	2.040	4.185	0.185	3.092	13.603	0.000	0.000

Bijlage C: Opzet en resultaten schudexperimenten Hoofdstuk 4.2 voor de bepaling van de invloed van de omgevingsfactoren.

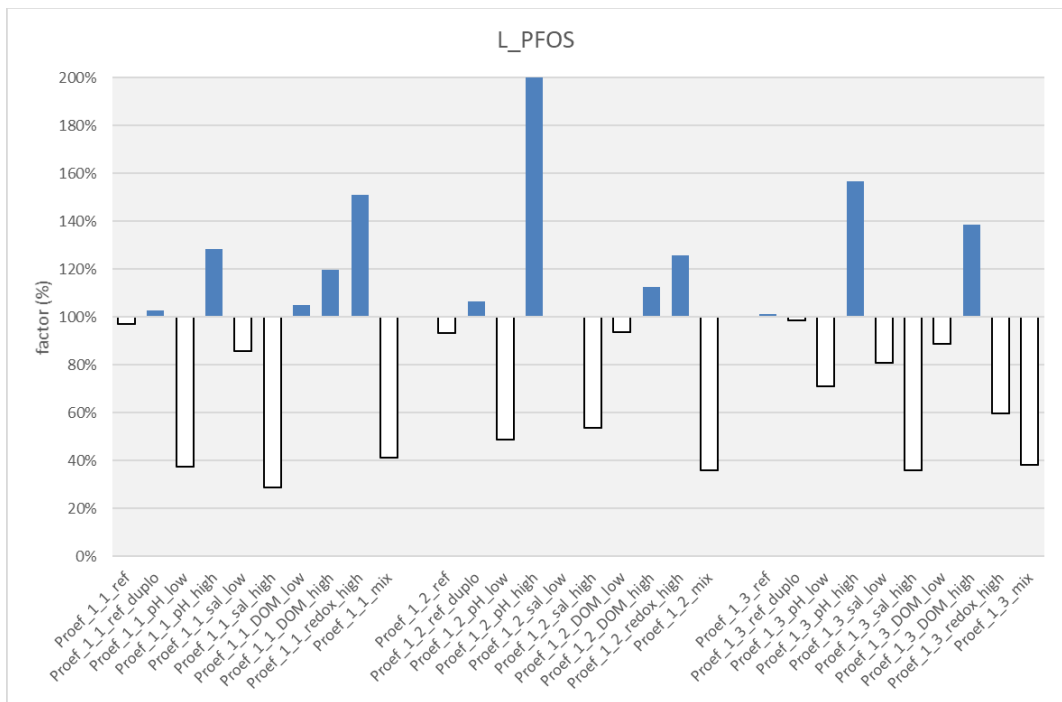
4.4.1 L_PFOs

De resultaten worden weergegeven in Figuur 9. In Figuur 10 zijn de resultaten geplott ten opzichte van de referentie resultaten van de proef.



Figuur 9 Resultaten schudproef met verschillende omgevingscondities.

1.1 = IJsselooq depot bij Iospunt // 1.2 = Ketelmeer // 1.3 = Zwarte Water / Kattediep



Figuur 10 Resultaten schudproef met verschillende omgevingscondities vergeleken met de referentie

1.1 = IJsselooq depot bij Iospunt // 1.2 = Ketelmeer // 1.3 = Zwarte Water / Kattediep

Wat opvalt is dat voor L_PFOS de duplo's binnen een paar procent liggen, de proeven geven voor L_PFOS een reproduceerbaar resultaat. De invloed van de omgevingscondities op de L_PFOS concentratie in oplossing kan als volgt worden samengevat:

De concentratie in oplossing wordt verhoogd voor:

- Een hoge pH van 10 (referentie +/- 7.5)
- Een hoog (+250 mg/l) DOM gehalte (achtergrond DOM 5 – 10 mg/l)
- Een hoge (+780 mV) redox potentiaal (uitgezonderd voor Zwarte Water)

De concentratie in oplossing wordt verlaagd voor:

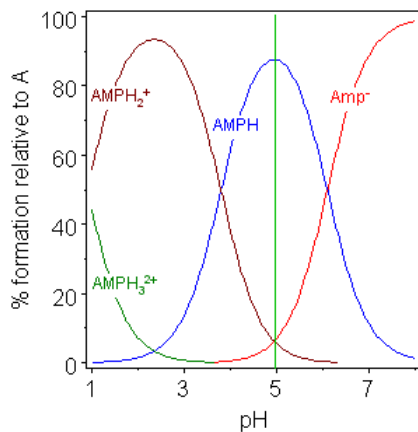
- Een lage pH van 4 (referentie +/- 7.5)
- Een hoge saliniteit van 25 ‰ (referentie 0,3 ‰)
- Een mix van een hoge pH, een hoge saliniteit en een hoog DOM

Er is weinig invloed op de opgeloste concentratie voor:

- Een iets verhoogde (0,5 ‰) saliniteit
- Een iets verhoogde (+25 mg/l) DOM gehalte

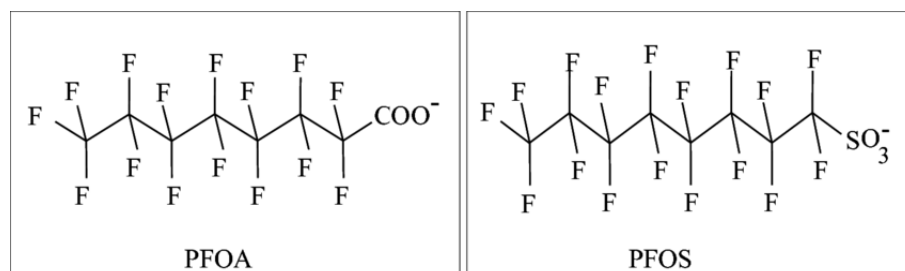
4.4.1.1 pH effect

Het effect van een sterkere binding aan slib (lagere opgeloste concentratie) bij een lage pH van 4 versus een zwakkere binding aan slib (hogere opgeloste concentratie) bij een hoge pH van 10 kan verklaard worden door het isoelectric punt van de eiwitten in het organisch materiaal van het slib. Dit houdt in dat de lading van het eiwit bij een pH verandering (van laag naar hoog) verschuift van positief naar negatief (zie figuur 11).



Figuur 11 Voorbeeld van lading van het eiwit adenosine monophosphate als functie van pH

Ook zijn er bij een lage pH meer positief geladen landingsplaatsen beschikbaar in het slib. PFOS (evenals PFOA) bindt sterker in zure (positief geladen) bodems en bindt aan de positief geladen sites (CEC). Dit kan verklaard worden door de negatief geladen sulfonzuurgroep. Ook PFOA kent een negatief geladen carbonzuurgroep (zie Figuur 12).

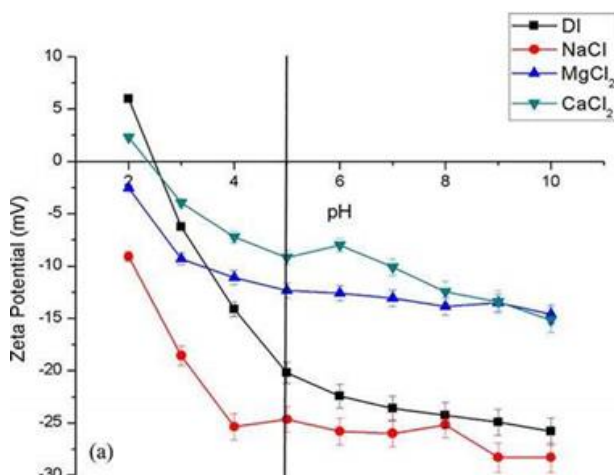


Figuur 12 Zuurgroepen voor PFOA (carbonzuur) en PFOS (sulfonzuur)

4.4.1.2 DOM effect

Het effect van DOM is minder uitgesproken. Er lijkt bij extreem hoge (+250 mg/l) DOM concentratie sprake te zijn van een geringe (gemiddeld +28%) toename van de opgeloste

concentratie door complexatie aan DOM. Dit is verklaarbaar doordat de humus en fulvuszuren in DOM over het algemeen een negatieve lading hebben (Figuur 13).



Figuur 13 Zeta potential van humic acid in verschillende zoutoplossingen met gelijke ionsterkte

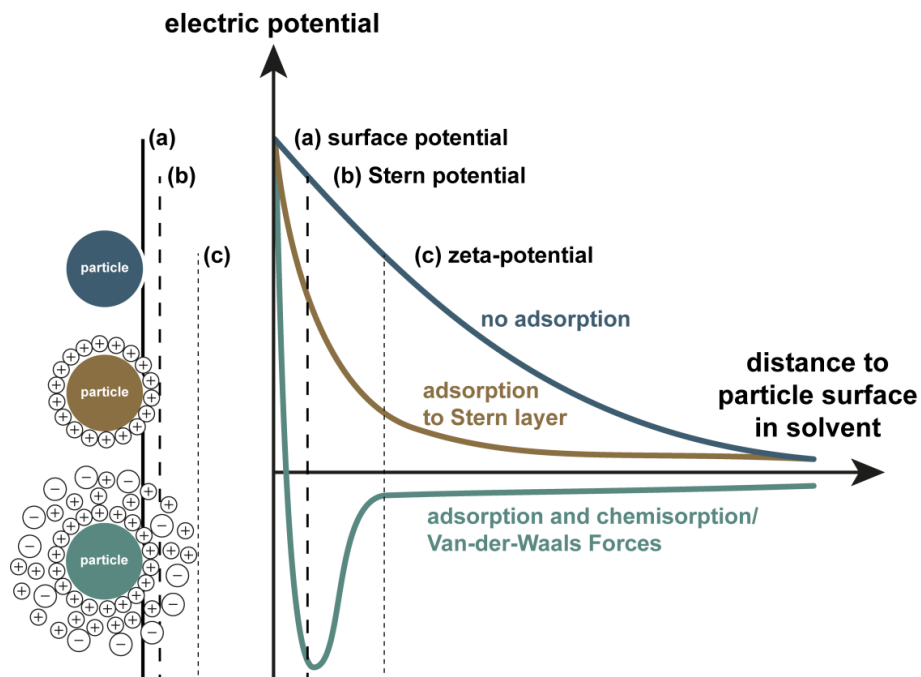
4.4.1.3 Redox potentiaal effect

Het verhogen van de redox potentiaal met hulp van $(\text{Na})\text{NO}_3^-$ oxideert een deel van het organisch materiaal, en mogelijk ook een deel van de sulfiden. Nu is de bijdrage van de sulfide oxidatie gering, de pH is na de proef is niet structureel lager dan in de referentieproef (sulfide oxidatie gaat gepaard met een pH verlaging). Opmerkelijk is dat ondanks een hoge dosering NO_3^- de redox potentiaal in twee van de drie proeven (Ijsseloog depot en Zwarte Water) na afloop weliswaar positief is (>0) maar onder de waarde van de referentieproef ligt. Alleen voor het Ketelmeer is er sprake van een negatieve redox potentiaal voor de referentieproef (-100 mV) en een positieve redox potentiaal na NO_3^- dosering (+32 mV).

Het effect van de redox verhoging lijkt eerder in de competitie om positief geladen sorptie sites te liggen (ook NO_3^- bindt indien niet omgezet aan de positieve lading van slibdeeltjes) dan in een wezenlijk ander bindingsgedrag aan het slib.

4.4.1.4 Saliniteit effect

Een verhoging van de saliniteit van zoet (0.3 ‰) naar zoute (25 ‰) condities levert een gemiddeld 60% lagere opgeloste concentratie L_PFOS op. Het effect van een lagere opgeloste concentratie met toenemende zoutsterkte is ook in de literatuur gepubliceerd en wordt verklaard door de elektrostatistische interactie tussen L_PFOS en de slibdeeltjes. Met andere woorden, een hoge zoutsterkte zorgt voor een screening van de lading rond deeltjes (Figuur 14).



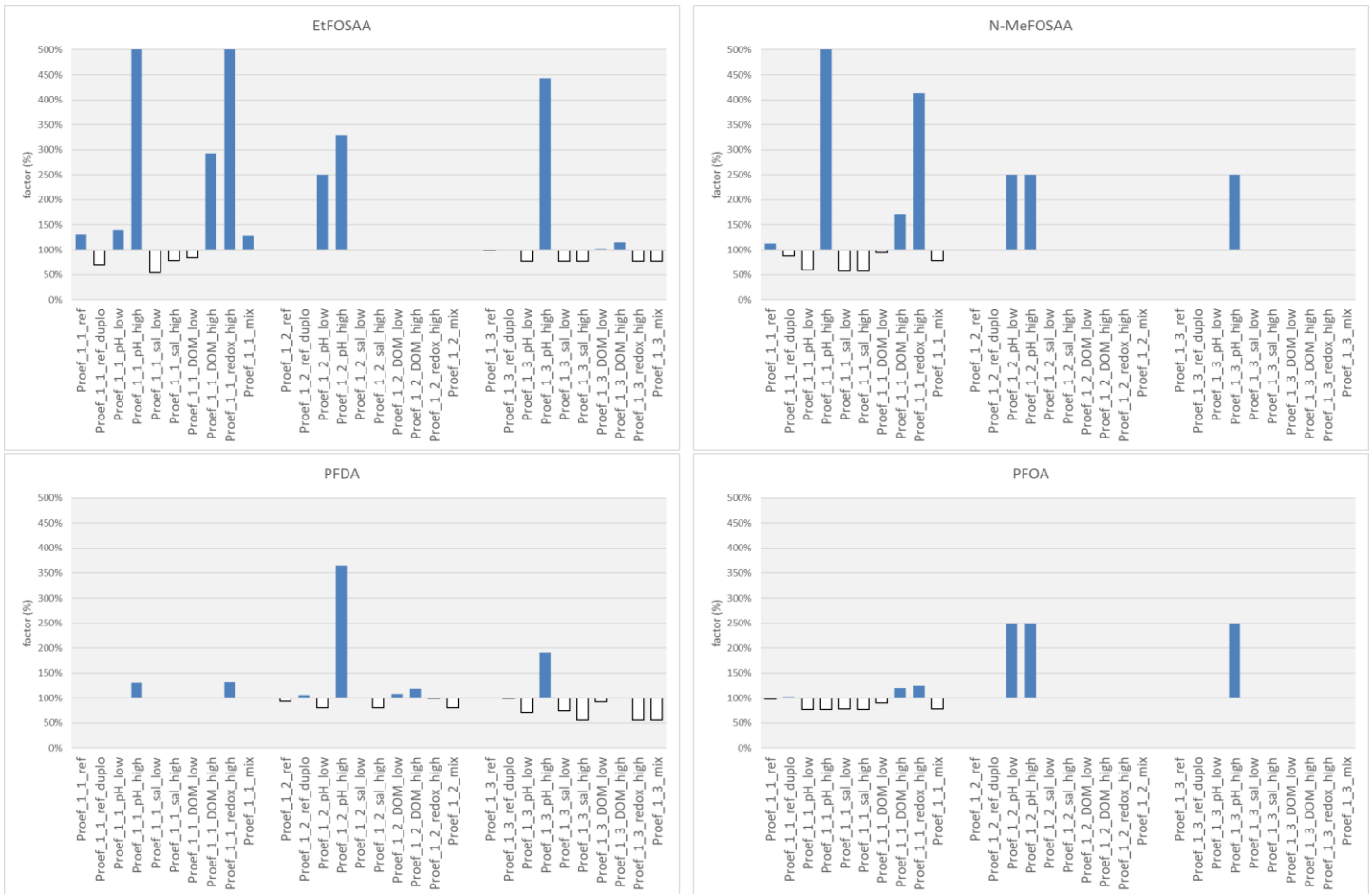
Figuur 14 Invloed ladingsschil rond (klei)deeltje op bindingskrachten tussen deeltjes

4.4.1.5 Mix effect

Het combineren van de meest extreme condities (pH van 10, saliniteit van 25 ‰, DOM gehalte van +250 mg/l) heeft een negatief effect op de opgeloste concentratie L_PFOS. Twee van de drie parameters (pH van 10 en een DOM van +250 mg/l) hadden een positief effect op de L_PFOS concentratie in oplossing. Het negatieve effect op de opgeloste concentratie van de hoge saliniteit (25 ‰) domineert.

4.4.2 Overige PFAS verbindingen

Evenals voor de uitputting schudproeven (paragraaf 3.2.3) geldt dat de rapportagegrens voor veel van de PFAS verbindingen niet gehaald wordt. Toch kan, met een marge van onzekerheid, een trend geplot worden. Hiertoe zijn dezelfde vier PFAS verbindingen geselecteerd als in paragraaf 3.3.2.



Figuur 15 Resultaten schudproef met verschillende omgevingscondities vergeleken met de referentie

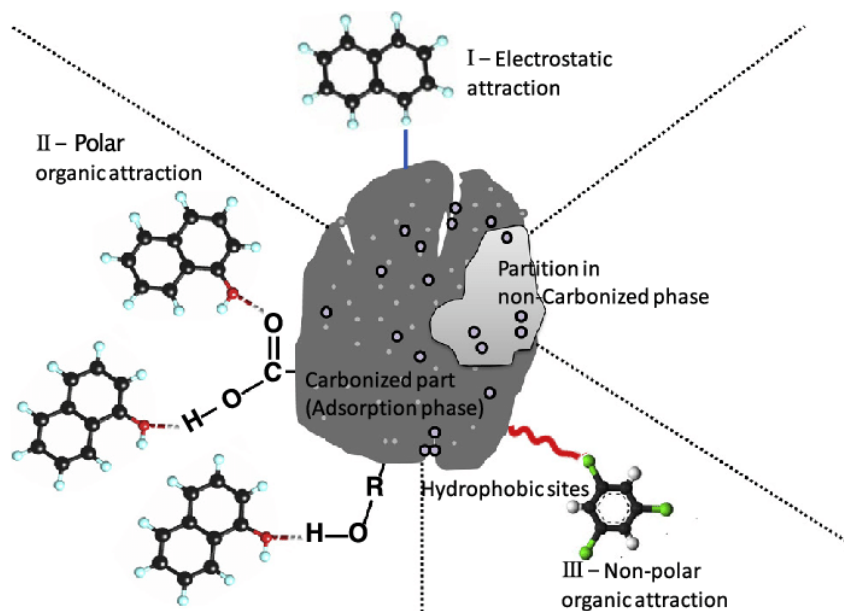
Het generieke patroon is dat een hoge pH (10) de opgeloste concentratie en dus de emissie van PFAS verbindingen verhoogd met soms meer dan 100%. Het effect van de overige omgevingsfactoren (saliniteit, DOM, redox) is meer stof specifiek, waarbij vooral een hoge redox potentiaal de opgeloste concentratie van EtFOSAA en N-MeFOSAA verhoogd. Het verhogen van de saliniteit verlaagt de opgeloste concentratie voor alle PFAS verbindingen in Figuur 15, al is het effect minder sterk dan voor L_PFOA (gemiddeld 8 – 21% voor versus 61% voor L_PFOA).

4.5 Discussie schudproef

4.5.1 L_PFOA

De macro chemische condities van het oppervlaktewater spelen mede een rol in de mate waarin L_PFOA gebonden wordt aan slib (en zwevend slib). In een watersysteem waar fluctuatie van de saliniteit geen rol speelt is het effect van een pH verhoging of verlaging het sterkst. Gemiddeld gesproken neemt de opgeloste concentratie met circa 50% af in een zuur (pH = 4) milieu en met circa 50% toe in een basisch (pH=10) milieu, uitgaande van een neutrale pH bij aanvang. De proeven zijn niet specifiek genoeg uitgevoerd om te onderscheiden of het pH effect veroorzaakt wordt door de CEC van het slib of door het verschuiven van het isoelectrisch punt van de eiwitten in het organisch materiaal.

De invloed van de saliniteit op de opgeloste concentratie L_PFOA is sterk. De elektrostatische interactie tussen L_PFOA en de slibdeeltjes lijkt het primaire bindingsproces te zijn (zie Figuur 16).



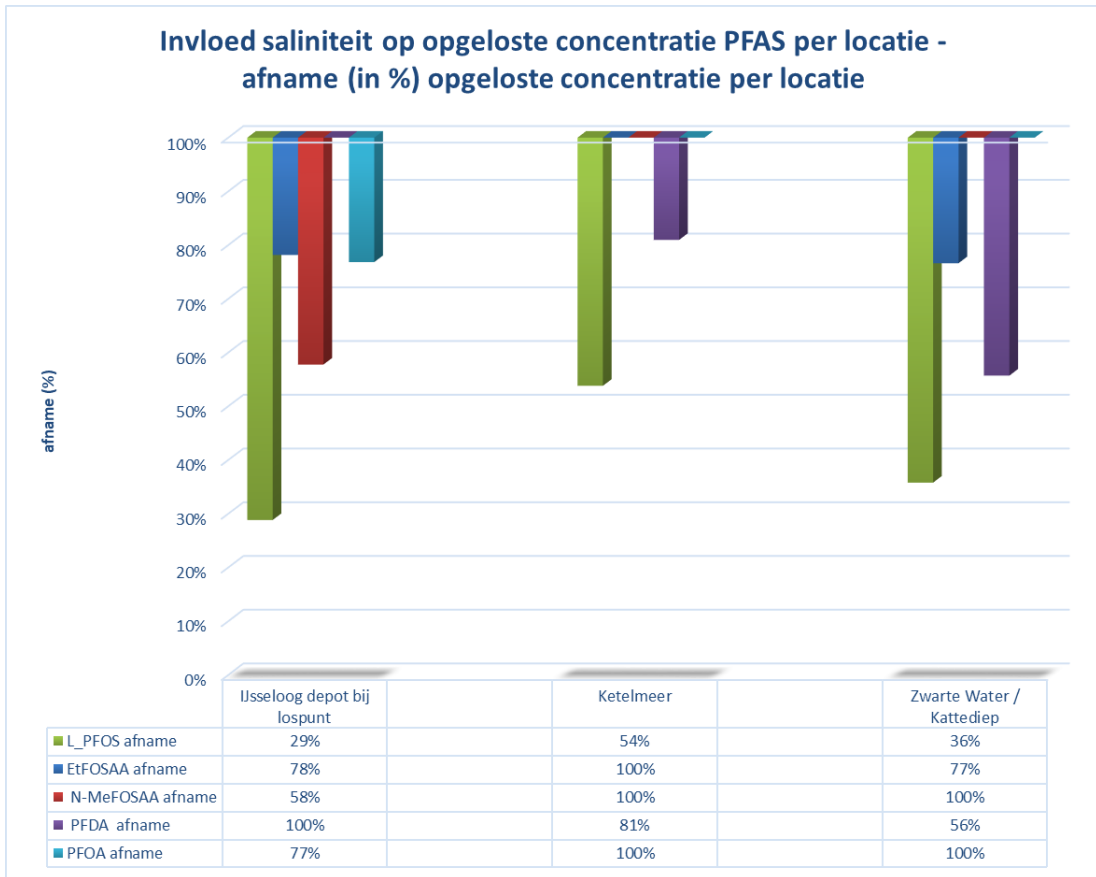
Figuur 16 Verschillende bindingsmechanismen van een (organische) verbinding aan een deeltje

De elektrostatische binding wordt over het algemeen als een relatief zwakke binding gezien. Dit verklaart ook dat de partitie coëfficiënt (de K_d) relatief laag is en dat L-PFOS bij roeren (shear) vrijkomt uit sediment.

4.5.2 Overige PFAS verbindingen

4.5.2.1 Invloed saliniteit

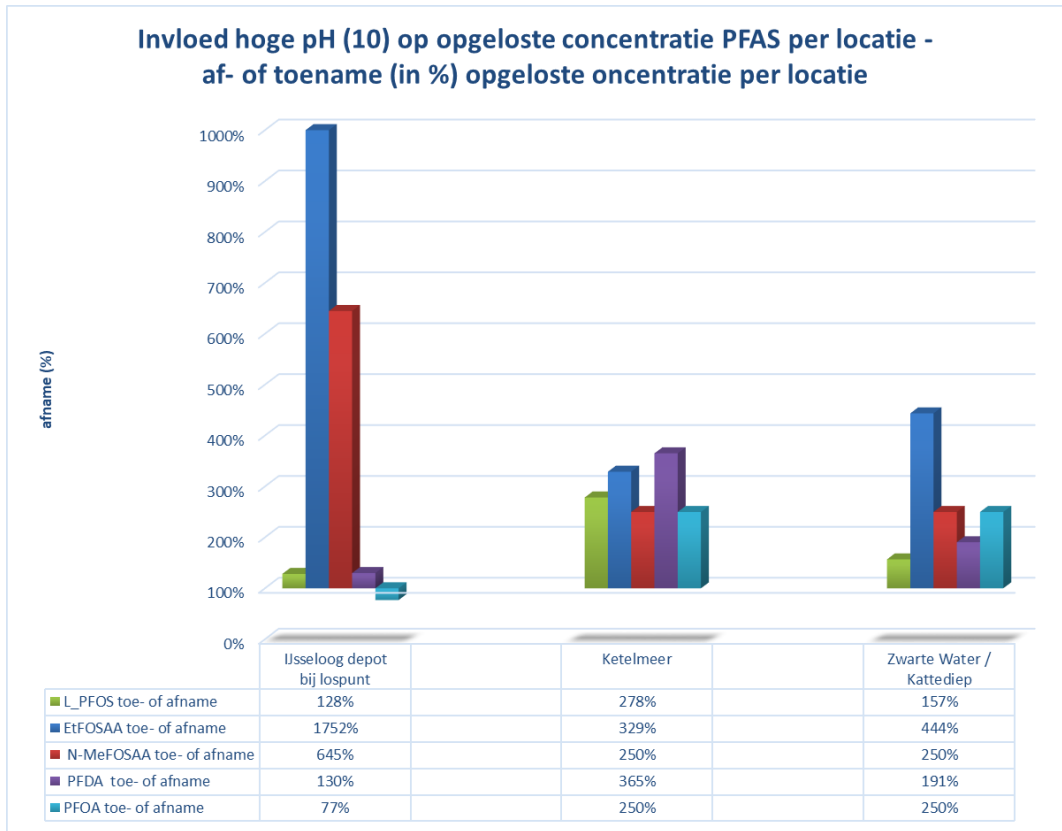
Het effect van saliniteit op de mobiliteit van de overige PFAS verbindingen is eveneens aanwezig, al is het effect zwakker dan voor L-PFOS. Dit komt ook tot uiting in de K_d . Waar de K_d voor L-PFOS gemiddeld 10 – 200 bedraagt (zie Figuur 55- Figuur 59 in Bijlage A) is de K_d voor de overige PFAS verbindingen vaak hoger (tot een K_d tot 3.000 voor N-MeFOSAA). Daar waar de K_d relatief laag is zoals voor PFDA voor Slufter zoet (Figuur 63) is de invloed van een hoge saliniteit relatief groot (Figuur 15, afname concentratie in water met 56%). Figuur 17 vat de resultaten samen.



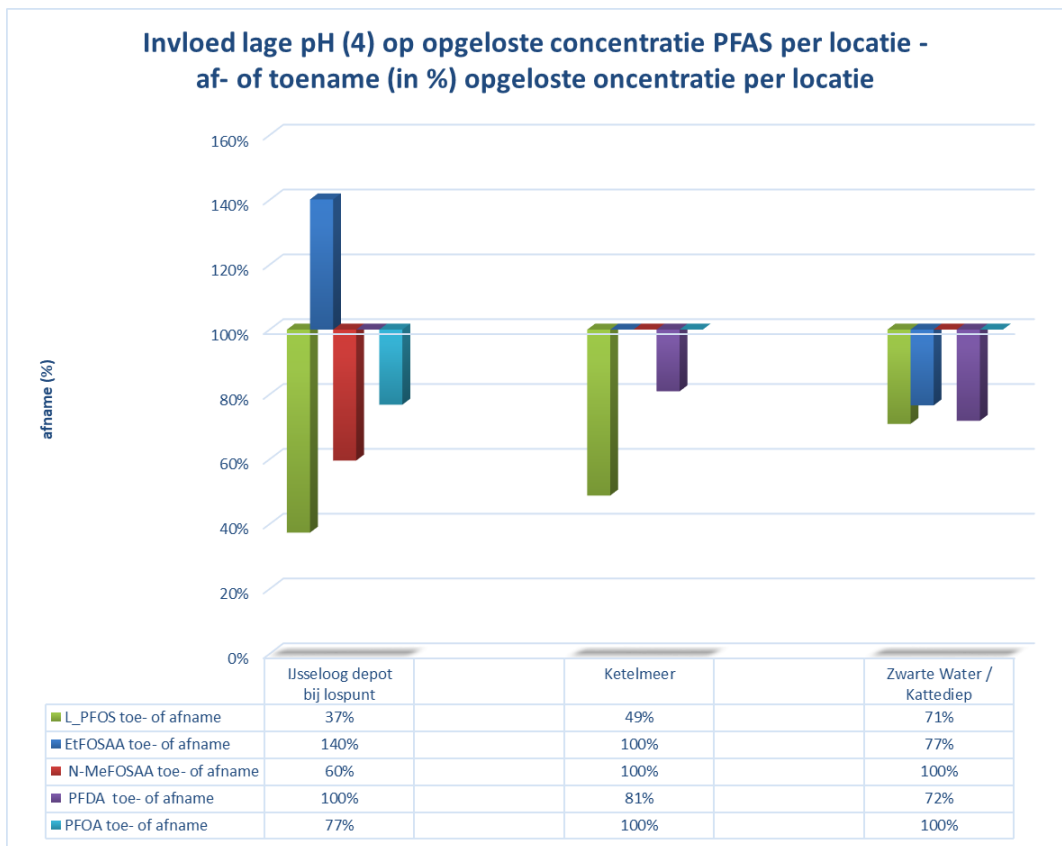
Figuur 17 Samenvatting invloed saliniteit op afname opgeloste concentratie PFAS verbindingen per locatie

4.5.2.2 Invloed hoge (10) of lage (4) pH

Een hoge pH heeft een sterk mobiliserend effect op bijna alle PFAS verbindingen (Figuur 18). Een lage pH verminderd in het algemeen de opgeloste concentratie (Figuur 19).



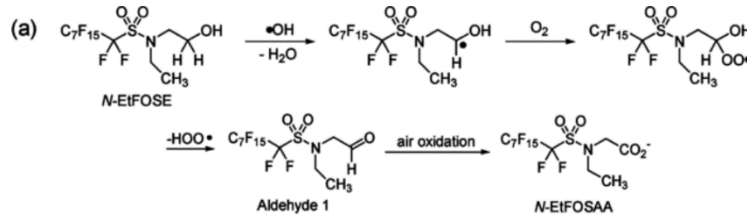
Figuur 18 Samenvatting invloed pH (hoog=10) op de opgeloste concentratie PFAS verbindingen per locatie



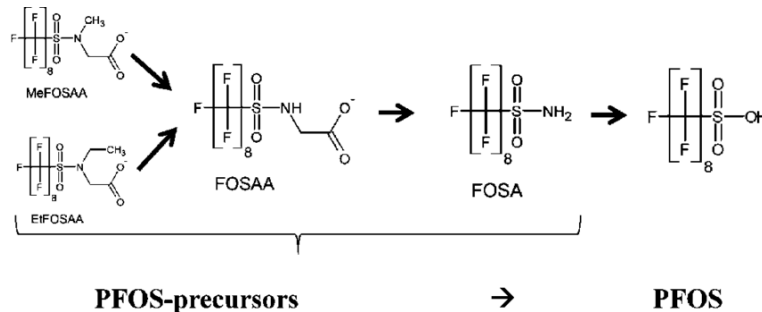
Figuur 19 Samenvatting invloed pH (laag=4) op de opgeloste concentratie PFAS verbindingen per locatie

Hoge pH

Opvallend is dat dit effect het sterkst is voor N-EtFOSAA en N-MeFOSAA voor het sediment uit IJsselooog (lospunt) en minder voor het Ketelmeer en Zwarte Water sediment. Een mogelijke verklaring is de invloed van werkwater bij baggeren en lossen in het depot. Het Ketelmeer en Zwarte Water zijn sedimenten die zonder verstoren genomen zijn, IJsselooog (lospunt) is al tweemaal verpompt. N-MeFOSAA en N-EtFOSAA zijn beide oxidatie producten van N-methyl perfluorooctanesulfonamidoethanol (N-MeFOSE) en N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoethanol (N-EtFOSE) (Figuur 20) en beide zijn precursors voor PFOS (Figuur 21).

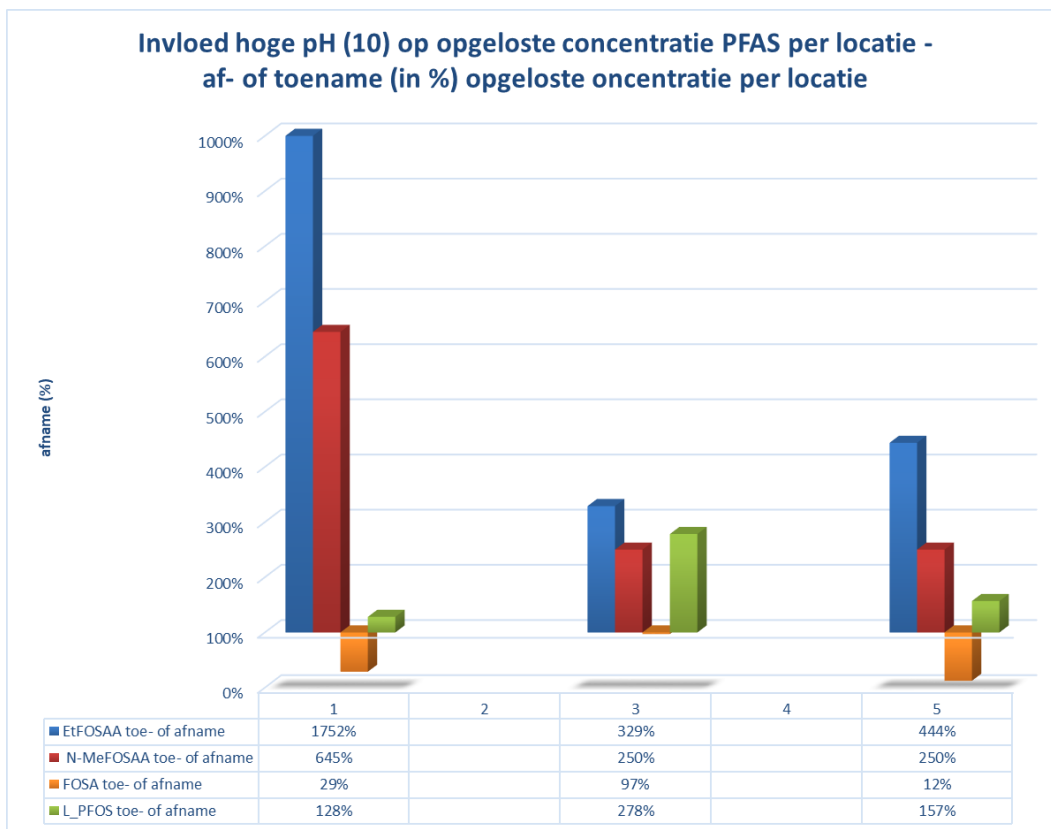


Figuur 20 Oxidatie van N-EtFOSE tot N-EtFOSAA



Figuur 21 PFOS precursors uit MeFOSAA en EtFOSAA

De toename van N-MeFOSAA en N-EtFOSAA zou, indien deze verder omgezet zou worden, gepaard kunnen gaan met een toename van de FOSA en PFOS concentratie in de afbraakketen tot PFOS. Dit effect blijkt niet, of slechts beperkt, op te treden (Figuur 22).



Figuur 22 Samenvatting invloed pH hoog (10) op de opgeloste concentratie van de precursor in de afbraakketen tot PFOS

De hoge pH zorgt voor het omslaan van het isoelectric punt (zie 13.4.1.1). Zoals ook in 4.4.1.1 is opgemerkt kan de binding van de carboxylzuur keten beïnvloed worden door de hoge pH en ervoor zorgen dat de binding verzwakt. Dat dit preferent gebeurt in het met werkwater verstoorde IJsseloog (lospunt) sediment is niet te verklaren.

4.5.2.3 Invloed DOM, redox potentiaal en mixed

De invloed van deze factoren is niet eenduidig vast te stellen. Het effect van DOM lijkt beperkt, een hoge redox potentiaal heeft weinig invloed (en de invloed die er is lijkt primair de toename van de EC te zijn door het gebruik van een NO₃- zout) en het mix effect is primair gekoppeld aan de hoge pH.

4.6 Conclusie schudproeven omgevingsfactoren

Uit publicaties over het gedrag van PFOA blijkt dat de mobiliteit naast het organisch stofgehalte ook afhankelijk is van pH en (type) lutum. Van GenX is bekend dat deze stof nog minder binding dan PFOA vertoont aan matrixcomponenten, zoals organische stof en actieve kool (RIVM Memo 067/2019 DMG/BL/AW, 4 maart 2019).

De factoren die het meeste invloed hebben op de opgeloste concentratie PFAS verbindingen zijn de pH (alkalisch) en de EC (ionsterkte).

- Een hoge pH zorgt voor het omslaan van het isoelectric punt in de bodem, waardoor de negatief geladen sulfon en carboxylzuur groepen aan de PFAS verbindingen door competitie met OH⁻ minder binden aan het sediment. Daardoor neemt de opgeloste concentratie toe.

- Een hogere EC zorgt er niet alleen voor dat de concentratie anionen toeneemt (competitie) maar ook de concentratie kationen. Het effect is een bezetting van de elektronenschil van de dubbellaag (Figuur 14) rond de slibdeeltjes en een toenemende elektrostatische interactie en daarmee binding van PFAS verbindingen aan slibdeeltjes. Een hogere saliniteit verlaagt de opgeloste concentratie.

5 Hoofdstuk 5 - deel 1: Trends in de buitenbakexperimenten.

5.1 Methode

De buitenbak experimenten zijn beschreven in het rapport “PFAS emissie rijksbaggerdepots de rol van baggeren op het vrijkomen van PFAS” (Deltares, project 11206062, 2021). De buitenexperimenten zijn voortgezet in 2022 met bemonstering op 21 december 2021 (T10), 15 maart 2022 (T11), 16 juni 2022 (T12), 15 september 2022 (T13) en 12 december 2022 (T14). De monsters van 12 december 2022 zijn nog niet door RWS CIV opgeleverd. De interpretatie van deze meting zal meegenomen worden in het 2023 onderzoek.

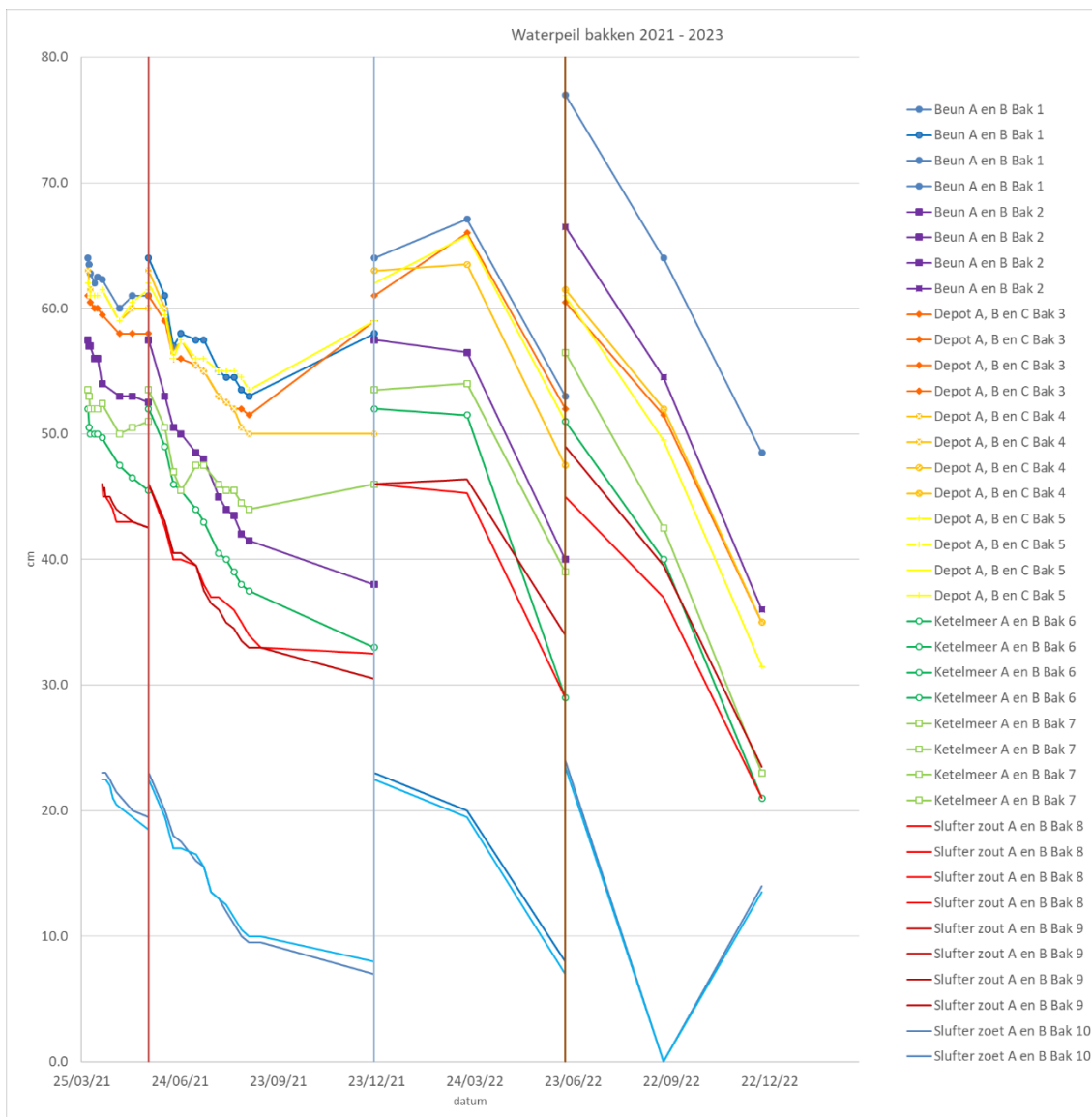
In het kort, het doel van de proeven is om onder natuurlijke condities de nalevering van PFAS uit baggerspecie naar het oppervlaktewater te volgen; dat wil zeggen: met de dag/nacht-variatie in temperatuur, de seizoensvariatie in temperatuur en variatie in perioden met een neerslag overschot of tekort. Hiertoe zijn in totaal 11 bakken met een volume van 1 m3 opgesteld op IJsselooog en gevuld met bagger van 5 verschillende herkomstlocaties. De herkomst is verdeeld naar de brongebieden voor de drie rijksbaggerdepots, met ter referentie de schone Ketelmeer waterbodem. Vanwege logistieke redenen is voor het Hollandsch Diep depot geen materiaal voor de buitenproef aangeleverd. Als alternatief is baggerspecie van een zoetwaterlocatie gebruikt die naar de Slufter is afgevoerd. Tabel 10 geeft een overzicht, inclusief de gehalten voor vijf PFAS verbindingen.

Tabel 10 Herkomst materiaal in m3 bakken IJsselooog met concentraties voor drie PFAS verbindingen (de rapportagegrens is als minimum concentratie aangehouden). Alleen bak 3 en 4 betreft een duplo, de overige bakken verschillen door het slib al dan niet te roeren

slib	opmerking	PFOS µg/kg	PFOA µg/kg	EtFOSAA µg/kg	MeFOSAA µg/kg	PFBA µg/kg
1. - Beun A – geroerd	Baggerspecie te bergen in IJsselooog, materiaal direct uit beun (niet verpompt)	0.37	0.1	2.0	0.3	0.1
2. - Beun B - ongeroerd		0.37	0.1	2.0	0.3	0.1
doorlooptijd (dagen)						
3. – Depot A – geroerd	Baggerspecie uit depot IJsselooog, genomen nabij loospunt (recent gestort)	0.01	0.1	0.8	0.7	0.1
4. – Depot B – geroerd		0.01	0.1	0.8	0.7	0.1
5. – Depot C – ongeroerd		0.01	0.1	0.8	0.7	0.1
doorlooptijd (dagen)						
6. – Ketelmeer - geroerd	Baggerspecie uit geul tussen depot en natuureiland, toplaag sediment	1.26	0.1	0.1	1.5	0.1
7. – Ketelmeer – ongeroerd		1.26	0.1	0.1	1.5	0.1
doorlooptijd (dagen)						
8. – Slufter zout A – geroerd	Baggerspecie van talud Slufter (drooggevalle deel), zout milieu	3.93	0.1	0.1	0.1	0.1
9. - Slufter zout B – ongeroerd		3.93	0.1	0.1	0.1	0.1
doorlooptijd (dagen)						
10. – Slufter zoet A - geroerd	Baggerspecie met zoetwater oorsprong, bemonsterd bij overslag	1.36	0.1	0.4	0.5	0.1
11. – Slufter zoet B - ongeroerd		1.36	0.1	0.4	0.5	0.1
doorlooptijd (dagen)						

5.2 Resultaten

Het water in de bakken verdampt in de zomerperiode en wordt aangevuld met regenwater in de perioden met een neerslagoverschot. Niet alle neerslag komt in de bakken. Er wordt per bak een waterbalans bijgehouden (Figuur 23). Er is op drie momenten (26-05-2021, 21-12-2021 en 16-06-2022) water bijgevuld. Er wordt in de berekende emissie rekening gehouden met het water bijvullen.



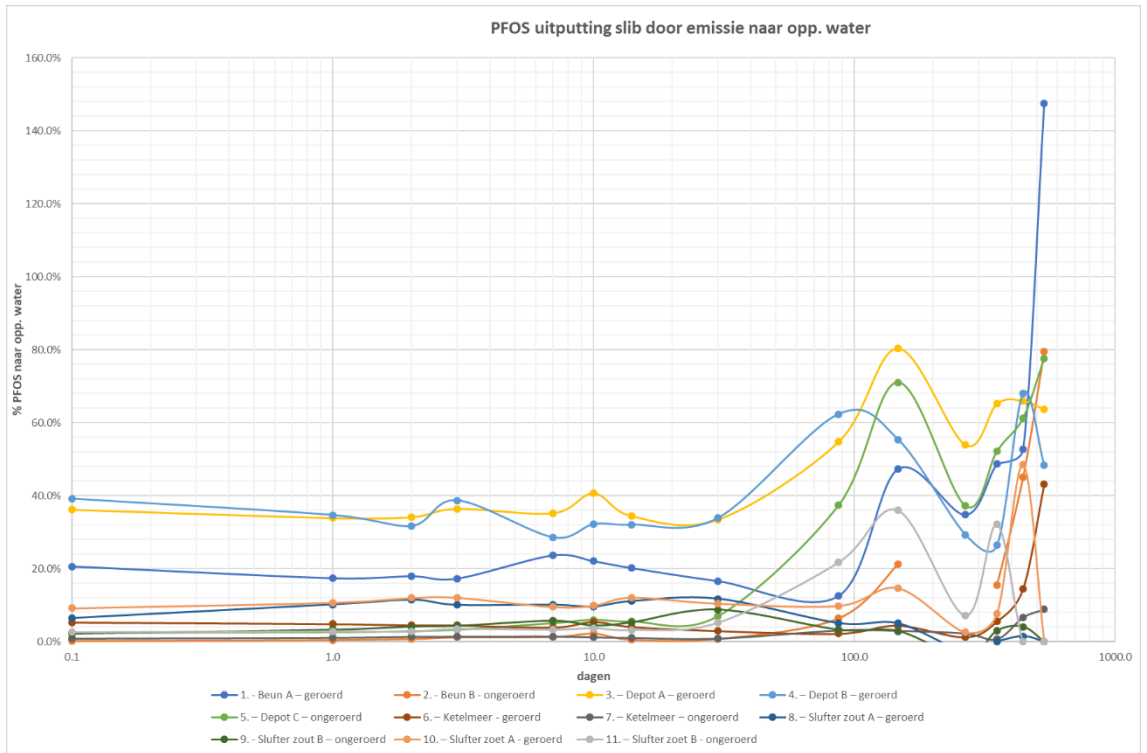
Figuur 23 Waterpeil in de bakken in 2021 en 2023

Er wordt gekeken naar de resultaten voor PFOS, PFOA, EtFOSAA, MeFOSAA en PFBA.

- PFOS en PFOA zijn stabiele eindverbindingen.
- EtFOSAA en MeFOSAA zijn precursors voor PFOS.
- PFBA is een korte keten (C4) en wordt gevormd bij de afbraak van langere keten carboxy groep PFAS verbindingen (oxidatie van FBSA/FOSA).

5.2.1 PFOS

De PFOS emissies naar het oppervlaktewater in de bakken als percentage van het in het slib aanwezige PFOS staan weergegeven in Figuur 24.

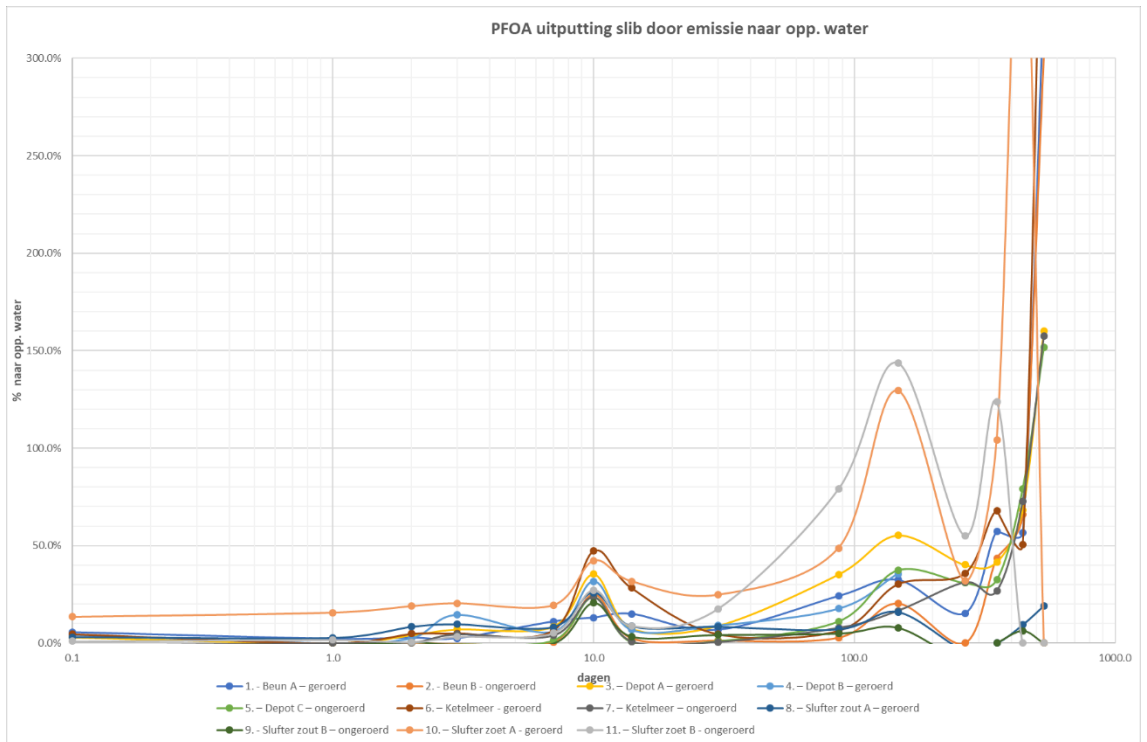


Figuur 24 PFOS uitputting sediment in alle bakken

5.2.2

PFOA

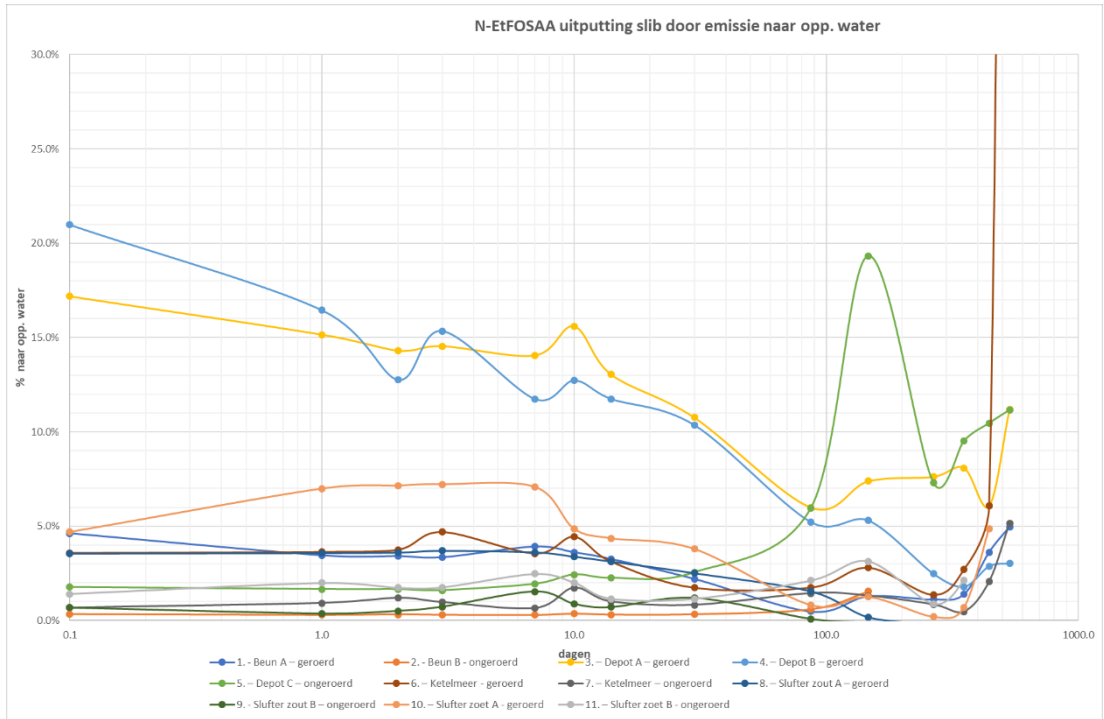
De PFOA emissies naar het oppervlaktewater in de bakken als percentage van het in het slib aanwezige PFOA staan weergegeven in Figuur 25.



Figuur 25 PFOA uitputting sediment in alle bakken

5.2.3 N-EtFOSAA

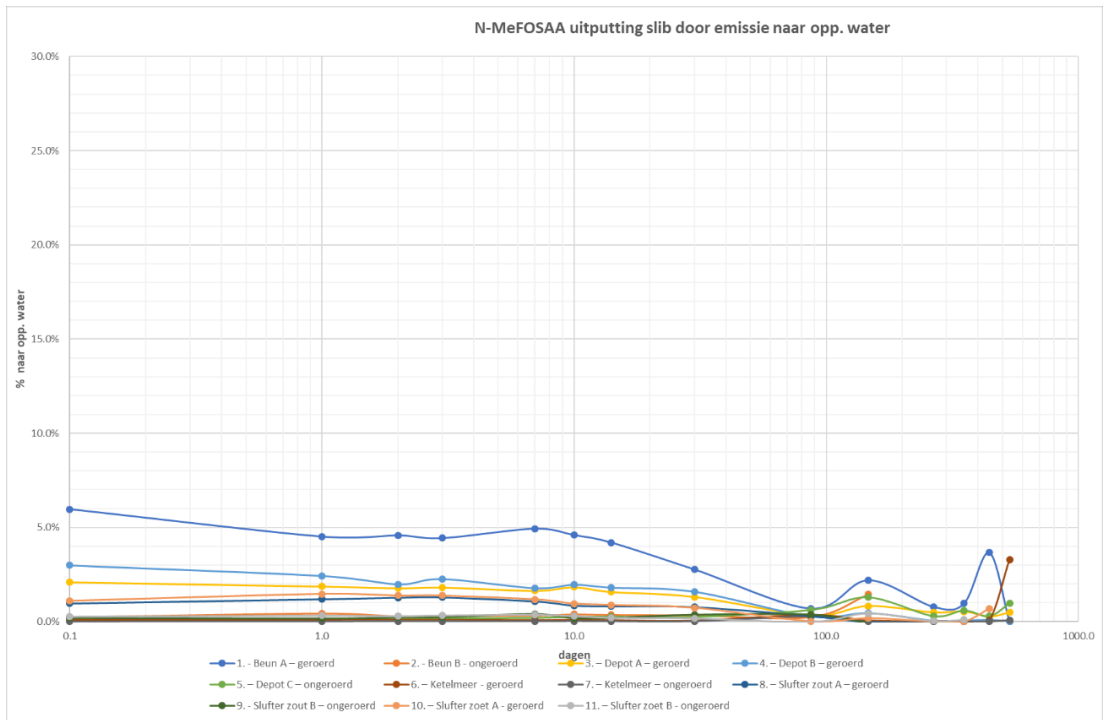
De N-EtFOSAA emissies naar het oppervlaktewater in de bakken als percentage van het in het slib aanwezige PFOS staan weergegeven in Figuur 26.



Figuur 26 N-EtFODAA uitputting sediment in alle bakken

5.2.4 N-MeFOSAA

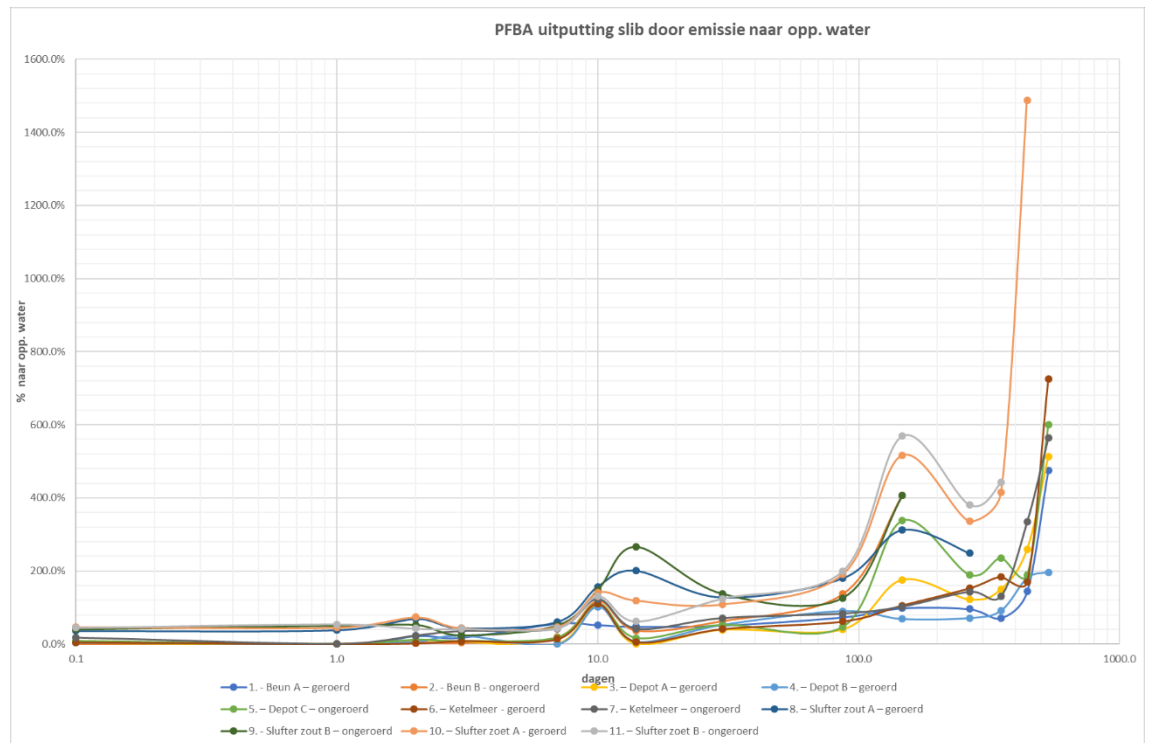
De N-MeFOSAA emissies naar het oppervlaktewater in de bakken als percentage van het in het slib aanwezige PFOS staan weergegeven in Figuur 27.



Figuur 27 N-MeFOSAA uitputting sediment in alle bakken

5.2.5 PFBA

De NPFBA emissies naar het oppervlaktewater in de bakken als percentage van het in het slib aanwezige PFOS staan weergegeven in Figuur 28.



Figuur 28 PFBA uitputting sediment in alle bakken

5.3 Discussie en conclusie

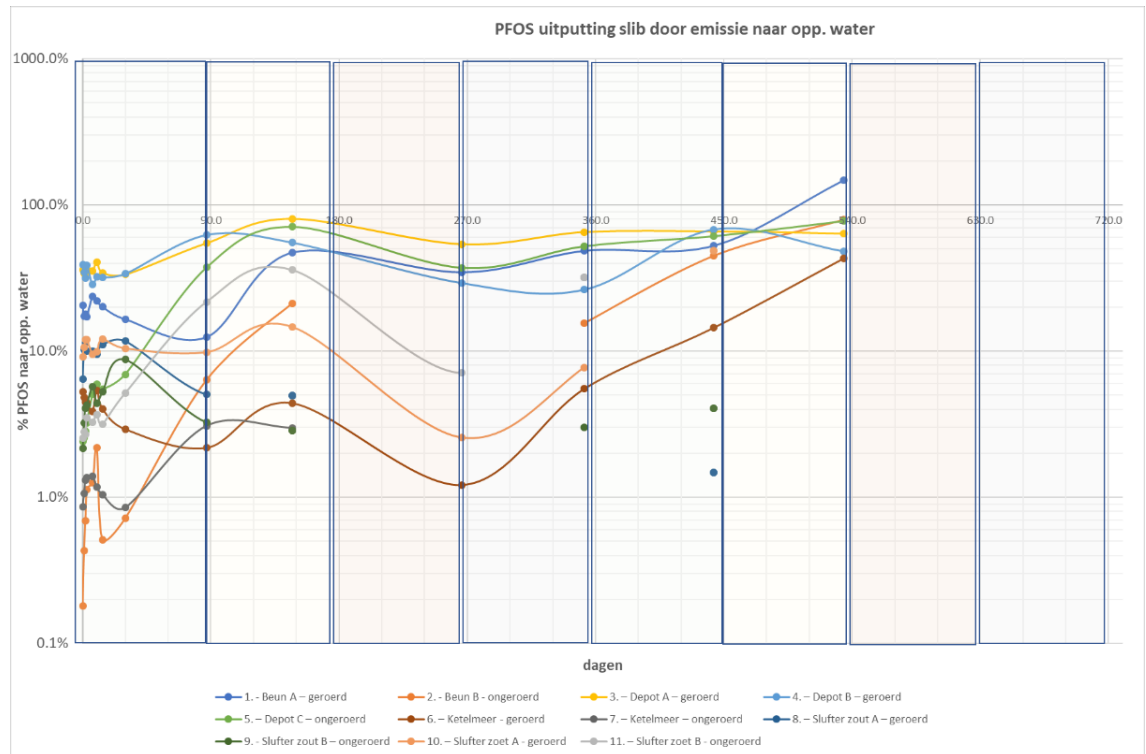
In algemene zin, er zijn een aantal duidelijk patronen in de PFAS concentraties in de bakken. Desalniettemin zijn er voor individuele PFAS verbindingen of tijdstippen uitzonderingen en trendbreuken. Dit heeft mede te maken met de vaak lage gemeten concentraties PFAS verbindingen in zowel de vaste fase als ook in oplossing. Hierdoor kunnen kleine verschuivingen uitvergroot worden. In dit onderzoek is gekozen de bij RWS-CIV beschikbare capaciteit voor PFAS analyses zo breed mogelijk in te zetten, dat wil zeggen voor zoveel mogelijk verschillende sedimenten, onder verschillende condities en met een in de tijd zo intensief mogelijke monsternamen. Hierdoor zijn er geen duplo's geanalyseerd.

5.3.1 PFOS, PFOA en PFBA

De emissie van PFOS, PFOA en PFBA vanuit het sediment naar het oppervlaktewater (uitgedrukt als percentage uitgeput t.o.v. de oorspronkelijk in het sediment aanwezige hoeveelheid) loopt voor een aantal proefbakken op tot boven de 100%. Het meest opvallend is hierbij het materiaal in de Beun, waarbij zowel PFOA, PFOS als ook PFBA meer dan 100% uitgeput wordt. Ten opzichte van de monsters "Depot A-C", gelijktijdig genomen bij de stortlocatie in het depot IJsselooog (en daarmee qua herkomst vergelijkbaar), is er sprake van meer emissie, vooral op lange (>100 dagen) tijdschalen. Waarin de Beun bakken opvallen is dat dit sediment niet verpompt is. Het verpompen heeft daarmee niet alleen invloed op de concentratie PFOS, PFOA en PFBA die direct uitwisselt, en daarmee via het werkwater uit het sediment verwijderd wordt, ook de precursors die afbreken tot PFOS, PFOA en PFBA worden door het verpompen gemobiliseerd en verdwijnen deels uit het sediment.

Met uitzondering van PFBA (dus voor PFOA en PFOS) valt op dat zout sediment (Slufter) veel minder uitputting kent. Dit is aan bod gekomen in paragraaf 4.4 waarin geconstateerd is dat een hoog zoutgehalte de mobiliteit van PFAS negatief beïnvloed.

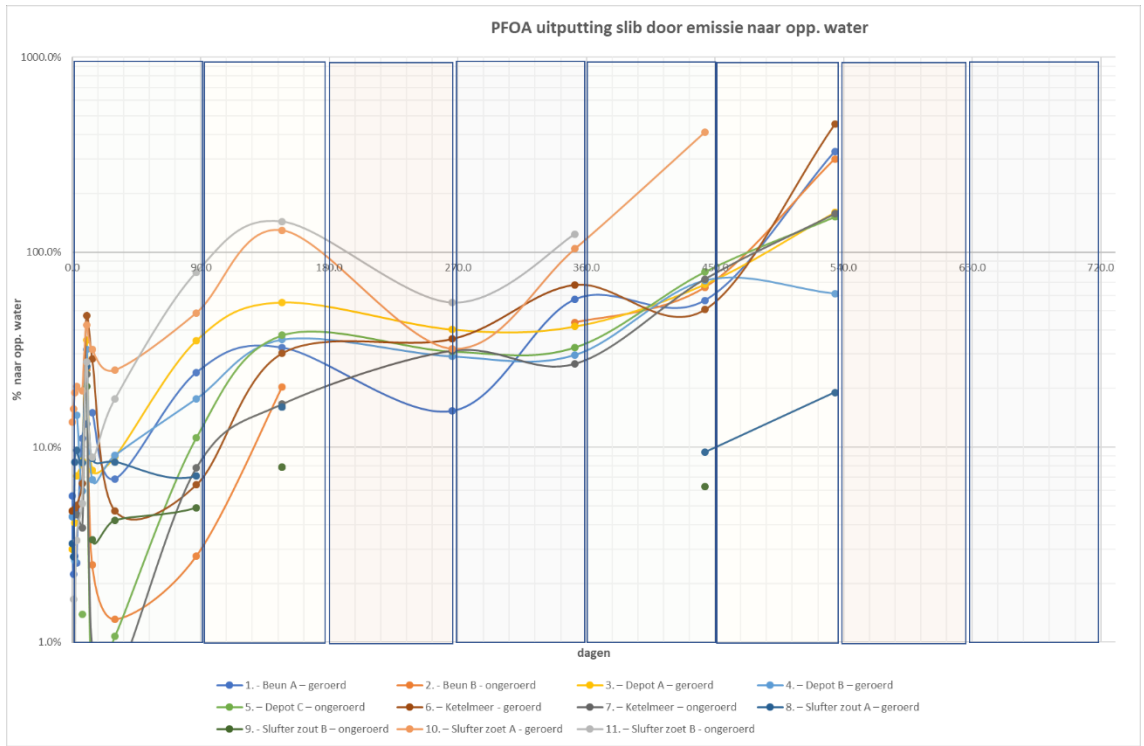
De tijdschaal van de proeven maakt het mogelijk te kijken in hoeverre seizoensinvloeden een rol spelen in de concentratie in de bakken. Hiertoe zijn de gemeten concentraties PFAS gecorrigeerd voor de aangevulde volumina water in de bakken (zie Figuur 23), ervan uitgaande dat alleen water verdampt is. In Figuur 29 is de variatie in de seizoenen uitgezet. Omdat het om relatieve verschillen gaat is de y-as logaritmisch gekozen.



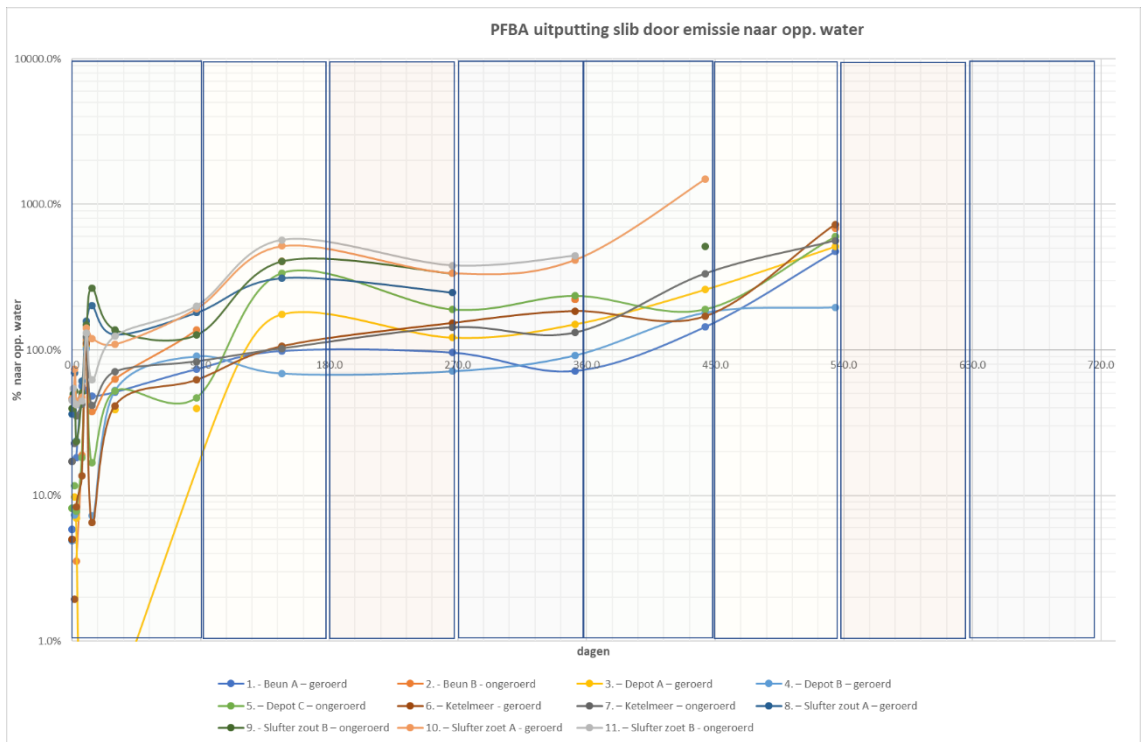
Figuur 29 PFOS uitputting als functie van seizoenen (groen = voorjaar, geel = zomer, bruin = herfst, grijs = winter)

In de herfst en winter periode neemt de PFOS concentratie in water af (minder sediment uitputting). Dit kan erop duiden dat PFOS in het voorjaar en de zomer opgenomen wordt in de waterplanten en algen (deze worden meegesampeld met het watermonster) en in het najaar en de winter afsterven en weer in het sediment terecht komt. Deze mogelijke opname door planten wordt in Hoofdstuk 6 nader onderzocht.

Ook voor PFOA (Figuur 30) en PFBA (Figuur 31) is de seizoen relatie aanwezig, maar is er sprake van een sterkere trend dat concentraties in oplossing overall toeneemt, vermoedelijk door de afbraak van precursors.



Figuur 30 PFOA uitputting als functie van seizoen (groen = voorjaar, geel – zomer, bruin = herfst, grijs = winter)



Figuur 31 PFBA uitputting als functie van seizoen (groen = voorjaar, geel – zomer, bruin = herfst, grijs = winter)

5.3.2 N-EtFOSAA en N-MeFOSAA

N-EtFOSAA and N-MeFOSAA worden gezien als precursors voor PFOS. De uitputting van N-EtFOSAA en N-MeFOSAA van het sediment is over het algemeen gering (<20%) en de concentraties inde bakken vertonen een dalende trend gedurende de eerste 100 dagen van de

proef. Na 100 dagen lopen de concentraties van N-EtFOSAA en N-MeFOSAA in het oppervlaktewater van de bakken weer op (met enkele uitschieters naar boven en beneden). Dit lijkt deels een seizoens effect, maar de trend kent ook enkele a-seizoenale uitschieters (zoals een afnemende zomer concentraties op 534 dagen na een voorjaarspiek op 443 dagen voor N-MeFOSAA).

Globaal gesproken lijkt de bij het aanbrengen van het sediment in de bakken gemobiliseerde N-EtFOSAA en N-MeFOSAA na 100 dagen in het oppervlaktewater van de bakken grotendeels afgebroken of gesorbeert te zijn aan het sediment. Echter na >100 dagen wordt N-EtFOSAA en N-MeFOSAA opnieuw in de waterfase aangetroffen, mogelijk door afbraak van andere precursors zoals N-Et/MeFOSE (niet gemeten).

5.3.3 Conclusie meerwaarde lange termijn (> 1 jaar) buitenexperimenten

De vorming en afbraak van PFAS verbindingen in relatie tot de vorming en afbraak uit vaak onbekende precursors speelt een rol bij de vorming van PFAS verbindingen zoals PFOS, PFOA en PFBA. Deze effecten van vorming uit precursors zijn het best zichtbaar op tijdschalen van maanden, en zijn bij buitenexperimenten mede afhankelijk van seizoensinvloeden. In de zomer mobiliseren waterplanten PFAS, waardoor de waterconcentratie toeneemt maar de sedimentconcentratie afneemt. In de winter sterven de planten af waardoor de sediment concentraties toenemen. Meten op een tijdschaal van één of meerdere jaren is daarom zinvol om deze omzettingen onder invloed van seizoensinvloeden te volgen.

Opmengen (verpompen of roeren) van sediment versnelt de afbraak van precursors. Dit is te zien aan de toename van de PFOS en PFOA concentraties in de geroerde monsters ten opzichte van de ongeroerde monsters gedurende de 1e 100 dagen van de proeven. Daarna is de opgeloste concentratie in de bakken van de geroerde monsters soms iets lager dan de ongeroerde monsters. Dit duidt erop dat de precursor die bij afbraak PFOA of PFOS vormen deels uitgespoeld zijn door het roeren. Roeren mobiliseert meer dan alleen de bekende PFAS verbindingen.

De vorming en afbraak van precursors is dynamisch en complex. Zo wordt gemobiliseerd EtFOSAA en N-MeFOSAA in de waterfase in de eerste 100 dagen vermoedelijk eerst omgezet (naar PFOS) om vervolgens gevormd te worden uit (niet gemeten) N-Et/MeFOSE verbindingen. Of de TOP analyse bij kan dragen aan het bepalen van de potentieel nog om te zetten PFAS verbindingen komt in het volgende hoofdstuk aan bod.

5 Hoofdstuk 5 - deel 2: De rol van (niet gemeten) PFAS precursors, de TOP analyse

5.1 Methode

De totaal oxideerbare precursors (TOP) methode oxideert onbekende PFAS stoffen naar detecteerbare PFAS stoffen. De gebruikt chemicaliën bij de oxidatie zijn kaliumpersulfaat ($K_2S_2O_8$) en natronloog (NaOH) (Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012). Waarbij de dosering, gehanteerde duur en temperatuur monster afhankelijk (kunnen) zijn. De oxidatie van de PFAS precursors is uitgevoerd op het eluaatwater, niet op het sedimentmonster. In het uiteindelijk verkregen geoxideerde watermonster worden dezelfde PFAS-stoffen gemeten met dezelfde LC-MS-MS techniek, als in de "normale" PFAS meting in water. Deze methodiek heeft twee nadelen, namelijk:

1. Hoe de uiteindelijk gemeten stof in het monster gezeten heeft blijft onbekend.
2. Er wordt vanuit gegaan dat de precursors worden omgezet naar één van de gemeten PFAS stoffen.

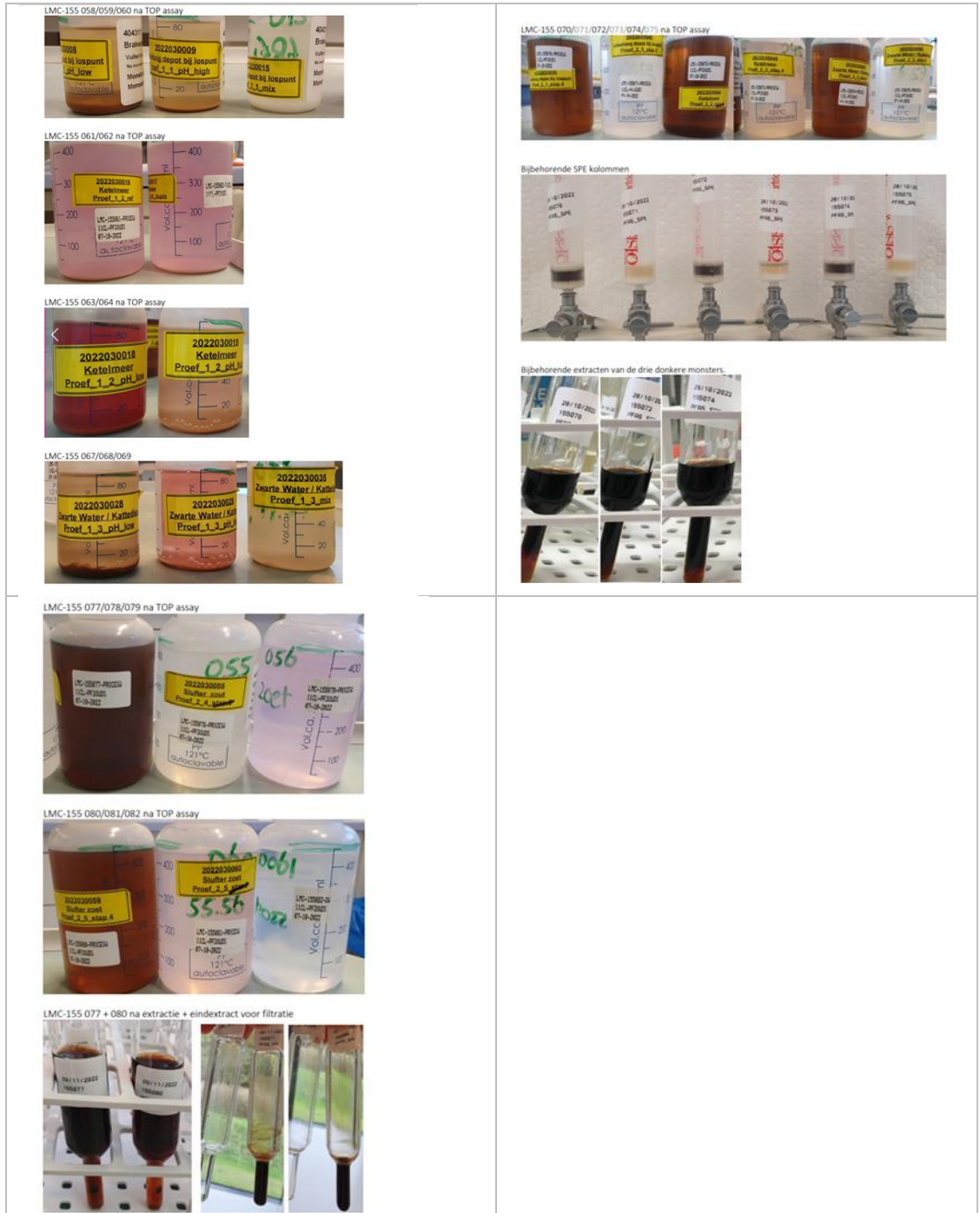
Het eerste nadeel is inherent aan de gehanteerde methode, het tweede nadeel kan resulteren in een onderschatting van de totale PFAS concentratie in het monster. De effectiviteit van de omzetting wordt gemonitord door verschillende bekende precursors mee te analyseren. Zo moeten bekende precursors zoals, N-etFOSAA, N-MeFOSAA, FOSA, verschillende FTS-en, FBSA, etc, na oxidatie niet meer aanwezig zijn. Indien dit wel het geval is is de oxidatie niet volledig geweest. De schudextracten zijn door Deltares uitgevoerd, de eluaat monsters zijn vervolgens door KWR geanalyseerd. In Tabel 11 staat een overzicht van de monsters waarop een TOP-analyse is uitgevoerd.

Tabel 11 Overzicht TOP analyses

Experiment 1	Locatie	duplo	pH = 4	pH = 10	mix	totaal TOP's
Depot IJsseloo	x	x	x	x	x	
Ketelmeer	x	x	x	x		
Kattegat	x	x	x	x	x	
						14
Experiment 2	eerste extract	5de extract	Methanol/ water extract (20/80%)			
IJsseloo		x		x		
Ketelmeer		x		x		
Kattegat/ Zwartewater		x		x		
Slufter zout	x	x		x		
Slufter zoet	x	x		x		
						12
Experiment 3	roerstappen (%)	tijdsduur				
Ketelmeer	0, 10	72uur				
Kattegat/ Zwartewater	0,10,100	72uur				
						5
Controle kraanwater						1
Totaal						32

Gezien het beperkte aantal monsters waarop we de TOP analyse konden uitvoeren is ervoor gekozen om in experiment 1 te focussen op de pH variatie en het extreme scenario. In het extreme scenario is de pH 10, de saliniteit 25‰ en de DOM =250mg/l.

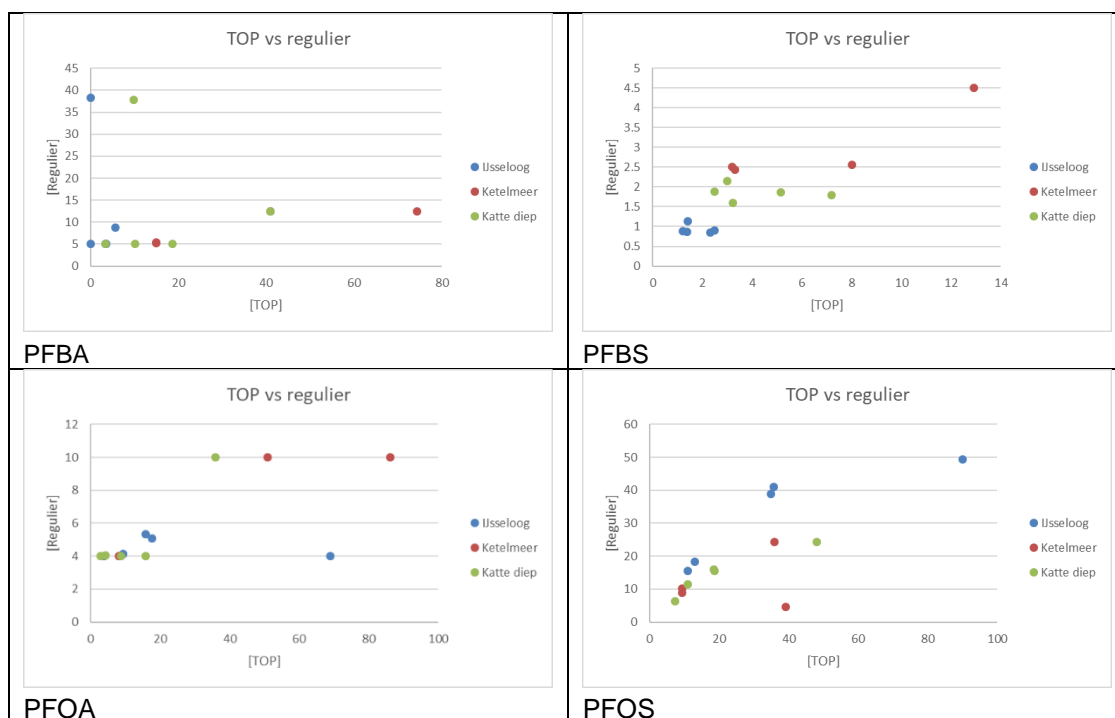
Hieronder volgt een fotocollage van de verschillende opwerkingsstappen tijdens de TOP analyses bij KWR:



5.2 Resultaten

5.2.1 Experiment 1

Er wordt gekeken naar het mobiliserende effect van verschillende geochemische parameters op de PFAS concentratie. Bij Experiment 1 is bij de TOP analyses ervoor gekozen om te focussen op de variatie in de pH en het meest extreme scenario, gezien het beperkte aantal monsters voor deze analyse. In Figuur 5-1 staan voor vier PFAS verbindingen de gemeten PFAS-stofconcentratie in het water zoals gemeten met de reguliere methode en de TOP methoden tegen elkaar uitgezet (voor alle proeven waar ook een TOP analyse is uitgevoerd, zie Tabel 11). In Bijlage D, Figuur 0-1, staan de resultaten voor alle PFAS verbindingen.



Figuur 5-1 zet de gemeten PFAS concentratie in het eluaat tijdens proef uit tegen de PFAS concentratie van de TOP analyses.

Uit Figuur 5-1 kan worden opgemaakt dat:

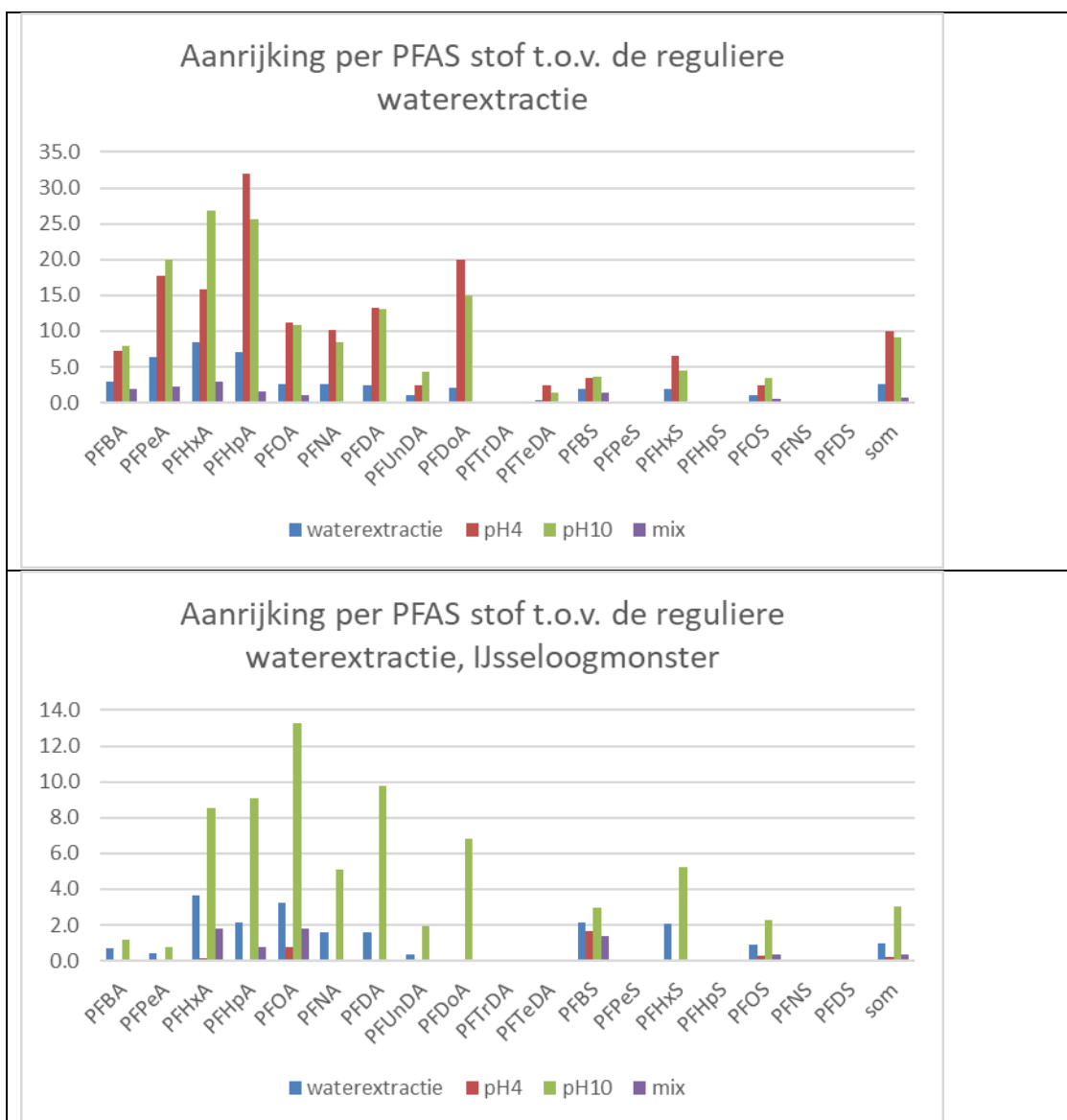
- De carboxylzuur PFAS stoffen (linker kolom alle eindigend op een "A") worden voornamelijk gevormd bij de TOP voorbehandeling.
- De verschillen tussen de TOP en de "routinematige" analyses zijn het grootst in het Ketelmeer en Kattegat monster.
- Een 10x hogere concentraties voor de carboxylzuur stoffen ("A") is eerder regel dan uitzondering.
- Met name bij de kortere ketens PFAS verbindingen (4-10) zijn er grote verschillen tussen de routinematige en de TOP concentraties (zie Bijlage D).

In Figuur 5-2 zijn de aanrijdingsfactoren in de TOP analyses per stof ten opzichten van de routinematige wateranalyse (zoals uitgevoerd door Rijkswaterstaat) uitgezet. De aanrijdingsfactoren zijn als volgt berekend:

$$\text{Aanrijdingsfactor (-)} = \frac{[PFAS]_{x, TOP}}{[PFAS]_{x, water}}$$

$[PFAS]_{x, TOP}$ = gemeten concentratie stof "x" in de TOP analyse, door KWR

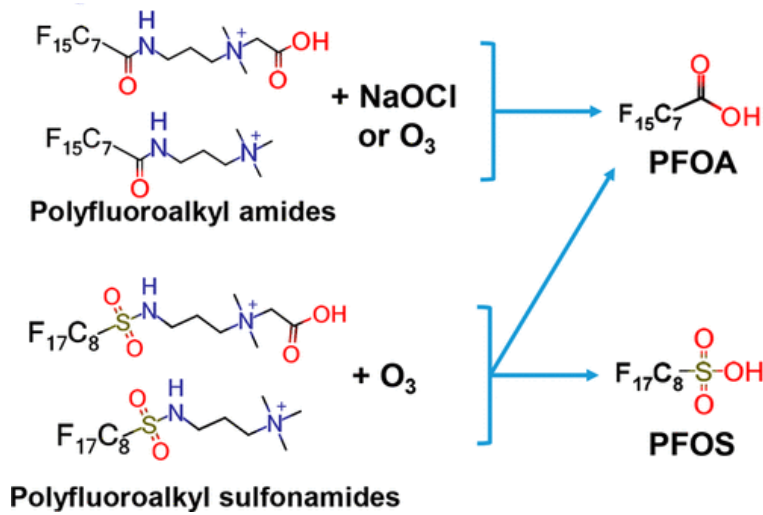
$[PFAS]_{x, water}$ = Gemeten concentratie stof "x" in het routinematige analyses, door RWS



Figuur 5-2 geeft de aanrijdingsfactor in TOP analyses ten opzichten van de routinematig gemeten PFAS concentratie, per stof voor de vier verschillende extracties weer. Boven zijn de gemiddelde waarden in het monster Zwarte Water/Kattediep en Ketelmeer weergegeven, onder het IJsseloo (lospunt) monster

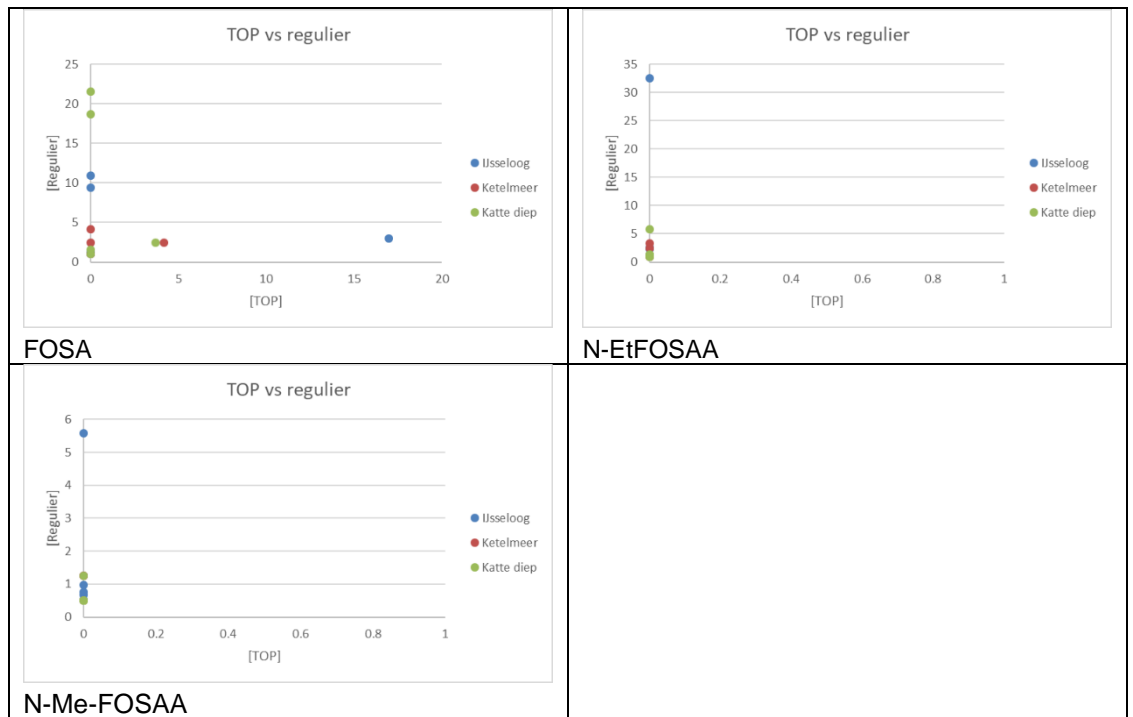
Uit Figuur 5-2 blijkt dat:

- Bij de monsters die niet uit het depot komen (en niet met werkwater in contact gekomen zijn) de pH variatie de belangrijkste variabele is.
- Een combinatie van hoge pH, een hoge EC en een hoog opgelost organisch stofconcentratie zorgt juist voor een verlaagde TOP-PFAS concentratie (zoals toegelicht in Hoofdstuk 4 vermoedelijk door de dubbellaag bezetting en daarmee een toenemende elektrostatische interactie)
- De TOP aanrijking in het monster afkomstig uit het IJsseloo is lager dan in de overige twee monsters. Het feit dat er al twee keer werkwater (bij baggeren en lossen) is toegevoegd heeft de PFAS precursor concentratie deels uitgeput.
- Alleen een verhoogde pH in het monster afkomstig vanuit het IJsseloo resulteert in een maximale aanrijdingsfactor van 13 voor PFOA. Dit zou duiden op PFAS precursors zonder sulfonzuur keten (zie Figuur 5-3).



Figuur 5-3 Afbraak precursors sporen, verschil amides (afbraak tot PFOA) en sulfonamides (afbraak tot PFOS)

Inzoomend op de precursors met een de carboxylzuur (en daarmee oxideerbaar in de TOP) wordt de relatie tussen de TOP versus routinematige wateranalyse uitgedrukt in Figuur 5-4.



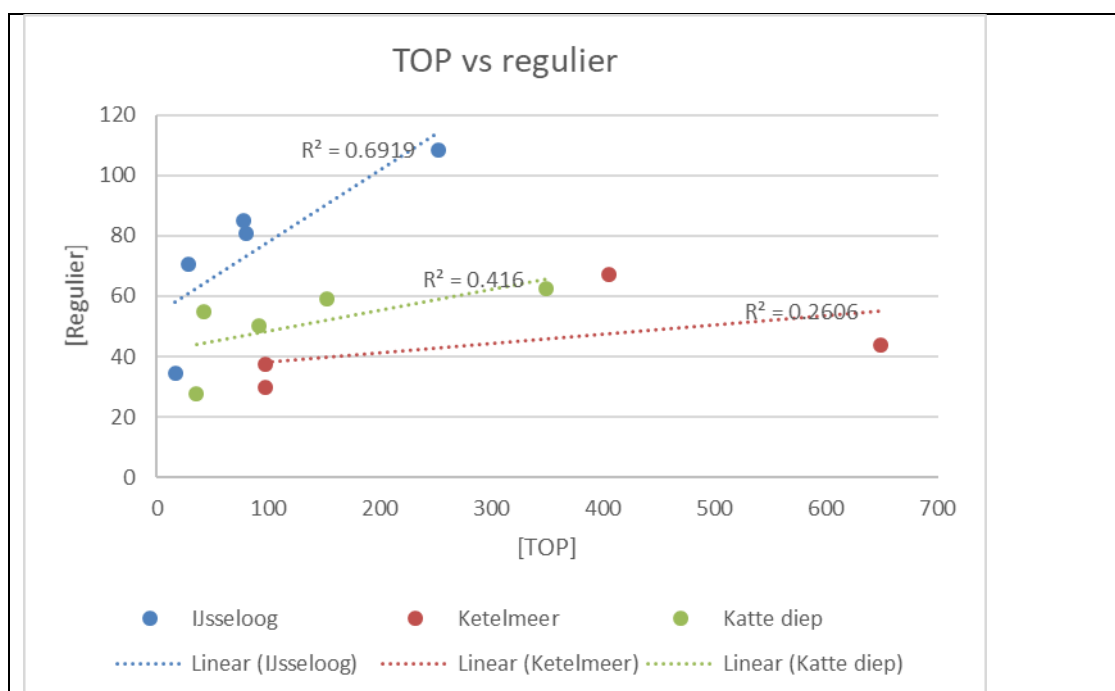
Figuur 5-4 geeft de [PFAS] in de regulieren metingen en de Top analyses, links boven FOSA, Rechtsboven N-EtFOSAA, links onder N-Me-FOSAA.

Uit Figuur 5-4 valt op te maken dat:

- FOSAA's volledig zijn verdwenen,
- FOSA wordt nog wel verhoogd teruggemeten in een aantal monsters

Dit geeft aan dat niet alle precursors volledig geoxideerd zijn.

In Figuur 5-5 wordt de som van alle gemeten PFAS verbindingen voor de TOP versus routinematige wateranalyse uitgezet.



Figuur 5-5 De PFAS som concentratie van de TOP en de regulieren eluaatmonsters tegen elkaar uitgezet

Wat opvalt in de vergelijking van de totaal PFAS concentratie voor de TOP versus de routinematige wateranalyse :

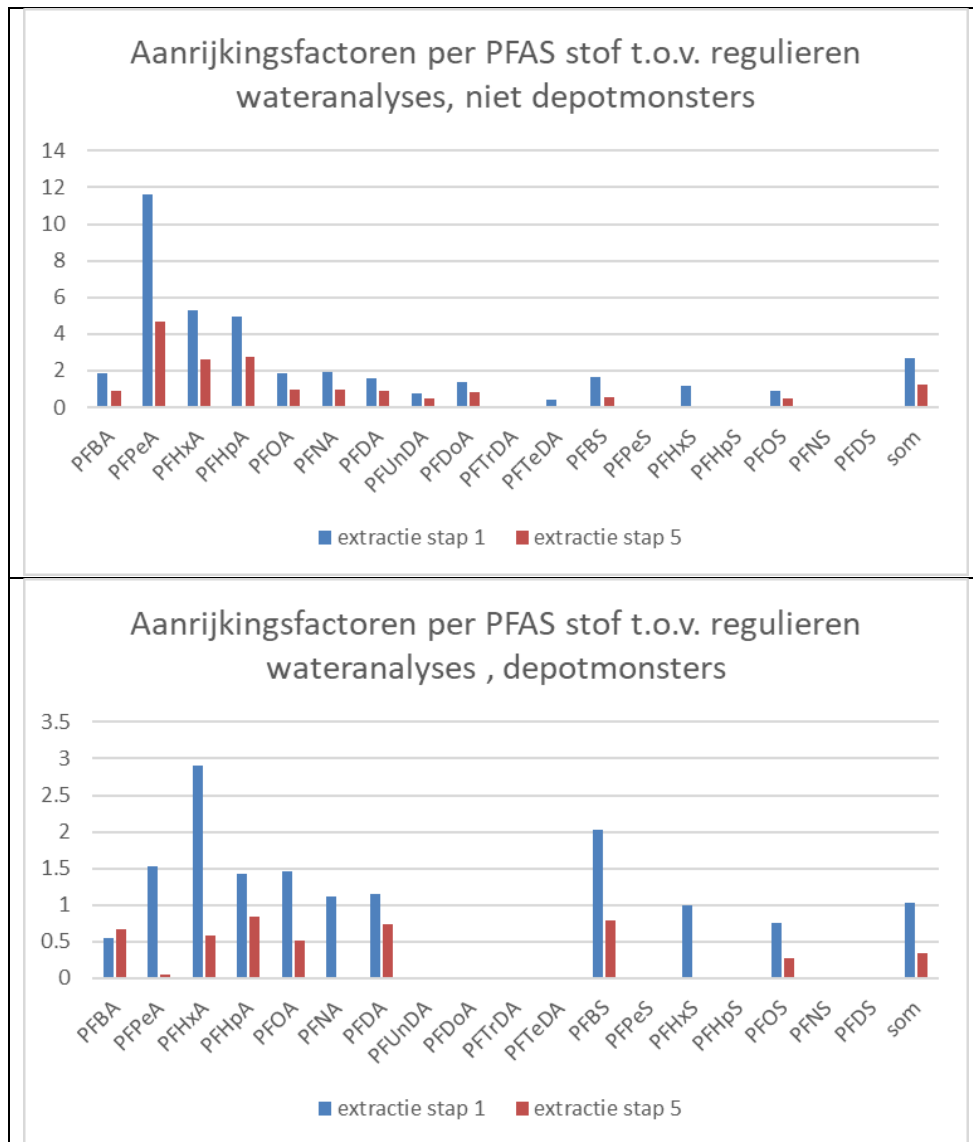
- De maximale PFAS som concentratie de TOP analyse van het eluaat is 650ng/l (Ketelmeermonster)
 - De L/S-ratio is 10, de PFAS som concentratie voor het Ketelmeer sediment op basis van de TOP bedraagt daarmee 6.5 µg/kg d.s.
 - In de eerdere vaste fase analyse van hetzelfde Ketelmeer sediment is een som PFAS concentratie gemeten van 3.4 µg/kg d.s.⁷
- De correlatie tussen de routinematige analyses en de TOP analyses verschilt per locatie:
 - Voor het Ketelmeer sediment is er geen correlatie tussen de som TOP concentratie en de som PFAS concentratie op basis van de routinematige bepaling.
 - Voor het IJsseloo (lospunt) sediment is de correlatie matig. Het verschil tussen de som TOP en de som routinematig is ongeveer een factor 2.
 - Voor het Zwarte Water / Katte diep is de correlatie zwak. Het verschil tussen de som TOP en de routinematige analyse is ongeveer een factor 5.

5.2.2 Experiment 2

De doelstelling van experiment 2 is om door uitputting het gedrag van de verschillende PFAS stoffen uit de sedimentmonsters te onderzoeken. Voor de TOP analyses is ervoor gekozen om de eerste en de laatste (5de) extractiestap te analyseren.

⁷ Deze som PFAS concentratie is gebaseerd op de in sediment boven de rapportagegrens gemeten PFAS verbindingen, dit betrof N-MeFOSAA, PFDA, PFDoA, PFOS, PFTDA en PFUdA

In staan de aanrijksfactoren, ten opzichten van de eerste waterextractie, per stof per extractiestap weergegeven. Hierbij is onderscheidt gemaakt tussen de depotmonsters (Ijsselooog en Slufter zout) en de niet depotmonsters (Ketelmeer, Kattegat/ Zwarte water en Slufter zoet).



Figuur 5-6 geeft de aanrijksfactoren per PFAS stof in de TOP analyse ten opzichten van de reguliere wateranalyses van de eerste extractiestap. Links de gemiddelde aanrijksfactor van de monsters, Slufter zoet, Ketelmeer en Kattengat, rechts de gemiddelde aanrijksfactoren van de monsters Slufter zout en Ijsselooog

De depotmonsters hebben veel lagere aanrijksfactoren, zeer waarschijnlijk omdat de monsters al twee keer met werkwater in contact gekomen zijn en een deel van de PFAS fractie zijn kwijtgeraakt (ook de precursors).

De aanrijksfactor bij de 5^e extractie is afwezig tot negatief. Dit duidt erop dat precursors minimaal in gelijke mate en soms zelfs preferent gemobiliseerd worden bij uitschudden.

5.2.2.1 Special experiment 2: Resultaten methanol-waterextract voor de TOP analyses

Het experiment waarbij het sedimentmonsters met een methanol-watermengsel (20-80v/v%) werd geëxtraheerd heeft als doelstelling om de PFAS bodemextractieprocedure te emuleren

(https://reflabos.vito.be/2023/CMA_3_D.pdf)⁸. In tegenstelling tot de CMA/3/D procedure waar het sedimentmonster met 100% methanol geëxtraheerd wordt is er voor deze studie voor gekozen om 20% methanol te gebruiken en de methanol overnacht te laten uitdampen. Dit om te voorkomen dat de methanol tijdens de TOP oxidatie stap nog aanwezig zou zijn. In Tabel 12 staan de gemeten concentraties precursors en end member PFAS stoffen weergegeven. De som precursors bestaat uit de optelde concentraties van, 6:2 FTS, 8:2 FTS, FBSA, FOSA, NaDONA, N-EtFOSAA en N-MeFOSAA. Het was niet mogelijk om de PFBA, PFPeA, PFTeDA, FBSA, Gen-X en 4:2 FTS betrouwbaar te meten. Voor deze PFAS stoffen zijn geen concentratie gerapporteerd.

Tabel 12 geeft de somconcentratie aan (bekende) precursors, som end members, totale som en het percentage van de precursors per sedimentmonsters weer.

Herkomst sediment	Som precursors (ng/l)	Som endmembers (ng/l)	Som totaal (ng/l)	% precursors
IJsseloog depot	34.5	59.6	94.1	37
Ketelmeer	32.6	77.2	109.7	30
Zwarte Water / Kattediep	12.0	50.4	62.4	19
Slufter zout	3.2	13.8	17.0	19
Slufter zoet	22.2	66.8	89.0	25

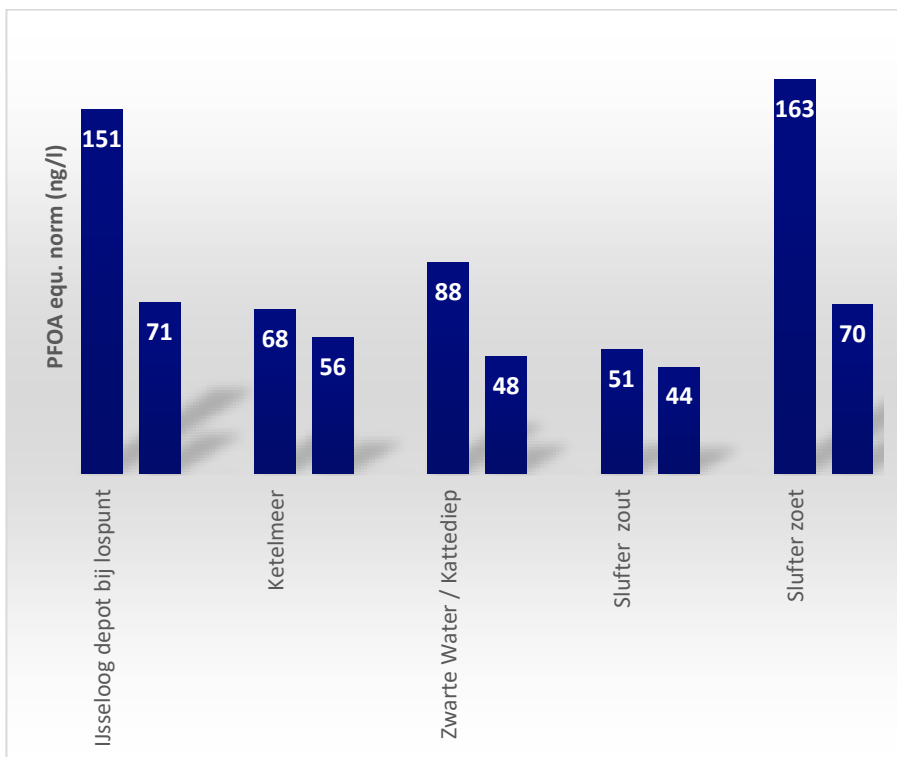
Uit Tabel 12 kan worden opgemaakt dat de gemeten precursors nog 20-40% van de totale PFAS som concentratie zijn. Dit betekent dat niet alle precursors geoxideerd zijn en daarmee dat de TOP resultaten niet betrouwbaar zijn.

5.2.2.2 Special experiment 2: Resultaten conform de nieuwe gezondheidkundige grenswaarde gebaseerd op PFOA equivalenten TWI voor de TOP analyses

De Europese Autoriteit voor Voedselveiligheid (EFSA) heeft een nieuwe gezondheidkundige grenswaarde afgeleid voor PFAS in voedsel. Deze waarde is lager dan eerder gebruikte waarden en biedt daarmee meer bescherming. De grenswaarde wordt uitgedrukt in een zogenoemde Tolereerbare Wekelijkse Inname, TWI. EFSA maakte gebruik van de nieuwste wetenschappelijke inzichten op het gebied van de mogelijke gezondheidseffecten door blootstelling aan PFAS (RIVM – Finaal 7 april 2021).

De PFOA-equivalent norm voor het oppervlaktewater is 4.4 ng/l. Figuur 5-7 geeft de resultaten van experiment 2 weer in PFOA equivalenten voor schudstap 1 versus 5.

⁸ Vito België, Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet, Versie juli 2022 CMA/3/D - Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodem en sediment



Figuur 5-7 PFOA-equivalent norm voor experiment 1^e versus 5^e schudstap

Alle resultaten overstijgen de PFOA-equivalent TWI norm, ook in de 5^e schudstap.

5.3 Discussie en conclusie TOP analyses

Er zijn grote verschillen zichtbaar tussen de monsters in de concentratie oxideerbare precursors. Met name het aanpassen van de pH naar 4 of 10, leidt tot een sterk verhoogde concentratie van de oxideerbare precursors. In alle pH 10 experimenten worden ook nog rest concentraties (3,7 ng/l tot 17 ng/l) FOSA (PFOS met een extra aminegroep (NH₃) gemeten.

Het is niet geheel duidelijk waarom er alleen gefluoreerde octaanzuren sterk aangerijkt worden. Van de gefluoreerde sulfonzuur groep wordt alleen PFHxS en PFOS bij een veranderende pH met een factor 5 of hoger aangerijkt. Daarnaast zijn de stoffen met de hoogste aanrijksfactoren PFPeA, PFHxA, PFHpA en PFD_oA. Dit zijn volledig gefluoreerde carbonzuur ketens met een lengte van 5, 6, 7 en 10.

Het meest extreme scenario “mix” (waarbij tevens de pH verhoogd is tot 10) laat veel lagere aanrijksfactoren zien. Alle gemeten precursors hebben een concentratie die lager is dan de detectielimiet. Dit kan op twee niveaus de aanrijksfactoren hebben beïnvloed namelijk:

- Het stimuleren van de mobiliteit van de desbetreffende PFAS precursors waardoor deze omgezet zijn door de TOP oxidatie
- Het beïnvloeden van de TOP metingen door zowel de precursors en de stabiele PFAS end members minder te mobiliseren, en dan met name de oxidatiestap.

Het eerste effect is de doelstelling van de hiervoor liggende studie, het tweede effect is ongewenst aangezien dit de onzekerheid voor de verkregen resultaten verhoogd.

Overall is er veel onzeker bij de resultaten van de TOP analyses. De TOP analyses laten zien dat er een aanzienlijk percentage niet gedetecteerde PFAS verbindingen in het sediment aanwezig is (zie de vergelijking van de totaal PFA concentratie voor het Ketelmeer sediment,

de TOP resultaten zorgen voor een circa 50% totale PFAS sediment concentratie). Ook laten de TOP analyses zien dat ook bij intensieve extractie met 20% methanol niet alle precursors worden omgezet (maar wel (deels) worden gemobiliseerd). Het toepassen van de EFSA TWI norm op basis van PFOA-equivalenten op basis van de TOP resultaten laat zien dat ook relatief schone sedimenten (Ketelmeer, natuurgeul) zelfs na meerdere schudstappen (en daarmee uitputting van het sediment) boven de TWI norm uitkomt. Of deze norm ook van toepassing wordt voor natuurlijk (porie)water is nog niet vastgesteld, maar het hanteren van deze norm voor poriewater in natuurlijke sedimenten met lage (<HVN) concentraties PFAS zou ertoe leiden dat bijna geen sediment aan deze norm voldoet.

Hoewel de TOP analyses een aantal aanvullende inzichten hebben gegeven roepen ze ook veel vragen op. Duidelijk is dat de TOP oxidatie niet volledig is en de vraag of alle precursors worden omgezet tot meetbare stabiele end members niet eenduidig te beantwoord is. Vooral nog is de TOP methodiek onvoldoende gevalideerd om eenduidig ingezet te kunnen worden.

5 Hoofdstuk 5 – deel 3: PFC CALUX bioassays

5.1 Methode

De PFC CALUX bioassays zijn uitgevoerd en gerapporteerd door Bio Detection Systems b.v. (BDS) in het rapport “Determination of total PFAS content in water- and sediment/sludge samples using the PFAS CALUX transactivation bioassays, bds-php19617-rap1-hb-final, Dr.Ir. H. Besselink, January 2023”.

De werking van de PFC CALUX bioassays kan als volgt worden samengevat (zie rapport)

“The PFAS CALUX bioassay is based on the TTR-binding assay in combination with the TR β CALUX bioassay. In the TTR-binding assay, binding competition between a fixed concentration of T4 and dilution series of sample extracts is studied. In the presence of increasing concentrations of PFAS in sample extracts capable of competing with T4 for TTR-binding sites will result in a decreased amount of TTR-bound T4. Following separation of TTR-bound and free T4, the amount of TTR-bound T4 is determined using the TR β CALUX bioassay. Disruption of T4-TTR binding is benchmarked against the reference compound PFOA and expressed as the concentration PFOA equivalents per volume of processed sample.

The TR β CALUX bioassay comprises human bone cell lines (U2-OS), incorporating the firefly luciferase gene coupled to Thyroid Responsive Elements (TREs) as a reporter gene for the presence T4. Cells that are exposed T4 not only express proteins that are under normal circumstances associated to TRE, but also luciferase. By addition of the appropriate substrate for luciferase, light is emitted. The amount of light produced is proportional to the amount of T4-specific receptor binding.”

De CALUX bioassays zijn uitgevoerd voor de volgende monsters (Tabel 13).

Tabel 13 Water- en sediment monsters waar PFC CALUX bioassay voor is uitgevoerd.

Watermonsters

Samples code	BDS code
ijsseloog aflat	43947
ijsseloog oppervlakte w ater	43948
eluaat/retourw ater slufte	43949
oppervlakte w ater buiten slufte	43950
eluaat hollandsche diep	43951
oppervlakte w ater hollandsche diep	43952
blanco	PB

Sediment monsters

Samples code	BDS code
Bak 1 Beun A	44421
Bak 2 Beun B	44422
Bak 3 Depot Ijsseloog	44423
Bak 6 Referentie Ketelmeer	44424
Bak 8 Slufte zout	44425
Bak 10 Slufte zoet	44426
blanco	PB

5.2 Resultaten

5.2.1 Watermonsters

De watermonsters geven een beeld in hoeverre het eluaatwater uit de drie rijksbaggerdepots meer, minder of een vergelijkbaar effect in de CALUX bioassay oplevert (Tabel 14).

Tabel 14 Resultaten CALUX bioassay voor de watermonsters

Watermonsters			
Samples code	processed (ml)	final volume DMSO (ul)	PFAS CALUX result (ug PFOA eq./l sample)
ijsseloog aflat	992	15	9.3
ijsseloog oppervlakte w ater	985	15	3.0
eluaat/retourw ater slufte	1048	15	15
oppervlakte w ater buiten slufte	1008	15	0.40
eluaat hollandsche diep	1067	15	2.0
oppervlakte w ater hollandsche diep	987	15	1.5
blanco	991	15	LOQ (<0.19)

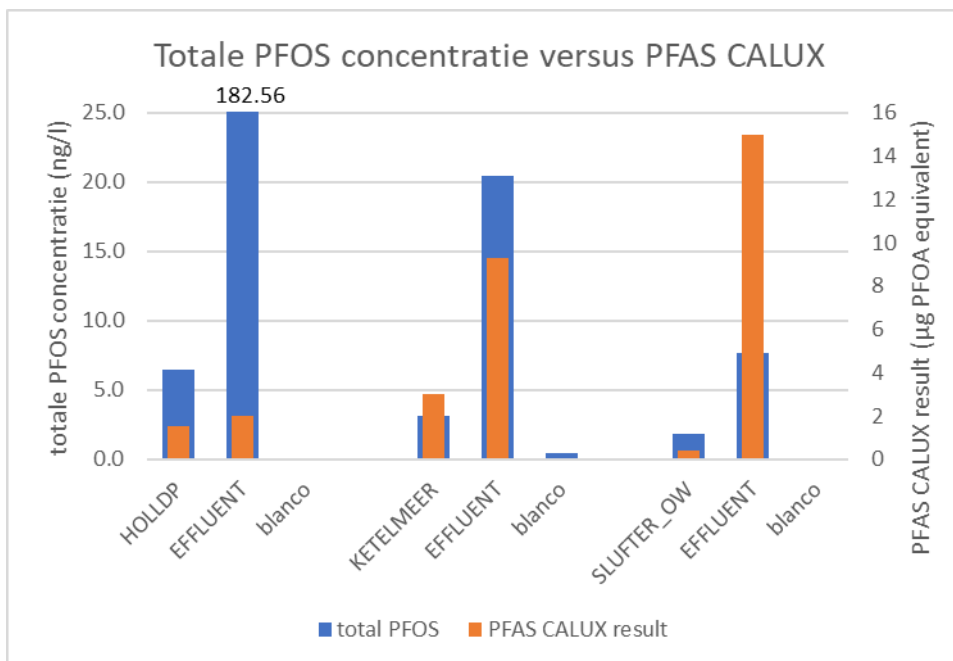
Dit resultaat kan vergeleken worden met de PFAS concentraties in het eluaatwater en het oppervlaktewater rond de drie rijksbaggerdepots (zie Hoofdstuk 2).

5.2.1.1 Correlatie CALUX bioassay met de PFOS concentratie in eluaat en oppervlaktewater

Figuur 2-1 geeft de gemeten PFOS concentraties (som lineair en branched) in en rond de drie rijksbaggerdepots tot 5 september 2022 weer. De watermonsters voor de CALUX bioassays zijn op 15-09-2022 genomen. De watermonster genomen in de periode van 18 augustus 2022 tot 5 september 2022 (het meest recente monster voor elk van de drie rijksbaggerdepots) wordt vergeleken met de CALUX bioassay resultaten (Tabel 15 en Figuur 5-1).

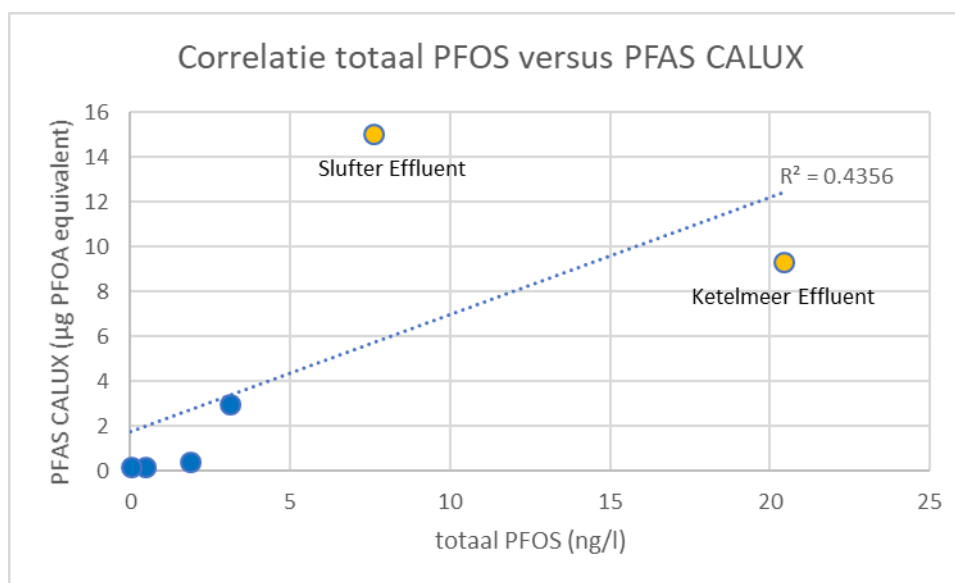
Tabel 15 Vergelijking totaal PFOS concentraties en PFAS CALUX resultaten voor de drie rijksbaggerdepots

U meetpunt	Component name	Result value	Component name	Result value	Component name	Result value	Units	PFAS CALUX result
HOLLDP	L_PFOS	3.61	Br_PFOS	2.89	total PFOS	6.49	ng/l	1.5
	EFFLUENT	143.75	Br_PFOS	38.81	total PFOS	182.56	ng/l	2
	blanco	0.01	Br_PFOS	0.00	total PFOS	0.01	ng/l	LOQ (<0.19)
KETELMEER	L_PFOS	1.84	Br_PFOS	1.29	total PFOS	3.13	ng/l	3
	EFFLUENT	15.15	Br_PFOS	5.29	total PFOS	20.43	ng/l	9.3
	blanco	0.32	Br_PFOS	0.13	total PFOS	0.45	ng/l	LOQ (<0.19)
SLUFTE_OW	L_PFOS	1.10	Br_PFOS	0.74	total PFOS	1.85	ng/l	0.40
	EFFLUENT	5.14	Br_PFOS	2.48	total PFOS	7.62	ng/l	15
	blanco	0.02	Br_PFOS	0.00	total PFOS	0.02	ng/l	LOQ (<0.19)



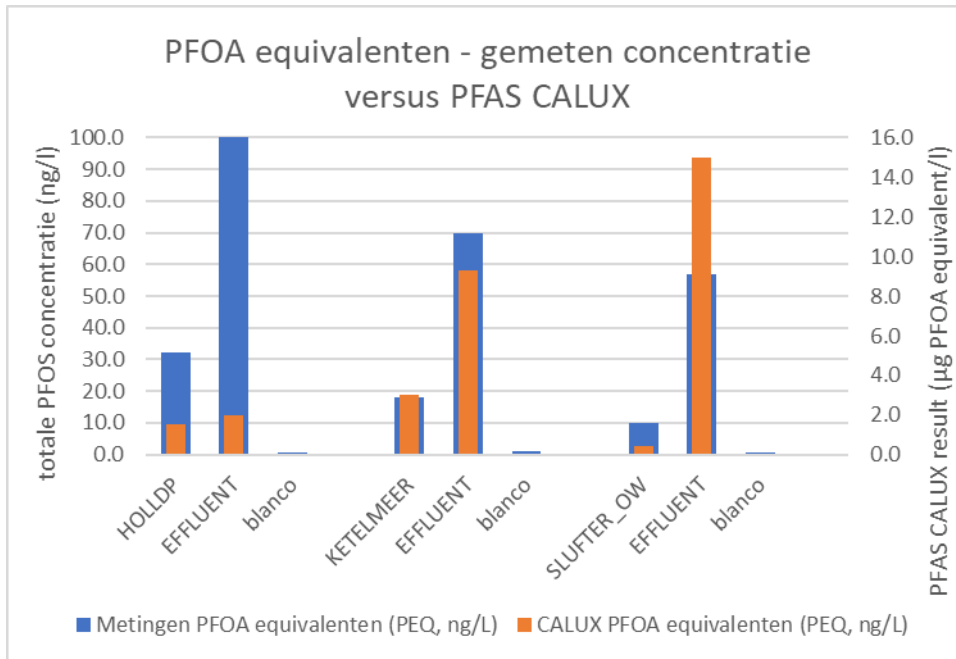
Figuur 5-1 Totaal PFOS versus PFAS CALUX resultaten voor de drie rijksbaggerdepots periode augustus-september 2022

De correlatie tussen de PFOS (som) concentraties en de PFAS CALUX bioassays is afwezig. Indien de meting voor het Hollandsch Diep als uitbijter beschouwd wordt is er een zwakke correlatie, weergegeven in Figuur 5-2. Het Slufter eluaat een relatief hoge CALUX respons in verhouding tot de PFOS concentratie, IJsseloog (Ketelmeer effluent) een relatief lage.



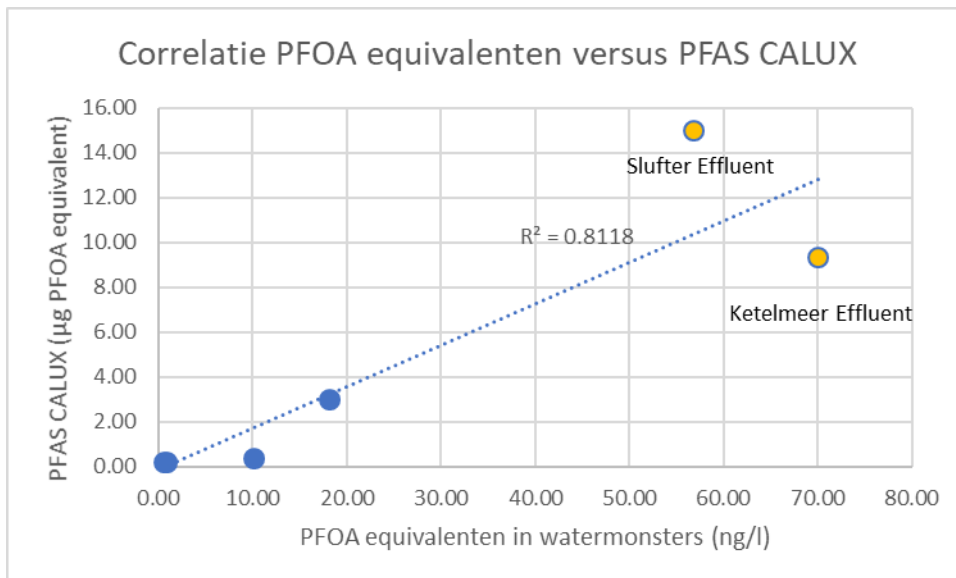
Figuur 5-2 Correlatie totaal PFOS versus PFAS CALUX resultaten exclusief Hollandsch Diep eluaat

De PFAS CALUX bioassay maakt gebruik van de op PFOA genormeerde Relatieve Potentie Factoren (RPF). Deze RPF's zijn door het RIVM gepubliceerd en opgenomen in **Bijlage E**. De watermetingen voor alle PFAS verbindingen kunnen op basis van de RPF's omgerekend worden naar PFOA equivalenten en met de PFAS CALUX bioassay resultaten vergeleken worden (Figuur 5-3).



Figuur 5-3 Op PFOA equivalenten genormeerde gemeten concentratie versus PFAS CALUX resultaten voor de drie rijksbaggerdepots periode augustus-september 2022

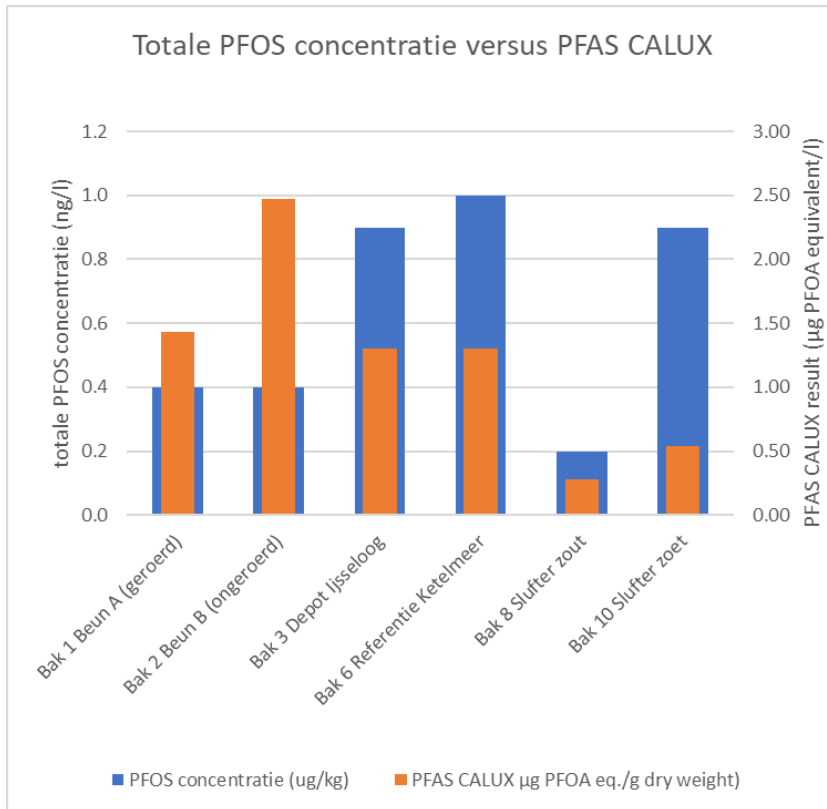
Met weglating van de Hollandsch Diep monsters ziet de relatie tussen de gemeten concentraties PFAS uitgedrukt in PFOA equivalenten en de PFAS CALUX resultaten in PFOA equivalenten er uit zoals weergegeven in Figuur 5-4.



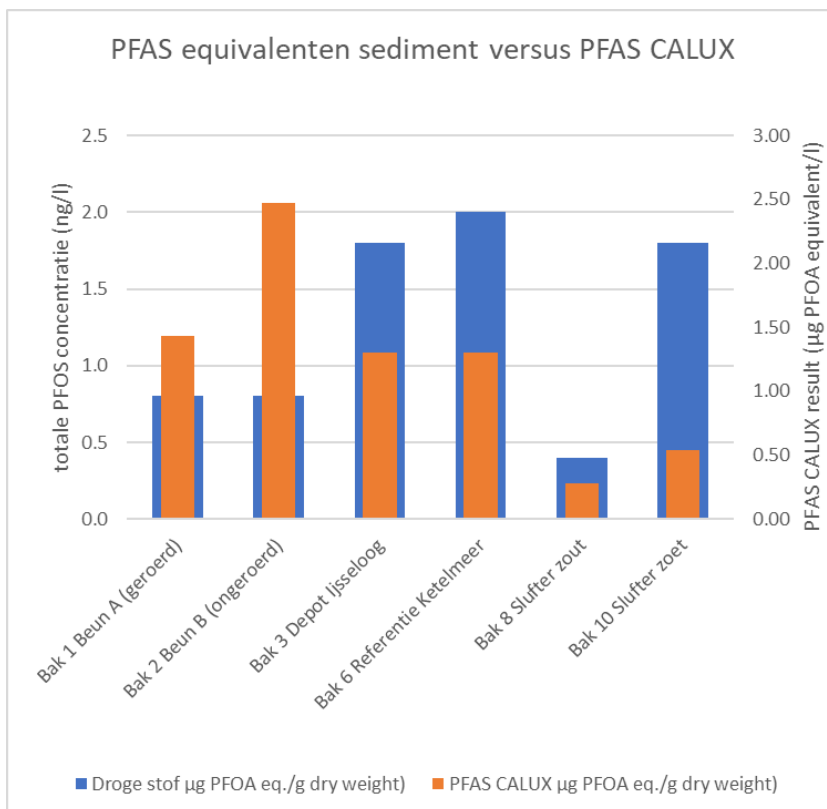
Figuur 5-4 Correlatie gemeten PFAS concentratie uitgedrukt in PFOA equivalenten versus PFAS CALUX resultaten exclusief Hollandsch Diep eluaat

5.2.2 Sedimentmonsters

De resultaten van de PFC CALUX bioassys met sediment zijn vergeleken met PFOS en PFOA equivalent genormeerde resultaten van de vaste fase bepaling in de sedimentmonsters zoals gebruikt in de bakken voor de buitenexperimenten (zie Hoofdstuk 5 deel 1). Figuur 5-5 geeft de resultaten voor PFOS en Figuur 5-6 de op PFOA equivalenten genormeerde sedimentconcentratie. BDS heeft identiek sediment ontvangen zoals toegepast in de buitenbakken.

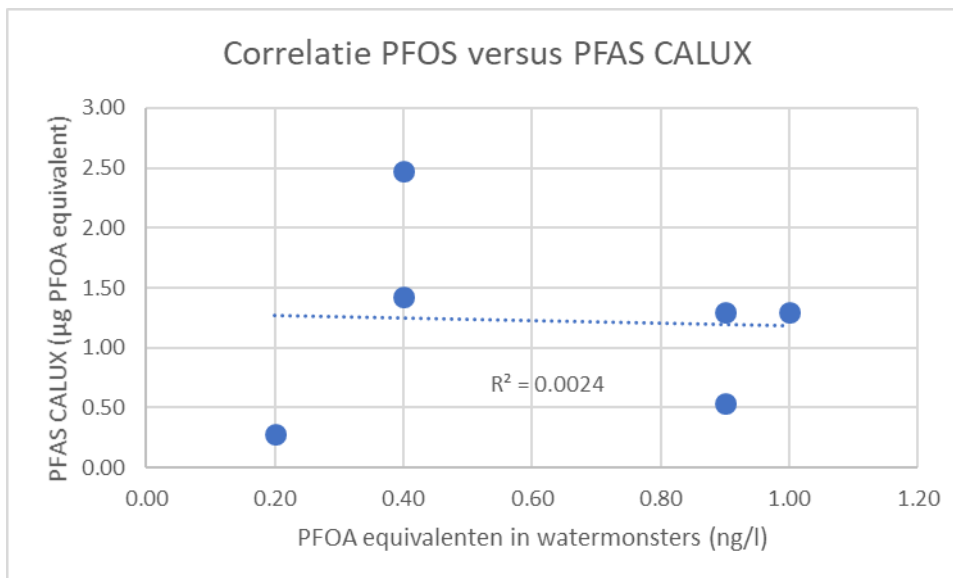


Figuur 5-5 De PFOS sediment concentratie versus PFAS CALUX resultaten voor 6 sedimenten (buitenbakken)

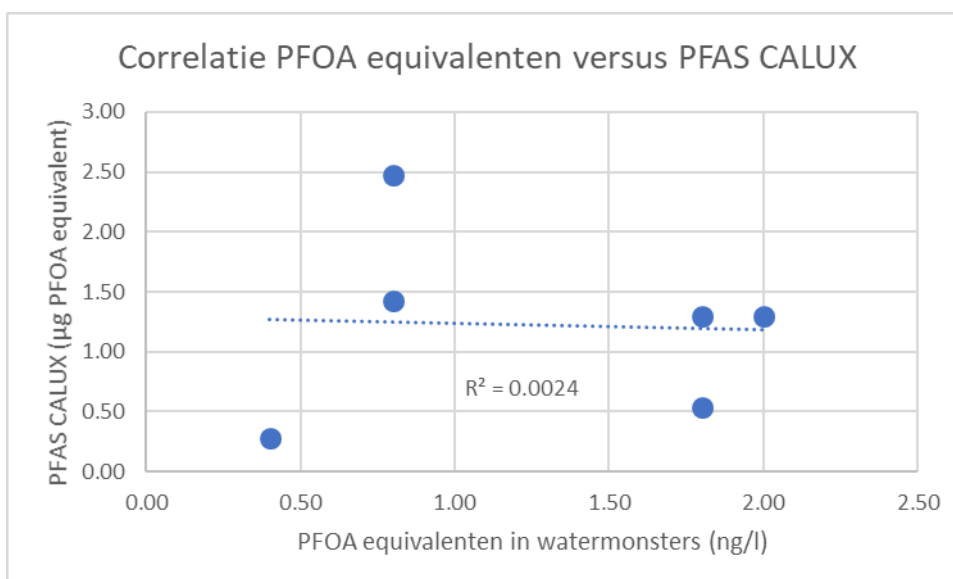


Figuur 5-6 De op PFOA equivalenten genormeerde sediment concentratie versus PFAS CALUX resultaten voor 6 sedimenten (buitenbakken)

In Figuur 5-7 en Figuur 5-8 wordt de correlatie tussen de sedimentconcentraties (in PFOS en PFOA equivalenten) en de PFC CALUX bioassays getoond.



Figuur 5-7 Correlatie gemeten PFOS concentratie versus PFAS CALUX resultaten



Figuur 5-8 Correlatie gemeten PFAS concentratie uitgedrukt in PFOA equivalenten versus PFAS CALUX resultaten

5.3 Discussie en conclusie PFC CALUX bioassays

5.3.1.1 Waterfase PFAS resultaten versus de PFC CALUX bioassays resultaten

De Hollandsch Diep monsters worden als uitbijters beschouwd. Er is weliswaar een monster genomen voor de PFC CALUX bioassays in dezelfde periode dat er een sterk verhoogde concentratie in zowel het depot eluaat als in het Hollandsch Diep gemeten is (medio september 2022) gemeten is, maar deze verhoogde PFAS waarden komen niet tot uitdrukking in de PFC CALUX resultaten. Dit doet vermoeden dat de verhoogde waarden mogelijk zeer tijdelijk zijn geweest, of beïnvloed door contaminatie.

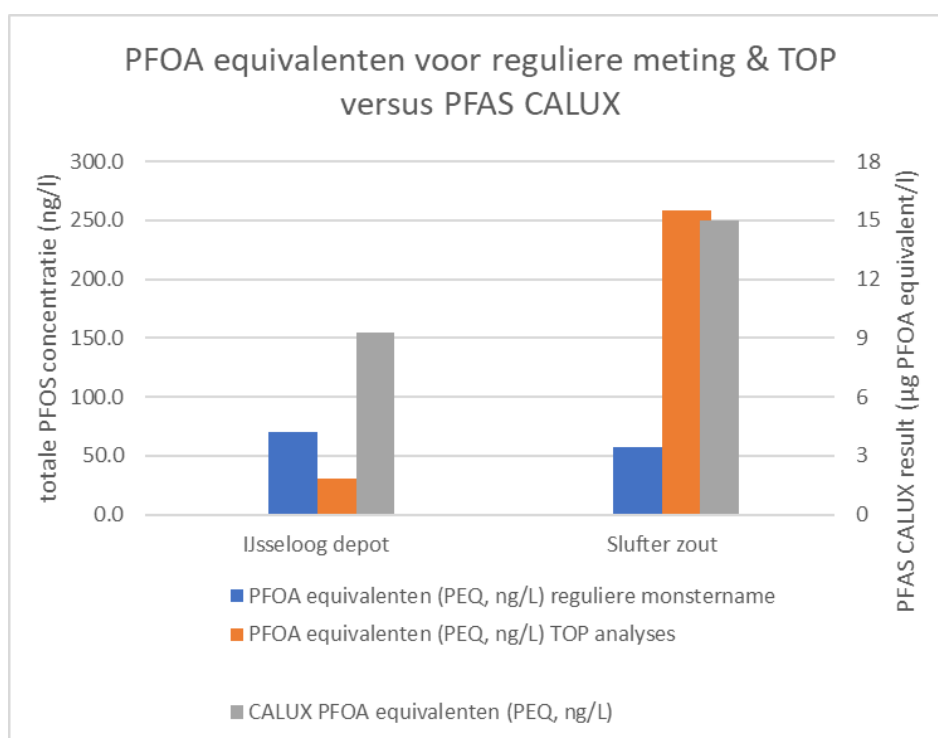
De PFC CALUX bioassays tonen aan de (eco)toxiciteit van PFAS verbindingen veroorzaakt wordt door een mengsel van verschillende PFAS verbindingen. Deze mengseltoxiciteit kan in de waterfase relatief goed gecorreleerd (R^2 van 0.82) worden met de door RIVM gepubliceerde methode voor het bepalen van het PFAS som effect uitgedrukt in PFOA equivalenten. Hierbij valt op dat in het eluaatwater de Slufter een relatief hogere toxiciteit heeft en IJsselooog juist een lagere toxiciteit.

5.3.1.2 Check op mogelijke rol precursors in verklaring PFC CALUX toxiciteit

Indien gekeken wordt naar de resultaten voor de TOP analyses (de precursors) kan een indicatieve vergelijking gemaakt worden door de resultaten van de schudproef voor IJsselooog en Slufter (zout) sediment in stap 1 te vergelijken met de eluaat concentraties voor IJsselooog en de Slufter. Dit zijn geen identieke monsters, ook de depot sediment monsters zijn momentopnamen. Het geeft een indruk of precursors een rol kunnen hebben gespeeld in de relatief hogere toxiciteit voor de Slufter en lagere toxiciteit voor IJsselooog. Tabel 16 en Figuur 5-9 geven de resultaten weer.

Tabel 16 Resultaten voor de reguliere monsternamen versus de TOP analyses voor de PFOA equivalenten vergeleken met de CALUX resultaten

U meetpunt	PFOA equivalenten (PEQ, ng/L) reguliere monsternamen	PFOA equivalenten (PEQ, ng/L) TOP analyses	CALUX PFOA equivalenten (PEQ, ng/L)
IJsselooog depot	70.02	30.79	9.30
Slufter zout	56.85	258.20	15.00



Figuur 5-9 PFOA equivalenten voor de reguliere versus TOP analyses versus de PFAS CALUX resultaten

Geconcludeerd wordt dat het waarschijnlijk is dat de precursors een rol spelen in de resultaten van de PFC CALUX bioassays voor PFAS. IJsselooog kent een relatief lage precursor concentratie en de Slufter een relatief hoge. De PFC CALUX bioassays zijn daarmee een

waardevolle aanvulling voor het beoordelen van de toxiciteit van (eluaat)water, waarbij de toxiciteit van de precursors impliciet meegenomen wordt.

5.3.1.3 Sediment fase PFAS resultaten versus de PFC CALUX bioassays resultaten

Voor de sediment beoordeling is er geen correlatie tussen de gemeten PFAS concentraties, de op PFOA equivalenten genormeerde PFAS concentraties en de PFC CALUX bioassays resultaten. Opvallend is dat Slufter (zout) relatief laag scoort in de PFC CALUX bioassays resultaten op basis van PFOA equivalenten (Figuur 5-6), terwijl het Slufter eluaat juist hoog scoorde en de TOP resultaten duidde dat dit mede veroorzaakt kon zijn door de relatief hoge precursor concentraties (Figuur 5-9).

Hoewel de PFC CALUX bioassays voor PFAS meerwaarde hebben voor het beoordelen van de (eco)toxiciteit in een complex PFAS mengsel en rekening houdend met de aanwezigheid van precursors is deze meerwaarde vooralsnog niet aanwezig voor het beoordelen van de sediment toxiciteit.

6 Hoofdstuk 6: Mogelijkheden tot fyto remediatie

6.1 Samenvatting

De doelstelling van deze studie is om snel inzicht te krijgen of fyto remediatie een realistisch methode is om PFAS-stoffen uit het oppervlaktewater van de Rijksbaggerdepots te zuiveren. Hiervoor zijn op vier verschillende locaties (Lobith, Eijsden, IJsselooog en Vianen), en op IJsselooog viermaal gedurende het jaar verschillende soorten planten verzameld en opgestuurd naar Agro control ter analyse op de opgenomen hoeveelheid PFAS. De gemeten concentraties in het plantmateriaal is vervolgens vergeleken met de gemiddelde PFAS concentraties in het nabijgelegen oppervlaktewater. Hierbij is gebruik gemaakt van analysegegevens die binnen het MWTL monitoringsprogramma zijn ingewonnen vanaf 2019-2022.

De gestelde hypothese vooraf was dat de verschillende PFAS stoffen niet gehinderd zouden worden door omzettingsprocessen in de plant en dat de opname van PFAS uit het in de plant opgenomen water 100% bedraagt (geen hindering). Indien deze hypothese klopt zal het door de plant opgenomen water gedurende het groeiseizoen continue accumuleren in de bladeren van de plant.

De resultaten variëren. De gemeten PFAS concentraties verschillen sterk per locatie en per plantsoort, ook tussen planten op dezelfde locatie. De gemeten PFAS concentraties in de planten zijn, overeenkomstig met de concentraties in het oppervlaktewater, het hoogst op IJsselooog, daarna Eijsden en daarna Lobith. Binnen de locaties varieert de concentratie van een individuele PFAS stof (en ook de som PFAS) van 0 tot 62.5 µg/kg d.s.. In 30 van de 60 monsters wordt er meetbare concentratie PFAS verbindingen aangetroffen, PFOS wordt eveneens in 30 monsters aangetroffen, daarna worden PFPeA(13), PFBA(11), PFDA (10) en PFBS(9) het frequentst aangetroffen. In de planten wordt dus vooral PFOS geaccumuleerd en daarna de kortere keten carboxylzuren.

Er kunnen vijf verschillende plantensoorten worden geïdentificeerd die bovengemiddelde PFAS concentraties hadden: Mos op de stenen, zuring, weegbree, grote egelskop en wolfspoot. De gemiddelde som PFAS concentratie voor deze vijf plantensoorten is ~25 µg/kg d.s. Op basis van deze gewasopname kan berekend worden hoeveel biomassa in de vorm van planten geoogst moet worden om door middel van fyto remediatie de PFAS emissie uit de rijksbaggerdepots te compenseren. Er wordt uitgegaan van een gewasopbrengst per hectare van 20-25.000 kg d.s./ ha. Fyto remediatie kan onder de gegeven omstandigheden met reeds aanwezige vegetatie ongeveer 0.6 gram/jaar/ha PFAS verwijderen.

Aangezien de emissie van de rijksbaggerdepots voor PFAS in de grootte orde van enkele grammen tot tientallen grammen ligt (zie Hoofdstuk 2) is een oppervlak van enkele tot tientallen hectaren nodig met planten geïrrigeerd met depot- (of oppervlakte)water waarvan het maaisel wordt verzameld en verwerkt (dit kan b.v. door middel van drogen en als biomassa verbranden bij hoge temperatuur, of door middel van 'inkuilen' in het depot). Gezien het oppervlak van de rijksbaggerdepots (enkele tientallen tot honderden ha, waarvan een deel als bermen en dijken) is de conclusies van deze verkenning naar de mogelijkheden voor fyto remediatie voor het verminderen van de PFAS emissie uit baggerspeciedepots voorzichtig positief. Meer onderzoek is gewenst.

6.2 Fytoremediatie

Fytoremediatie, is een saneringstechniek waarbij de contaminanten worden opgenomen en eventueel afgebroken door planten. In dit geval wordt er gekeken welke concentratie PFAS gemeten wordt in specifiek de bladeren van verschillende plantensoorten. Deze concentraties zijn vergeleken met de gemeten concentraties in het nabij gelegen oppervlaktewater. De verhouding hiertussen (de preconcentreringswaarde) geeft de efficiency van de onderzochte remediatie techniek weer.

In de literatuur wordt fyto-remediatie als een kosteneffectieve methode gezien om PFAS uit met name bodems te verwijderen^{9, 10, 11}. Vragen die centraal staan bij de studies uit de literatuur en die gedeeltelijk ook worden opgepakt tijdens deze studie zijn:

- Welke planten zijn het meest effectief?
- Op welke plek accumuleert de PFAS preferent (blad, stam, wortel)?
- Is de opname afhankelijk van de PFAS cocktail?
- Treedt er groeivertraging op?
- Is er een continue accumulatie gedurende het jaar?
- Tot welke maten is het mogelijk om PFAS te pre-concentreren?
- Hoe effectief kan deze techniek worden ingezet om PFAS te verwijderen uit bodem/ sediment/ oppervlaktewater?

Deze studies omschrijven laboratorium experimenten waarbij de planten zijn blootgesteld aan water met een constante en bekende (extreem hoge) PFAS concentratie, of veldlocaties met eveneens sterk verhoogde (mg/l range) PFAS concentratie. Hoe representatief deze resultaten zijn voor de "Nederlandse" omstandigheden, met (relatief) lage concentraties (in de ng/l range) voor niet gecultiveerde Nederlandse planten is niet bekend.

6.3 Doelstelling

De doelstelling van dit project is om inzicht te krijgen of fyto-remediatie een realistisch alternatief is voor het verwijderen van PFAS stoffen uit het oppervlaktewater, waaronder het eluaatwater van de rijksbaggerdepot.

6.3.1 Afkadering doelstelling

Er wordt vanuit gegaan dat de PFAS-stoffen niet zullen worden afgebroken, maar accumuleren in de plant. Het plantmateriaal dient dus nog oogsten verder te worden behandeld om daadwerkelijk PFAS-stoffen af te breken. Dit is geen onderdeel van dit projectvoorstel.

6.4 Methode

Om te verkennen of fyto-remediatie een realistisch methode is om PFAS-stoffen uit het oppervlaktewater van de Rijksbaggerdepots te zuiveren is een literatuurbespreking gedaan. Hierbij is specifiek gekeken oppervlaktewater. Dit houdt in dat er sprake moet zijn van (relatief)

⁹ Weiping Mei, Hao Sun, Mengke Song, Longfei Jiang, Yongtao Li, Weisheng Lu, Guang-Guo Ying, Chunling Luo, Gan Zhang, Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil-plant system: Sorption, root uptake, and translocation, Environment International, Volume 156, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106642>

¹⁰ Shahsavari Esmail, Rouch Duncan, Khudur Leadin S., Thomas Duncan, Aburto-Medina Arturo, Ball Andrew S., Challenges and Current Status of the Biological Treatment of PFAS-Contaminated Soils, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, volume 8, 2021, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.602040>

¹¹ Huff DK, Morris LA, Sutter L, Costanza J, Pennell KD. Accumulation of six PFAS compounds by woody and herbaceous plants: potential for phytoextraction. Int J Phytoremediation. 2020; 22(14): 1538-1550; doi: 10.1080/15226514.2020.1786004.

lage PFAS concentraties, overeenkomstig met de concentratie range (20-150 ng/l som PFAS³¹).

Op vier verschillende plekken zijn bladeren van diverse planten verzameld en de PFAS concentratie in de planten is gemeten. De in de planten gemeten concentraties zijn vergeleken met de [PFAS] in het nabij gelegen oppervlaktewater.

6.4.1 Beschrijving veldlocaties

In totaal is op vier verschillende data veldwerk uitgevoerd op IJsseloog (16-6-2022, 18-8-2022, 16-9-2022 en 25-10-2022), eenmaal langs de Lek nabij Vianen (6-9-2022), eenmaal nabij Lobith ponton (6-9-2022) en eenmaal nabij Eijsden ponton (5-9-2022). Van al deze locatie (met als uitzondering Vianen) is een langjarige trend in het oppervlaktewater van [PFAS] beschikbaar. Hierdoor is het mogelijk om de gemeten concentratie in de bladeren direct te vergelijken met de gemeten concentraties in het oppervlaktewater.

Afwijkend hiervan is ervoor gekozen om ook een monster te nemen in Vianen. Het genomen monster betreft een zogenaamde waakboom (Figuur 6-1 linksboven). Dit is een boom die op een strekdam midden in de rivier staat. De aanname dat het water dat de plant opneemt volledig afkomstig is van het oppervlaktewater van de Lek is na verwachting hier het meest valide.



Figuur 6-1 Geeft een overzicht van de bemonsterde veldlocaties, Linksboven waakboom nabij Vianen, rechtsboven overzicht IJsseloog, linksonder locatie nabij ponton Lobith, rechtsonder locatie nabij ponton Eijsden.

In totaal zijn 60 planten verzameld en door agro control geanalyseerd op PFAS. Agro control rapporteert 23 verschillende PFAS stoffen. De 60 genomen monsters zijn als volgt verdeelt over de verschillende locaties, zie Tabel 17:

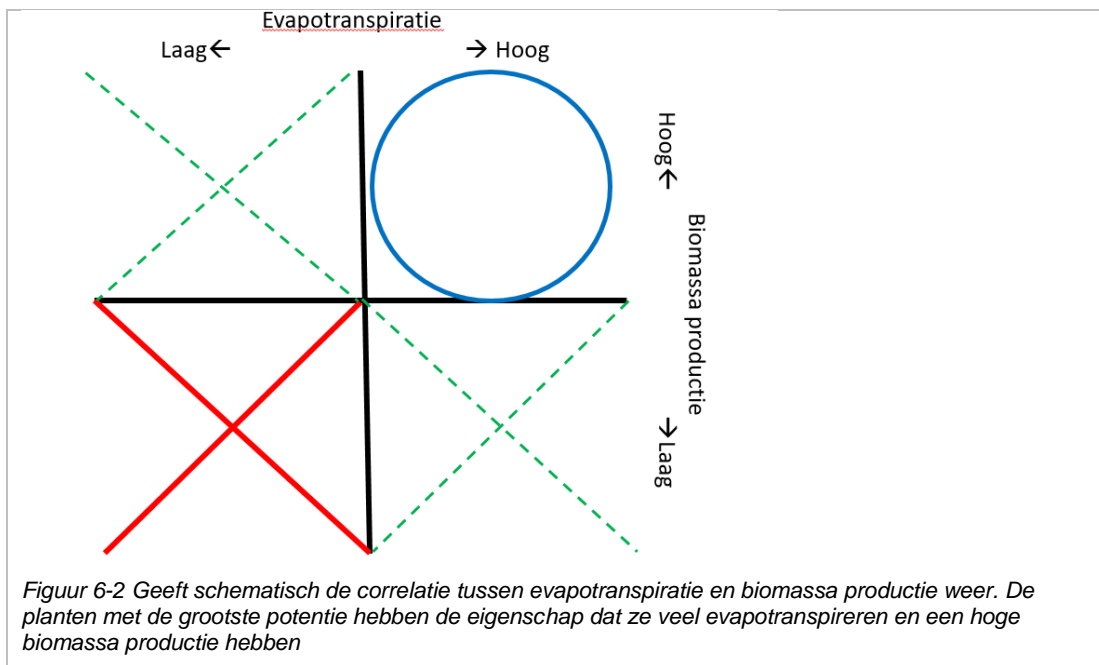
Tabel 17 Locaties en data van monsternamen versus het aantal door Agro control uitgevoerde PFAS analyses

Locatie	Datum	Aantal
IJsseloog	16-6-2022	14
	18-8-2022	7
	16-9-2022	6
	25-10-2022	6
Vianen	6-9-2022	1
Lobith	6-9-2022	8
Eijsden	5-9-2022	18
Totaal		60

Er is gewacht met het plannen van de tweede bemonsteringsronde totdat de PFAS concentraties van de eerste ronden binnen waren. Zodat de bemonsterde planten tijdens deze ronden konden worden afgestemd met de gemeten PFAS concentratie in de planten tijdens de eerste ronden.

6.4.2 Selectie criteria plantensoorten

Voorafgaand aan het veldwerk is een bondige literatuurstudie uitgevoerd waarbij duidelijk de gewenste eigenschappen van de te bemonsteren planten schematisch is weergegeven in Figuur 6-2. De meest optimale plantensoorten hebben de eigenschap dat ze veel water verdampen (hoge evapotranspiratie) en een hoge biomassa productie. De combinatie van deze eigenschappen betekent dat er veel water opgenomen en verdampt wordt door de plant en dat de plant een snelle groei doormaakt. Uitgaande van het ongehinderd opnemen door de wortels en transporteren van de PFAS stoffen naar de bladeren zou dit tot de hoogste PFAS verwijdering uit water leiden. Bij de bemonstering is van bestaande begroeiing uitgegaan, er zijn geen planten gepland.



6.4.3 Aannames

Bij het uitwerken van de verkregen resultaten tijdens deze studie moeten verschillende aannames worden gedaan. De belangrijkste worden hieronder weergegeven:

1. De bemonsterde planten zijn uitsluitend blootgesteld aan het nabije oppervlaktewater, de geaccumuleerde PFAS is dus daaruit afkomstig
2. De PFAS concentratie zijn dermate laag dat er geen beïnvloeding is van de fysiologie van de plant/boom
3. De PFAS worden uitsluitend geaccumuleerd in de bladeren en niet in de wortels of stengel
4. Evapotranspiratie is een directe indicator voor de aanrijking van PFAS stoffen.
5. PFAS verdampst niet uit de bladeren
6. De PFAS opname is gelijk aan de antropogene gadolinium opname
 - a. Dit is voor PFAS niet relevant, maar hierdoor kan de verdampingsfactor van het verdampte water bepaald worden.
7. PFAS wordt niet afgebroken in de plant, ook niet deels (geen precursor omzettingen)

Een aantal aannames zijn aantoonbaar niet 100% juist (1, 3, 4), onder discussie (2, 5) of onbekend (6,7). De studie is echter een screening op de potentie voor fyto-remediatie/-concentratie van PFAS. Tijdens deze studie wordt ervan uitgegaan dat deze aannames correct zijn, of dat ze geen invloed hebben op de interpretatie van de verkregen resultaten.

6.4.4 Evapotranspiratie

Rijkswaterstaat meet sinds het voorjaar van 2008 op alle MWTL locaties de zeldzame aardelementen (elementen lanthaan tot lutetium). Zeldzame aardelementen hebben een vrijwel identiek en voorspelbaar geochemisch gedrag en komen van nature in lage (<1ng/l) concentraties voor. Vanaf 1985 worden gadolinium houdende chelaten veelvuldig in rivieren gemeten, waarbij deze antropogene gadolinium vrijwel identiek gedrag heeft als het water. In Nederland worden de hoogste concentraties antropogene gadolinium gemeten in Lobith, waarbij een seizoen fluctuatie zichtbaar is met maximale concentraties van 800ng/l in de zomer en lagere concentraties in de winter 100-200ng/l. De antropogene gadolinium concentraties in de Maas nabij Eijsden zijn lager en variëren tussen de 5-40ng/l. Door aan te nemen dat de opnamen van de gadolinium houdende chelaten in de planten gelijk is aan de opname van de PFAS stoffen, is het mogelijk door de antropogene gadolinium concentraties te meten in de planten vast te stellen hoeveel oppervlaktewater in het blad verdampt is. Daarmee is het theoretisch mogelijk om per individuele plant/ blad de individuele blootstelling aan PFAS (volume x concentratie) vast te stellen, wat direct vergeleken kan worden met de gemeten PFAS concentratie in het blad.

6.4.5 Extractietechniek plantmateriaal tbv analyse voor zeldzame aardelementen

Hiervoor zijn 30 monsters met een verhoogde PFAS concentratie (minstens één stof boven de 0,1µg/kg) geselecteerd. Er is tussen de 50-100mg veldvochtig materiaal afgewogen en 30ml 30% H₂O₂ toegevoegd, vervolgens gedurende 30 minuten in een ultrasoonbad geplaatst. Het monster is daarna gedurende 72uur met een frequentie van 120 rpm geschud. Tot slot is 1% 63% HNO₃ ultrapuur toegevoegd en is door de Universiteit Utrecht de zeldzame aardelement concentratie met een ICPMS gemeten.

Aangezien niet het volledige materiaal was opgelost is het materiaal op het eind gefiltreerd en is het droogstof gewicht na de extractie op de filter afgewogen. Daarnaast is ook het droogstof percentage van het oorspronkelijke monstermateriaal vastgesteld. Op basis hiervan is de extractie efficiency bepaald en de resultaten zijn hiervoor gecorrigeerd.

6.5 Resultaten

De bemonstering op IJsselooij zijn uitgevoerd door Marc Verheul in samenwerking met een biologie student van de Universiteit Leiden Marouane El Boujadayni. De overige veldwerken

zijn uitgevoerd door Marc Verheul en Gerben van Geest, ecoloog bij Deltares. Foto's van de verzamelde planten zoals ze zijn opgestuurd naar Agro control zijn gegeven in Bijlage F. In Tabel 18 staan de plantensoorten, locaties en bemonsteringsdata gegeven van alle verzamelde monsters:

Tabel 18 Waargenomen plantensoorten

Nummer	Locatie- soort_ bemonsteringsdatum (in 2022)	Nummer	Locatie- soort_ bemonsteringsdatum (in 2022)
1	IJsseloog_wilgenroosje_16-6	Alle planten zijn direct in de nabij van het ponton genomen	
2	IJsseloog_vlinderstruik_16-6	1	Lobith - schietwilg
3	IJsseloog_bramen_16-6	2	Lobith - rietgras
4	IJsseloog_jacobskruid_16-6	3	Lobith - beklieerde duizendknoop
5	IJsseloog_zuring_16-6	4	Lobith - neilganzenvoet
6	IJsseloog_boksdoorn_16-6	5	Lobith - braam
7	IJsseloog_brandnetel_16-6	6	Lobith - zwarte populier
8	IJsseloog_biezenknoppen_16-6	7	Lobith - katwilg
9	IJsseloog_schietwilg_16-6	8	Lobith - welriekende ganzenvoet
10	IJsseloog_zwarte populier_16-6	Alle planten zonder verdere locatie specificatie zijn nabij de pont genomen	
11	IJsseloog_adelaarsvaren_16-6	1	Eysden - scherpe zegge
12	IJsseloog_smallle weegbree_16-6	2	Eysden - perzenkruid
13	IJsseloog_zoete kers_16-6	3	Eysden - liesgras, doodlopende arm van de Maas
14	IJsseloog_schietwilg buiten het depot_16-6	4	Eysden - echte waterkers
15	IJsseloog - wolfspoot_18-8	5	Eysden - groot moerasscherm
16	IJsseloog - koninginnenkruid_18-8	6	Eysden - rode ganzenvoet
17	IJsseloog - jacobskruid_18-8	7	Eysden - riet, direct naast het ponton
18	IJsseloog - weegbree_18-8	8	Eysden - rietgras
19	IJsseloog - zuring_18-8	9	Eysden - veenwortel
20	IJsseloog - rietgras_18-8	10	Eysden - gele plomp
21	IJsseloog - mos onder water_18-8	11	Eysden - gele list
22	IJsseloog - Weegbree_16-9-2022	12	Eysden - aarveder kruid
23	IJsseloog - Zuring_16-9-2022	13	Eysden - grote ezelskop
24	IJsseloog - Grote Egelskop_16-9-2022	14	Eysden - zeebies
25	IJsseloog - Schietwilg_16-9-2022	15	Eysden - sterrenkroos, doodlopende arm van de Maas
26	IJsseloog - Rietgras_16-9-2022	16	Eysden - draadalg
27	IJsseloog - Zoete kers_16-9-2022	17	Eysden - kikkerbeet, doodlopende arm van de Maas
28	IJsseloog - afgevallen bladeren op de grond- Schiereiland 2_25-10-2022	18	Eysden - katwilg
29	IJsseloog - afgevallen bladeren op de grond (nabij het pomphuis) 1_25-10-2022		
30	IJsseloog - Wilgenroos_25-10-2022		
31	IJsseloog - Boswilg_25-10-2022		
32	IJsseloog - Schietwilg_25-10-2022		
33	IJsseloog - Rietgras_25-10-2022		
Bladeren zijn onderaan de populier verzameld			
1	Vianen - populier		

De planten zijn zo dicht mogelijk bij het oppervlaktewater genomen, bij voorkeur hadden ze zichtbaar wortels in het water. Dit was echter niet mogelijk op de veldlocatie nabij het ponton van Lobith. De waterstand van de Rijn tijdens de bemonstering stond laag. De bemonsterde planten stonden ~1-4m boven de waterstand tijdens het bemonsteren. De aanname dat deze planten uitsluitend zijn blootgesteld aan het oppervlaktewater in de Rijn is discutabel. De seizoenfluctuatie in de waterstand is een eigenschap van de Rijn, een deel van het jaar is er wel opname uit Rijnwater, waardoor er toch voor gekozen is om de monsters te nemen.

6.5.1 PFAS concentratie in het oppervlaktewater

Hiervoor is gebruik gemaakt van de MWTL monitoringsdata van Rijkswaterstaat. In Tabel 19 staan de gemiddelde concentraties (2019-2022) van de gemeten PFAS stoffen weergegeven waarvan op minimaal 1 locatie de gemiddelde concentratie >0,1ng/l was. Het PFAS stoffenpakket in het water komt niet volledig overeen met het PFAS stoffenpakket in de planten. Deze stoffen zijn niet meegenomen in de evaluatie van de resultaten.

Tabel 19 Geeft een overzicht van de gemiddelde PFAS concentratie (2019-2022) in het oppervlaktewater, nabij de bemonsteringslocaties van de planten

Gemiddelde conc. (ng/l) (2019-2022)	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
IJsselooog	8.5	6.3	5.0	3.0	4.2	1.0	0.9
Lobith	3.9	2.8	2.6	1.3	2.2	0.3	0.2
Eijsden	3.5	3.0	3.2	2.0	3.6	0.3	0.4
	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOA	6:2 FTS	GenX
IJsselooog	7.9	0.3	1.9	0.2	17.8	0.4	0.1
Lobith	7.9	0.2	1.3	0.1	3.6	0.9	0.0
Eijsden	3.9	0.2	0.8	0.1	3.2	1.3	0.2

De gemiddelde PFOS concentratie in het IJsselooog wordt omhooggetrokken door recente verhoogde concentraties, zonder deze metingen is de gemiddelde concentratie 15.2ng/l. De verhoogde PFBA concentraties (december 2020-april 2021) in Lobith zijn buiten de berekening van de gemiddelde concentratie gelaten. Alle niet gerapporteerde concentraties zijn gemiddeld <0,1ng/l.

6.5.2 PFAS concentratie in de planten

PFAS concentraties in de genomen planten zijn gegeven in Tabel 20. De door Agro control verstrekte concentraties zijn op twee manieren aangepast. De detectielimieten van Agro control voor de accreditatie zijn <1 µg/kg. na overleg met de coördinator van het laboratorium van agro control zijn de resultaten vanaf <0.1 µg/kg beschikbaar gesteld. Deze resultaten vallen wel buiten de gegarandeerde kwaliteitscontrole van Agro control. De gerapporteerde concentraties waren tevens in µg/kg "veldvochtig", in het laboratorium van Deltares zijn in 30 planten de droogstof percentages bepaald, zodat het mogelijk was om de gerapporteerde concentraties om te zetten in µg/kg droog stof. Hierbij is aangenomen dat er geen PFAS verdampt, afbreekt of anderszins beïnvloed wordt tijdens het drogen. In het vervolg van het rapport worden alleen de µg/kg droog stof concentraties gebruikt.

Tabel 20 Geeft een overzicht van het aantal monsters waarin een meetbare concentratie PFAS-stof aanwezig was en de maximaal gemeten concentratie van deze PFAS-stof.

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
Aantal [PFAS] >0.1 µg/kg d.s.	11	13	10	4	7	7	10
Max [PFAS] µg/kg d.s.	7.7	20.2	11.1	0.3	0.9	1	11.7
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOA	6:2 FTS	GenX	
Aantal [PFAS] >0.1 µg/kg d.s.	9	6	1	30	8	5	
Max [PFAS] µg/kg d.s.	0.7	0.3	0.1	62.52	0.6	0.2	

Uit Tabel 20 kan worden opgemaakt dat PFOS het vaakst (30 keer) boven de detectielimiet (de niet geaccrediteerde 0.1 µg/kg) is gemeten en ook de hoogste concentratie (62.5 µg/kg d.s.) gemeten is in de planten. Na PFOS zijn PFPeA (koolstofketen van 5), PFBA (4), PFHxA (6) en PFDA(10) de PFAS stoffen die het vaakst worden aangetroffen. De PFAS stoffen met een carbonzuur reactieve groep (eindigend op een "A", worden vaker gemeten dan de PFAS

stoffen met een sulfonzuurgroep (eindigend op een "S") als reactieve groep. In Tabel 21 worden de gemiddelde som en PFOS concentraties per locatie weergegeven.

Tabel 21 Geeft het overzicht van de gemiddelde [PFAS]³¹ en de gem. [PFOS] in de planten weer

	IJsselooog	Lobith	Eijsden
Gem som ³¹	10.2	1.4	2.9
Gem PFOS	8.4	0.0	1.7

Locatie Vianen is hierbij buiten beschouwing gelaten aangezien er geen meetbare concentraties in de waakboom nabij Vianen. Uit Tabel 21 kan worden opgemaakt dat in de planten genomen op het IJsselooog de gemiddelde [PFAS]³¹ concentratie 3-10x hoger ligt dan in Eijsden en Lobith De gemiddelde [PFOS] ligt 5 tot ∞ hoger in de planten genomen op het IJsselooog.

Op basis van de gemiddelde [PFAS] stoffen en de gemiddelde oppervlaktewater concentraties (2019-2022) is het mogelijk om de gemiddelde aanrijksfactoren in de planten te berekenen, deze zijn weergegeven in Tabel 22. De aanrijksfactoren zijn bepaald ten opzichte van de droog stof concentraties van de planten.

Tabel 22 De berekende gemiddelde aanrijksfactoren per veldlocatie per PFAS stof

Aanrijksfactoren	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
IJsselooog	210	292	49	18	29	160	1347
Lobith	0	497	0	0	0	0	0
Eijsden	0	77	208	0	0	0	653
Aanrijksfactoren	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	6:2 FTS	GenX
IJsselooog	17	0	31	69	469	196	310
Lobith	0	0	0	0	10	0	0
Eijsden	0	0	0	0	528	25	0

Uit Tabel 22 kan worden opgemaakt dat de maximale (1347x) gemiddelde aanrijksfactoren per locatie gevonden worden bij PFDA (koolstofketen van 10). PFOS (koolstofketen van 8) en PFPeA (koolstofketen van 5) hebben gemiddelde aanrijksfactoren van ~500x. Deze data zou dus betekenen dat bij een aselectieve bemonstering de verwachte concentratie in de planten ongeveer 500x hoger is dan in het oppervlakte water voor PFOS en PFPeA en 1350 keer hoger voor PFDA. In Tabel 23 staan de berekende aanrijksfactoren per bemonsteringsronde op IJsselooog weergegeven.

Tabel 23 Geeft de aanrijksfactoren per bemonsteringsronde op het IJsseloog weer.

Bemonstering IJsseloog	N	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
16-6-2022	17	419	483	-	-	-	-	3742
18-8-2022	7	0	463	51	0	30	147	2449
16-9-2022	6	250	294	52	55	43	333	542
25-10-2022	6	346	13	40	20	12	41	28
		PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	6:2 FTS	GenX
16-6-2022		-	-	-	-	571	-	-
18-8-2022		0	0	0	0	857	0	0
16-9-2022		36	0	62	617	324	539	421
25-10-2022		21	0	40	0	43	83	561

De resultaten uit Tabel 23 kunnen alleen direct worden vergeleken als er aangenomen kan worden dat de bemonsteringen iedere ronde representatief was. Hiermee wordt bedoeld dat de daadwerkelijk genomen monsters geen noemenswaardige invloed heeft op de berekende aanrijksfactoren.

Uit tabel xxx kan verder worden opgemaakt dat de aanrijksfactoren tijdens de eerste twee bemonsteringsrondes hoger zijn dan tijdens de laatste twee rondes voor: PFPeA, PFDA en PFOS. Alleen PFBA lijkt stabiel gedurende het jaar, en de stoffen PFBS, PFHxS, PFHpS, 6:2 FTS en GenX lijken de aanrijksfactoren tijdens de laatste twee bemonsteringsrondes hoger. In Tabel 24 worden de gemiddelde aanrijksfactoren per plantensoort weergegeven.

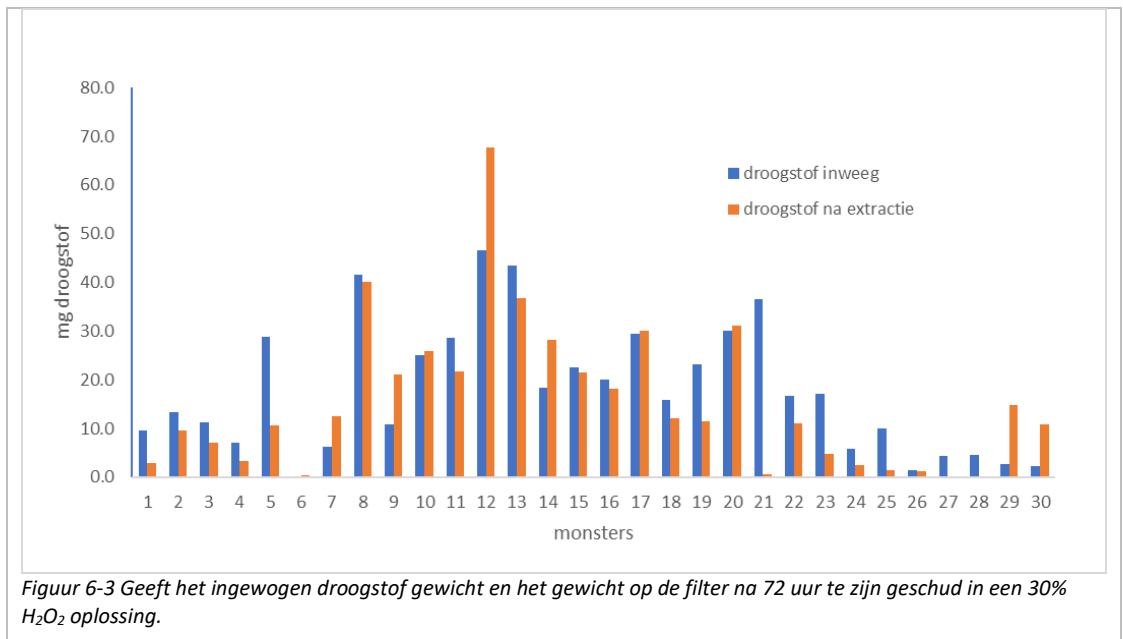
Tabel 24 De vastgestelde aanrijksfactor per plantensoort per PFAS-stof op het IJsselooig. "n" geeft het aantal planten weer waarop de gemiddeldes zijn berekend. De som [PFAS] 31 geeft de gemiddelde som concentratie PFAS in de desbetreffende plant weer.

Plantensoort	n	[PFAS] ³¹	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFTeDA
wilgenroosje	2	6.4	455	0	40	33	12	0	0	13737
jacobskruiskruid	3	4.5	0	0	0	0	0	0	0	0
zuring	3	10.1	154	242	7	0	0	0	37	0
schietwilg	4	3.1	239	16	15	0	18	77	0	0
Weegbree	3	48.0	71	122	159	22	39	274	1905	27475
zoete kers	2	5.0	324	0	0	0	0	51	1871	27475
Bladeren op de grond	2	3.4	301	8	0	17	0	0	56	13737
rietgras	3	0.3	4	16	0	0	0	0	0	0
mos op de stenen	1	49.0	0	0	0	0	212	1026	13109	0
wolfspoot	1	36.0	0	3209	0	0	0	0	1345	0
grote egelskop	1	13.4	614	222	100	99	118	308	112	27475
zwarte populier	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
adelaarsvaren	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
vlinderstruik	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
bramen	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
boksdooorn	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
brandnetel	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
biezenknoppen	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
schietwilg aan de buitenkant	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	0
Plantensoort	n	[PFAS] 31	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	6:2 FTS	GenX	[PFAS] 31	
wilgenroosje	2	6.4	19	27	90	12807	124	842	111	
jacobskruiskruid	3	4.5	0	0	251	0	0	0	78	
zuring	3	10.1	0	0	402	0	83	0	176	
schietwilg	4	3.1	22	40	20	6404	186	0	54	
Weegbree	3	48.0	13	53	2364	6404	249	0	834	
zoete kers	2	5.0	6	0	6	0	124	842	86	
Bladeren op de grond	2	3.4	19	0	11	0	0	421	59	
rietgras	3	0.3	0	0	6	0	0	281	6	
mos op de stenen	1	49.0	0	0	1856	51228	0	0	851	
wolfspoot	1	36.0	0	0	818	0	0	0	625	
grote egelskop	1	13.4	89	160	168	12807	1492	842	233	
zwarte populier	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
adelaarsvaren	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
vlinderstruik	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
bramen	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
boksdooorn	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
brandnetel	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
biezenknoppen	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	
schietwilg aan de buitenkant	1	0.0	0	0	0	0	0	0	0	

Van de 18 verschillende plantensoorten die bemonsterd en geanalyseerd zijn, zijn er 10 plantensoorten met een vast te stellen aanrijdingsfactor. Van 8 planten is dus geen verhoogde PFAS concentratie in de bladeren aangetroffen.

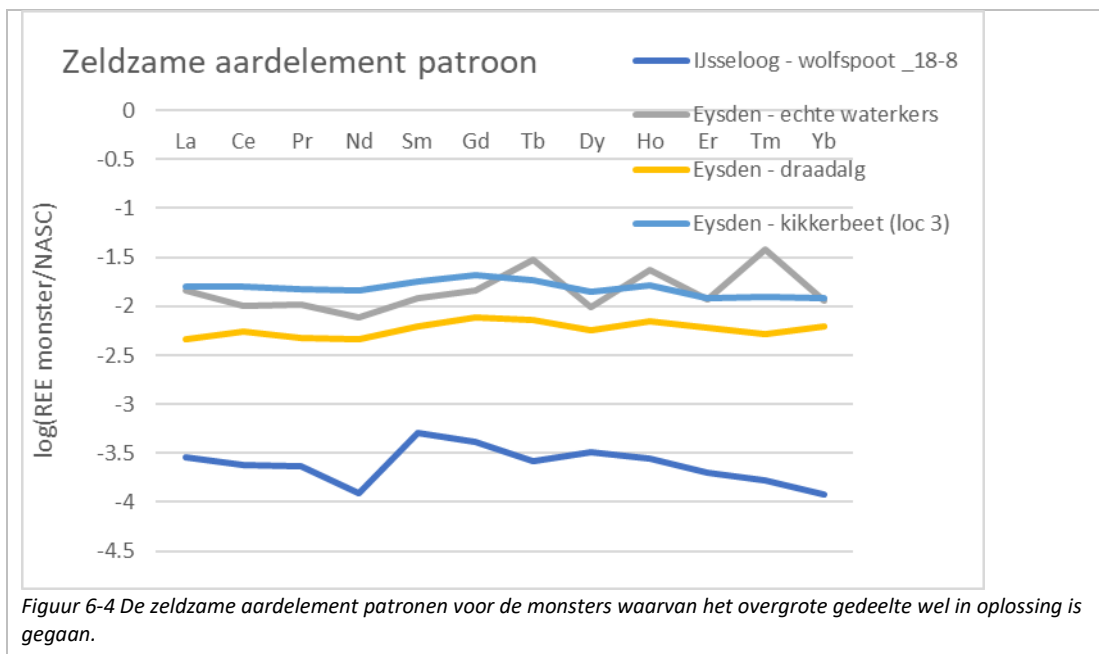
6.5.3 Verdampingsindex op basis van zeldzame aardelementen

Er is geprobeerd door in de planten de antropogene gadolinium concentratie te bepalen. De gedachten is dat de MRI chelaten die eveneens aanwezig zijn in het oppervlaktewater in IJsseloog, Lobith en Eijsden, net als de PFAS stoffen zouden worden opgenomen in de planten en accumuleren in de bladeren. Hiervoor zijn de bemonsterde bladeren ontsloten en vervolgens zijn de zeldzame aardelementen geanalyseerd door de Universiteit Utrecht met een ICPMS. In eerste instantie is de efficiency van de ontsluiting berekend op basis van het ingewogen natgewicht, droogstof gehalte en het gewicht op een filter na de ontsluiting. Deze resultaten zijn weergegeven in Figuur 6-3.



Uit Figuur 6-3 kan worden opgemaakt dat het droogstof gewicht na de extractie ontsluiting in nagenoeg gelijk is aan het ingewogen droogstof gewicht. Dit betekent dat het overgrote gedeelte van de bladeren niet is opgelost na 72 te zijn geschud met 30% H₂O₂. De uitzonderingen hierop zijn de monsters 1, 5, 21, 27 en 28. Een groot gedeelte van deze monsters lijkt wel te zijn opgelost.

In Figuur 6-4 staan de zeldzame aardelement patronen weergegeven.



Uit Figuur 6-4 kan worden opgemaakt dat er geen zichtbare gadolinium anomalie in de bladeren aanwezig is, zelfs in de bladeren waarvan de extractie/ ontsluiting relatief efficiënt is geweest. Ook bij de overige monsters is er geen gadolinium anomalie zichtbaar. Dit kan op twee manieren worden verklaart:

- Antropogeen gadolinium wordt niet opgenomen in de planten danwel getransporteerd naar de bladeren.
- Antropogeen gadolinium wordt in de niet opgeloste delen van de bladeren opgeslagen.

Op basis van de huidige resultaten is het niet mogelijk om deze twee verklaringen te ontkrachten danwel te bevestigen. Het is niet mogelijk gebleken om op basis van de antropogene gadoliniumconcentratie de evapotranspiratie indexen per plant te berekenen. Hierdoor kunnen we niet anders dan aannemen dat de gemeten PFAS in de bladeren afkomstig is uit het oppervlaktewater.

6.6 Discussie

In totaal zijn 60 verschillende planten van 4 verschillende locaties bemonsterd. Op het IJsselooog zijn op vier verschillende data vanaf het late voorjaar (16-6-2022) tot het begin van de herfst (25-10-2022) planten verzameld en geanalyseerd. In 30 van de 60 monsters zijn daadwerkelijk verhoogde ($>0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.s.) PFAS concentraties aangetroffen. Met name PFOS, maar ook PFBA, PFPeA, PFDA en PFBS worden verhoogd aangetroffen in de planten.

De hypothese vooraf was dat de PFAS concentraties in het oppervlaktewater dermate laag waren dat de aanrijdingsfactoren in de planten voor alle stoffen min of meer gelijk zouden moeten zijn. Daarnaast was het de verwachting dat de aanrijking per plantensoort uitsluitend af zou hangen van de verdamping en de blootstelling aan het met PFAS verontreinigde oppervlaktewater. Tot slot werd verwacht dat de aanrijking van de verschillende PFAS stoffen door het jaar heen toeneemt, ook buiten het groeiseizoen en als functie van de evapotranspiratie, aangezien door de verdamping van water uit de bladeren PFAS gedurende het gehele jaar continue accumuleert.

De hypothese dat de PFAS stoffen, ondanks de lage concentraties in het oppervlaktewater, niet preferent worden opgenomen of worden tegengehouden in de wortels, stengels etc. lijkt niet valide. Ook de hypothese dat evapotranspiratie een lineair proces is, waarbij de hoeveelheid verdampt water de concentratie in het blad bepaald, kan op basis van deze resultaten niet eenduidig bevestigd worden.

De verkregen resultaten kunnen op verschillende manieren wel worden verklaart, namelijk:

1. De planten zijn niet blootgesteld aan het PFAS verontreinigde oppervlaktewater, maar aan regenwater/ schoon kwelwater
2. PFAS stoffen worden niet opgenomen door de wortels
3. De PFAS stoffen worden voordat het sap in de bladeren komt vastgelegd in de stengel
4. De PFAS stoffen kunnen net als het water via de huidmondjes (Stomea) van de plant verdampen
5. Door blootstelling van de bladeren aan zonlicht waardoor er ozon gevormd wordt is het mogelijk dat de ozon de PFAS afbreekt.

Verklaring 1, is getoetst door de antropogene gadolinium concentratie vast te stellen. Deze resultaten waren echter niet bruikbaar om hierover uitspraken te doen. Het kan dus niet worden uitgesloten dat dit een significante invloed heeft op de verkregen resultaten.

Verklaring 2, kan niet volledig worden uitgesloten voor individuele stoffen en planten. Mocht dit inderdaad het geval zijn is dit een essentieel selectie criterium voor welke planten gebruikt kunnen worden bij het opnemen van PFAS stoffen.

Verklaring 3, hierover is voor een select aantal planten en PFAS stoffen literatuur beschikbaar. De vuistregel die hieruit naar voren komt is dat de PFAS stoffen met <8 koolstof atomen preferent naar de bladeren worden getransporteerd, de PFAS stoffen met >8 koolstof atomen in de wortels/ bladeren accumuleren (Shahsavari, E et al, 2021).

Verklaring 4, met name de korte keten PFAS stoffen (minder dan 5 koolstofatomen) hebben kookpunten die dicht in de buurt liggen van water (PFBA =120°C, PFBS =210°C, PFOA =189°C, PFOS =260, °C, PFDA=218°C), dit in combinatie met de lage dampspanning van de verschillende PFAS stoffen bij 20°C (PFOS =0.002 mm Hg, PFOA =0.525-10, PFBS 0.027 mm Hg (Kaiser, M.A. et al. 2005). Verdamping van korte keten PFAS stoffen uit de bladeren via de huidmondjes kan niet uitgesloten worden.

Verklaring 5, bladeren worden blootgesteld aan UV-licht waardoor er afhankelijk van de mate van blootstelling radicalen, zoals ozon gevormd kunnen worden in de bladeren. Het vormen van ozon door middel van blootstelling aan UV-licht is een methode waarmee PFAS stoffen kunnen worden afgebroken tot anorganisch fluor¹². In dit geval hoeft de desbetreffende PFAS stof niet volledig afgebroken te worden tot anorganisch fluor, maar is het voldoende om één koolstof-fluor verbinding te breken, dit heeft namelijk tot gevolg dat de stof specifieke detectietechniek deze stof niet meer detecteert. Als dit daadwerkelijk een rol speelt zouden de gerapporteerde PFAS concentraties dus onderschattingen zijn van de daadwerkelijk door de planten opgenomen PFAS zijn.

De relevante van de vijf hierboven genoemde verklaringen zal zeer waarschijnlijk per PFAS stof en plantsoort verschillen. Omdat een aantal verklaringen de efficiency van PFAS verwijdering door planten significant positief (opslag PFAS in stam, afbraak door ozon) of

¹² Marek Trojanowicz, Krzysztof Bobrowski, Bogdan Szostek, Anna Bojanowska-Czajka, Tomasz Szreder, Iwona Bartoszewicz, Krzysztof Kulisa, A survey of analytical methods employed for monitoring of Advanced Oxidation/Reduction Processes for decomposition of selected perfluorinated environmental pollutants, Talanta, Volume 177, 2018, Pages 122-141, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.002> .

negatief (geen opname, grote invloed regenwater i.p.v. oppervlaktewater, verdamping) beïnvloeden is nader onderzoek naar de oorzaken gewenst.

6.6.1 Is fytoconcentratie/remediatie voor de rijksbaggerdepots realistisch?

De initiële doelstelling was om d.m.v. fyto-remediatie tussen de 6 en 60 gram te verwijderen uit het effluent/ oppervlaktewater van het IJsselooog. De gemiddelde maximale concentratie ([PFAS]³¹ = 49.0 µg/kg d.s.) is gemeten in “mos op de stenen”, daarna weegbree 48.0 µg/kg d.s, wolfsfoot 36.0 µg/kg d.s, grote ezelskop 13.4 µg/kg d.s en zuring 10.1 µg/kg d.s.

Accumulatie bij maximale concentratie in de plant

Bij een maximale concentratie [PFAS] in de plant van circa 50 µg/kg d.s (mos en weegbree), zou dit voor 60 gram neerkomen op 1.200.000 kg materiaal, bij 6 gram op 120.000 kg materiaal.

Accumulatie bij gemiddelde concentratie in de plant

Bij een gemiddelde concentraties van ~25 µg/kg d.s. van de vijf hierboven genoemde plantensoorten zou het voor 60 gram PFAS neerkomen op 2.400.000 kg droogstof, en voor 6 gram op 240.000 kg droogstof.

Het Deltares rapport “Beoordeling effect toepassing Bokashi op de bodemkwaliteit” stelt dat het toepassen van 20-25.000kg d.s. organische bodemverbeteraar per hectare op jaarbasis landbouwgrond realistisch is. Deze verrijking is iets hoger dan de gewasopbrengst op zandgrond (Graslandopbrengst gemiddeld 10.000 kg/jaar, snijmaïsoopbrengst gemiddeld 16.800 kg/ha¹³) maar wordt ter referentie als maat aangehouden. Dit zou dus betekenen dat de benodigde oppervlak om 60gram te verwijderen ongeveer 100 ha is en voor 6gram ~10ha nodig zijn. De totale afvang zou is dus ~0.6gram/jaar/ hectare . Dit is lager dan de tijdens een Zweedse studie gerapporteerde Σ^{28} PFAS =1.4g/jaar/ha (Gobelius et al. (2018), maar wel in dezelfde ordegrutte.

6.7 Conclusies

De resultaten en conclusies zijn een eerste verkenning of fyto-concentratie de PFAS emissie uit baggerspeciedepots (specifiek IJsselooog) significant kan verminderen. Het is een voorzichtig ja op basis van de gemeten PFAS accumulatie in de onderzochte planten en een verkenning van de beschikbare ruimte op het depot, maar nader onderzoek is gewenst.

De conclusies op hoofdlijnen:

- In de helft (30 van de 60) van de verzamelde plantmonsters is minimaal één PFAS stof verhoogd (>0,1 µg/kg d.s.) aangetroffen.
- De gemeten concentraties in de monsters genomen op het IJsselooog zijn hoger dan de concentraties in Eijsden die weer hoger zijn dan de concentratie in Lobith.
- PFOS (30x), PFPeA (13), PFBA (4), PFHxA (11), PFBS (9) en PFDA(10) worden het vaakst boven de detectielimiet gemeten.
- De aanrijksfactoren wisselen per locatie en door de tijd (alleen data IJsselooog).
- De langere ketens PFAS stoffen hebben over het algemeen hogere aanrijksfactoren dan de kortere ketens.
- De gemiddelde aanrijksfactor van PFOS op IJsselooog en Eijsden is ~500x,
- De aanrijksfactoren verschillen per plantensoort, met name weegbree, mos op de stenen, zuring, groot egelskop en wolfsfoot concentreren PFAS (en dan met name PFOS) het sterkst.

¹³ <https://www.agrimatie.nl/PublicatiePage.aspx?subpublID=7352&themaID=2754§orID=3534>

- Als de gemiddelde PFAS concentratie voor de vijf beste plantensoorten wordt aangehouden zou dit kunnen resulteren in een plantopname van 0.6 gram/jaar/ha som PFAS. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat voornamelijk PFOS wordt opgenomen.
- De gemiddelde PFAS opname voor de vijf beste plantensoorten van 0.6 gram/jaar/ha som PFAS is iets lager dan in de literatuur wordt aangetroffen, maar met een te oogsten oppervlak van 10 – 100 ha (PFAS emissie reductie 6 – 60 gram) in principe realiseerbaar door een deel van IJsselooog in te richten als wetland retourwaterzone.
- Het plantenmaaisel (240.000 – 2.400.000 kg d.s per jaar) kan na drogen optimaliter als biobrandstof bijgestookt worden in een energiecentrale. Alternatief is berging van met maaisel in het depot (circa 240 – 2.400 m³ per jaar bij dichtheid 1,0 kg/l).



Figuur 6-5 Verkenning proeftuin IJsselooog, met mogelijkheid voor fyto-remediatie.

7 Hoofdstuk 7: Beschouwing van de resultaten in het kader van handelingsperspectief voor de rijksbaggerdepots

Het onderzoek naar de emissie van PFAS uit de rijksbaggerdepots heeft laten zien dat de acceptatie van PFAS houdende bagger tot verhoogde emissies in het eluaatwater kan leiden (Hoofdstuk 2). Het procesonderzoek naar het gedrag van PFAS in de aan de rijksbaggerdepots aangeboden baggerspecie heeft een aantal inzichten opgeleverd die ook beleidsmatig relevant kunnen zijn.

7.1 Omstandigheden waarin PFAS in sediment gemobiliseerd wordt

Het verpompen van sediment met werkwater heeft een sterk PFAS mobiliserend effect. Dit komt naar voren uit de hogere concentraties in de eerste 100 dagen in de buitenbak experimenten (Hoofdstuk 5 deel 1). In Hoofdstuk 4 (paragraaf 4.5.1) wordt voor PFOS ingegaan op het bindingsmechanisme van PFAS aan sediment. Hieruit blijkt dat voor lange keten PFAS verbindingen zoals PFOS de zwakke elektrostatische binding het meest waarschijnlijke bindingsmechanisme is. Deze binding is niet alleen gevoelig voor shear (roeren), maar ook voor lading. Een hoge pH (pH 10) mobiliseert PFAS. Daartegenover staat dat een hoge ionsterkte (een zout milieu) juist voor een sterkere binding zorgt (zie Hoofdstuk 4 paragraaf 4.5.2.1).

Deze inzichten in de omstandigheden die de mobiliteit en emissie van PFAS verbindingen (inclusief de mobiliteit van precursors, zie paragraaf 4.5.2.2 en 5.2.1) beïnvloeden kan enerzijds beleidsmatig worden toegepast in de afweging met welke PFAS bovengrens nuttig toepassen gebiedspecifiek mogelijk is. Voor de rijksbaggerdepots kan de constatering dat het stortproces, waarin werkwater uit het depot toegevoegd en gerecirculeerd wordt, het dominante proces is voor de PFAS emissie naar het oppervlaktewater tot een andere afweging leiden.

Negatief

Met het huidige toetskader (Handboek Immissietoets) wordt bij het bergen van PFAS houdende bagger het immissie/emissie criterium voor het ontvangend oppervlaktewater zeer waarschijnlijk overschreden.

Positief

De hoge mate van PFAS uitputting van het sediment door het gebruik van werkwater tijdens het baggeren en het bergen in een rijksbaggerdepot houdt in dat de emissie naar grondwater lager zal zijn dan aangenomen wordt in de huidige verspreidingsberekeningen.

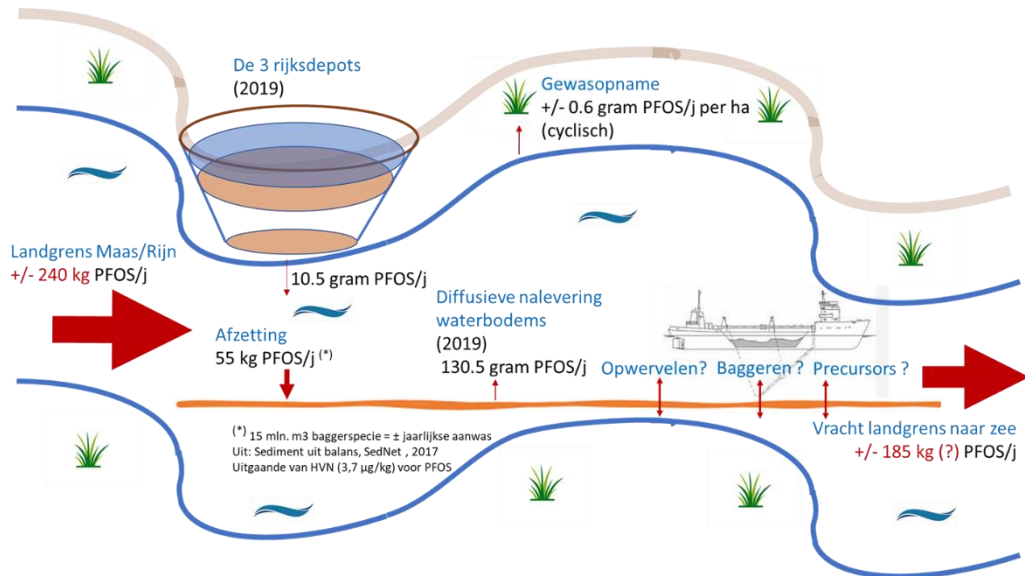
Onzeker

De buitenexperimenten en de TOP analyses tonen aan dat de afbraak van precursors tot een bij acceptatie niet voorziene concentratietoename van de gemeten (en dan met name PFOS, PFOA en PFBA) PFAS verbindingen kan leiden. Ook deze precursors zijn deels uitgeput door het baggerproces, waardoor de bijdrage mogelijk afneemt.

Perspectief - systeembalans

De uitwisseling van PFAS door shear komt ook voor bij sediment transport in de rivier (erosie en sedimentatie) en bij onderhoudsbaggeren. Voor 2019 (voor acceptatie van specifieke

partijen PFAS houdende bagger in de rijksbaggerdepots) is een systeembalans opgezet (Figuur 7-1).

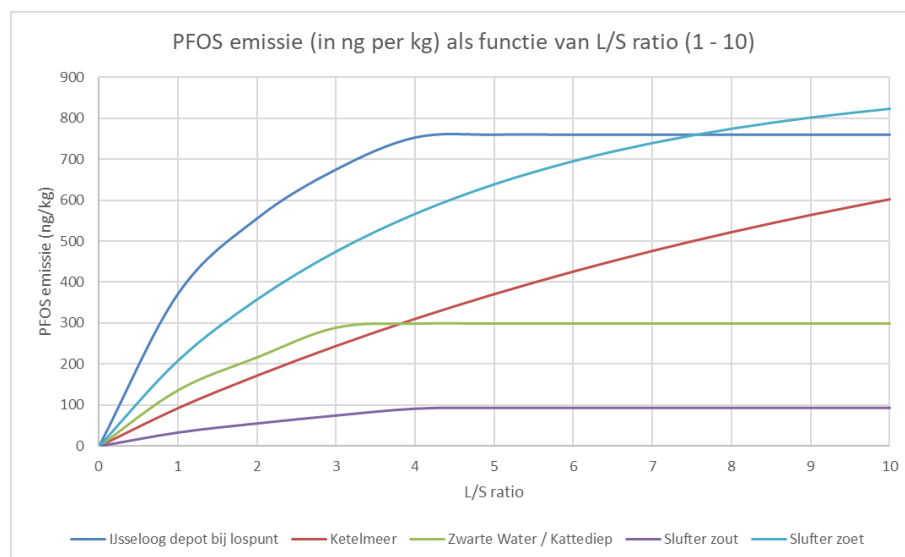


Figuur 7-1 De berekende PFAS emissies uit de 3 rijksbaggerdepots (2019) afgezet op de systeembalans voor de Rijn en de Maas

De systeembalans toont aan dat ingrepen in de gehele keten (autonome emissie, baggeren en het bergen in de rijksbaggerdepots) mogelijk meer effect kunnen sorteren dan het verder beperken van de emissie/immissie uit de rijksbaggerdepots. Hierbij kan gedacht worden aan het aanpassen van de bagger en stort techniek voor PFAS houdend sediment (minder werkwater), het mogelijk afdekken van sediment hot spots om erosie/sedimentatie voorkomen en compensatie elders in de keten (mitigatie).

7.2 Mogelijkheden om de PFAS emissie terug te dringen of te mitigeren

In paragraaf 7.1 is geconstateerd dat het terugdringen van de hoeveelheid werkwater een gunstig effect heeft op de PFAS emissie. Op basis van het verloop van de gemeten uitputting in Hoofdstuk 3.2 kan voor de vijf sedimenten een inschatting gemaakt worden in hoeverre het terugdringen van de hoeveelheid werkwater de emissie terug kan dringen (Figuur 54).



Figuur 54 L_PFOs emissie per locatie als functie van L/S ratio

Figuur 54 illustreert dat de emissie gevoeligheid als functie van het mengen met water niet alleen een functie is van de PFOS concentratie van het sediment, maar ook van de eigenschappen van het sediment. Een optie om de hoeveelheid water te beperken kan zijn partijen PFAS houdend sediment niet hydraulisch maar met grijper te lossen.

Ook is in paragraaf 7.1 geconstateerd dat een hoge pH vermeden moet worden, maar dat een verhoging van de saliniteit voor zoetwater baggerspecie gunstig is om de emissie terug te dringen. Voor de Slufter biedt dit mogelijk perspectief, en ook partijen baggerspecie met een relatief hoog zoutgehalte die geaccepteerd worden in IJsselooog of het Hollandsch diep depot kunnen mogelijk bijgemengd worden met zoetwater PFAS houdende specie.

Een mitigerende maatregel die ingepast kan worden in het depotbeheer is het gebruik van vegetatie voor bioaccumulatie van PFAS. Voor een depot als IJsselooog kan hiervoor het retourwaterkanaal mogelijk worden aangepast (Figuur 55).



Figuur 55 Mogelijkheid tot andere inrichting retourwater IJsselooog met gebruik making van fyto-remediatie

7.3 Beoordeling van emissies op ecotoxiciteit

In dit onderzoek is gebruik gemaakt van:

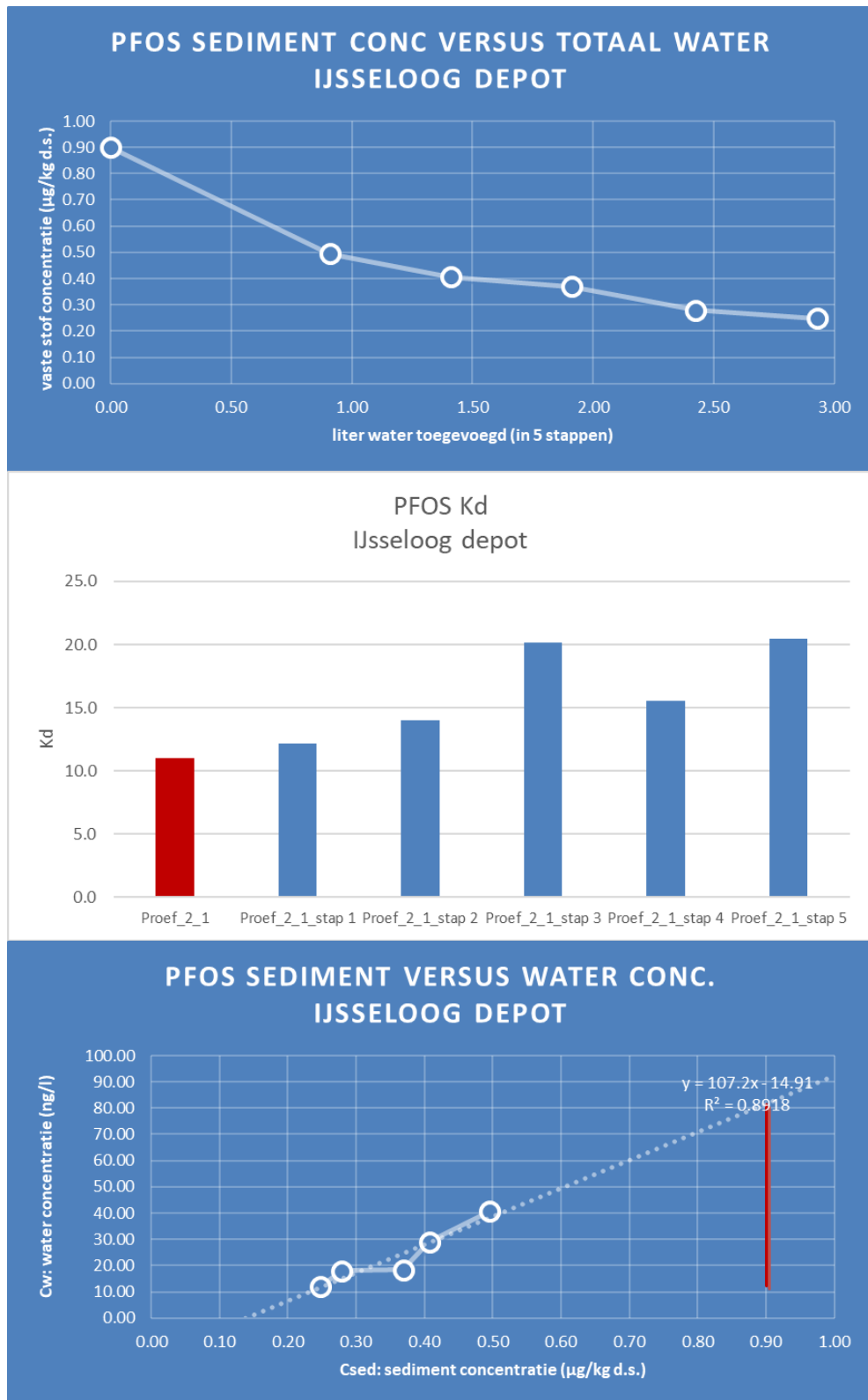
- TOP analyses, waarbij precursors worden omgezet in stabiele (en meetbare) PFAS verbindingen,
- PFC CALUX bioassays, voor zowel sediment als water, waarbij de toxiciteit van een mengsel van PFAS verbindingen getest wordt.
- De door Relatieve Potentie Factoren (RPF) voor het berekenen van de PFOA equivalenten (RIVM notitie van de EFSA implementatie)

Het onderzoek laat een goede correlatie zien in eluaat- en omgevingswater van de rijksbaggerdepots tussen de PFC CALUX bioassay resultaten en de PFOA equivalenten omrekening van de 31 in water gemeten PFAS verbindingen.

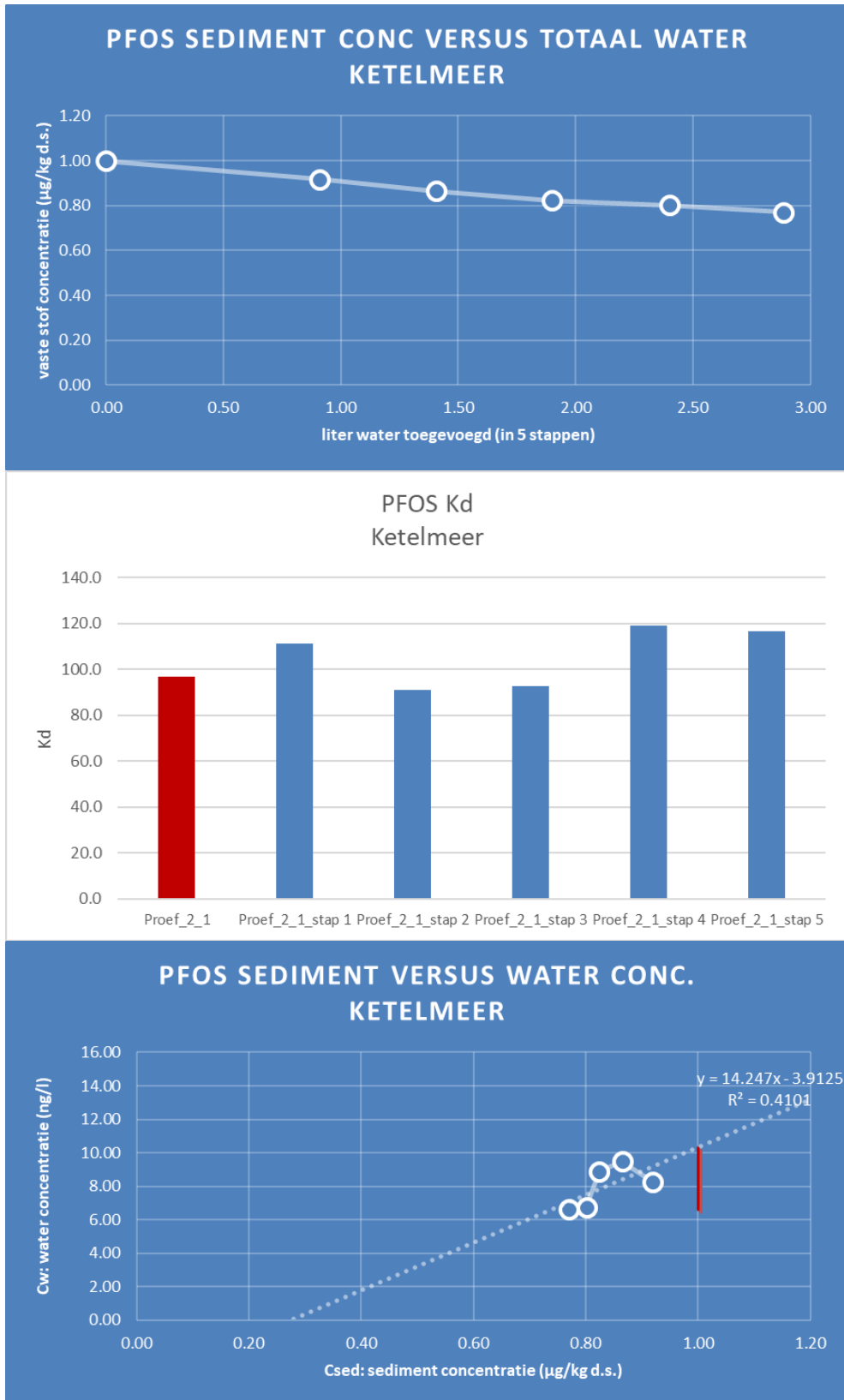
Het meenemen van precursors in de vorm van een TOP analyse in de correlatie met de PFC CALUX bioassay correlatie laat een wisselend beeld zien. De TOP analyse oxideert ook lange keten PFAS verbindingen die een hoge RPF kennen. Hierdoor neemt de berekende PFOA equivalenten concentratie af in de TOP analyses van IJsselooog vergeleken met de reguliere watermonster resultaten, terwijl de op de CALUX resultaten gebaseerde PFOA equivalentenbekering hoger is. Voor de Slufter is het effect omgekeerd, in de reguliere eluaatwater bemonstering wordt een lagere PFOA equivalent concentratie gemeten dan voor de TOP analyses, terwijl de op de CALUX resultaten gebaseerde PFOA equivalentenbekering beter aansluit bij de TOP analyse beoordeling.

Beleidsmatig is het beoordelen van de (eco)toxiciteit met hulp van een PFC CALUX bioassay voorsnog een goede aanvulling maar geen vervanging van de reguliere bemonstering. Dit geldt ook voor de TOP analyses, er zijn nog veel onzekerheden of de omzetting van PFAS verbindingen door geforceerde oxidatie representatief is voor de praktijksituatie.

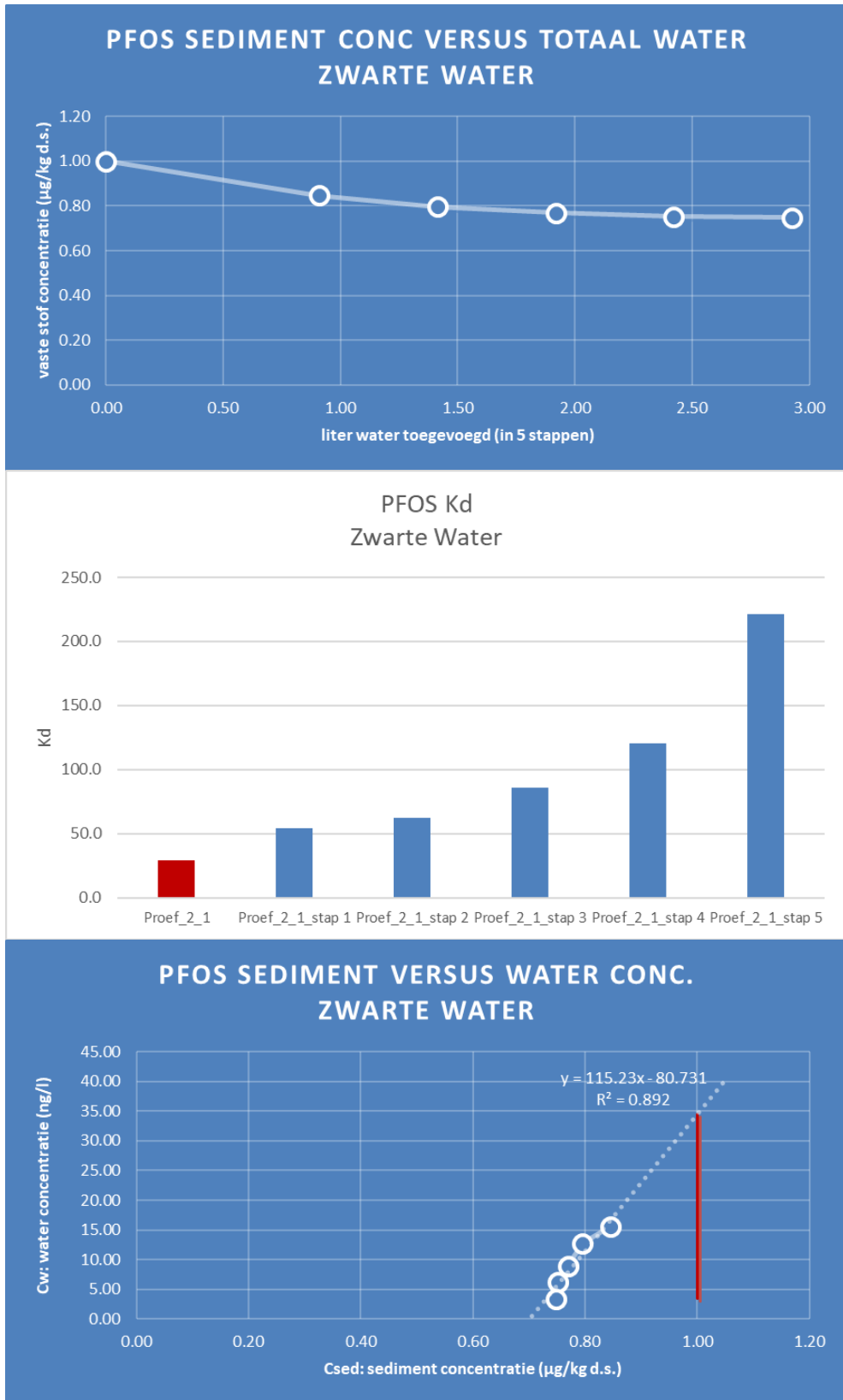
Bijlage A: Resultaten Hoofdstuk 3.2 – Uitputting



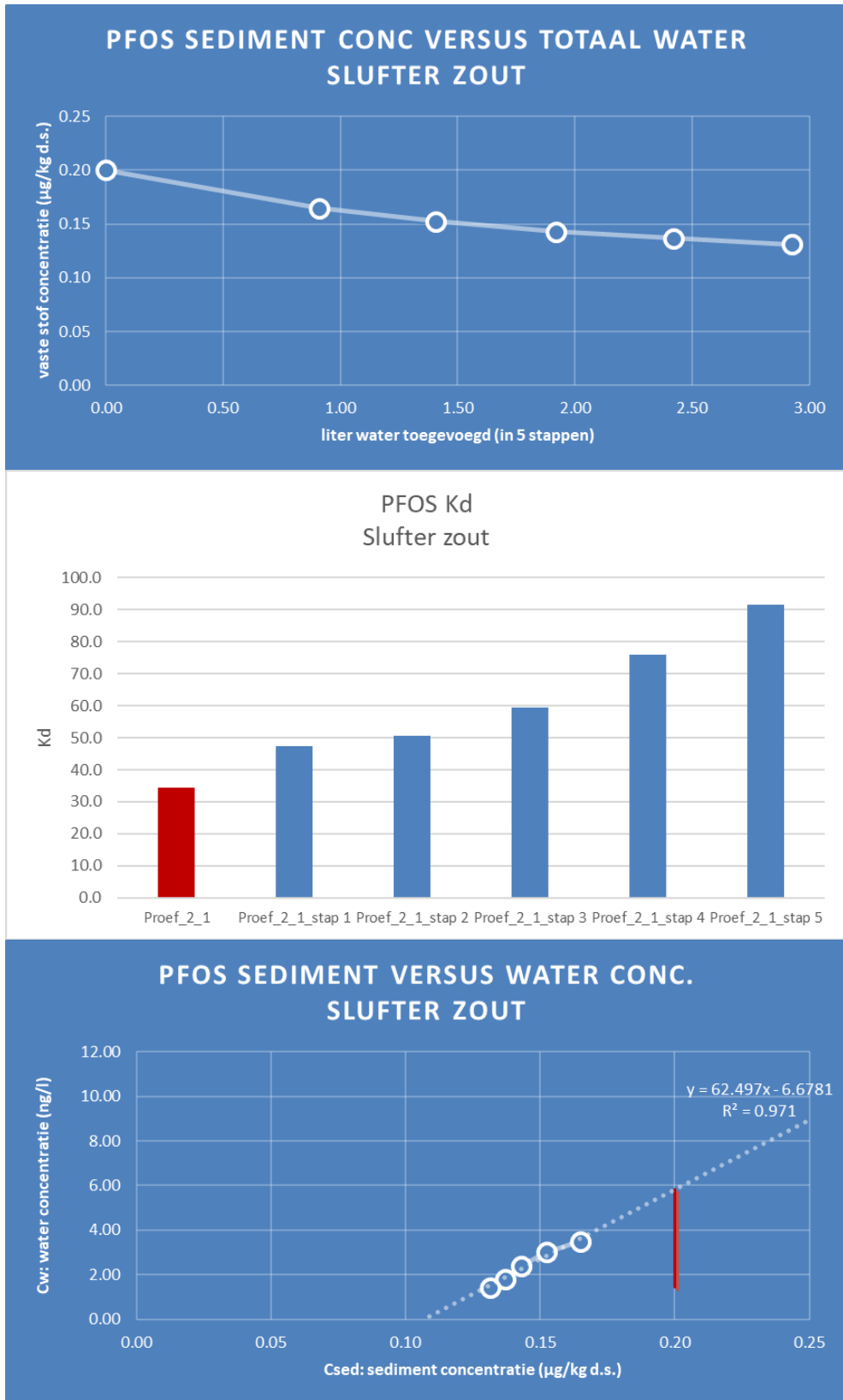
Figuur 0-1 L_PFOs resultaten uitputting voor sediment uit locatie IJsselooog



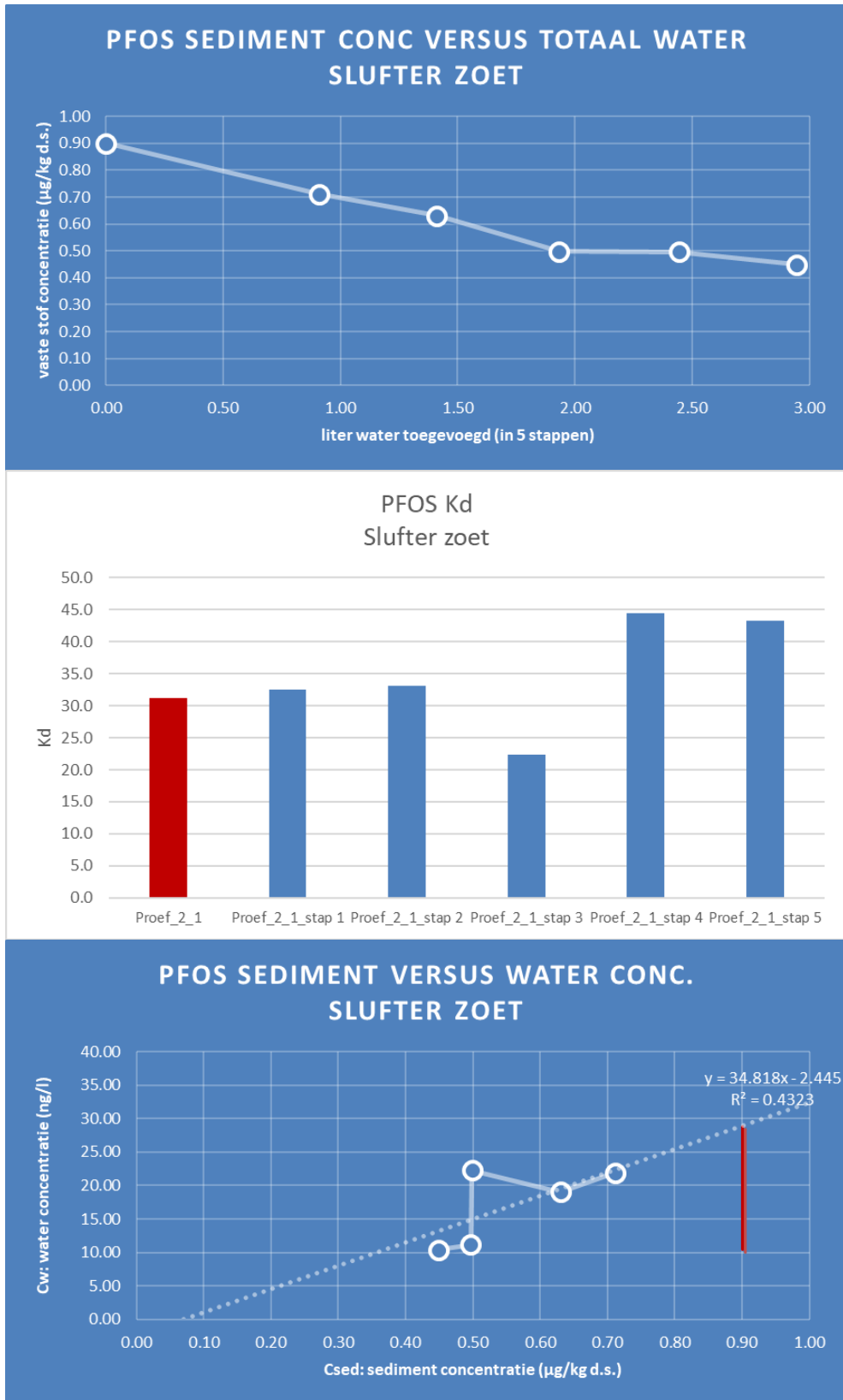
Figuur 0-2 L_PFOs resultaten uitputting voor sediment uit locatie Ketelmeer



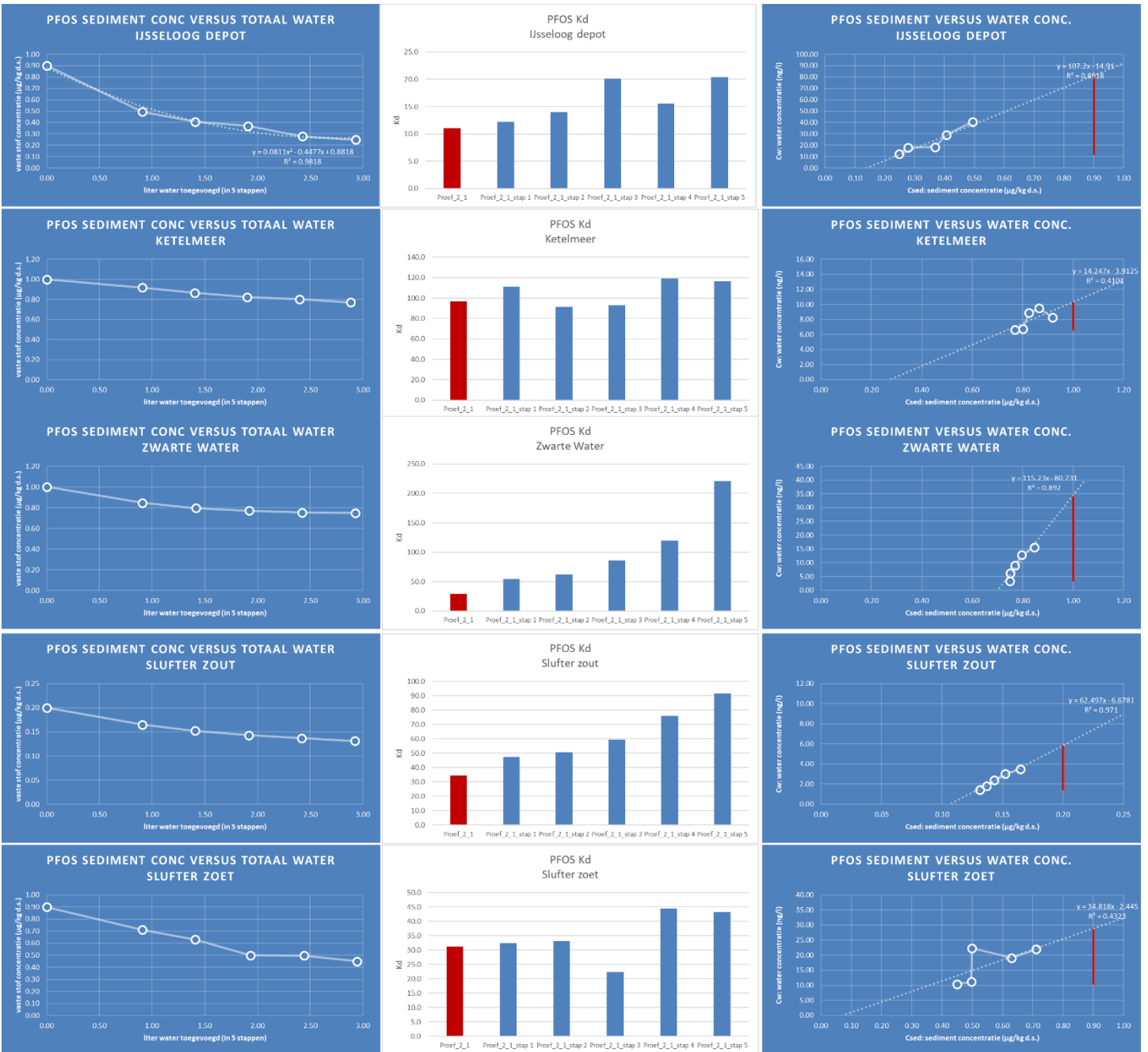
Figuur 0-3 L_PFOs resultaten uitputting voor sediment uit locatie Zwarte Water



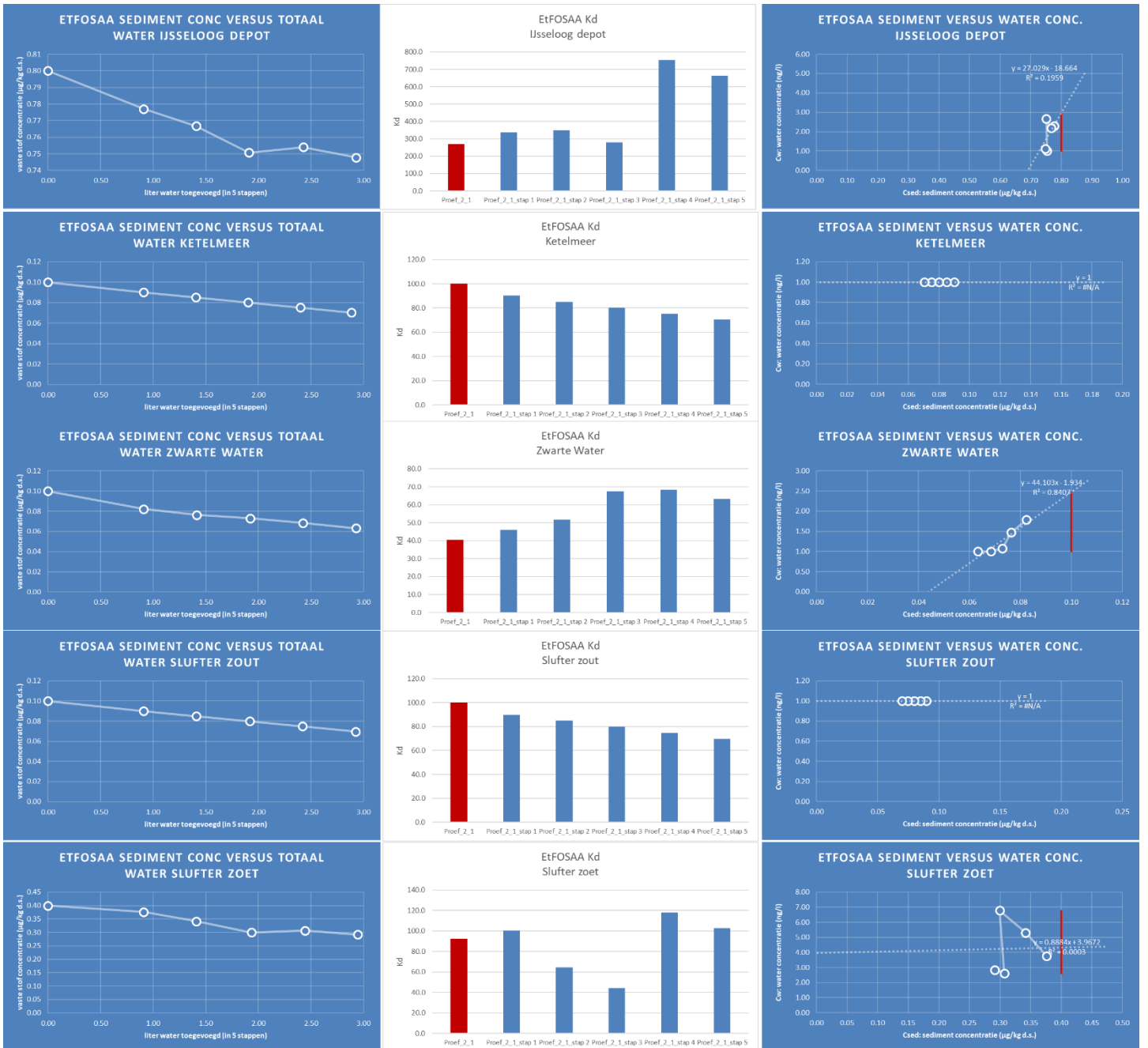
Figuur 0-4 L_PFOs resultaten uitputting voor sediment uit locatie Slufter Zout



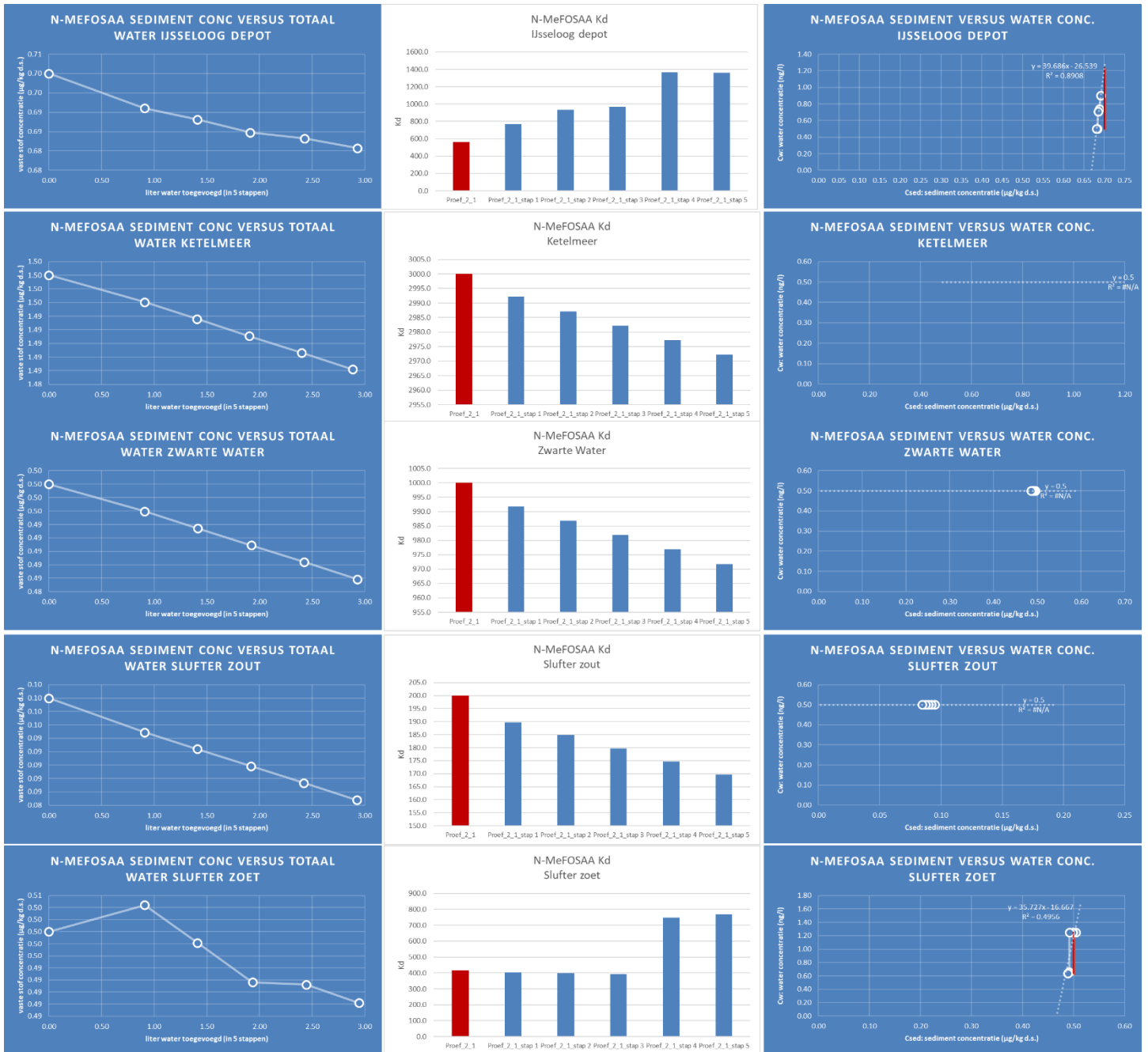
Figuur 0-5 L_PFOs resultaten uitputting voor sediment uit locatie Slufter Zoet



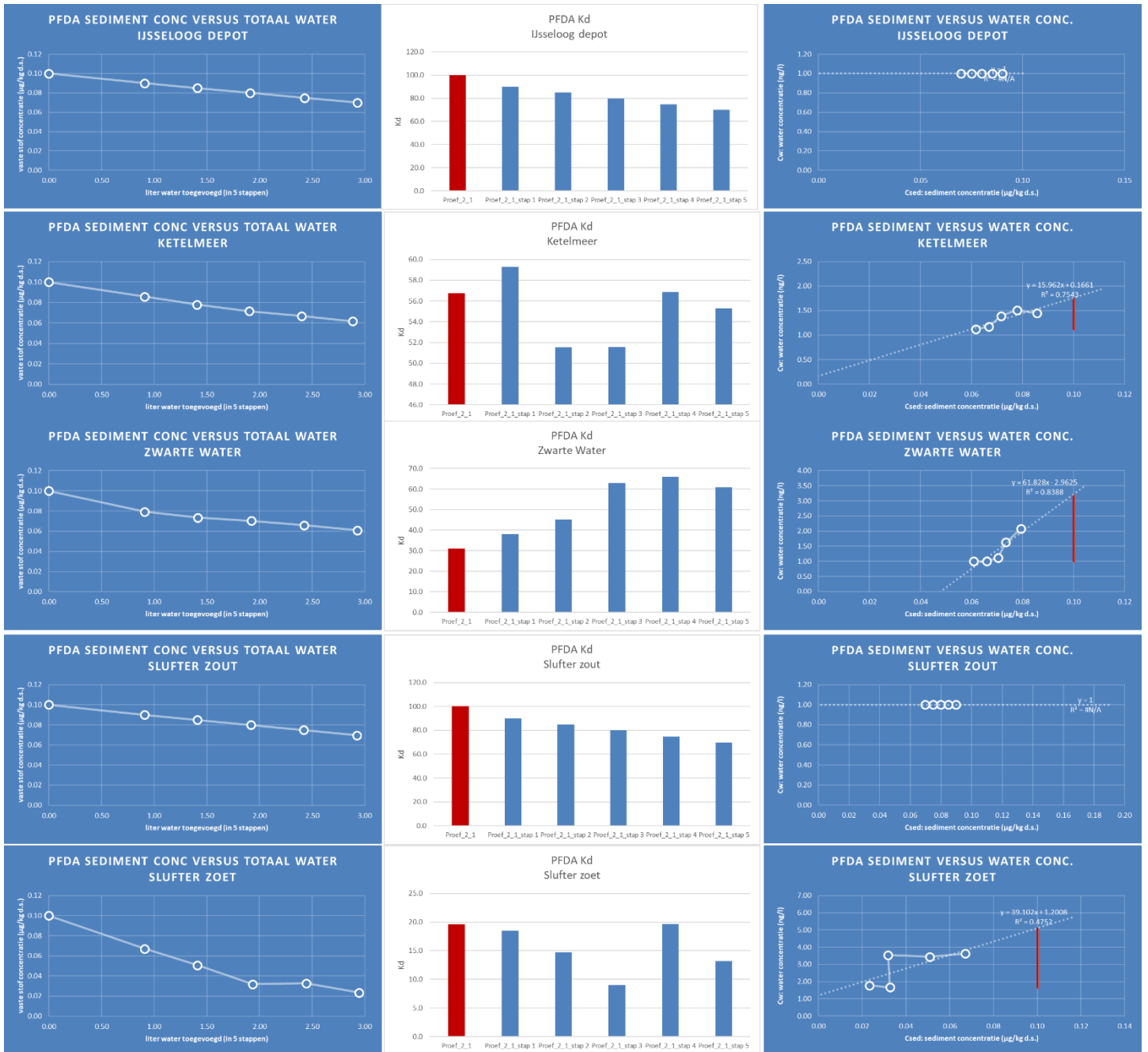
Figuur 0-6 Samenvatting L_PFOs resultaten uitputting sediment



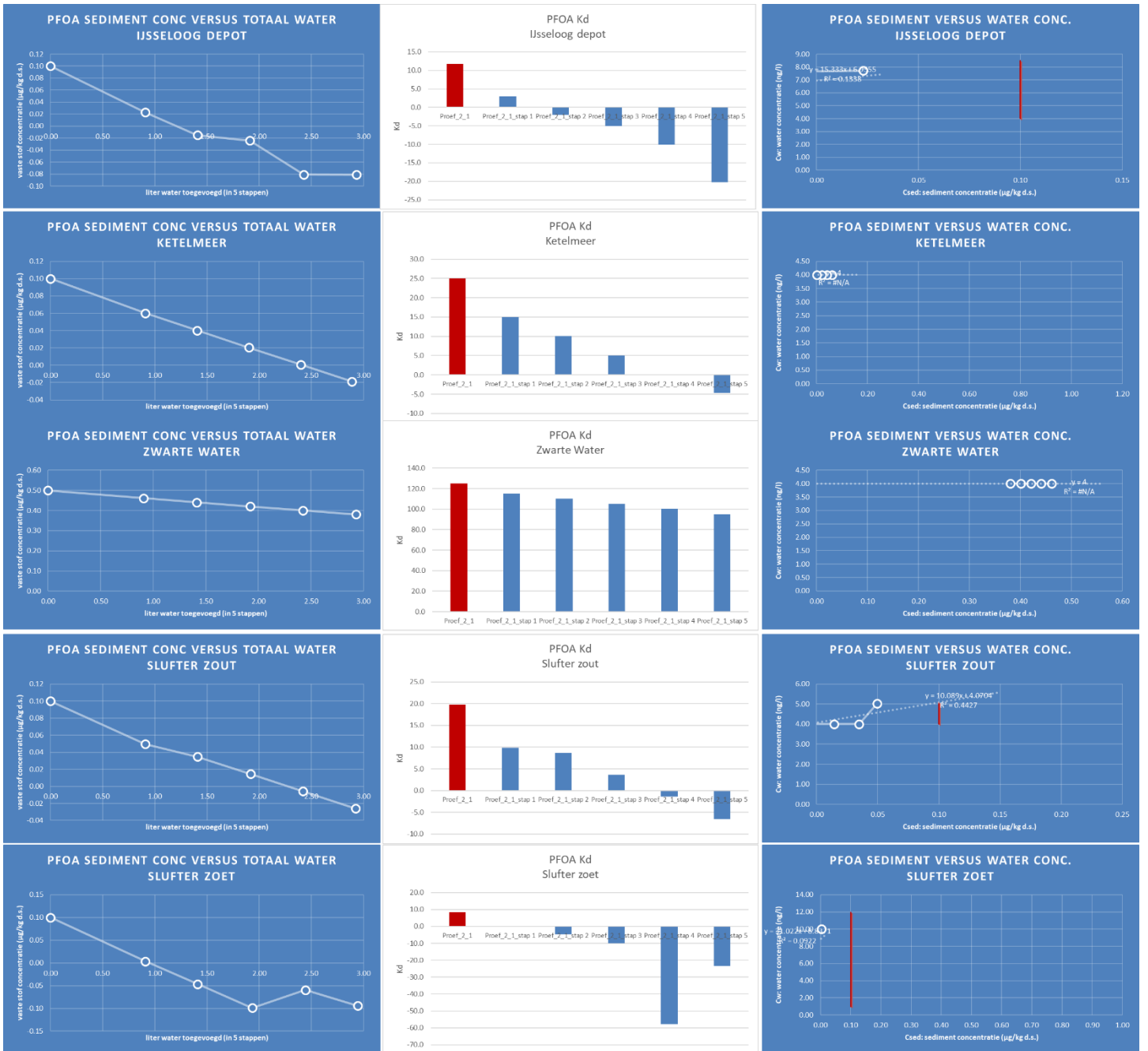
Figur 0-7 Samenvatting EtFOSAA resultaten uitputting sediment



Figuur 0-8 Samenvatting N-MeFOSAA resultaten uitputting sediment



Figuur 0-9 Samenvatting PFDA resultaten uitputting sediment



Figuur 0-10 Samenvatting PFOA resultaten uitputting sediment

Bijlage B: Opzet en resultaten kolom experimenten Hoofdstuk 3.3.3

Proef 3		PFAS in water (ng/l)															
Kolom experimenten		1:Cl_PFOA	4:2_FTS	6:2_FTS	8:2_FTS	8:2_FTUCA	9:Cl_PFOA	Br_PFHs	Br_PFOs	DONA	FOSA	GenX	PFBS	L_PFOs	L_PFHs	PFHs	PFNS
IJsselooig depot bij Iospunt Proef_3_1		0.1															
	Proef_3_1_0_%_1_uur	0.000	0.000	0.057	0.096	0.000	0.000	0.004	0.104	0.000	0.016	0.000	0.024	0.058	0.058	0.030	0.000
	Proef_3_1_0_%_24_uur	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.002	0.001	0.178	0.000	0.042	0.000	0.038	0.000	0.008	0.026	0.000
	Proef_3_1_0_%_72_uur	0.000	0.000	0.031	0.003	0.000	0.000	0.019	0.757	0.000	0.203	0.000	0.182	0.000	0.038	0.101	0.000
	Proef_3_1_10_%_1_uur	0.000	0.003	0.027	0.002	0.000	0.000	0.026	0.369	0.000	0.590	0.000	0.066	0.000	0.016	0.098	0.000
	Proef_3_1_10_%_24_uur	0.000	0.003	0.023	0.015	0.000	0.000	0.053	0.446	0.000	0.112	0.000	0.108	0.018	0.027	0.122	0.000
	Proef_3_1_10_%_72_uur	0.000	0.003	0.086	0.000	0.000	0.000	0.042	1.100	0.000	0.329	0.000	0.295	0.000	0.048	0.186	0.000
	Proef_3_1_100_%_1_uur																
	Proef_3_1_100_%_24_uur	0.000	0.000	0.383	0.006	0.000	0.000	0.114	6.952	0.000	2.232	0.000	1.864	0.000	0.487	0.850	0.005
	Proef_3_1_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.067	0.011	0.000	0.000	0.083	4.133	0.000	0.206	0.000	1.515	0.000	0.251	0.624	0.000
Ketelmeer Proef_3_2		0.1															
	Proef_3_2_0_%_1_uur	0.000	0.000	0.194	0.033	0.000	0.000	0.035	0.061	0.000	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000	0.085	0.000
	Proef_3_2_0_%_24_uur	0.000	0.000	0.263	0.020	0.000	0.010	0.019	0.059	0.000	0.000	0.000	0.141	0.000	0.000	0.108	0.000
	Proef_3_2_0_%_72_uur	0.000	0.000	0.258	0.045	0.000	0.000	0.034	0.171	0.000	0.016	0.000	0.286	0.010	0.012	0.144	0.000
	Proef_3_2_10_%_1_uur	0.000	0.000	0.171	0.014	0.000	0.000	0.028	0.170	0.002	0.181	0.000	0.102	0.000	0.001	0.108	0.000
	Proef_3_2_10_%_24_uur	0.000	0.000	0.723	0.063	0.000	0.000	0.028	0.103	0.002	0.000	0.000	0.187	0.000	0.000	0.126	0.000
	Proef_3_2_10_%_72_uur	0.000	0.000	0.260	0.043	0.000	0.000	0.036	0.303	0.000	0.035	0.000	0.367	0.023	0.017	0.177	0.000
	Proef_3_2_100_%_1_uur	0.000	0.011	0.480	0.031	0.000	0.000	0.099	1.451	0.000	0.235	0.000	0.975	0.000	0.065	0.455	0.000
	Proef_3_2_100_%_24_uur	0.000	0.000	0.185	0.103	0.000	0.000	0.118	1.643	0.004	0.113	0.000	1.135	0.062	0.050	0.417	0.000
	Proef_3_2_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.171	0.000	0.000	0.000	0.141	1.774	0.000	0.100	0.000	1.266	0.000	0.033	0.401	0.000
Zwarte Water / Kattediep Proef_3_3		0.0															
	Proef_3_3_0_%_1_uur																
	Proef_3_3_0_%_24_uur																
	Proef_3_3_0_%_72_uur																
	Proef_3_3_10_%_1_uur	0.000	0.000	0.052	0.003	0.000	0.000	0.002	0.037	0.000	0.032	0.189	0.040	0.000	0.000	0.012	0.000
	Proef_3_3_10_%_24_uur																
	Proef_3_3_10_%_72_uur																
	Proef_3_3_100_%_1_uur	2.000	1.000	10.000	0.500	1.000	1.000	0.500	0.808	1.000	1.000	10.000	0.844	1.000	1.000	0.249	0.500
	Proef_3_3_100_%_24_uur	2.000	1.000	10.000	0.500	1.000	1.000	0.500	1.013	1.000	1.000	10.000	0.927	1.000	1.000	0.344	0.500
	Proef_3_3_100_%_72_uur	0.000	0.000	0.064	0.000	0.000	0.000	0.086	2.405	0.000	0.196	0.000	1.418	0.000	0.038	0.287	0.000

Proef 3		Kolom experimenten													
		L_PFOs	PFPoS	N-EFOSA/N-MeFOSA	PFBA	PFDA	PFDoA	PFHbA	PFHxA	PFNA	PFOA	PFPeA	PFTrDA	PFTeDA	PFUdA
IJsselooig depot bij Iospunt	Proef_3_1	0.9		0.8	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Proef_3_1_0_%_1_uur	0.497	0.015	0.348	0.065	0.070	0.141	0.078	0.044	0.125	0.069	0.959	0.000	0.000	0.111
	Proef_3_1_0_%_24_uur	0.557	0.003	0.203	0.040	0.000	0.047	0.000	0.224	0.151	0.072	3.049	0.000	0.000	0.029
	Proef_3_1_0_%_72_uur	1.301	0.008	0.000	0.055	0.367	0.064	0.041	0.445	0.268	0.081	3.904	0.953	0.000	0.000
	Proef_3_1_10_%_1_uur	0.895	0.014	0.105	0.077	0.224	0.035	0.000	0.583	0.333	0.024	3.243	4.366	0.000	0.000
	Proef_3_1_10_%_24_uur	1.715	0.021	1.097	0.188	0.248	0.068	0.033	0.162	0.144	0.041	4.477	4.027	0.000	0.055
	Proef_3_1_10_%_72_uur	3.099	0.028	1.086	0.272	0.454	0.092	0.010	1.024	0.339	0.084	2.822	5.746	0.000	0.031
	Proef_3_1_100_%_1_uur														
	Proef_3_1_100_%_24_uur	25.554	0.000	6.323	1.680	0.000	0.747	0.066	2.186	1.166	0.515	4.880	12.259	0.054	0.305
	Proef_3_1_100_%_72_uur	9.701	0.143	3.025	0.831	0.000	0.299	0.037	0.767	0.901	0.246	1.005	71.666	0.000	0.077
Ketelmeer	Proef_3_2	1.0		0.1	1.5	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
	Proef_3_2_0_%_1_uur	0.272	0.000	0.000	0.000	0.320	0.084	0.000	0.136	0.221	0.033	0.959	3.473	0.000	0.065
	Proef_3_2_0_%_24_uur	0.306	0.022	0.000	0.000	0.487	0.071	0.030	0.093	0.276	0.000	1.184	2.647	0.000	0.000
	Proef_3_2_0_%_72_uur	0.712	0.038	0.038	0.033	0.875	0.153	0.054	0.198	0.767	0.092	1.129	4.134	0.000	0.048
	Proef_3_2_10_%_1_uur	0.565	0.016	0.000	0.000	0.361	0.133	0.027	0.604	0.337	0.143	1.904	2.774	0.000	0.051
	Proef_3_2_10_%_24_uur	0.888	0.046	0.000	0.000	0.613	0.182	0.066	0.163	0.593	0.100	1.231	2.069	0.000	0.088
	Proef_3_2_10_%_72_uur	1.176	0.044	0.000	0.025	1.047	0.182	0.049	0.196	1.001	0.112	0.935	3.970	0.000	0.069
	Proef_3_2_100_%_1_uur	5.084	0.070	0.445	0.059	2.873	0.930	0.126	3.957	3.581	1.309	3.192	7.312	0.000	0.258
	Proef_3_2_100_%_24_uur	2.819	0.082	0.132	0.000	2.855	0.400	0.121	3.434	3.447	0.494	3.868	6.474	0.000	0.149
	Proef_3_2_100_%_72_uur	2.226	0.093	0.251	0.000	3.073	0.258	0.083	1.988	4.652	0.361	3.734	12.051	0.000	0.128
Zwarte Water / Kattediep	Proef_3_3	0.1		0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	Proef_3_3_0_%_1_uur														
	Proef_3_3_0_%_24_uur														
	Proef_3_3_0_%_72_uur														
	Proef_3_3_10_%_1_uur	0.442	0.000	0.073	0.000	0.245	0.094	0.049	0.111	0.185	0.050	1.611	0.000	0.000	0.059
	Proef_3_3_10_%_24_uur														
	Proef_3_3_10_%_72_uur														
	Proef_3_3_100_%_1_uur	7.125	1.000	2.020	0.500	5.000	1.435	0.338	1.000	1.274	1.000	4.000	2.494	1.000	1.000
	Proef_3_3_100_%_24_uur	4.779	1.000	1.000	0.500	5.000	1.000	0.132	1.000	1.722	1.000	4.000	2.668	1.000	1.000
	Proef_3_3_100_%_72_uur	1.445	0.054	0.159	0.000	2.010	0.228	0.063	2.040	4.185	0.185	3.092	13.603	0.000	0.000

Bijlage C: Opzet en resultaten schud- experimenten Hoofdstuk 4.2 voor de bepaling van de invloed van de omgevingsfactoren

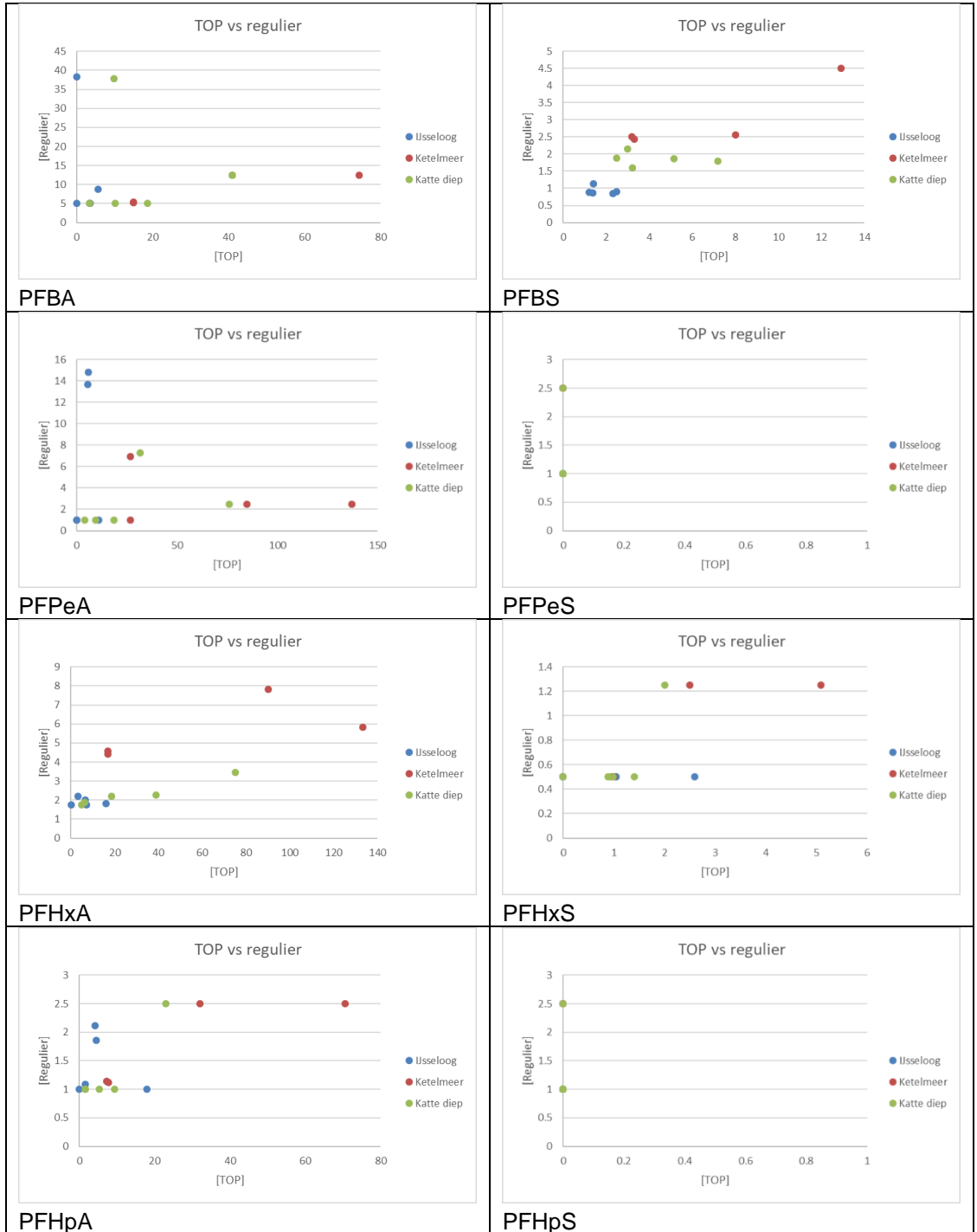
Tabel 25 Opzet schudexperimenten voor bepaling omgevingsfactoren

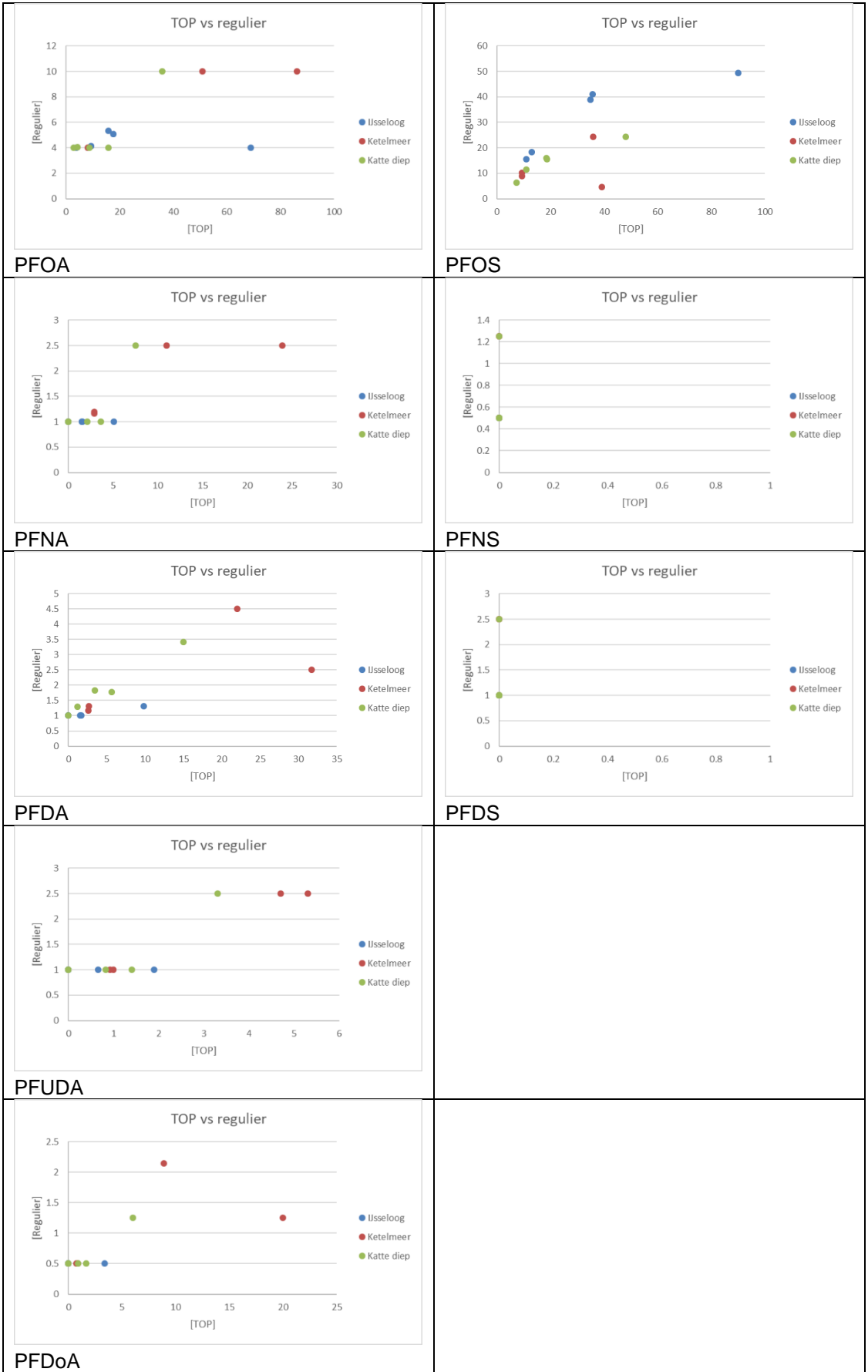
Proef 1	26/09/2022	Parameters			
1) Variabelen toetsen met schudexperiment					
		pH	saliniteit	DOM	redox
Voorbeeld					
IJsselooig depot		Proef_1_1			
Proef_1_1_ref		7	0	0	-200
Proef_1_1_ref_duplo		7	0	0	-200
Proef_1_1_pH_low		4	0	0	-200
Proef_1_1_pH_high		10	0	0	-200
Proef_1_1_sal_low		7	0.5	0	-200
Proef_1_1_sal_high		7	25	0	-200
Proef_1_1_DOM_low		7	0	25	-200
Proef_1_1_DOM_high		7	0	250	-200
Proef_1_1_redox_high		7	0	0	780
Proef_1_1_mix		10	25	250	-200
Ketelmeer		Proef_1_2			
Proef_1_2_ref		7	0	0	-200
Proef_1_2_ref_duplo		7	0	0	-200
Proef_1_2_pH_low		4	0	0	-200
Proef_1_2_pH_high		10	0	0	-200
Proef_1_2_sal_low		7	0.5	0	-200
Proef_1_2_sal_high		7	25	0	-200
Proef_1_2_DOM_low		7	0	25	-200
Proef_1_2_DOM_high		7	0	250	-200
Proef_1_2_redox_high		7	0	0	780
Proef_1_2_mix		10	25	250	-200
Zwarte Water /		Proef_1_3			
Proef_1_3_ref		7	0	0	-200
Proef_1_3_ref_duplo		7	0	0	-200
Proef_1_3_pH_low		4	0	0	-200
Proef_1_3_pH_high		10	0	0	-200
Proef_1_3_sal_low		7	0.5	0	-200
Proef_1_3_sal_high		7	25	0	-200
Proef_1_3_DOM_low		7	0	25	-200
Proef_1_3_DOM_high		7	0	250	-200
Proef_1_3_redox_high		7	0	0	780
Proef_1_3_mix		10	25	250	-200

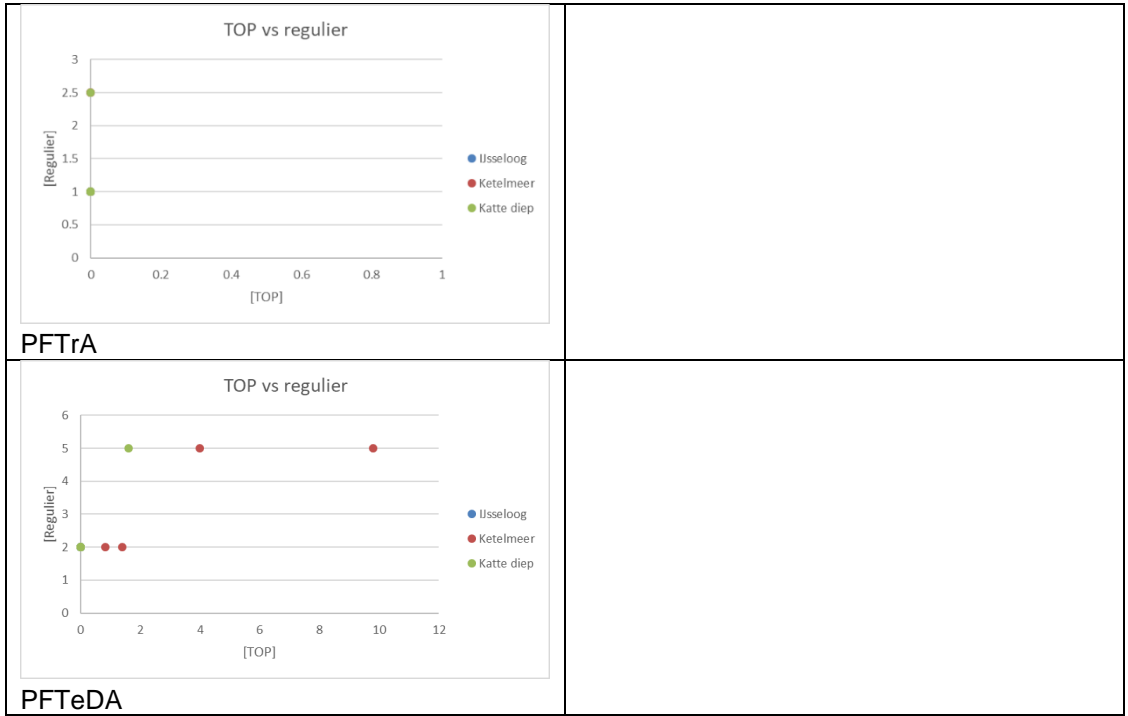
Tabel 28 PFAS resultaten proef 1 voor L_PFOS, EtFOSAA, N-MeFOSAA, PFDA en PFOA

Proef 1	26/09/2022	Parameters				L_PFOS ng/l	EtFOSAA ng/l	N-MeFOSAA ng/l	PFDA ng/l	PFOA ng/l			
		1) Variabelen toetsen met schudexperiment											
					pH	saliniteit	DOM	redox					
IJsseloog depot bij Iospunt													
Proef_1_1_ref					7	0	0	-200	30.53	2.40	0.98	<1.00	5.08
Proef_1_1_ref_duplo					7	0	0	-200	32.29	1.31	0.75	<1.00	5.33
Proef_1_1_pH_low					4	0	0	-200	11.74	2.60	0.52	<1.00	<4.00
Proef_1_1_pH_high					10	0	0	-200	40.28	32.50	5.58	1.30	<4.00
Proef_1_1_sal_low					7	0.5	0	-200	26.96	<1.00	0.50	<1.00	4.11
Proef_1_1_sal_high					7	25	0	-200	9.06	1.45	<0.500	<1.00	<4.00
Proef_1_1_DOM_low					7	0	25	-200	32.98	1.56	0.81	<1.00	4.66
Proef_1_1_DOM_high					7	0	250	-200	37.57	5.44	1.47	<1.00	6.25
Proef_1_1_redox_high					7	0	0	780	47.43	15.40	3.58	1.31	6.48
Proef_1_1_mix					10	25	250	-200	12.97	2.37	0.68	<1.00	4.11
Ketelmeer													
Proef_1_2_ref					7	0	0	-200	7.26	<1.00	<0.500	1.16	<4.00
Proef_1_2_ref_duplo					7	0	0	-200	8.27	<1.00	<0.500	1.31	<4.00
Proef_1_2_pH_low					4	0	0	-200	3.79	<2.50	<1.25	<2.50	<10.0
Proef_1_2_pH_high					10	0	0	-200	21.62	3.29	<1.25	4.51	<10.0
Proef_1_2_sal_low					7	0.5	0	-200					
Proef_1_2_sal_high					7	25	0	-200	4.18	<1.00	<0.500	<1.00	<4.00
Proef_1_2_DOM_low					7	0	25	-200	7.27	<1.00	<0.500	1.34	4.23
Proef_1_2_DOM_high					7	0	250	-200	8.75	<1.00	<0.500	1.46	4.05
Proef_1_2_redox_high					7	0	0	780	9.76	<1.00	<0.500	1.23	5.55
Proef_1_2_mix					10	25	250	-200	2.79	<1.00	<0.500	<1.00	5.63
Zwarte Water / Kattediep													
Proef_1_3_ref					7	0	0	-200	14.41	1.30	<0.500	1.82	<4.00
Proef_1_3_ref_duplo					7	0	0	-200	14.05	1.31	<0.500	1.77	<4.00
Proef_1_3_pH_low					4	0	0	-200	10.09	<1.00	<0.500	1.29	<4.00
Proef_1_3_pH_high					10	0	0	-200	22.33	5.79	<1.25	3.42	<10.0
Proef_1_3_sal_low					7	0.5	0	-200	11.49	<1.00	<0.500	1.35	<4.00
Proef_1_3_sal_high					7	25	0	-200	5.10	<1.00	<0.500	<1.00	<4.00
Proef_1_3_DOM_low					7	0	25	-200	12.64	1.33	<0.500	1.66	<4.00
Proef_1_3_DOM_high					7	0	250	-200	19.75	1.50	<0.500	1.80	<4.00
Proef_1_3_redox_high					7	0	0	780	8.52	<1.00	<0.500	<1.00	<4.00
Proef_1_3_mix					10	25	250	-200	5.46	<1.00	<0.500	<1.00	4.05

Bijlage D: Resultaten TOP analyses versus reguliere analyses







Figuur 0-1 zet de gemeten PFAS concentratie van alle PFAS verbindingen in het eluaat tijdens proef uit tegen de PFAS concentratie van de TOP analyses. De koolstofketen neemt van boven (4) toen naar beneden (14)

Bijlage E: Relatieve Potentie Factoren (RPF) voor het berekenen van de PFOA equivalenten TWI

Notitie implementatie van de EFSA som-TWI PFAS RIVM – Finaal 7 april 2021

Appendix C: Relatieve potentie factoren

In Tabel C.1 staan de beschikbare RPF's voor verschillende PFAS (Bil et al. 2021). Voor een aantal PFAS was onvoldoende toxicologische informatie beschikbaar om een RPF af te leiden. Voor deze PFAS is door Bil et al. (2021) een RPF-interval afgeleid op basis van read-across. Om de som PEQ berekeningen te vereenvoudigen wordt in onderstaande tabel de bovengrens van het interval gegeven. Deze maximale waarde is vanuit voorzorg gekozen, en dekt de onzekerheid in de RPF's voor de betreffende PFAS waarschijnlijk volledig af. Verder wordt aangenomen dat de RPF van een specifieke PFAS zowel toepasbaar is op de lineaire als de vertakte variant van die PFAS.


Tabel C.1: Relatieve potentie factoren van 23 PFAS

PFAS	PFAS afkorting	CAS nummer van lineaire PFAS	RPF
Sulfonzuren			
Perfluorbutaansulfonzuur	PFBS	375-73-5	0,001
Perfluorpentaansulfonzuur *	PFPeS	2706-91-4	0,6
Perfluorhexaansulfonzuur	PFHxS	355-46-4	0,6
Perfluorheptaansulfonzuur *	PFHpS	375-92-8	2
perfluoroctaansulfonzuur	PFOS	1763-23-1	2
Perfluordecaansulfonzuur	PFDS	335-77-3	2
Carbonzuren			
Perfluorbutaanzuur	PFBA	375-22-4	0,05
Perfluorpentaanzuur *	PFPeA	2706-90-3	0,05
Perfluorhexaanzuur	PFHxA	307-24-4	0,01
Perfluorheptaanzuur *	PFHpA	375-85-9	1
Perfluoroctaanzuur	PFOA	335-67-1	1
Perfluornonaanzuur	PFNA	375-95-1	10
Perfluordecaanzuur *	PFDA	335-76-2	10
Perfluorundecaanzuur	PFUnDA	2058-94-8	4
Perfluordodecaanzuur	PFDoDA	307-06-7	3
Perfluortridecaanzuur *	PFTTrDA	72629-94-8	3
Perfluortetradecaanzuur	PFTeDA	376-06-7	0,3
Perfluorhexadecaanzuur	PFHxDA	67905-19-5	0,02
Perfluoroctadecaanzuur	PFODA	16517-11-6	0,02
Ether carbonzuren			
2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propionzuur	HFPO-DA (~GenX)	13252-13-6	0,06
Ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluoronanoaat	ADONA	958445-44-8	0,03
Telomeer alcoholen			
1H,1H,2H,2H-perfluorocanol	6:2 FTOH	647-42-7	0,02
1H,1H,2H,2H-perfluordecanol	8:2FTOH	678-39-7	0,04

* In Bil et al. (2021) is de RPF afgeleid als interval op basis van read-across.

Bijlage F: Foto's planten fytoremediatie

Opgestuurde monsters

IJsselooog	
	
IJsselooog, 16-6-2022	IJsselooog, 16-6-2022
	
IJsselooog 18-8-2022	IJsselooog 16-9-2022
	
IJsselooog, 25-10-2022	
Overige locaties	



Vianen, 6-9-2022



Lobith, 6-9-2022



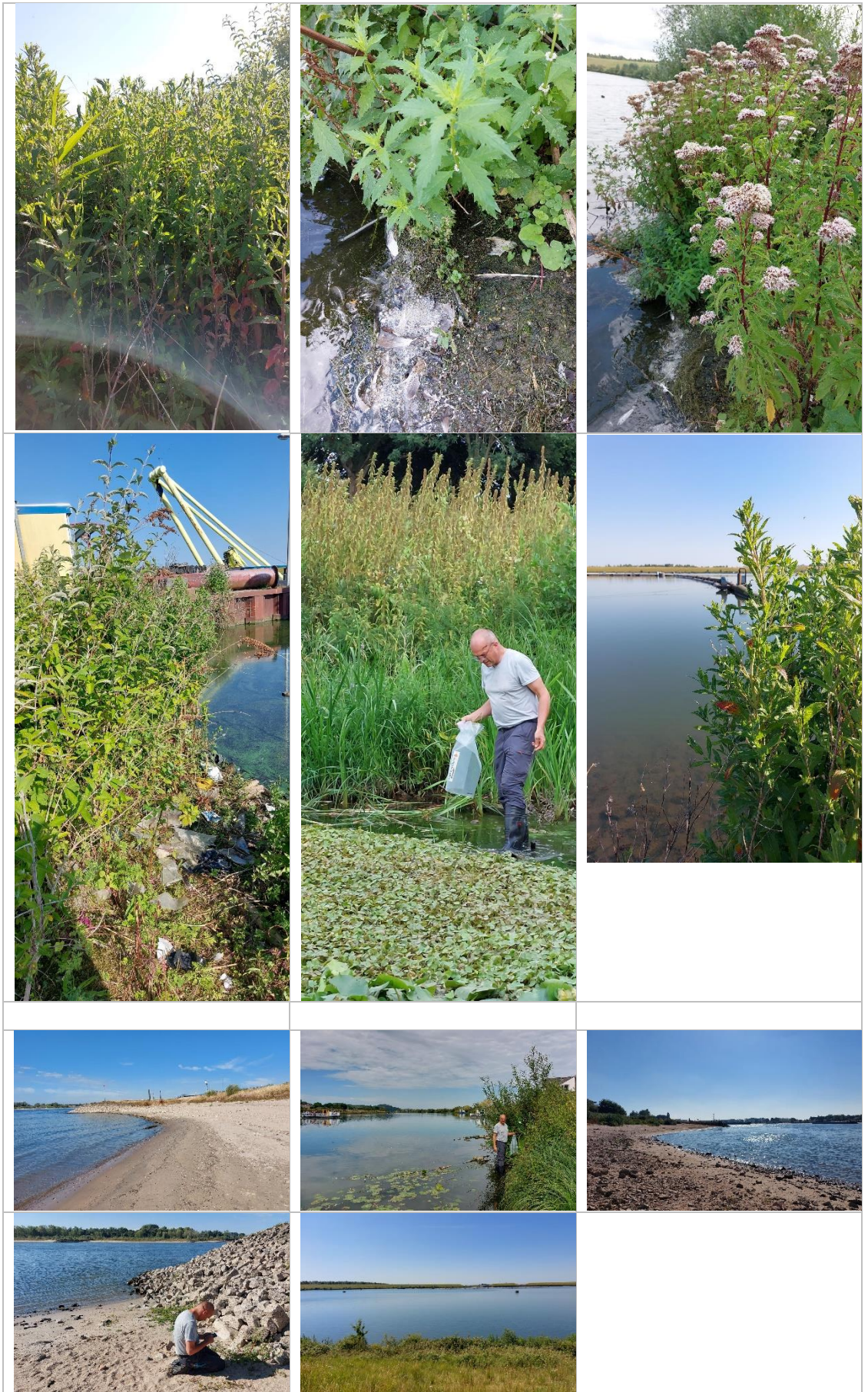
Eijsden, 5-9-2022



Eijsden, 5-9-2022

Fotocollage van de verschillende veldwerken





Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

Deltares

www.deltares.nl