

Rapport

Projectnummer: 51000914 / 366019

Referentienummer: NL21-648800269-8114

Datum: 25-10-2021

Onderzoek naar PFAS in het grondwater in de kuststrook van Noord-Holland

Status: Definitief

Opdrachtgever:
Provincie Noord-Holland
Postbus 3007
201 DA HAARLEM

Verantwoording

Titel	Onderzoek naar PFAS in het grondwater in de kuststrook van Noord-Holland
Projectnummer	51000914 / 366019
Referentienummer	NL21-648800269-8114
Revisie	D1
Datum	25-10-2021
Auteur	Marco Hollander
E-mailadres	marco.hollander@sweco.nl
Gecontroleerd door	Hilke van den Berg
Paraaf gecontroleerd	
Goedgekeurd door	Tanja van Zanden
Paraaf goedgekeurd	

Inhoudsopgave

1	Inleiding	5
1.1	Opdracht	5
1.2	Aanleiding en doelstelling	5
1.3	Leeswijzer	5
2	De onderzoekslocaties	6
2.1	Selectie onderzoekslocaties	6
2.2	Onderzochte grondwaterlagen	6
3	Uitgevoerd veldwerk	8
3.1	Werkwijze ter voorkoming contaminatie monsters	8
3.2	Uitvoering veldwerk	8
3.3	Resultaten veldwerk	8
4	Uitgevoerd laboratoriumonderzoek	10
5	Analyseresultaten	11
5.1	Omgaan met rapportagegrenzen bij som-parameters en berekeningen	11
5.2	Resultaten	11
6	Interpretatie resultaten	14
6.1	Afstand tot de kust	14
6.2	geleidingsvermogen	16
6.3	Vergelijking resultaten grond en grondwater	18
6.4	Vergelijking ondiep en diepere grondwater	21
6.5	Verhouding verschillende PFAS-componenten grondwater	25
7	Toetsing aan de normen	28
7.1	Inleiding	28
7.2	Bodemnormen	28
7.2.1	Provincie Noord-Holland	28
7.2.2	Landelijke normen	28
7.3	Normen voor drinkwater, huidige situatie	30
7.4	Ontwikkelingen PFAS normen	30
8	Samenvatting, conclusies en aanbevelingen	37
8.1	Aanleiding en doelstelling	37
8.2	Uitgevoerd onderzoek	37
8.3	Resultaten	37
8.4	Toetsing grondwater aan bestaande normen	38
8.5	Aanbevelingen	39

Bijlage 1	Publicatie Sea Spray
Bijlage 2	Ligging locaties
Bijlage 3	Detail kaarten locaties
Bijlage 4	Bemonsteringsprotocol PFAS
Bijlage 5	Boorprofielen
Bijlage 6	Analysecertificaten
Bijlage 7	Analyseresultaten in tabelvorm
Bijlage 8	Geografische presentatie PFAS-concentraties
Bijlage 9	Fingerprints PFAS
Bijlage 10	Overzicht Relative Potency Factors

1 Inleiding

1.1 Opdracht

De provincie Noord-Holland heeft Sweco Nederland B.V. opdracht verleend voor onderzoek naar de gehalten aan PFAS in het grondwater op tien locaties verspreid langs de kust in Noord-Holland en op twee (referentie)locaties op enige afstand van de kust.

1.2 Aanleiding en doelstelling

De aanleiding voor het onderzoek wordt gevormd door de resultaten van eerder onderzoek uitgevoerd door Sweco in opdracht van de provincie Noord-Holland naar het achtergrond concentratieniveau aan PFAS in de grond in Noord-Holland. Het doel van dat onderzoek was het vaststellen van een achtergrond concentratieniveau in de grond voor PFAS (met name PFOS en PFOA). Bij dat onderzoek is op een honderdtal locaties de concentratie aan PFAS in de grond gemeten. Het betreft alle locaties die in principe niet verdacht zijn op het voorkomen van PFAS als gevolg van bronlocaties. De gemeten gehalten geven derhalve het niveau aan van de diffuse achtergrondbelasting van de bodem met PFAS. Tien van de honderd locaties zijn gesitueerd aan de westkust van de provincie. Opvallend is dat juist bij deze kustlocaties relatief hoge gehalten aan PFAS in de bodem werden gevonden, terwijl op basis van het karakter van de locaties (veelal natuurgebied) werd verwacht dat er relatief lage concentraties zouden worden aangetroffen. Ook elders in het land blijkt dat in de westelijke kuststrook in relatief onbelaste gebieden verhoogde gehalten aan PFAS in de grond worden aangetroffen. Een mogelijke verklaring hiervoor zou kunnen worden gevonden in een wetenschappelijke publicatie (Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol, Environmental Science: Processes and Impacts, April 2019, zie bijlage 1) die aangeeft dat in sea spray de concentraties aan PFAS tienduizenden malen hoger kunnen zijn dan in het zeewater zelf. Deze sea spray kan dan weer een belasting vormen voor de kuststrook. De duinen in de kuststrook in Noord-Holland worden (deels) gebruikt bij de productie van drinkwater. Vanwege deze functie is het gewenst inzicht te hebben in de belasting van de bodem met PFAS. Deze belasting van de bodem is terug te vinden in de grond en in het grondwater. Een eerste inzicht in de belasting van de grond is verkregen met het eerder uitgevoerde onderzoek naar achtergrond concentratieniveau. Met een onderzoek naar de concentraties aan PFAS in het grondwater kan inzicht worden gekregen in de totale belasting van de bodem van de kuststrook met PFAS. Het voorliggend onderzoek vormt een eerste inventarisatie van de concentraties aan PFAS in het grondwater in de kuststrook van Noord-Holland.

1.3 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de selectie van de locaties waar de grondwatermonsters zijn genomen en de ligging binnen Noord-Holland. In hoofdstuk 3 wordt het veldwerk beschreven dat is uitgevoerd om de grondwatermonsters te verzamelen. Deze grondwatermonsters zijn vervolgens in het laboratorium onderzocht op het gehalte aan PFAS. Een nadere beschrijving hiervan is opgenomen in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 zijn de analyseresultaten weergegeven en in hoofdstuk 6 is een presentatie opgenomen van de resultaten van het grondwateronderzoek. In hoofdstuk 7 wordt ingegaan op de toetsing van de kwaliteit van het grondwater aan bestaande de normen. Het afsluitende hoofdstuk 8 bevat de samenvatting, conclusies en aanbevelingen.

2 De onderzoekslocaties

2.1 Selectie onderzoekslocaties

Bij het eerder onderzoek naar het achtergrond concentratieniveau van PFAS in de grond in Noord-Holland is er onderzoek gedaan op 100 locaties, waarvan 10 locaties direct achter de kust (zie bijlage 2 voor de ligging van deze 10 locaties). Dezelfde 10 kustlocaties zijn nu geselecteerd voor onderzoek naar de concentratie van PFAS in het grondwater om na te gaan wat de concentraties in de grond betekenen voor het grondwater. Mogelijk kan er een verband gelegd worden tussen de concentraties in de grond en in het grondwater. Negen van die tien locaties zijn gelegen in de duinen. Enkele van deze locaties waren gelegen op relatief hoge delen van de duinen waardoor de afstand tussen het maaiveld en het grondwater groot is. Uit praktische overwegingen (minder diep boren) is er daarom voor gekozen om voor deze locaties de monsterpunten van het grondwater te verplaatsen naar de meest dichtbij gelegen lage delen van de duinen.

De aanname hierachter is dat PFAS in de kuststrook het gevolg is van atmosferische belasting en dat de ruimtelijke variatie in de concentraties in de grond over korte afstand niet significant is. Daarbij blijft het dan mogelijk een concentratie in het grondwater te vergelijken met een concentratie in de grond op een tiental meters afstand.

In tabel 2.1 is een overzicht gegeven van de verplaatste monsterlocaties. In bijlage 3 zijn detailkaarten van de locaties opgenomen waarop ook de verplaatsing is aangegeven.

Naast de 10 kustlocaties is er ook op twee meer landinwaarts gelegen locaties onderzoek gedaan naar de concentratie van PFAS in het grondwater. Dit betreft eveneens locaties uit het onderzoek naar het bepalen van de achtergrond concentratieniveau. De betreffende twee locaties van dat onderzoek zijn geselecteerd omdat de bodem daar ook uit zand bestaat en de locaties niet aan de kust liggen maar op circa 8 en 22 km van de kust.

Tabel 2.1 ligging locaties en verplaatsing

locatie	Landgebruik	X	Y	aangepaste X	aangepaste Y	verplaatsing (m)
7	Duinen	97.320	484.209	97.367	484.207	47
31	duinen	113.865	568.817			
36	akkerbouw	107.502	533.161			
55	Duinen	103.889	515.791	103.627	515.650	298
57	bosgrond	118.447	574.629	118.548	574.719	135
81	duinen	109.973	547.465	109.936	547.400	74
83	duinen	105.094	525.045	105.122	525.015	41
122	duinen	96.393	485.934	96.306	485.937	87
137	bosgrond	111.357	563.130			
179	duinen	109.145	542.134	109.128	542.116	24
referentielocaties						
58	gras (braak)	111.373	511.666			
121	akkerbouw	128.415	526.802			

2.2 Onderzochte grondwaterlagen

Op elke locatie zijn op twee verschillende diepten peilfilters geplaatst en grondwatermonsters genomen. Op alle locaties is het freatisch grondwater onderzocht. Hiervoor is op de gebruikelijke wijze een peilfilter geplaatst met de bovenzijde van het filter ca 0,5 m beneden de grondwaterspiegel. In de praktijk betekent dit een gemiddelde diepte van 1,5 tot 2,5 m -mv. Een tweede filter is geplaatst op een diepte van circa 4 tot 5 m -mv.

Op locatie 81A is slechts één filter geplaatst in verband met de lage stand van het grondwater.

3 Uitgevoerd veldwerk

3.1 Werkwijze ter voorkoming contaminatie monsters

Omdat PFAS op zo veel verschillende wijzen en in verschillende materialen worden toegepast, dient bij het uitvoeren van veldwerk extra aandacht te worden besteed aan het voorkomen van contaminatie van de te nemen watermonsters. Daarnaast kunnen PFAS ook adsorberen aan de standaardmaterialen die bij het uitvoeren van het veldwerk worden toegepast. Om deze verstoringen in PFAS metingen te voorkomen zijn de veldwerkzaamheden volgens de laatste stand van bemonsteringstechnieken en methoden voor PFAS uitgevoerd. Dit is beschreven in het bemonsteringsprotocol dat is opgenomen in bijlage 4.

3.2 Uitvoering veldwerk

De veldwerkzaamheden ten behoeve van het onderzoek naar PFAS in het freatisch grondwater zijn uitgevoerd door Ground Research B.V. Het veldwerk (vanaf acceptatie van de opdracht voor het veldwerk tot en met de overdracht van de veldgegevens, veldwerkrapportage en monsters aan Sweco Nederland B.V.) is verricht volgens de beoordelingsrichtlijn BRL SIKB 2000 (Veldwerk bij milieuhygiënisch bodem- en waterbodemonderzoek) en de bijbehorende protocollen 2001 en 2002.

Het veldwerk is uitgevoerd door persoonlijk gecertificeerde veldwerkers waarvan de naam vermeld is bij de boorprofielen in bijlage 5. De locaties van de peilbuizen zijn weergegeven in bijlage 2 en 3.

3.3 Resultaten veldwerk

Uit de geplaatste peilbuizen zijn grondwatermonsters genomen. Bij de bemonstering zijn de volgende werkzaamheden verricht:

- Het opnemen van de grondwaterstand in de peilbuizen;
- Het bepalen van de zuurgraad (pH), het elektrisch geleidingsvermogen (Ec) en de troebelheid (NTU) van het grondwater;
- Het nemen van grondwatermonsters uit de peilbuizen.

De veldmetingen zijn opgenomen in tabel 3.1.

In tabel 3.1 is ook aangegeven of de peibuis tijdens het bemonsteren is belucht. Dit wil zeggen dat tijdens de monsternamen het waterniveau in de peilbuis daalt tot onder de bovenzijde van de filterstelling. Dit kan, met name voor vluchtige verbindingen, een negatieve invloed hebben op de representativiteit van de bemonstering. PFAS zijn over het algemeen niet vluchtig, maar hebben wel een sterke oppervlakteactieve werking, waardoor een invloed van een beluchting ook niet op voorhand is uit te sluiten. Er is tijdens de monsternamen geen beluchting van de peilbuizen opgetreden.

In afwijking tot het BRL-SIKB protocol 2002 zijn de peilbuizen op de dag van plaatsing, na voldoende afpompen, bemonsterd. Dit is op verzoek van de opdrachtgever op deze wijze uitgevoerd. Na bemonstering zijn de peilfilters direct verwijderd.

Tabel 3.1: Resultaten veldmetingen grondwater

Peilbuis	Filterstelling (m -mv)	Grondwaterstand ¹ (m -mv)	pH (-)	Ec (μ S/cm)	Troebelheid (NTU)	Belucht
122A-1	2,00 - 3,00	0,90	7,1	633	33	Nee
122A-2	4,00 - 5,00	0,80	7,4	756	56	Nee
137-1	2,00 - 3,00	1,50	7,1	780	85	Nee
137-2	4,00 - 5,00	1,50	7,0	800	87	Nee
179A-1	1,20 - 2,20	0,30	7,4	1990		Nee
179A-2	4,00 - 5,00	0,30	7,1	20000	19,9	Nee
31-1	1,30 - 2,30	0,80	7,1	400	29,66	Nee
31-2	4,00 - 5,00	0,80	7,6	490	89	Nee
36-1	1,20 - 2,20	0,70	7,1	1970	16,3	Nee
36-2	4,00 - 5,00	0,70	7,4	20000	13,9	Nee
55a-1	1,50 - 2,50	0,90	7,5	1170	10,6	Nee
55a-2	4,00 - 5,00	0,90	7,4	990	23	Nee
57A-1	4,00 - 5,00	0,80	8,0	480	78	Nee
57A-2	1,30 - 2,30	0,80	8,0	430	31,9	Nee
7a-1	1,30 - 2,30	0,80	7,4	739	14,7	Nee
7a-2	5,00 - 6,00	0,90	7,2	641	37	Nee
81A-1	4,50 - 5,50	4,00	7,0	560	18,16	Nee
83-1	1,50 - 2,50	1,00	7,2	4438	58	Nee
83-2	4,00 - 5,00	1,00	7,2	4265	54,32	Nee
Referentie locaties						
121-1	4,00 - 5,00	1,50	7,6	1730	21	Nee
121-2	1,70 - 2,70	1,20	7,3	1652	18,2	Nee
58-1	1,40 - 2,40	0,90	7,1	1690	9,9	Nee
58-2	4,00 - 5,00	0,90	7,0	1620	16,8	Nee

¹⁾ Grondwaterstand is ter indicatie omdat het grondwater na plaatsing van de peilbuizen is bemonsterd en de grondwaterspiegel zich mogelijk nog niet volledig op het ongestoorde niveau heeft ingesteld.

4 Uitgevoerd laboratoriumonderzoek

De grondwatermonsters zijn geanalyseerd op 30 verschillende poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS)-verbindingen) zoals opgenomen in het Tijdelijk Handelingskader¹.

De analyses van de grondwatermonsters zijn verricht in het laboratorium van Synlab Analytics & Services B.V. (RvA geaccrediteerd).

De analysecertificaten met de resultaten van het laboratoriumonderzoek en een toelichting op de toegepaste analysemethoden zijn weergegeven in bijlage 6. In bijlage 7 zijn de resultaten in tabelvorm weergegeven.

In tabel 4.1 zijn de rapportagegrenzen van de verschillende PFAS-compenten opgenomen.

Tabel 4.1: Rapportagegrenzen

Analysis	Method	Reporting Limit
perfluoro-n-butanoic acid (PFBA)	DIN 38407-42 mod.	0,6 ng/l
perfluoro-n-pentanoic acid (PFPeA)	DIN 38407-42 mod.	0,6 ng/l
perfluoro-n-hexanoic acid (PFHxA)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-n-heptanoic acid (PFHpA)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-n-octanoic acid (lineair) (PFOA)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-n-octanoic acid (branched) (PFOA branched)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-n-octanoic acid (total) (PFOA total)	Calculated	0,3 ng/l
perfluoro-n-nonanoic acid (PFNA)	DIN 38407-42 mod.	0,6 ng/l
perfluoro-n-decanoic acid (PFDA)	DIN 38407-42 mod.	0,6 ng/l
perfluoro-n-undecanoic acid (PFUnDA)	DIN 38407-42 mod.	2 ng/l
perfluoro-n-dodecanoic acid (PFDoA)	DIN 38407-42 mod.	2 ng/l
perfluoro-n-tridecanoic acid (PFTrDA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
perfluoro-n-tetradecanoic acid (PFTeDA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
perfluoro-n-hexadecanoic acid (PFHxDA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
perfluoro-n-octadecanoic acid (PFODA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
perfluoro-1-butane sulfonic acid (PFBS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-1-pentane sulfonic acid (PFPeS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-1-hexane sulfonic acid (PFHxS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-1-heptane sulfonic acid (PFHpS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
perfluoro-1-octane sulfonic acid (lineair) (PFOS)	DIN 38407-42 mod.	0,2 ng/l
perfluoro-1-octane sulfonic acid (branched) (PFOS branched)	DIN 38407-42 mod.	0,2 ng/l
perfluoro-1-octane sulfonic acid (branched) (PFOS total)	Calculated	0,2 ng/l
perfluoro-1-decane sulfonic acid (PFDS)	DIN 38407-42 mod.	2 ng/l
4:2 fluorotelomer sulfonic acid (4:2 FTS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
8:2 fluorotelomer sulfonic acid (8:2 FTS)	DIN 38407-42 mod.	2 ng/l
10:2 fluorotelomer sulfonic acid (10:2 FTS)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
N-methylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid (N-MeFOSAA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid (N-EtFOSAA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
perfluoro-1-octanesulfonamide (PFOSA)	DIN 38407-42 mod.	0,3 ng/l
N-methylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l
8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester (8:2 diPAP)	LC-MS-MS, in-house meth.	2 ng/l

¹ Handelingskader voor hergebruik van PFAS-houdende grond en baggerspecie 8 juli 2019, Advieslijst te meten PFAS Datum: 12 juli 2019

5 Analyseresultaten

5.1 Omgaan met rapportagegrenzen bij som-parameters en berekeningen

Voor zowel PFOS als PFOA wordt het gehalte bepaald als de som van het resultaat van de individuele bepalingen van de lineaire en vertakte verbindingen. Als één of beide van deze twee waarden kleiner is dan de rapportagegrens wordt voor de somberekening de waarde van 0,7 maal de rapportagegrens aangehouden. Bij de berekeningen voor de kentallen zoals opgenomen in tabel 5.1 is voor alle PFAS-verbindingen dezelfde methode aangehouden. Als voorbeeld; als het gehalte van een meting van PFBA kleiner is dan de rapportagegrens (0,6 ng/l) dan wordt bij de berekening van het gemiddelde van alle PFBA-concentraties gerekend met $0,7 \cdot 0,6 = 0,42$ ng/l. Met deze methode bedraagt de som van alle gemeten PFAS-componenten toch nog 25 ng/l als alle 30 gemeten PFAS-gehalten beneden de rapportagegrens liggen. Daarom is in de tabellen 5.1 en 5.2 de som PFAS (onderaan in tabel) tevens bepaald van alleen die gehalten die gemeten zijn in concentraties boven de rapportagegrens.

5.2 Resultaten

In bijlage 6 en 7 zijn alle analyseresultaten opgenomen. Een overzicht van de belangrijkste kengetallen van de resultaten is opgenomen in de tabellen 5.1 en 5.2 op de volgende bladzijden.

Uit de tabellen blijkt dat op alle onderzochte locaties één of meerdere PFAS componenten zijn gemeten in een concentratie groter dan de rapportagegrens.

Het zijn met name de PFAS-componenten met 4 tot 8 C-atomen, zowel van de carbonzuren als de sulfonzuren, die het vaakst en in de hoogste gehalten in het grondwater worden aangetroffen. De carbonzuren worden vaker in hogere gehalten aangetroffen dan de sulfonzuren, PFOA en PFOS zijn de overheersende componenten.

Tabel 5.1: Concentraties en kentallen PFAS ondiepe grondwater in nanogram/liter voor ondiepe grondwater (ca 0,5 - 1,5 m beneden de grondwaterspiegel)

Locatie	Freatisch grondwater kuststrook										Kuststrook			referentie		gem.		
	36	179A	31	57A	7a	55a	83A	137	122A	81A	gem.	P50	min	max	P95		121	58
PFBA	6,4	36	3,5	2,2	3,5	13	2,5	3,6	1,5	6,5	7,9	3,6	1,5	36	26	18	88	53,0
PFPeA	19	25	0,8	0,42	0,89	1,8	3,3	1,8	0,42	3,5	5,7	1,8	0,4	25	22	1,1	20	10,6
PFHxA	4,9	24	1,3	1,3	1,2	6,9	3,7	4,5	0,21	5	5,3	4,1	0,2	24	16	0,5	16	8,3
PFHpA	5,5	25	2,5	2,1	1,5	7,1	11	11	1	7,2	7,4	6,3	1,0	25	19	0,31	6,5	3,4
PFOA lineair	30	260	19	27	15	100	160	67	46	81	80,5	56,5	15,0	260	215	0,51	30	15,3
PFOA vertakt	1,6	16	4,2	0,32	2	10	44	19	3,6	6,3	10,7	5,3	0,3	44	33	1,9	3,4	2,7
som PFOA (0,7 factor)	31,6	276	23,2	27,32	17	110	204	86	49,6	87,3	91,2	67,8	17,0	276	244	2,41	33,4	17,9
PFNA	1,2	9,8	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	1,4	0,4	0,4	10	6	0,42	0,65	0,5
PEDA	0,42	1,4	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,4	1	1	0,42	0,42	0,4
PFUnDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFDoDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFTrDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFTeDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFHxDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFODA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFBS	4,6	4,8	2,1	1,2	5,5	3,2	2,1	4,2	0,83	2,9	3,1	3,1	0,8	6	5	2,3	5,2	3,8
PFPeS	0,36	1,6	0,21	0,21	0,21	0,49	1	0,96	0,21	0,36	0,6	0,4	0,2	2	1	0,21	0,34	0,3
PFHxS	4,3	52	4,7	2,5	1,6	17	46	25	5,8	9,3	16,8	7,6	1,6	52	49	0,21	1,6	0,9
PFHpS	0,6	2,9	0,21	0,21	0,21	0,76	0,85	0,4	1	0,21	0,7	0,5	0,2	3	2	0,21	0,21	0,2
PFOS lineair	3,8	99	2,2	2,3	5,3	2,7	1,3	0,14	35	3,5	15,5	3,1	0,1	99	70	0,14	0,14	0,1
PFOS vertakt	16	120	4,1	2,2	2,5	9,9	0,94	2,1	4,2	5,2	16,7	4,2	0,9	120	73	0,14	3,9	2,0
som PFOS (0,7 factor)	19,8	219	6,3	4,5	7,8	12,6	2,24	2,24	39,2	8,7	32,2	8,3	2,2	219	138	0,28	4,04	2,2
PFDS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
4:2 FTS	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
6:2 FTS	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,93	0,21	0,21	0,21	0,21	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
8:2 FTS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
10:2 FTS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
MeFOSAA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
EfFOSAA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
PFOSA	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
MeFOSA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
8:2 DiPAP	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,1	0,2	0,2	8	5	0,21	0,21	
som PFAS (0,7 factor)	118	696	64	70	59	193	296	159	119	151	193	135	59	696	516	50,8	195,19	123
som PFAS (gemeten)	98	678	44	50	39	174	277	140	99	131	173	115	39	678	497	24,62	175,59	100

Tabel 5.2: Concentraties en kentallen PFAS diepere grondwater in nanogram/liter voor diepere grondwater (ca 4 - 5 m beneden de grondwaterspiegel)

Diepere grondwater	gem.										Referentie locaties		gem.				
	36	179A	31	57A	7a	55a	83A	137	122A	gem.	P50	min		max	P95	121	58
PFBA	0,42	22	1,5	3,7	1,4	1,9	1,8	7,3	5,4	6,9	3,7	0,4	22,0	20,8	5,5	31,0	18,3
PFPeA	0,42	30	0,65	0,42	3,5	3,4	0,42	2,7	0,42	4,7	0,7	0,4	30,0	19,4	0,4	12,0	6,2
PFHxA	0,21	48	1,3	0,96	2,6	3,7	1,3	6,1	0,21	7,2	1,3	0,2	48,0	31,2	1,1	7,9	4,5
PFHpA	0,21	27	1,9	0,49	1,7	3,5	2,1	12	3,6	5,8	2,1	0,2	27,0	21,0	0,6	5,6	3,1
PFOA lineair	0,21	390	15	21	1,9	54	7,3	66	53	67,6	21,0	0,2	390,0	260,4	1,4	29,0	15,2
PFOA vertakt	0,21	50	4,8	2,7	0,21	7,8	2,5	15	30	12,6	4,8	0,2	50,0	42,0	1,1	4,9	3,0
som PFOA (0,7 factor)	0,42	440	19,8	23,7	2,11	61,8	9,8	81	83	80,2	23,7	0,4	440,0	297,2	2,5	33,9	18,2
PFNA	0,42	1,2	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,4	1,2	0,9	0,4	0,4	0,4
PFDA	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PFUnDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFDoDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFTrDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFTeDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFHxDA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFODA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFBS	0,21	2,8	0,96	1,7	10	3,7	1,9	4	1,9	3,0	1,9	0,2	10,0	7,6	0,3	3,0	1,7
PFPeS	0,21	1,9	0,21	0,21	0,21	0,55	1,1	0,94	0,86	0,7	0,6	0,2	1,9	1,6	0,2	0,2	0,2
PFHxS	0,21	71	1,1	2,8	1,3	11	8,1	15	21	14,6	8,1	0,2	71,0	51,0	0,2	0,9	0,5
PFHpS	0,21	4,6	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,31	0,21	0,7	0,2	0,2	4,6	2,9	0,2	0,2	0,2
PFOs lineair	0,14	21	0,14	0,14	4,3	0,72	2,6	1,5	4,2	3,9	1,5	0,1	21,0	14,3	0,1	0,1	0,1
PFOs vertakt	0,14	44	0,54	2,1	1,5	4,2	1,2	4	0,93	6,5	1,5	0,1	44,0	28,1	0,1	2,7	1,4
som PFOs (0,7 factor)	0,28	65	0,68	2,24	5,8	4,92	3,8	5,5	5,13	10,4	4,9	0,3	65,0	41,3	0,3	2,8	1,6
PFDS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
4:2 FTS	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,21	0,21	0,21
6:2 FTS	0,21	0,21	5,4	0,21	0,21	0,21	0,21	3,5	0,21	1,2	0,2	0,2	5,4	4,6	0,21	0,21	0,21
8:2 FTS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
10:2 FTS	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
MeFOSAA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
EfOSAA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
PFOSA	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
MeFOSA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
8:2 DIPAP	3,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	7	1,4	1,4	7	1,4	1,4	1,4	1,4	7	1,4	1,4
som PFAS (0,7 factor)	25	733	53	56	49	131	56	158	141	148	90	25	733	437	37	117	76,9
som PFAS (gemeten)	0	714	33	35	28	112	30	138	121	126	68	0	714	418	10	97	53,5

6 Interpretatie resultaten

6.1 Afstand tot de kust

Zowel in het ondiepe als het diepere grondwater zijn PFOA en PFOS de componenten die in de hoogste gehalten worden gemeten. In bijlage 8 zijn de gehalten van PFOS en PFOA grafisch weergegeven op de kaart. De gehalten die in de kuststrook worden gemeten lopen sterk uiteen.

Om hiervoor een verklaring te geven is de afstand van de monsterlocaties tot de kust beschouwd voor zowel PFOA als PFOS. Deze gegevens staan in tabel 6.1 en 6.2 weergegeven.

Tabel 6.1: Concentraties PFOA en PFOS in relatie tot de afstand van de kustlijn voor het ondiepe grondwater

locatie	afstand tot kust (m)	rangorde (-)	som PFOA ng/l	Rangorde (-)	som PFOS ng/l	Rangorde (-)
179A	187	1	276	1	219	1
81A	225	2	87,3	4	8,7	5
55a	468	3	110	3	12,6	4
122A	686	4	49,6	6	39,2	2
83A	717	5	204	2	2,24	10
31	841	6	23,2	10	6,3	7
36	1032	7	31,6	8	19,8	3
137	1161	8	86	5	2,24	10
57A	1477	9	27,32	9	4,5	8
7a	2333	10	17	11	7,8	6
58	8666	11	33,4	7	4,04	9
121	24929	12	2,41	12	0,28	12

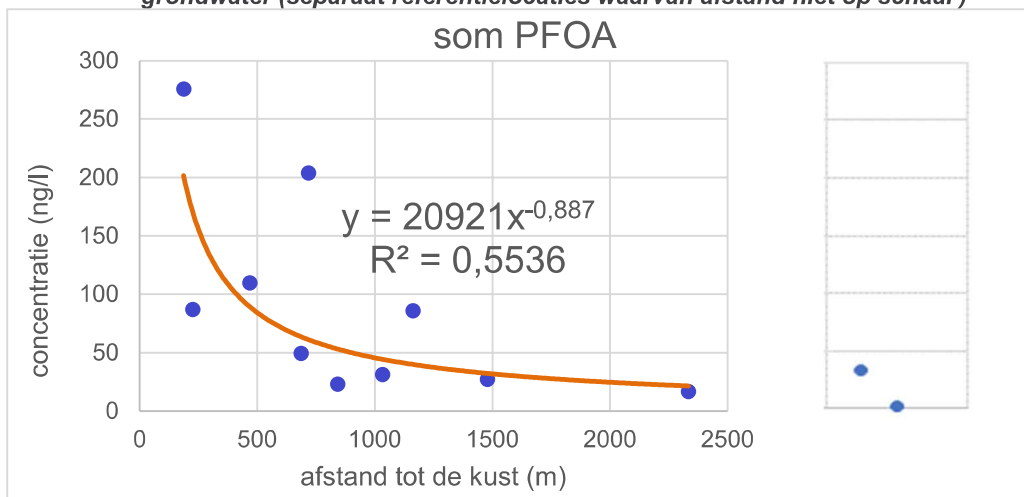
Uit tabel 6.1 blijkt dat de hoogste gehalten PFOA relatief dicht bij de kust worden gemeten. Verder van de kust worden dezelfde hoge gehalten niet meer gemeten. Voor PFOS geldt dat er op korte afstand van de kust soms ook relatief lage gehalten worden gemeten, maar ook voor PFOS geldt dat de hoge gehalten die op korte afstand van de kust worden gemeten, verder landinwaarts niet meer worden gemeten. In tabel 6.2 staat hetzelfde weergegeven voor het diepere grondwater. Ook daar blijkt dat het hoogste gehalte het dichtst bij de kust wordt gemeten, maar dit kan ook een uitschieter zijn, want als deze buiten beschouwing wordt gelaten is er niet duidelijk een relatie met de afstand tot de kust, zeker niet voor PFOS.

Tabel 6.2: Concentraties PFOA en PFOS in relatie tot de afstand van de kustlijn voor het diepere grondwater

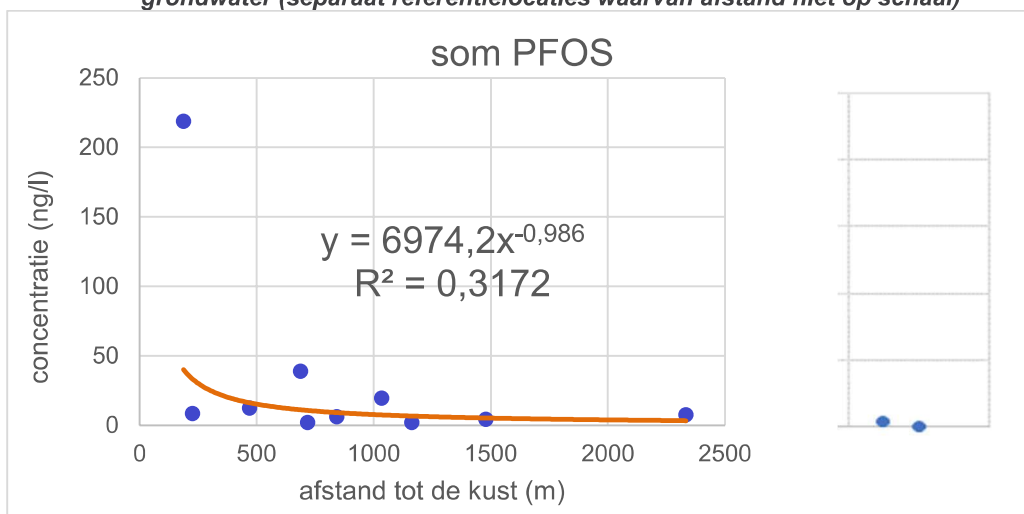
locatie	afstand tot kust (m)	rangorde (-)	som PFOA (0,7 factor) ng/l	rangorde (-)	som PFOS (0,7 factor) ng/l	rangorde (-)
179A	187	1	440	1	65	1
55a	468	2	61,8	4	4,92	5
122A	686	3	83	2	5,13	4
83A	717	4	9,8	8	3,8	6
31	841	5	19,8	7	0,68	9
36	1032	6	0,68	11	0,28	10
137	1161	7	81	3	5,5	3
57A	1477	8	23,7	6	2,24	8
7a	2333	9	2,11	10	5,8	2
58	10500	10	33,9	5	2,84	7
121	11000	11	2,5	9	0,28	10

In de figuren 6.1 tot en met 6.4 is het gehalte aan PFOA en PFOS in grafiek weergegeven tegen de afstand tot de kust voor zowel het diepe als het ondiepe grondwater. Tevens is getracht een zo goed mogelijk vergelijking te vinden waarmee de relatie kan worden verklaard (trendlijn). Tevens is de R^2 in de grafieken weergegeven. De R^2 kan een waarde tussen 0 en 1 hebben en geeft aan hoe goed de gegevens passen bij de trendlijn. Hoe dichterbij de waarde van R^2 bij 1 ligt, hoe beter de gegevens bij de trendlijn passen. In de onderstaande figuren is bij PFOA de waarde voor R^2 circa 0,5 wat aangeeft dat er nog een redelijke overeenkomst is van de gegevens met de trendlijn. Voor PFOS is de waarde voor R^2 circa 0,3 wat aangeeft dat de gegevens slecht bij de trendlijn passen. Bij PFOS is er sprake van één duidelijke uitschieter die op de kortste afstand van de kust ligt en de andere punten geven wisselende resultaten. Wanneer dit ene punt wegvalt is er geen relatie meer tussen de concentratie PFOS en de afstand tot de kust. Een verklaring zou kunnen zijn dat de oplosbaarheid van PFOA in water circa tien maal groter is dan voor PFOS en dat PFOA daardoor meer in het grondwater aanwezig is en een beter beeld geeft van de belasting van het grondwater als gevolg van atmosferische depositie.

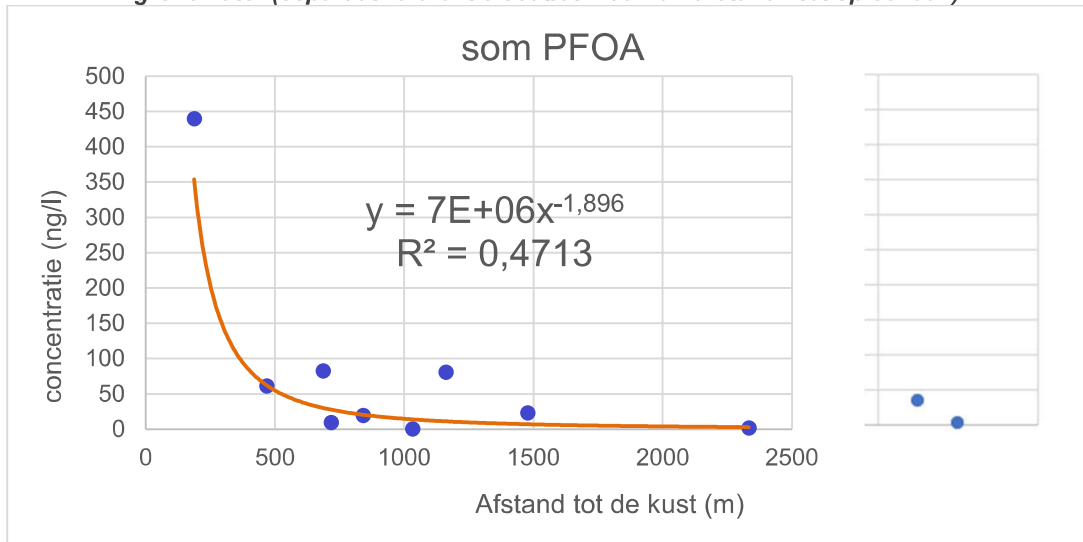
Figuur 6.1: Concentraties PFOA afgezet tot de afstand van de kustlijn (m) voor het ondiepe grondwater (separaat referentielocaties waarvan afstand niet op schaal)



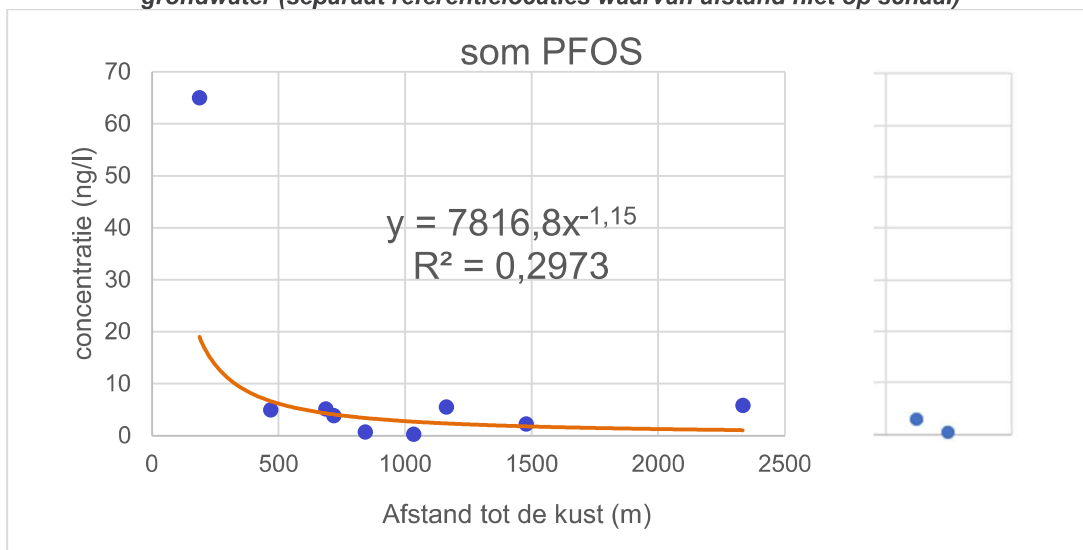
Figuur 6.2: Concentraties PFOS afgezet tot de afstand van de kustlijn (m) voor het ondiepe grondwater (separaat referentielocaties waarvan afstand niet op schaal)



Figuur 6.3: Concentraties PFOA afgezet tot de afstand van de kustlijn (m) voor het diepe grondwater (separaat referentielocaties waarvan afstand niet op schaal)



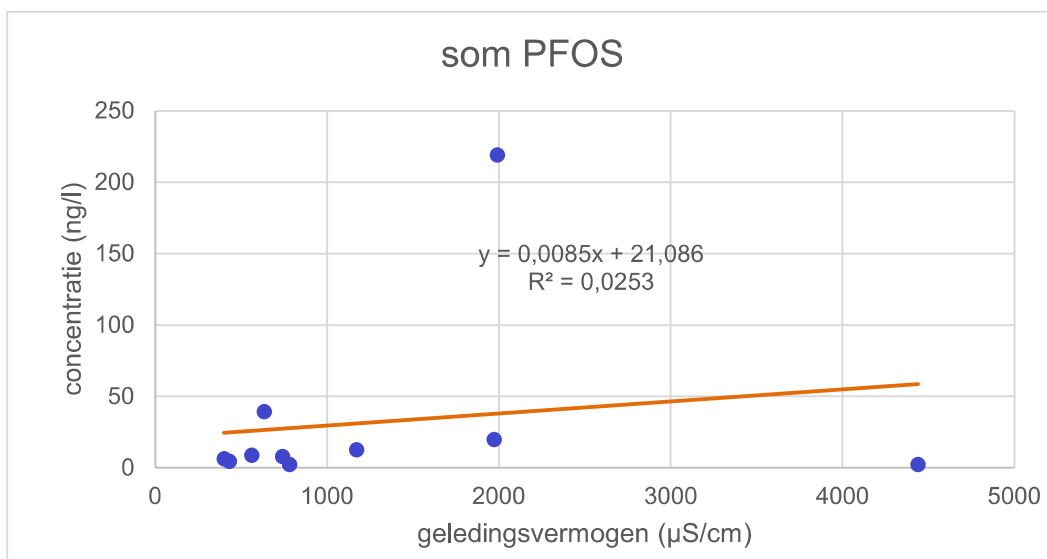
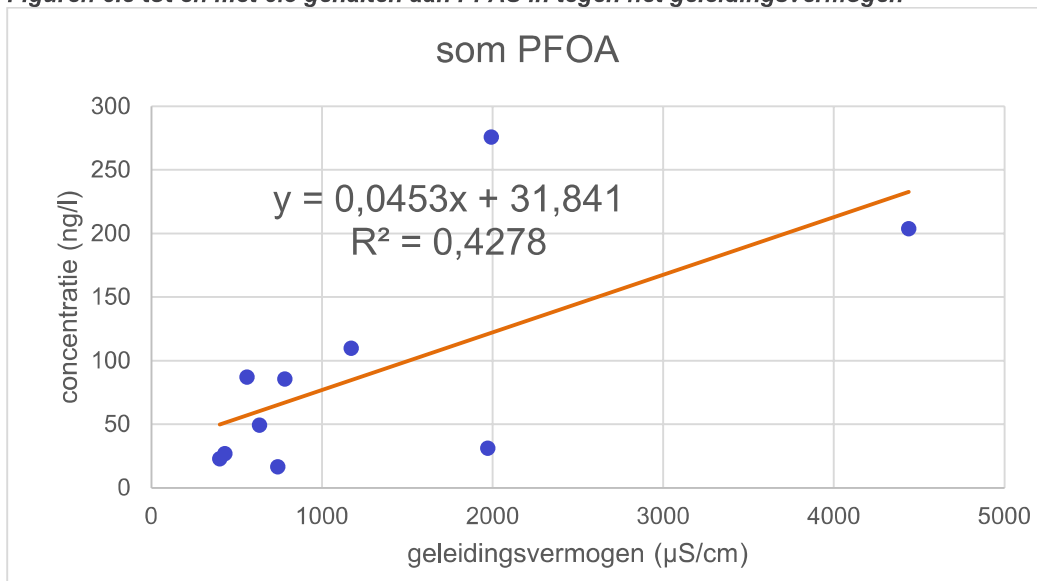
Figuur 6.4: Concentraties PFOS afgezet tot de afstand van de kustlijn (m) voor het diepe grondwater (separaat referentielocaties waarvan afstand niet op schaal)

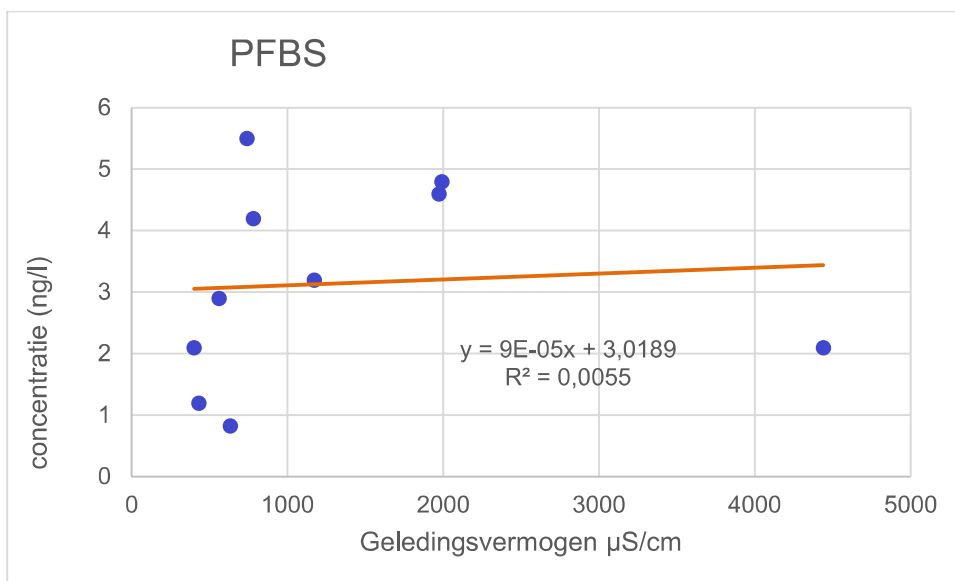
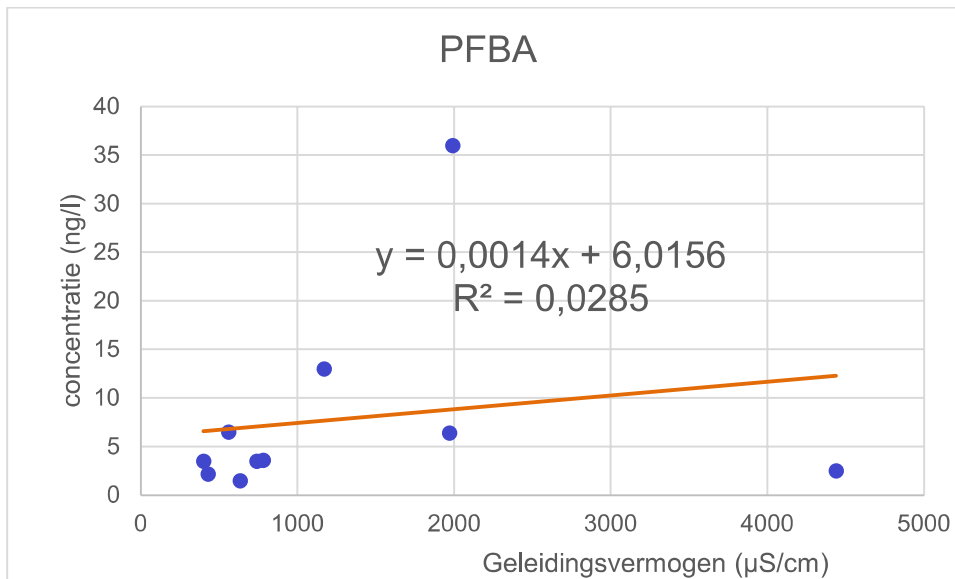


6.2 geleidingsvermogen

Een andere manier om te bepalen in hoeverre de monsterlocaties zijn beïnvloed door het zeewater is andere specifieke kenmerken van het zeewater te beschouwen. Het chloridegehalte is zo'n kenmerk. Bij het onderzoek is geen chloride gehalte bepaald, maar wel is de Ec (het elektrisch geleidingsvermogen) van het grondwater gemeten. Dit wordt (zeker in het duinzand) voor een belangrijk deel bepaald door het chloridegehalte. In de onderstaande figuren zijn de gehalten aan PFAS uitgezet tegen het geleidingsvermogen.

Figuren 6.5 tot en met 6.8 gehalten aan PFAS in tegen het geleidingsvermogen





Uitgezonderd PFOA blijkt er duidelijk geen verband te zijn tussen de gemeten gehalten en het elektrisch geleidingsvermogen. Bij PFOA is een verband nog niet uit te sluiten, echter een R^2 van 0,4 geeft aan dat de gegevens maar in beperkte mate passen bij de trendlijn.

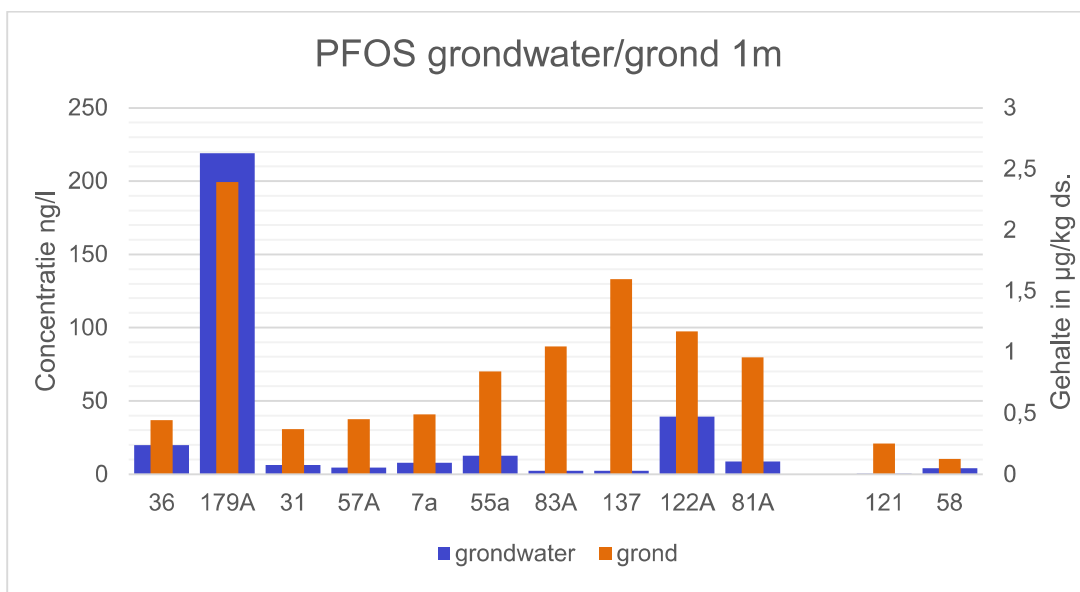
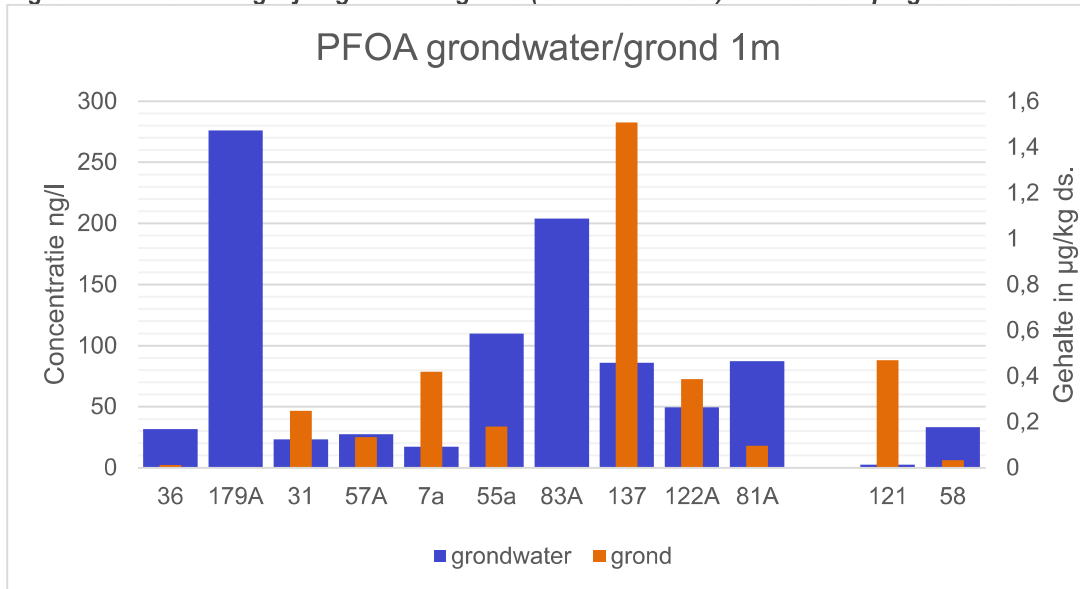
6.3 Vergelijking resultaten grond en grondwater

In de onderstaande figuren 6.9 en 6.10 zijn de gehalten in grond en grondwater met elkaar vergeleken. Daarbij is voor het grondwater gebruik gemaakt van het ondiepe grondwater en voor de grond is het gemiddelde gehalte voor de bovenste 1 meter weergegeven. Er is geen eenduidige relatie te zien tussen het gehalte in de grond en het grondwater.

Wat opvalt is dat locatie 179A en 83A een hoog gehalte aan PFOA in het grondwater is gemeten en niets in de grond. Op deze locaties vinden we wel de hoogste gehalten aan PFOS in de grond. In mindere mate is hetzelfde beeld ook terug te zien bij 55 en 81A. De locatie 137

laat weer een heel ander beeld zien; relatief meer PFOA in de grond dan in het grondwater en heel weinig PFOS in het grondwater. Dit beeld komt min of meer terug bij 31, en 7a.

Figuur 6.9 en 6.10 vergelijking PFAS in grond (bovenste meter) en het ondiepe grondwater



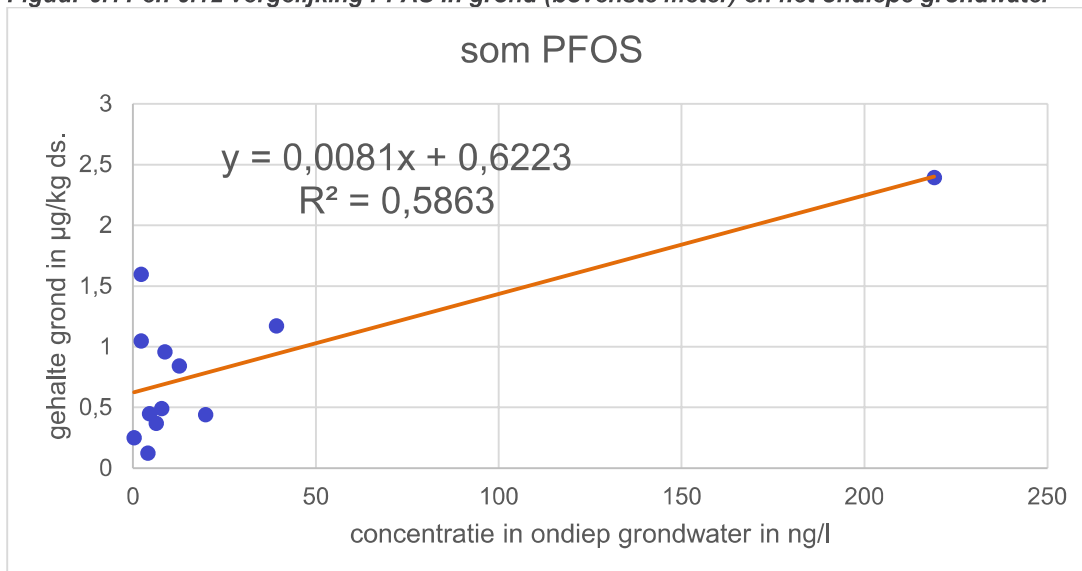
In de onderstaande tabel zijn enkele typeringen van de locaties weergegeven om na te gaan of hieruit een verklaring gevonden kan worden voor de twee verschillende typen zoals hiervoor beschreven. Hieruit volgt echter geen duidelijke verklaring, alhoewel er wel verschillen zijn. Zo is op de locaties met PFOA in relatief hoge concentraties in het grondwater over het algemeen, de afstand tot de kust kleiner, het organisch stofgehalte lager en het elektrisch geleidingsvermogen van het grondwater hoger dan op de locaties waar PFOA vooral in de grond wordt aangetroffen.

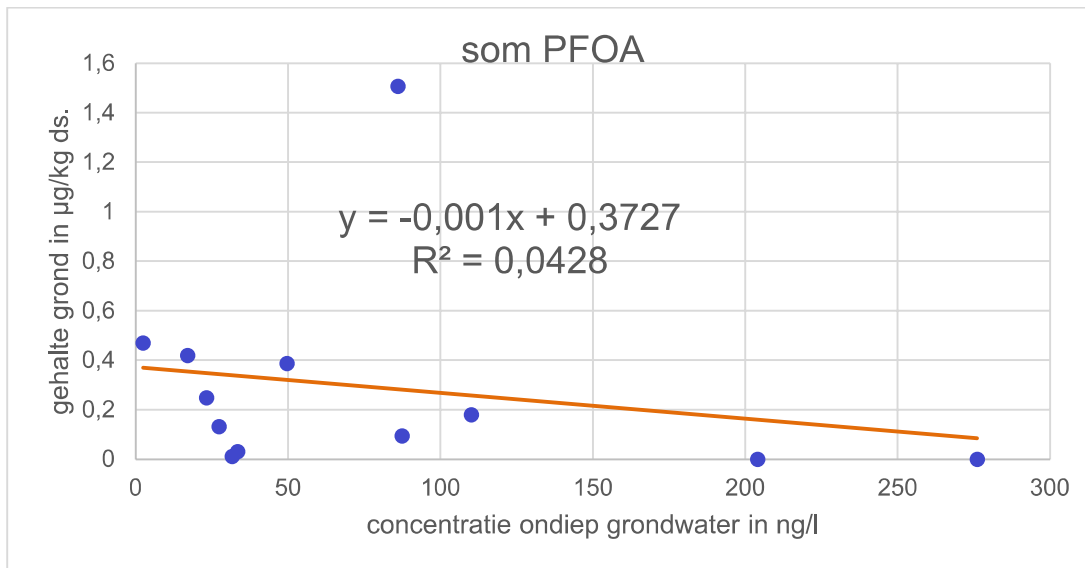
Tabel 6.3: kenmerken van de bemonsterde locaties

Locatie	Afstand tot kust (m)	typering	humus toplaag (% d.s.)	Ec grondwater
PFOA vooral in het grondwater				
179	187	Duinpan, schrale begroeiing	<0,5	1990
55	468	Duinpan schrale begroeiing	1,5	1170
83A	717	Duinpan schrale begroeiing	<0,5	4438
81A	227	Duinpan schrale begroeiing	0,8	560
PFOA in relatief hoge concentraties in de grond				
137	1161	Texel, Bos	8,6	780
31	814	Texel, Vlak duingebied schrale begroeiing	1,8	400
7a	2333	AWD Vlak duingebied schrale begroeiing	1,1	739
122	686	AWD duinpan schrale begroeiing	2,5	633

In de figuren 6.11 en 6.12 zijn de gehalten in de grond (gemiddelde van de bovenste meter) en het grondwater (ondiep) tegen elkaar uitgezet. Afgaande op R^2 (0,59) lijkt er bij PFOS nog wel enig verband tussen het gehalte in de grond en het grondwater, maar dat komt alleen door locatie 179 (219 ng/l en 2,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ds). Als deze wordt weggelaten is de R^2 0,06. Op basis van deze gegevens kan er geen verband worden gevonden tussen het gehalte in de grond en het grondwater

Figuur 6.11 en 6.12 vergelijking PFAS in grond (bovenste meter) en het ondiepe grondwater





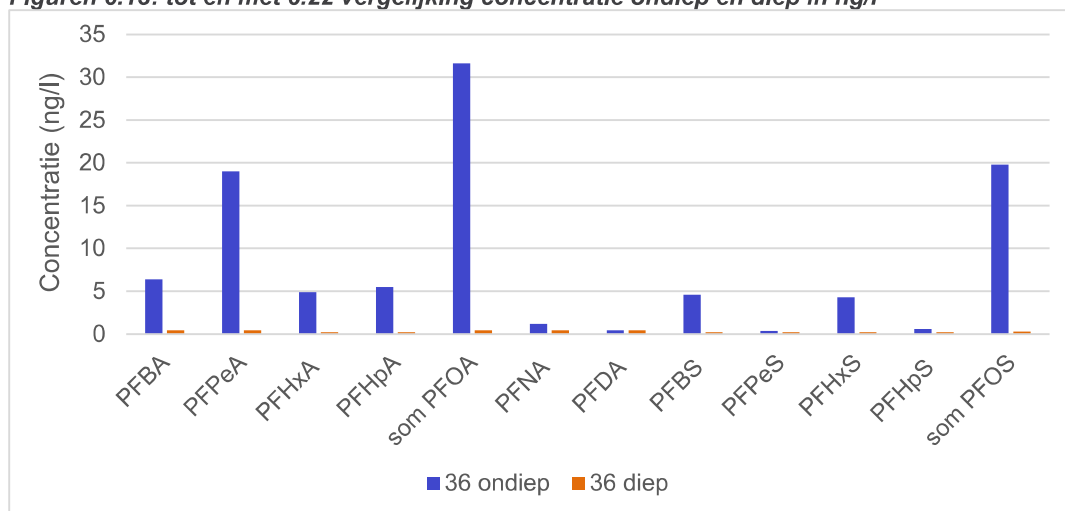
6.4 Vergelijking ondiep en diepere grondwater

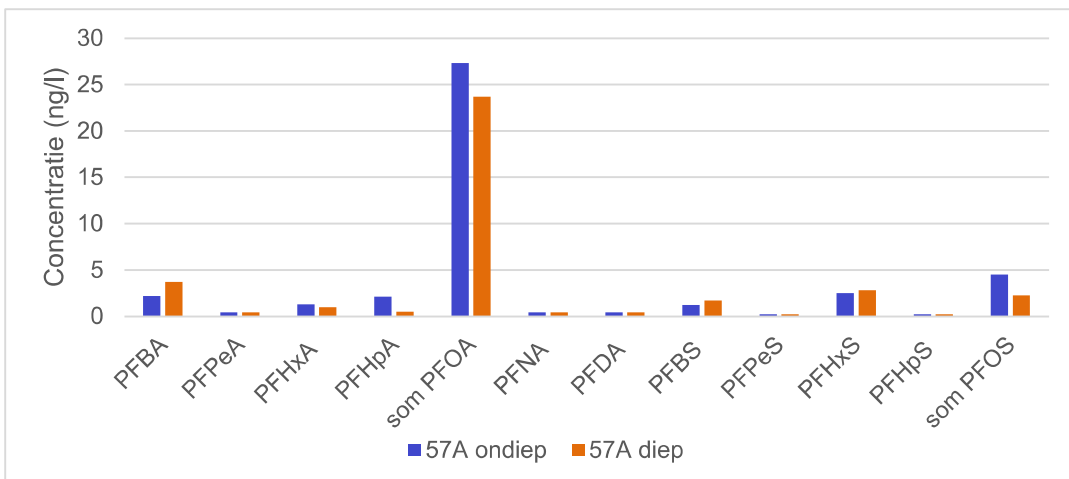
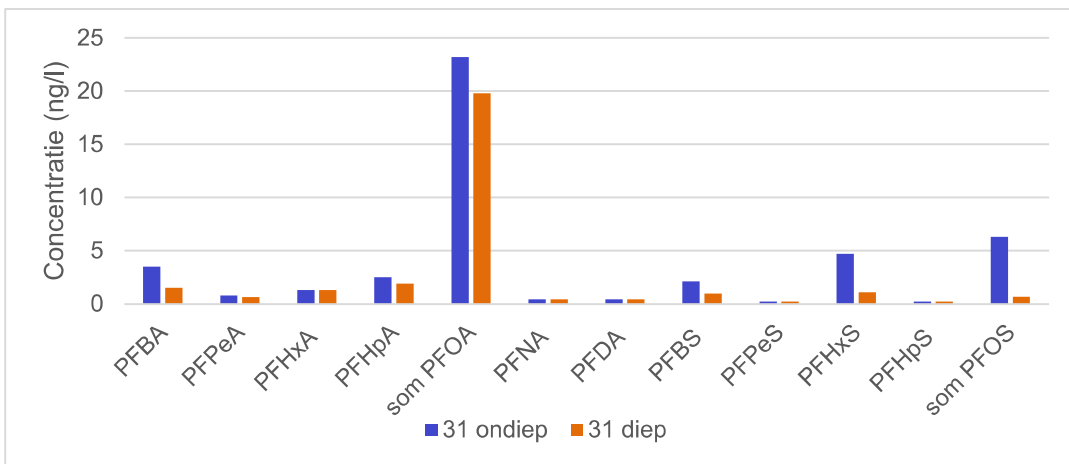
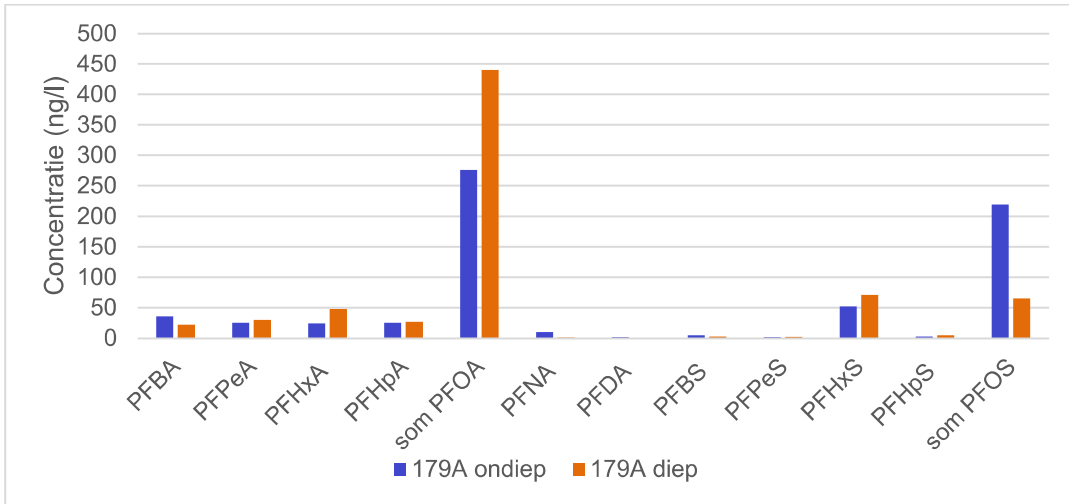
In de onderstaande figuren zijn voor de locaties de gemeten gehalten in het ondiepe en diepe grondwater op dezelfde locatie weergegeven. Hierbij zijn de PFAS componenten die geen enkele keer boven de detectielimiet zijn waargenomen weggelaten. Voor alle locaties zijn wel dezelfde PFAS-componenten in de figuren opgenomen.

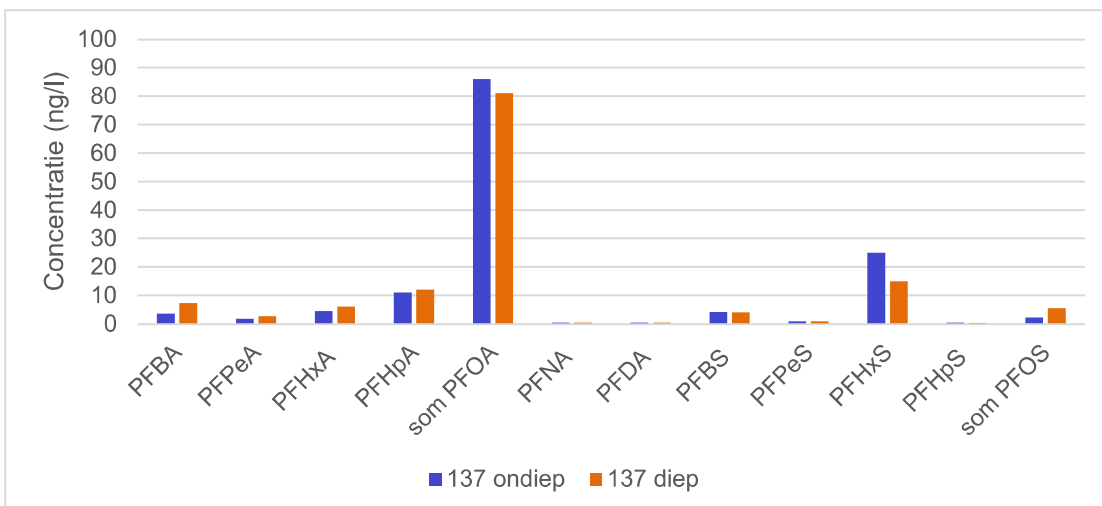
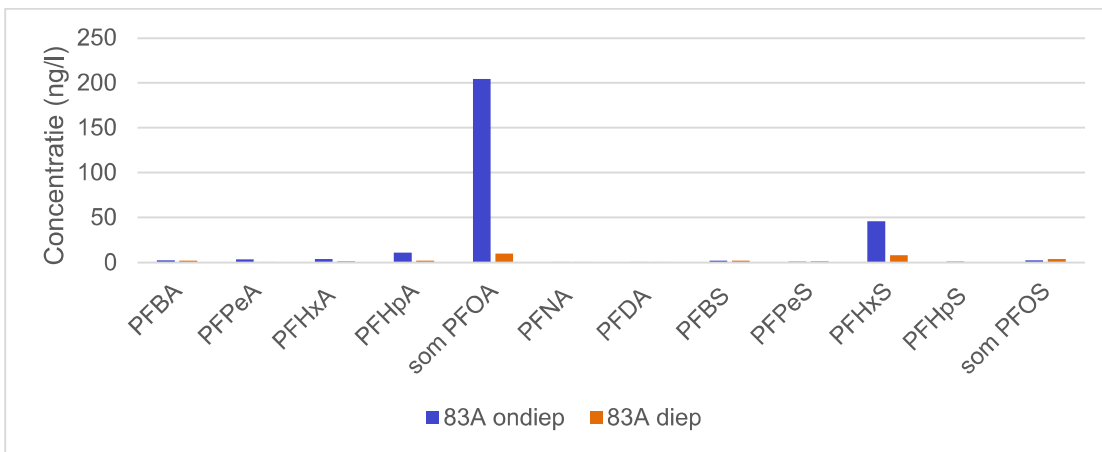
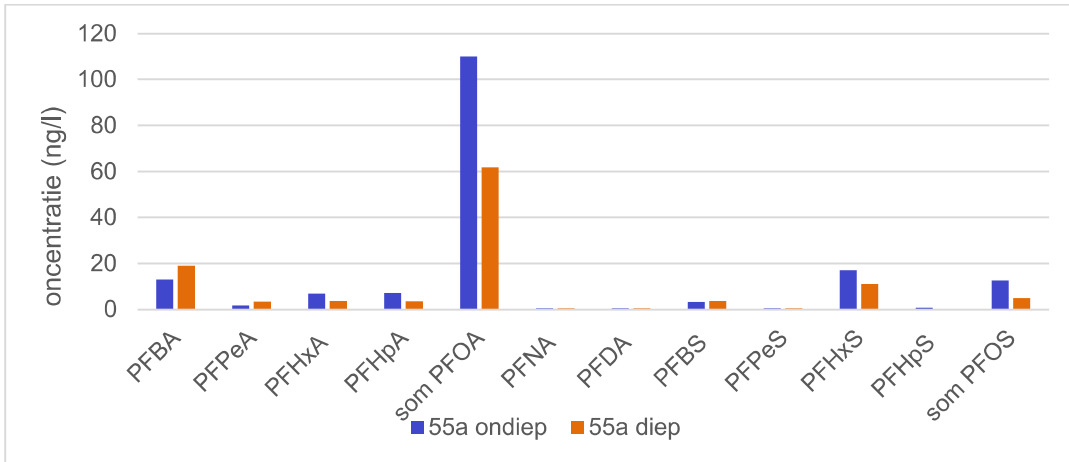
Voor locatie 36 valt op dat er in het diepe grondwater vrijwel geen PFAS wordt gemeten. Deze locatie ligt kort achter de duinen in het bollengebied. Zeer waarschijnlijk is hier sprake van kwel vanuit het diepe (zoute) grondwater. Tevens is er sprake van een slecht doorlatende kleilaag in de bodem boven het diepere filter. Het diepere grondwater wordt dus niet van bovenaf beïnvloed, wat een verklaring is voor het afwezig zijn van PFAS.

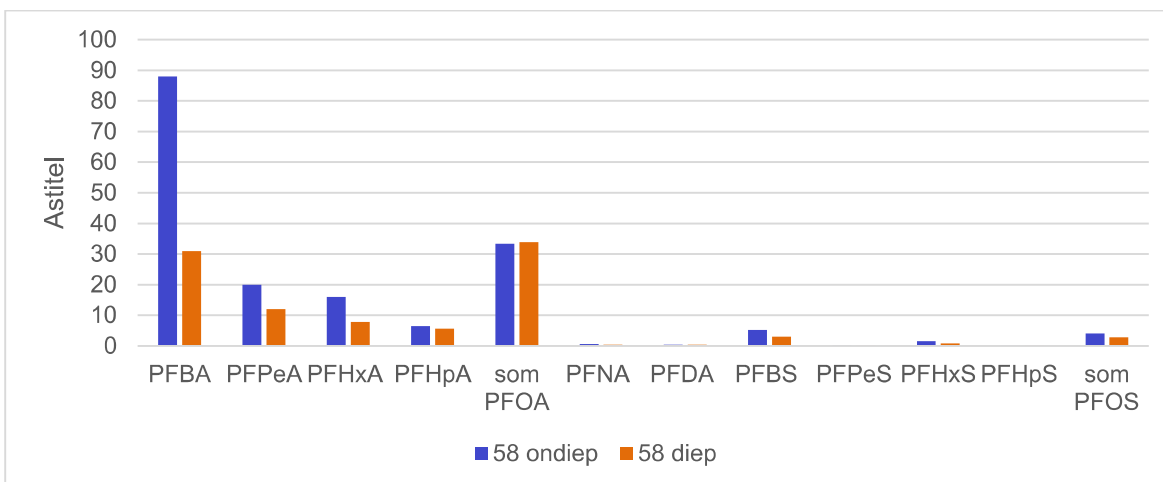
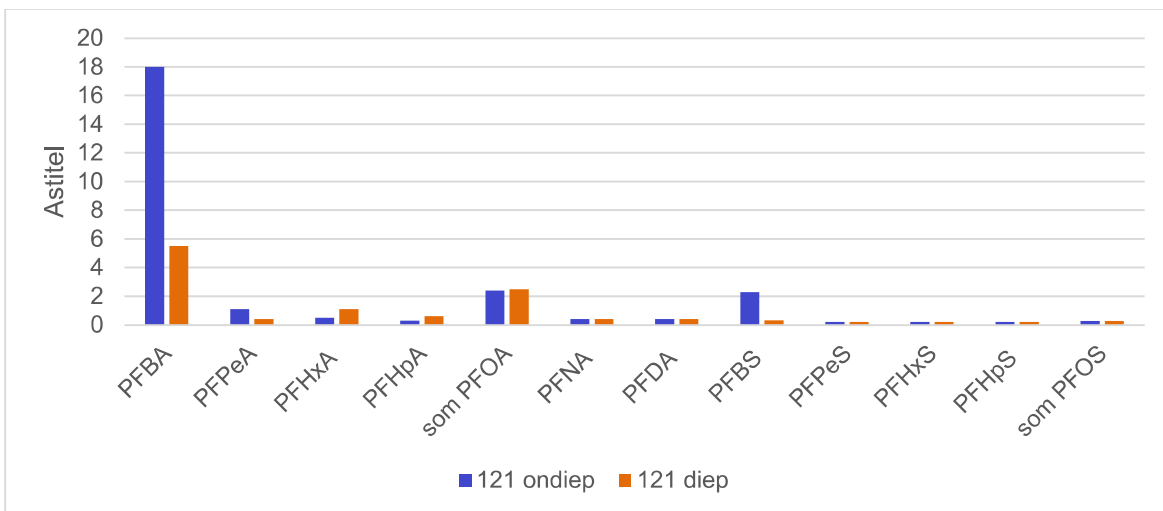
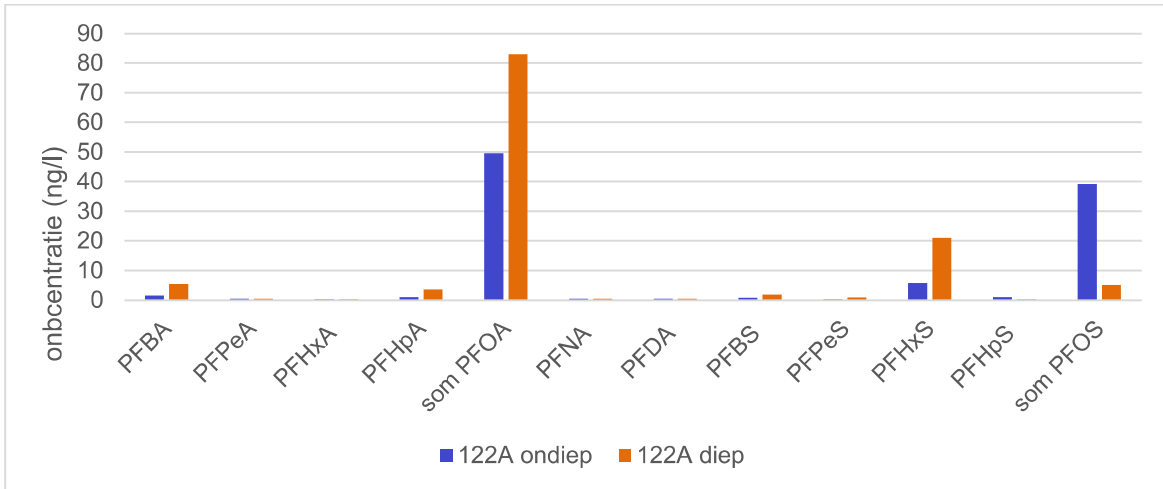
Ook bij locatie 83A zijn de concentraties in het diepere grondwater veel lager dan in het ondiepe grondwater. Dit is een locatie in het centrum van de duinen. Een verklaring voor de lage gehalten in het diepere grondwater ontbreekt.

Figuren 6.13: tot en met 6.22 vergelijking concentratie ondiep en diep in ng/l









Ter plaatse van de locaties 179 en 122 is de concentratie aan PFOA in het diepere grondwater hoger dan in het ondiepe grondwater. Dit geldt ook voor enkele andere PFAS componenten op deze locaties, zij het wat minder uitgesproken. Een duidelijke verklaring hiervoor ontbreekt. Beide locaties liggen wel in een duinpan, maar dat geldt ook voor enkele andere locaties en daar liggen de concentraties in het diepere grondwater niet hoger dan in het ondiepe grondwater.

6.5 Verhouding verschillende PFAS-componenten grondwater

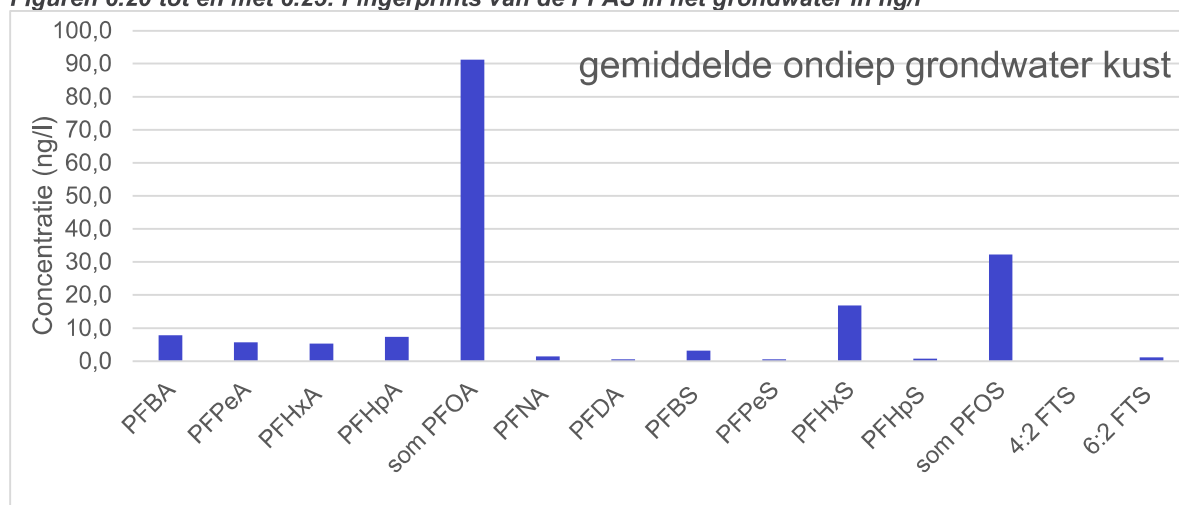
In de onderstaande figuren zijn de gemiddelden van de gemeten gehalten in het ondiepe en diepe grondwater weergegeven. Hierbij zijn de PFAS componenten die geen enkele keer boven de detectielimiet zijn waargenomen weggelaten. Voor verschillende figuren zijn wel dezelfde PFAS-componenten in de figuren opgenomen. De figuur geeft als het ware de 'fingerprint' van de PFAS belasting van het grondwater weer. Opvallend is dat bij alle locaties aan de kust deze fingerprint in grote lijnen gelijk is, (zie bijlage 9 voor alle fingerprints). Daarom zijn in onderstaande figuren voor de kust de gemiddelde gehalten weergegeven. Als deze fingerprint wordt vergeleken met de fingerprint van de referentielocaties dan valt op dat deze significant verschillend zijn. Op beide referentielocaties vormt PFBA een groot aandeel van de PFAS concentratie, terwijl deze aan de kust in verhouding nauwelijks voorkomt. Ook het aandeel van de carbonzuren met 5 tot 7 C-atomen is bij de referentielocaties groter, terwijl het gehalte aan PFOS weer lager is.

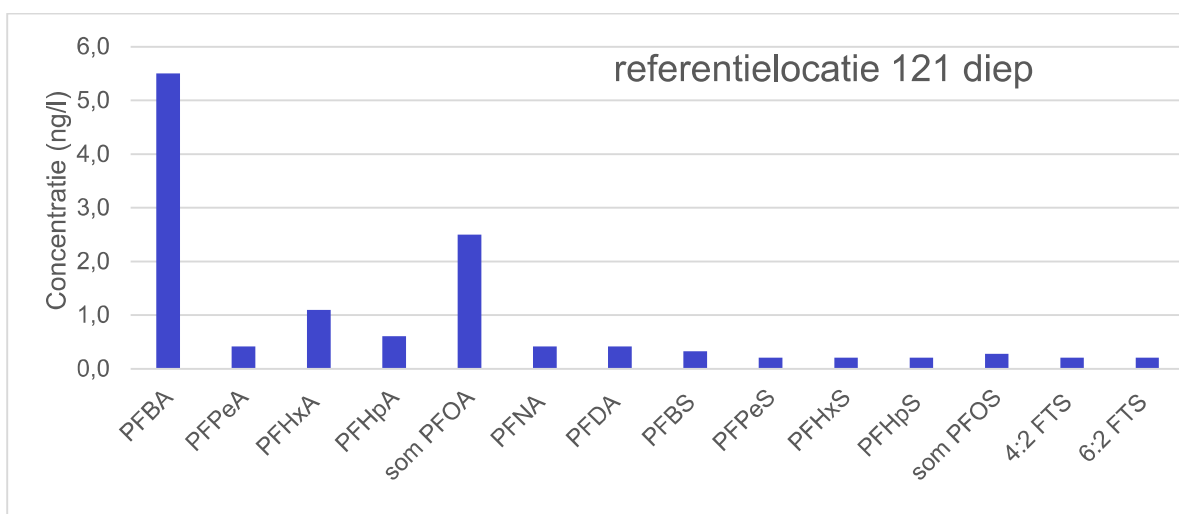
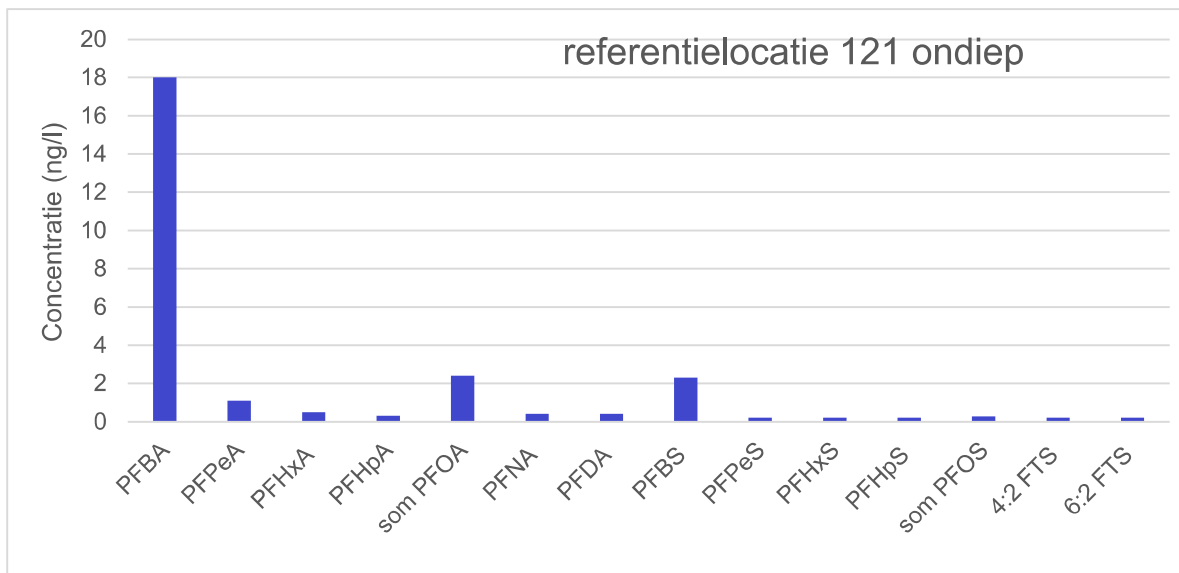
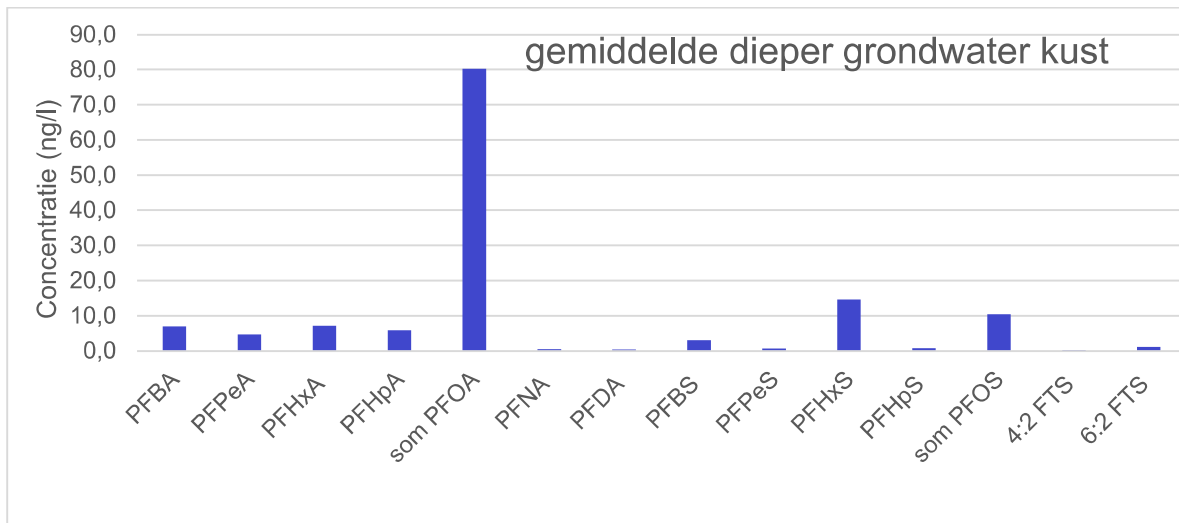
Dit verschil in fingerprint kan er op duiden dat de belasting van het grondwater aan de kust door een andere bron wordt veroorzaakt dan meer landinwaarts het geval is.

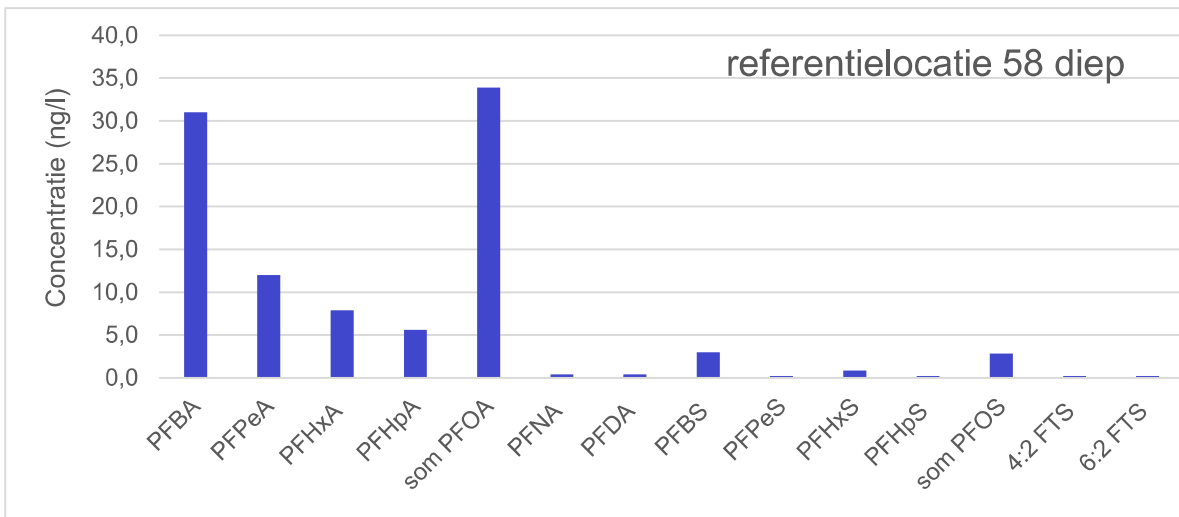
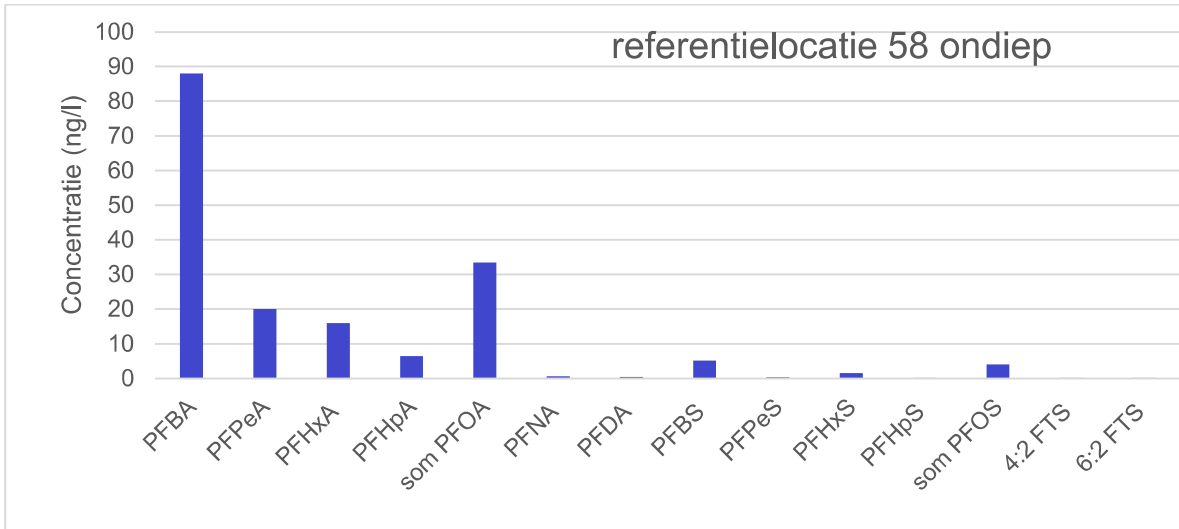
Bij de beide referentie locaties valt ook op dat in het diepere grondwater het gehalte aan PFOA een relatief groter aandeel heeft dan in het ondiepe grondwater en PFBA een relatief kleiner aandeel. Verwacht wordt dat PFBA mobieler is dan PFOA omdat het molecuul kleiner is, waardoor het juist eerder in de diepere lagen wordt verwacht.

Bij de kust is de fingerprint voor het diepere grondwater vrijwel gelijk aan die voor het ondiepe, met uitzondering van een lagere concentratie aan PFOS. Dit valt te verwachten gezien de lagere oplosbaarheid en mobiliteit.

Figuren 6.20 tot en met 6.25: Fingerprints van de PFAS in het grondwater in ng/l







7 Toetsing aan de normen

7.1 Inleiding

Doordat er nog maar sinds korte tijd aandacht bestaat voor PFAS in het milieu bestaat er nog geen eenduidig en definitief toetsingskader voor PFAS in (grond)water, maar is dit nog in ontwikkeling.

Om toch te kunnen beoordelen wat de aangetroffen gehalten aan PFAS betekenen worden de aangetroffen gehalten in dit hoofdstuk vergeleken met de verschillende normen die al wel opgesteld zijn.

7.2 Bodemnormen

7.2.1 Provincie Noord-Holland

Voor PFAS in het grondwater zijn vanuit de Wbb geen normen beschikbaar. De provincie Noord-Holland heeft in de beleidsregel PFAS² aangegeven wanneer grondwater als verontreinigd moet worden beschouwd en wanneer sanering noodzakelijk is. Deze waarden zijn in tabel 7.1 weergegeven.

Tabel 7.1: Grondwaternormen volgens de beleidsregel PFAS van de provincie Noord-Holland

Parameter	Norm voor verontreiniging (ng/l)	Norm voor sanering (ng/l)
PFOA	10	390
PFOS	10	4.700
Overige PFAS	10	4.700

Op basis van de normen van tabel 7.1 moet het grondwater op alle onderzochte locaties als verontreinigd worden beschouwd. Op locatie 179A wordt ook de norm voor sanering overschreden voor PFOA, op de overige locaties is dat niet het geval.

7.2.2 Landelijke normen

In 2016 heeft het RIVM zogenaamde onder- en bovengrenzen geïnventariseerd met betrekking tot PFOS in bodem en grondwater (Milieukwaliteitswaarden voor PFOS Uitwerking van generieke en gebiedsspecifieke waarden voor het gebied rond Schiphol, RIVM Briefrapport 2016-0001).

Kader 7.1

Compartiment	Ondergrens	Bovengrens
Bodem	0,1 µg/kg ds (RG)	6.600 µg/kg ds (MTR _{humanaan-bodem})
Bagger/sediment	0,1 µg/kg ds (RG)	16.000 µg/kg ds (ER _{eco})
Grondwater	0,23x10 ⁻³ µg/l	4,7 µg/l (DW)
Oppervlaktewater	- (ivm bovengrens) (achtergrondwaarden NL: 4,7x10 ⁻³ – 32x10 ⁻³ µg/l)	0,65x10 ⁻³ µg/l (JG-MKE) 36 µg/l (MAC-MKE)*

* normen voor jaargemiddelde concentraties en maximale concentraties, zie verder 2.6.4

² Beleidsregel van Gedeputeerde Staten van de provincie Noord-Holland houdende regels omtrent de Beleidsregel PFAS Noord-Holland 2019, Provinciaal blad 2019, 7634, 20-11-2019

De bepaalde bovengrens voor grondwater komt overeen met de waarde voor sanering van de beleidsregel van de provincie Noord-Holland en wordt op geen van de locaties overschreden.

In 2018 heeft het RIVM risicogrenzen voor PFOA bepaald voor grond en grondwater (Risicogrenzen PFOA voor grond en grondwater, Uitwerking voor generiek en gebiedsspecifiek beleid (herziene versie), RIVM, Briefrapport 2018-0060). De bepaalde waarden staan in kader 7.2. De voorgestelde ad hoc interventiewaarde grondwater voor PFOA komt overeen met de waarde voor sanering van de beleidsregel van de provincie Noord-Holland en wordt op één locatie overschreden (179A).

Kader 7.2

Tabel A. Alle afgeleide risicogrenzen voor grond en grondwater op basis van humane en ecotoxicologische risico's zoals opgenomen in deze rapportage. Voor toelichting zie de tekst. De onderstreepte waarden zijn generieke risicogrenzen. (n.v.t. betekent dat deze waarden voor grondwater niet van toepassing zijn)

Risicogrenzen ten behoeve van (gebiedspecifiek) beleid	Risicogrens grond $\mu\text{g}/\text{kg ds}$	Risicogrens grondwater $\mu\text{g}/\text{l}$
Humaan		
Humane risico's, scenario 'wonen met tuin'	900*	130 [#]
Humane risico's, scenario wonen met moestuin	86	12 [#]
Humane risico's, scenario wonen met siertuin'	3100	449 [#]
Humane risico's, scenario 'ander groen, infrastructuur en industrie'	4195	607 [#]
Humane risico's, scenario groen met natuurwaarden	4200	608 [#]
Direct gebruik grondwater als drinkwater	(2,7) ^{&}	0,39**
Drinkwater MTR _{gw, dw}	(0,6) ^{&}	0,0875
Ecologie		
Ecologische risico's (direct) MTR/HC5 niveau	500	30
Ecologische risico's (direct) HC50 niveau	50000	7000
Middenniveau ecologie	5000	n.v.t.
Ecologische risico's doorvergiftiging (ER)	1137	n.v.t.
Ecologische risico's doorvergiftiging (MTR/HC5)	7,0	n.v.t.
Middenniveau doorvergiftiging	89	n.v.t.

[#] afgeleid op basis van evenwichtspartitie met organisch koolstof in standaardbodem met 10% organisch stof;
[&] Deze waarde is gebaseerd op evenwichtspartitie vanuit de risicogrens grondwater, respectievelijk 0,39 en 0,0875 $\mu\text{g}/\text{l}$, en is gebaseerd op een worst case benadering omdat geen rekening wordt gehouden met transport en verdunning bij uitloging van grond naar grondwater;
* tevens voorstel voor ad hoc interventiewaarde grond;
** tevens voorstel voor ad hoc interventiewaarde grondwater (gebaseerd op levenslange consumptie van 2 liter ongezuiverd grondwater per dag).

In 2020 heeft het RIVM Indicatieve Niveaus voor Ernstige Verontreiniging (INEV) van grond en grondwater met PFOA, PFOS en GEN-X afgeleid. Daarbij wordt voor grondwater onderscheid gemaakt voor "grondwater inclusief drinkwater" en "grondwater exclusief drinkwater". Volgens de notitie is het aan het bevoegd gezag om te kiezen welke van de normen op een specifieke situatie wordt toegepast, maar voorgesteld wordt om "grondwater inclusief drinkwater" in ieder geval van toepassing te laten zijn op provinciale grondwaterbeschermingsgebieden. De waarde voor "grondwater exclusief drinkwater" wordt op geen van de locaties overschreden. De waarde voor "grondwater inclusief drinkwater" wordt overschreden op locatie 179, zowel voor het ondiepe als het diepere grondwater.

Kader 7.3

<i>Indicatieve Niveaus voor ernstige verontreiniging voor PFOS, PFOA en GenX</i>			
Stof	Risicogrenzen grond en grondwater		
	Grond (µg/kg droge stof)	Grondwater (µg/L)	Grondwater (µg/L)
		Inclusief drinkwater	Exclusief drinkwater
PFOS	110	0,20	56
PFOA	1100	0,39	170
GenX	97	0,66	140

7.3 Normen voor drinkwater, huidige situatie

De duinstreek wordt benut voor de bereiding van drinkwater. Dat gebeurt tegenwoordig vooral door infiltratie van (voorgezuiverd) rivierwater. Desalniettemin is het informatief om na te gaan wat de aangetroffen gehalten aan PFAS in het grondwater in de duinen betekenen voor de bereiding van het water tot drinkwater. Momenteel zijn er nog maar beperkte normen voor PFAS in het drinkwater. In de tabel 7.2 zijn deze samengevat (Bron: Notitie: status van een EFSA-opinie en de rol van een gezondheidskundige grenswaarde in verschillende beleidskaders, RIVM, Finaal 15 december 2020).

Tabel 7.2: huidige drinkwaternormen PFAS

Kader	Stof	Naam type norm/limiet/toelating	Doorwerking van lagere gezondheidskundige grenswaarde	Onderbouwing/toelichting
Drinkwater	PFOA	Indicatieve Drinkwaterrichtwaarde, beleidsmatig vastgesteld: 87,5 ng/L	Mogelijk aanscherping	Huidige norm is gebaseerd op gezondheidskundige grenswaarde van RIVM uit 2016 (12,5 ng/kg lg per dag)
	PFOS	Niet afgeleid	-	-
	PFAS-totaal	Drinkwaternorm vanuit EU drinkwaterrichtlijn: 0,5 µg/L voor de som van PFAS	Geen wijziging	Lidstaten mogen kiezen welke van deze 2 normen ze nationaal willen volgen. De norm gaat gelden 3 jaar na aanvaarding (eind 2020) van de herziening van EU-DWD.
	Som van 20 PFAS, waaronder de vier EFSA PFAS	Drinkwaternorm vanuit EU drinkwaterrichtlijn: 0,1 µg/L (voor som van 16 PFAS)	Mogelijk aanscherping; de norm moet echter ook haalbaar zijn	

Voor de individuele PFAS bestaat alleen een (indicatieve) norm voor PFOA. Deze norm wordt overschreden in het duinwater op de locaties, 179A (diep en ondiep), 55A ondiep 122A diep en 83A ondiep. Op de locaties 137 en 81A beide ondiep is het gehalte bijna gelijk aan de indicatieve norm voor PFOA.

De som voor PFAS-totaal van 0,5 µg/l wordt overschreden in het grondwater op de locaties 179A (diep en ondiep), uitgaande van de 30 componenten die hier onderzocht zijn.

Van de som van de 20 PFAS zijn er hier op de locaties 16 onderzocht. De som van deze 16 is hoger dan 0,1 µg/l op de locaties 36 (ondiep), 179A (diep en ondiep), 55a (diep en ondiep), 83A(ondiep), 137(ondiep), 122A(ondiep).

7.4 Ontwikkelingen PFAS normen

Recentelijk heeft de EFSA een nieuwe gezondheidskundige grenswaarde afgeleid voor de blootstelling aan PFAS. Dit betreft een waarde voor de som van vier PFAS (PFOA, PFNA, PFOS, en PFHXS). Deze waarde (Tolerabele Weekly Intake, TWI) is op weekbasis afgeleid en bedraagt 4,4 ng/kilogram lichaamsgewicht per week. Het RIVM zal deze norm gaan gebruiken voor verdere studies met betrekking tot de blootstelling aan PFAS (Conclusie RIVM gebruik EFSA-TWI PFAS, Finaal - 15 december 2020). Daarbij zijn wel enkele kanttekeningen

gemaakt. Dat betreft onder meer de aanname dat de vier PFAS alle vier als even schadelijk worden beschouwd. Volgens experts is dat niet juist.

In het verleden heeft het RIVM voor een aantal PFAS een Relative Potency Factor (RPF) bepaald. Deze factor geeft aan in welke mate een PFAS schadelijker wordt geacht ten opzichte van PFOA. PFOA wordt daarbij op 1 gesteld. PFOS wordt twee keer schadelijker geacht dan PFOA en heeft een RPF van 2. Een overzicht van alle bekende RPF's is opgenomen in bijlage 10. Het RIVM stelt voor om bij berekeningen aan blootstelling deze RPF's toe te passen (Risicogrenzen ten behoeve van de vaststelling van Interventiewaarden voor PFOS, PFOA en GenX, RIVM, 20 juli 2021). Het is dan ook mogelijk om andere dan de vier door EFSA aangegeven PFAS in berekeningen mee te nemen.

Voor de afzonderlijke stoffen PFOA en PFOS heeft het RIVM een risicogrenswaarde afgeleid voor de directe consumptie van grondwater als drinkwater:

- PFOS 9,9 ng/l;
- PFOA 20 ng/l.

Deze risicogrenswaarden gelden per stof. Als er sprake is van meerdere PFAS dan dient een risico-index berekend te worden. Als deze groter is dan 1 is er sprake van een overschrijding van de risicogrenswaarde (RI). De RI wordt berekend als volgt:

$$RI = \sum_{i=1}^n \frac{C_{PFASn}}{Rg_{PFASn}}$$

Waarbij

RI	Risico-index
C_{PFASn}	Concentratie van PFAS component n
Rg_{PFASn}	Risicogrens voor PFAS component n

Deze risico-grensindex wordt op alle locaties overschreden met uitzondering van referentie locatie 121 en locatie 36 (diep).

NB: Bij de bepaling van de risicogrenswaarde voor grondwater is aangehouden dat de blootstelling voor 100% plaatsvindt door het drinkwater (allocatie 100%, zie hieronder) en dat dit levenslang plaatsvindt.

De EFSA grenswaarde is een waarde voor de totale wekelijkse inname aan PFAS. De inname vindt plaats door verschillende bronnen, zoals voedsel, drinkwater en contact met PFAS. Het is gebruikelijk om aan te nemen dat de inname door drinkwater 20% van de totale inname mag bedragen (allocatie 20%). Verder wordt er voor drinkwater gerekend met een consumptie van 2 liter per persoon per dag. Omdat de norm is uitgedrukt per kilogram lichaamsgewicht dient hier een gemiddelde waarde voor te worden genomen. In Nederland is het gebruikelijk het lichaamsgewicht te stellen op 70 kilogram. Met deze gegevens kan de belasting van PFAS worden berekend uitgaande van de consumptie van 2 liter grondwater zoals aangetroffen op de verschillende monsterlocaties.

In de tabellen 7.3 en 7.4 is deze berekening uitgevoerd voor respectievelijk het diepe en ondiepe grondwater op de locaties op basis van de vier PFAS van het EFSA rapport. Daaruit blijkt dat in bijna alle gevallen (uitzonderingen; 36 (diep) en referentielocatie 121 ondiep en diep) de TWI voor drinkwater wordt overschreden met een factor van 2,2 tot 131.

In de tabellen 7.5 en 7.6 is dezelfde berekening uitgevoerd maar dan met toepassing van de RPF's zoals voorgesteld voor het RIVM. Uit de tabellen blijkt dat dan in bijna alle gevallen (één uitzondering; 36 (diep)) de TWI voor drinkwater wordt overschreden met een factor van 2,2 tot

131. Het toepassen van de RPF's heeft tot gevolg dat de overschrijding in de meeste gevallen groter worden, maar het effect is beperkt.

Het RIVM geeft aan dat door het toepassen van de RPF's ook andere PFAS in de berekening kunnen worden meegenomen. In de tabellen 7.6 en 7.7 staat deze exercitie weergegeven. In die berekening zijn de PFAS die op geen enkele locatie zijn gemeten in gehalten groter dan de rapportagegrens, niet meegenomen (dus ook niet met de 0,7 factor). PFAS die op enkele locaties wel zijn gemeten in gehalten groter dan de rapportagegrens, maar op sommige locaties ook niet, zijn wel meegenomen en op die locaties waar de gehalten onder de rapportagegrens liggen is gerekend met de rapportagegrens vermenigvuldigd met de factor 0,7. Logischerwijs liggen de overschrijdingen van de TWI bij deze methode hoger dan bij de berekening van de vier EFSA parameters, maar ook hier zijn de verschillen beperkt. Dit komt doordat PFOA en PFOS zowel wat betreft aangetroffen concentraties als de RPF waarde de meest bepalende componenten zijn.

Tabel 7.3 en 7.4: Beoordeling grondwater ten opzichte van de EFSA-TWI

Locatie	Freatisch grondwater kuststrook										Kuststrook		referentie locaties			
	36	179A	31	57A	7a	55a	83A	137	122A	81A	gem.	P50	121	58	gem.	
som PFOA (0.7 factor)	31,6	276	23,2	27,32	17	110	204	86	49,6	87,3	91,2	67,8	2,41	33,4	17,9	
PFNA	1,2	9,8	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	1,4	0,4	0,42	0,65	0,5	
PFHxS	4,3	52	4,7	2,5	1,6	17	46	25	5,8	9,3	16,8	7,6	0,21	1,6	0,9	
som PFOS (0.7 factor)	19,8	219	6,3	4,5	7,8	12,6	2,24	2,24	39,2	8,7	32,2	8,3	0,28	4,04	2,2	
som 4 EFSA	56,9	556,8	34,62	34,74	26,82	140,02	252,66	113,66	95,02	105,72	141,7	100,4	3,32	39,69	21,5	
drinkwater consumptie aantal dagen	2 7															
Totale inname lichaamsgewicht	796,6	7795,2	484,7	486,4	375,5	1960,3	3537,2	1591,2	1330,3	1480,1	1983,7	1405,2	46,5	555,7	301,1	
Inname norm voor inname % dat door drinkwater mag worden ingevuld	11,4 4,4 20%	111,4	6,9	6,9	5,4	28,0	50,5	22,7	19,0	21,1	28,3	20,1	0,7	7,9	4,3	
aantal malen dat de EFSA TWI voor drinkwater wordt overschreden	12,9	126,5	7,9	7,9	6,1	31,8	57,4	25,8	21,6	24,0	32,2	22,8	0,8	9,0	4,9	

Locatie	Dieper grondwater kuststrook										Referentie locaties				
	31	36	137	122A	179A	55a	57A	83A	7a	gem.	P50	121	58	gem.	
som PFOA (0.7 factor)	19,8	0,42	81	83	440	61,8	23,7	9,8	2,11	80,2	23,7	2,5	33,9	18,2	
PFNA	0,42	0,42	0,42	0,42	1,2	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,42	0,42	0,42	
PFHxS	1,1	0,21	15	21	71	11	2,8	8,1	1,3	14,6	8,1	0,21	0,85	0,5	
som PFOS (0.7 factor)	0,68	0,28	5,5	5,13	65	4,92	2,24	3,8	5,8	10,4	4,9	0,28	2,84	1,6	
som 4 EFSA	22	1,33	101,9	109,6	577,2	78,14	29,16	22,12	9,63	105,7	29,2	3,41	38,01	20,3	
drinkwater consumptie aantal dagen	2 7														
Totale inname lichaamsgewicht	308,0	18,6	1426,9	1533,7	8080,8	1094,0	408,2	309,7	134,8	1479,4	408,2	47,7	532,1	284,1	
Inname norm voor inname % dat door drinkwater mag worden ingevuld	4,4 4,4 20%	0,3	20,4	21,9	115,4	15,6	5,8	4,4	1,9	21,1	5,8	0,7	7,6	4,1	
aantal malen dat de EFSA TWI voor drinkwater wordt overschreden	RI	5,0	0,3	23,2	24,9	131,2	17,8	6,6	5,0	24,0	6,6	0,8	8,6	4,6	

Tabel 7.5 en 7.6: Beoordeling grondwater ten opzichte van de EFSA-TWI met gebruik van RPF

Locatie	RPF	Freatisch grondwater kuststrook										Kuststrook				Referentie locaties	
		36	179A	31	57A	7a	55a	83A	137	122A	81A	gem.	P50	121	58	gem.	
som PFOA (0.7 factor)	1	31,6	276	23,2	27,32	17	110	204	86	49,6	87,3	91,2	67,8	2,41	33,4	17,9	
PFNA	10	1,2	9,8	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	1,4	0,4	0,42	0,65	0,5	
PFHxS	0,06	4,3	52	4,7	2,5	1,6	17	46	25	5,8	9,3	16,8	7,6	0,21	1,6	0,9	
som PFOS (0.7 factor)	2	19,8	219	6,3	4,5	7,8	12,6	2,24	2,24	39,2	8,7	32,2	8,3	0,28	4,04	2,2	
som 4 EFSA gewogen		83	815	40	41	37	140	215	96	133	109	171	89	7	48	28	
drinkwater consumptie																	
aantal dagen	2																
Totale inname	7	1.168	11.412	564	569	517	1.966	3.016	1.347	1.856	1.532	2.395	1.245	101	673	387	
lichaamsgewicht	70																
Inname		16,7	163,0	8,1	8,1	7,4	28,1	43,1	19,2	26,5	21,9	34,2	17,8	1,4	9,6	5,5	
norm voor inname	4,4																
% dat door drinkwater mag worden ingevuld	20%																
aantal malen dat de EFA TWI voor drinkwater wordt overschreden	RI	19	185	9	9	8	32	49	22	30	25	39	20	2	11	6	
		Dieper grondwater kuststrook										Referentie locaties					
		31	36	137	122A	179A	55a	57A	83A	7a	gem.	P50	121	58	gem.		
som PFOA (0.7 factor)	1	19,8	0,42	81	83	440	61,8	23,7	9,8	2,11	80,2	23,7	2,5	33,9	18,2		
PFNA	10	0,42	0,42	0,42	0,42	1,2	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,42	0,42	0,42		
PFHxS	0,06	1,1	0,21	15	21	71	11	2,8	8,1	1,3	14,6	8,1	0,21	0,85	0,5		
som PFOS (0.7 factor)	2	0,68	0,28	5,5	5,13	65	4,92	2,24	3,8	5,8	10,4	4,9	0,28	2,84	1,6		
som 4 EFSA gewogen		25	5	97	99	586	77	33	22	18	107	38	7	44	21		
drinkwater consumptie																	
aantal dagen	2																
Totale inname	7	356	73	1.359	1.382	8.208	1.071	456	309	252	1.496	535	102	614	299		
lichaamsgewicht	70																
Inname		5,1	1,0	19,4	19,7	117,3	15,3	6,5	4,4	3,6	21,4	7,6	1,5	8,8	4,3		
norm voor inname	4,4																
% dat door drinkwater mag worden ingevuld	20%																
aantal malen dat de EFSA TWI voor drinkwater wordt overschreden	RI	6	1	22	22	133	17	7	5	4	24	9	2	10	5		

Tabel 7.7: Beoordeling freatisch grondwater ten opzichte van de EFSA-TWI met alle gemeten gehalten en toepassing RPF

Locatie	RPF	Freatisch grondwater kuststrook										Kuststrook			Referentie locaties	
		36	179A	31	57A	7a	55a	83A	137	122A	81A	gem.	P50	121	58	gem.
PFBA	0,05	6,4	36	3,5	2,2	3,5	13	2,5	3,6	1,5	6,5	7,9	3,6	18	88	53,0
PFPeA	0,05	19	25	0,8	0,42	0,89	1,8	3,3	1,8	0,42	3,5	5,7	1,8	1,1	20	10,6
PFHxA	0,05	4,9	24	1,3	1,3	1,2	6,9	3,7	4,5	0,21	5	5,3	4,1	0,5	16	8,3
PFHpA	1	5,5	25	2,5	2,1	1,5	7,1	11	11	1	7,2	7,4	6,3	0,31	6,5	3,4
som PFOA (0.7 factor)	1	31,6	276	23,2	27,32	17	110	204	86	49,6	87,3	91,2	67,8	2,41	33,4	17,9
PFNA	10	1,2	9,8	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	1,4	0,4	0,42	0,65	0,5
PFDA	10	0,42	1,4	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,42	0,42	0,4
PFBS	0,001	4,6	4,8	2,1	1,2	5,5	3,2	2,1	4,2	0,83	2,9	3,1	3,1	2,3	5,2	3,8
PFPeS	0,6	0,36	1,6	0,21	0,21	0,21	0,49	1	0,96	0,21	0,36	0,6	0,4	0,21	0,34	0,3
PFHxS	0,6	4,3	52	4,7	2,5	1,6	17	46	25	5,8	9,3	16,8	7,6	0,21	1,6	0,9
PFHpS	2	0,6	2,9	0,21	0,21	0,21	0,76	0,85	0,4	1	0,21	0,7	0,5	0,21	0,21	0,2
som PFOS (0.7 factor)	2	19,8	219	6,3	4,5	7,8	12,6	2,24	2,24	39,2	8,7	32,2	8,3	0,28	4,04	2,2
6:2 FTS	2	0,21	0,21	0,21	8,4	0,21	0,93	0,21	0,21	0,21	0,21	1,1	0,2	0,21	0,21	0,21
som PFAS (gemeten)		99	678	46	51	40	175	278	141	101	132	174	104	26,58	176,57	101
som PFAS (gewogen)		99	894	51	66	45	166	259	127	144	128	198	106	14	67	40
drinkwater consumptie																
aantal dagen	2															
Totale inname	7	1,384	12,511	7,11	922	626	2,319	3,621	1,780	2,009	1,788	2,767	1,479	193	936	559
lichaamsgewicht	70															
Inname		19,8	178,7	10,2	13,2	8,9	33,1	51,7	25,4	28,7	25,5	39,5	21,1	2,8	13,4	8,0
norm voor inname	4,4															
% dat door drinkwater mag worden ingevuld	20%															
aantal malen dat de EFSA TWI voor drinkwater wordt overschreden	RI	22	203	12	15	10	38	59	29	33	29	45	24	3	15	9

Tabel 7.5: Beoordeling dieper grondwater ten opzichte van de EFSA-TWI met alle gemeten gehalten en toepassing RPF

Locatie	RPF	EFSA-TWI met alle gemeten gehalten en toepassing RPF												Referentie locaties	
		31	36	137	122A	179A	55a	57A	83A	7a	gem.	P50	121	58	gem.
PFBA	0,05	1,5	0,42	7,3	5,4	22	19	3,7	1,8	1,4	6,9	3,7	5,5	31,0	18,3
PFFeA	0,05	0,65	0,42	2,7	0,42	30	3,4	0,42	0,42	3,5	4,7	0,7	0,4	12,0	6,2
PFFHxA	0,05	1,3	0,21	6,1	0,21	48	3,7	0,96	1,3	2,6	7,2	1,3	1,1	7,9	4,5
PFFHpA	1	1,9	0,21	12	3,6	27	3,5	0,49	2,1	1,7	5,8	2,1	0,6	5,6	3,1
som PFOA (0.7 factor)	1	19,8	0,42	81	83	440	61,8	23,7	9,8	2,11	80,2	23,7	2,5	33,9	18,2
PFNA	10	0,42	0,42	0,42	0,42	1,2	0,42	0,42	0,42	0,42	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
PFDA	10	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PFBS	0,001	0,96	0,21	4	1,9	2,8	3,7	1,7	1,9	10	3,0	1,9	0,3	3,0	1,7
PFFeS	0,6	0,21	0,21	0,94	0,86	1,9	0,55	0,21	1,1	0,21	0,7	0,6	0,2	0,2	0,2
PFFHxS	0,6	1,1	0,21	15	21	71	11	2,8	8,1	1,3	14,6	8,1	0,2	0,9	0,5
PFFHpS	2	0,21	0,21	0,31	0,21	4,6	0,21	0,21	0,21	0,21	0,7	0,2	0,2	0,2	0,2
som PFOS (0.7 factor)	2	0,68	0,28	5,5	5,13	65	4,92	2,24	3,8	5,8	10,4	4,9	0,3	2,8	1,6
6:2 FTS	2	5,4	0,21	3,5	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	1,2	0,2	0,21	0,21	0,21
som PFAS (gemeten)		35	4	139	123	714	113	37	32	30	136	48	12	99	54,0
som PFAS (gewogen)		44	11	130	120	672	93	40	34	26	129,9	50,4	13,5	58	26
drinkwater consumptie aantal dagen	2 7														
Totale inname lichaamsgewicht		611	150	1.826	1.673	9.402	1.297	560	482	363	1.818	705	189	806	367
Inname norm voor inname		8,7	2,1	26,1	23,9	134,3	18,5	8,0	6,9	5,2	26,0	10,1	2,7	11,5	5,2
% dat door drinkwater mag worden ingevuld aantal malen dat de EFSA TWI voor drinkwater wordt overschreden	4,4 20%														

8 Samenvatting, conclusies en aanbevelingen

8.1 Aanleiding en doelstelling

De provincie Noord-Holland heeft aan Sweco Nederland B.V. opdracht gegeven voor onderzoek naar PFAS in het grondwater in de kuststrook van Noord-Holland. Aanleiding voor het onderzoek was het eerder uitgevoerd onderzoek naar PFAS in de grond in Noord-Holland voor het bepalen van het achtergrond concentratieniveau. Daarbij bleek dat er in de kuststrook verhoogde gehalten aan PFAS in de grond voorkwamen die niet direct werden verwacht. Ook in andere delen langs de kust in Nederland zijn dergelijke waarnemingen gedaan. Uit een wetenschappelijk onderzoek (zie bijlage 1) blijkt dat de concentratie aan PFAS in sea spray tienduizenden malen hoger kan zijn dan in zeewater zelf. Deze sea spray kan een belasting vormen voor de bodem in de (westelijke) kuststreek. De duinstreek langs de kust van Noord-Holland (en ook in andere delen van Nederland) wordt op verschillende plaatsen benut bij de drinkwaterbereiding. Hierdoor is het gewenst een eventuele beïnvloeding van de bodem in de kuststreek door PFAS te kennen. De grond van de bodem van de kuststreek is eerder onderzocht op PFAS, maar het grondwater nog niet.

8.2 Uitgevoerd onderzoek

Op 10 locaties langs de kust is de kwaliteit van het grondwater onderzocht. De geselecteerde locaties betreffen locaties waar eerder het gehalte aan PFAS in de grond is vastgesteld. Het aantal locaties is beperkt, maar het onderzoek heeft als eerste doel om een indicatie te krijgen van de kwaliteit van het grondwater in de kuststrook om te kunnen bepalen of vervolgonderzoek noodzakelijk is. Op de locaties is het grondwater op twee niveaus onderzocht (circa 1,5 tot 2,5 m -mv en 4-5 m -mv). De grondwatermonsters zijn onderzocht op de 30 PFAS componenten van het Tijdelijk Handelingskader PFAS. Tevens zijn twee locaties landinwaarts geselecteerd als referentielocaties. De referentielocaties zijn geselecteerd op basis bodemsoort (zand) en omdat ook daar eerder het gehalte aan PFAS in de grond is vastgesteld.

8.3 Resultaten

Op alle locaties zijn diverse PFAS in het grondwater aangetroffen. In de kuststreek zijn PFOA en PFOS de overheersende PFAS-componenten. Bij de referentiepeilbuizen is dat anders, daar is PFBA de overheersende component in het grondwater. Deze wordt aan de kust juist in geringe concentraties aangetroffen (afgezet tegen PFOA en PFOS). Het lijkt of er sprake is van een belasting van de bodem door verschillende bronnen met een verschillende samenstelling aan PFAS, echter met slechts twee referentiepeilbuizen kunnen daar geen definitieve conclusies aan worden verbonden.

Voor PFOA geldt dat de hoogste waarden worden gemeten op relatief korte afstand van de kust en is een afname in concentraties te zien als de afstand tot de kust toeneemt. Dit laat zich echter niet eenduidig met een wiskundige vergelijking uit drukken. Waarschijnlijk spelen ook andere aspecten dan de afstand tot de kust een rol zoals begroeiing, lokale hydrologische situatie, etc.

Om na te gaan of sea spray een mogelijke bron is, is het gehalte aan PFAS ook vergeleken met het elektrisch geleidingsvermogen (Ec) van het grondwater. Bij PFOA is er mogelijk wel sprake van een hoger gehalte PFOA bij een hogere Ec, maar bij de andere componenten is dit niet zichtbaar.

De gehalten aan PFAS in het grondwater zijn ook vergeleken met de gehalten aan PFAS in de grond zoals die eerder zijn vastgesteld. Op de locaties zijn in de grond vrijwel alleen PFOS en PFOA aangetoond in gehalten boven de rapportagegrens. Voor de vergelijking

van gehalten in grond en grondwater zijn daarom alleen naar de componenten PFOA en PFOS beschouwd. Hieruit komt niet altijd hetzelfde beeld naar voren. In sommige gevallen gaan relatief hoge gehalten in de grond ook samen met hoge gehalten in het grondwater, maar dat is niet altijd het geval. Mogelijk spelen lokale omstandigheden zoals bodemopbouw, begroeiing, beschutting, en dergelijke hierin een rol. Uit dit onderzoek wordt dat echter niet duidelijk en kan er geen verband worden aangetoond tussen het gehalte in de grond en grondwater. Over de hele linie kan globaal worden gesteld dat PFOS overheersend is in de grond en PFOA meer in het grondwater aanwezig is.

Over het algemeen liggen de concentraties in het diepere grondwater wat lager dan in het ondiepe grondwater, maar andersom komt ook voor.

De gemiddelde concentratie aan PFAS ligt in de kuststreek hoger dan op de referentielocaties (gemiddeld PFAS-totaal kuststreek (ondiep) 173 ng/l tegen 100 ng/l voor de referentielocaties en voor het diepe grondwater 126 ng/l tegen 54 ng/l). Daarbij kan nog worden aangetekend dat de gemiddelde landelijke gehalten nog lager liggen dan hier op de referentielocaties is gemeten (landelijk gemiddelde ondiepe grondwater circa 43 ng/l). (Dit betreft in alle gevallen alleen de som van de daadwerkelijk gemeten gehalten).

8.4 Toetsing grondwater aan bestaande normen

De normering voor PFAS in grondwater is nog in ontwikkeling en wordt regelmatig bijgesteld. Bij toetsing aan de **Indicatieve Niveaus voor Ernstige Verontreiniging (INEV)**, zoals opgesteld door het RIVM in 2020, wordt op locatie 179 de waarde voor “grondwater inclusief drinkwater” overschreden, zowel voor het ondiepe als het diepere grondwater.

De concentraties aan PFAS in het grondwater zijn vergeleken met de nieuwe EFSA opinie voor de toegestane maximale belasting van de mens met PFAS. Deze norm bedraagt een maximale wekelijkse inname (TWI) van 4,4 ng/kg lichaamsgewicht voor de som van vier PFAS (PFOA, PFNA, PFOS, en PFHXS). Het RIVM heeft geadviseerd deze opinie over te nemen met enkele kanttekeningen. Een daarvan is dat het RIVM voorstelt om bij de berekening van de belasting met PFAS de Relative Potency Factor (RPF) toe te passen voor de afzonderlijke PFAS. Hiermee wordt de mate van schadelijkheid ten opzichte van PFOA aangegeven.

Op basis van de TWI van EFSA kan een maximaal toegestaan gehalte aan PFAS in het drinkwater worden bepaald. Het grondwater zoals hier onderzocht overschrijdt dit gehalte in de meeste gevallen. Voor het ondiepe grondwater ligt de overschrijdingsfactor tussen 8 en 127 en voor het diepere grondwater tussen 2 en 131 (eenmaal wordt de TWI niet overschreden). Indien de berekeningen worden uitgevoerd met het gebruik van een relatieve schadelijkheidsfactor (RPF) voor de verschillende PFAS componenten dan nemen de overschrijdingen in de meeste gevallen nog iets toe, maar het verschil is niet echt van betekenis.

Dat in het grondwater dat in dit onderzoek is onderzocht de TWI wordt overschreden wil echter niet zeggen dat in het drinkwater afkomstig uit de duinstreek de gehalten aan PFAS mogelijk te hoog zijn. In de drinkwaterwingebieden wordt voorbehandeld oppervlaktewater geïnfiltreerd dat vervolgens, na duinpassage, van uit diepere lagen weer wordt gewonnen. Dit is een compleet ander water dan wat in dit onderzoek is onderzocht. Het gewonnen drinkwater wordt daarnaast nog in verschillende stappen behandeld alvorens het wordt gedistribueerd.

8.5 Aanbevelingen

Het in de duinstreek onderzochte grondwater bevat duidelijk hogere gehalten aan PFAS dan op meer landinwaarts gelegen locaties en zeker veel hogere gehalten dan het landelijk gemiddelde. Er lijkt ook sprake te zijn van een andere samenstelling met betrekking tot de PFAS-componenten, wat zou kunnen worden veroorzaakt doordat er aan de kust sprake is van een andere belasting van de bodem. Diverse waarnemingen wijzen op beïnvloeding vanuit zee. Als dit inderdaad het geval is, kan dat aanzienlijke consequenties hebben. Een belasting van de bodem van de duinstreek vanuit zee zal niet (snel) afnemen, ook niet als er (in Europa) geen PFAS meer wordt gebruikt. Verwacht wordt dat zeewater (en dus ook de sea spray) nog zeer langdurig PFAS zal bevatten. Het is onbekend wat een langdurige belasting van de duinstreek vanuit de zee betekent voor de kwaliteit van de bodem van de duinstreek. Het thans uitgevoerde onderzoek is te gering van omvang om definitieve uitspraken te doen over de belasting van de duinstreek met PFAS, maar geeft wel aanleiding om dit verder te onderzoeken. De belangrijkste onderzoeksvragen die nader moeten worden beantwoord zijn:

- Vormt PFAS uit de zee door sea spray een belasting van de duinstreek met PFAS;
- Wat is de belasting vanuit de zee door sea spray in termen van vracht per tijd;
- Wat gaat dit op termijn betekenen voor de concentraties aan PFAS in de bodem in de duinstreek;
- Wat betekenen eventueel veranderende concentraties aan PFAS in de bodem in de duinstreek voor het gebruik van de duinen bij de productie van drinkwater.

Bijlage 1 Publicatie Sea Spray

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/331885226>

Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol

Article in *Environmental Science: Processes and Impacts* · April 2019

DOI: 10.1039/C8EM00525G

CITATION

1

READS

189

6 authors, including:



Jana H. Johansson

Stockholm University

23 PUBLICATIONS 90 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Matt Edward Salter

Stockholm University

43 PUBLICATIONS 624 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



C. Leck

Stockholm University

200 PUBLICATIONS 6,258 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



E. DOUGLAS Nilsson

Stockholm University

145 PUBLICATIONS 4,594 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Arctic enhancement explained [View project](#)







Traffic Aerosol Emissions (TEA) [View project](#)



Cite this: DOI: 10.1039/c8em00525g

Global transport of perfluoroalkyl acids *via* sea spray aerosol†

J. H. Johansson,  ‡*^a M. E. Salter,  ‡^{ab} J. C. Acosta Navarro,  ^{ab} C. Leck, ^{bc}
E. D. Nilsson^{ab} and I. T. Cousins  ^a

Perfluoroalkyl acids (PFAAs) are persistent organic pollutants found throughout the world's oceans. Previous research suggests that long-range atmospheric transport of these substances may be substantial. However, it remains unclear what the main sources of PFAAs to the atmosphere are. We have used a laboratory sea spray chamber to study water-to-air transfer of 11 PFAAs *via* sea spray aerosol (SSA). We observed significant enrichment of all PFAAs relative to sodium in the SSA generated. The highest enrichment was observed in aerosols with aerodynamic diameter < 1.6 μm, which had aerosol PFAA concentrations up to ~62 000 times higher than the PFAA water concentrations in the chamber. In surface microlayer samples collected from the sea spray chamber, the enrichment of the substances investigated was orders of magnitude smaller than the enrichment observed in the aerosols. In experiments with mixtures of structural isomers, a lower contribution of branched PFAA isomers was observed in the surface microlayer compared to the bulk water. However, no clear trend was observed in the comparison of structural isomers in SSA and bulk water. Using the measured enrichment factors of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid *versus* sodium we have estimated global annual emissions of these substances to the atmosphere *via* SSA as well as their global annual deposition to land areas. Our experiments suggest that SSA may currently be an important source of these substances to the atmosphere and, over certain areas, to terrestrial environments.

Received 13th November 2018
Accepted 26th February 2019

DOI: 10.1039/c8em00525g

rsc.li/espi

Environmental significance

The oceans are currently considered to be the ultimate sink for perfluoroalkyl acids (PFAAs). However, our experiments suggest that the ocean may act as a significant source of PFAAs to the atmosphere. The experiments demonstrate that PFAAs are highly enriched in sea spray aerosols (SSAs) smaller than 1.6 μm in aerodynamic diameter, a size which facilitates long-range atmospheric transport. Since PFAAs do not environmentally degrade, PFAAs present in SSA will be a continuous source to terrestrial environments long after anthropogenic emissions of PFAAs cease.

1 Introduction

Perfluoroalkyl acids (PFAAs) are a class of anthropogenic surfactants which have been manufactured since the 1950s.^{1–3} These substances are made up of a fully fluorinated carbon chain linked to an acid group.² The perfluorinated carbon chain provides oleophobic and hydrophobic properties, as well as high stability.⁴ These properties make PFAAs valuable chemicals on which many industry sectors rely. Examples of their applications include use as surfactants in firefighting foams^{1,3,5} and as processing aids in the production of fluoropolymers.¹

Recent estimates of the cumulative global emissions of PFAAs are at least 46 000 tonnes with a large fraction of this released directly to environmental water.^{1,5} As a result, PFAAs are present in rivers downstream of manufacturing facilities⁶ and throughout the world's oceans.^{7–13}

PFAAs have been observed in both humans and biota worldwide.^{14–17} Particular concern has been raised regarding perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), as these substance classes include compounds identified as persistent,¹⁸ bioaccumulative¹⁹ and toxic.²⁰ A number of PFAAs are subject to regulation under REACH,²¹ and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) is listed under the Stockholm Convention.²²

Observations of PFAAs in air^{23–27} and precipitation,^{23,28–32} as well as remote inland environments,^{33–36} suggest that long-range atmospheric transport may be substantial. Several pathways have been proposed to explain the origin of PFAAs observed in air and precipitation, including direct releases of

^aDepartment of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University, 11418 Stockholm, Sweden. E-mail: jana.johansson@aces.su.se

^bBolin Centre for Climate Research, 11418 Stockholm, Sweden

^cDepartment of Meteorology, Stockholm University, 11418 Stockholm, Sweden

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8em00525g

‡ These authors contributed equally to this work.



PFAAs to air from manufacturing sources^{37,38} and atmospheric formation of PFAAs through the degradation of volatile precursor substances.^{39–43} Although water-to-air transfer of PFAAs from the global oceans *via* sea spray aerosol (SSA) has previously been discussed in the scientific literature,^{44–46} the magnitude of this pathway on a global scale has not been properly quantified. Further, since PFAAs are predominantly present in the oceans in their involatile and highly water soluble anionic form,^{47–50} efficient transport of these substances to the atmosphere *via* volatilization is considered unlikely. As such, it is assumed that PFAAs that enter the global surface oceans will remain there until they are ultimately transported into the deep oceans.^{51–53}

SSAs are droplets of seawater that are ejected into the atmosphere when bubbles burst on the ocean surface. The bubbles responsible are mainly formed when air is entrained into the ocean by breaking waves which result from the interaction of wind with the ocean surface. The formation of SSAs by bubble bursting is thought to take place *via* two different mechanisms. First, the film cap of each bubble fragments into numerous so-called film droplets. This type of droplet is thought to make up the majority of SSAs smaller than 1 μm in diameter.^{54,55} The cavity created as the film cap bursts then collapses, forming a jet of water. This water jet subsequently disintegrates into a small number of so-called jet droplets^{56,57} which are large in comparison to the film droplets and are thought to comprise the majority of SSA larger than 1 μm in diameter.⁵⁵ Production of SSAs is a complex process governed by factors such as wind speed, salinity, air temperature, water temperature and the presence of surfactants.^{58–61}

SSA consists of a complex mixture of sea salt and organic matter.^{62–65} Bubbles are thought to scavenge surface-active organic matter as they travel through the bulk ocean⁶⁶ and the air–sea interface.⁶⁷ Previous studies have consistently shown that the organic mass fraction of SSAs increases with decreasing particle size.^{65,68–73} Critically, formation of both smaller film droplets and larger jet droplets is known to be sensitive to bubble size.⁶⁰ As such, it is an essential requirement of any laboratory system that is designed to produce nascent SSAs with relevant physical and chemical characteristics that it reproduces the numbers and sizes of bubbles entrained by breaking waves in the open ocean.⁷⁴

Previous studies have demonstrated strong enrichment of PFAAs in laboratory generated aerosols relative to their bulk water concentration^{44,45,75} using a number of different methods to produce bubbles. McMurdo *et al.*⁴⁵ utilised a piezoelectric crystal ultrasonic aerosol generating device to generate aerosols much larger ($\sim 50 \mu\text{m}$) than those typically produced over the ocean ($< 10 \mu\text{m}$). Although the underlying mechanism of droplet formation by ultrasonic nebulisation is not fully understood,⁷⁶ it is clear that this process is very different to the process of air entrainment in the open ocean and any bubbles present will be very different in size to those found in oceanic breaking waves. A further limitation of the McMurdo *et al.*⁴⁵ study is that aerosol enrichment factors were only derived for one PFAA, namely perfluorooctanoic acid (PFOA). Reth *et al.*⁴⁴ investigated aerosols produced *via* bubble bursting following air entrainment

using a plunging jet, a technique that is considered more reflective of the process of nascent SSA generation,⁷⁷ and extended the target substances to a range of PFCAs and PFSAs. Unfortunately, although these experiments were useful in revealing that PFAA-enrichment in aerosols is dependent on the perfluoroalkyl chain length, they were performed using tap water, which is likely to produce bubble-bursting aerosols that are very different, both in size and chemical composition, to aerosols produced by bubble bursting in seawater. Furthermore, the production of SSAs is strongly influenced by seawater salinity.^{78–81} Ebersbach *et al.*⁷⁵ generated aerosols from wastewater by entraining air using a diffuser/frit. Experiments using such an approach are non-ideal in that the bubble sizes generated depend on the exact frit used and do not reproduce the bubble size distributions found in oceanic breaking waves. In summary, none of the previous studies produced data that enabled quantification of the environmental relevance of the water-to air-transport pathway of PFAAs *via* SSA on a global scale – that is size-resolved aerosol enrichment factors relative to an SSA tracer compound included in global circulation models, such as sodium (Na^+).

Our study improves upon these initial laboratory experiments by using artificial seawater in a sea spray simulation chamber which produces a bubble size distribution similar to that found in breaking waves.⁸² Size-resolved samples of the produced aerosols are obtained through the use of a low pressure impactor (LPI) connected downstream of the sea spray chamber. Sampling the aerosols in this way enabled us to determine (i) whether PFAAs are enriched in SSA under conditions which accurately reflect the process of SSA formation and (ii) whether PFAAs aerosolized as SSA have a size that facilitates long-range atmospheric transport. Another important advance over previous studies is the concurrent measurement of Na^+ , an important tracer of SSA, which enabled the generation of aerosol enrichment factors and subsequent estimation of the magnitude of SSA-mediated ocean-to-atmosphere transfer of PFAAs using a global circulation model. Due to a lack of field data for model parameterization, model output is only generated for the two most well-studied substances, PFOA and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS). Further experiments were performed to study the enrichment of structural PFAA isomers, as patterns of these are interesting for source elucidation of PFAAs in the atmosphere.

2 Materials and methods

In the following, the methods are described in brief. Full details of the sampling, extraction and instrumental analysis can be found in the ESI.†

2.1 Sea spray simulation chamber

All experiments were performed using a sea spray generator developed by Salter *et al.*⁸² Here, nascent SSAs were generated in the laboratory using a plunging jet (Fig. S1†). Using this setup, artificial seawater was circulated continuously at 1.7 L min^{-1} from the bottom of a chamber, 47 cm in diameter and 100 cm in



height, through a stainless steel nozzle with an inner diameter of 4.3 mm held in a vertical position 30 cm above the air–water interface. Within this chamber the seawater was filled to a depth of 60 cm, leaving a headspace of 40 cm (100 L seawater). All surfaces below the water level on the inside of the stainless steel tank are coated with polytetrafluoroethylene. All tubing in contact with sample water was made of silicone. Dry particle-free sweep-air entered the chamber at 32 L min⁻¹ after passing through an ultrafilter (Type H cartridge, MSA) and an activated carbon filter (Ultrafilter, AG-AK).

2.2 Experiments

Two experiments were conducted using artificial seawater spiked with native target compounds. The artificial seawater was prepared by rehydration of Sigma Aldrich sea salt to an absolute salinity of 35 g kg⁻¹ using low-organic-carbon standard deionized water (MilliQ, >18.2 MΩ cm), hereafter referred to as DIW. All experiments were performed at the same salinity and temperature (15 °C). Experiment A was performed with a mix of linear compounds: perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluoropentanoic acid (PFPeA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), PFOA, perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), perfluorododecanoic acid (PFDoDA), perfluorotridecanoic acid (PFTriDA), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA), perfluorobutane sulfonic acid (PFBS), perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), PFOS and perfluorodecane sulfonic acid (PFDS). For experiment B the seawater was spiked with technical standards of PFOA, PFHxS and PFOS (TPFOA, brPFHxS and TPFOA). The technical standards are characterized mixtures of branched and linear isomers. The nominal concentration of each substance was approximately 10 ng L⁻¹ in experiment A. In experiment B the bulk water was spiked to 52, 45 and 49 ng L⁻¹ with TPFOA, brPFHxS and TPFOA respectively. The choice of the PFAA concentration used in experiment A was a compromise between the wish to use an environmentally relevant concentration (see Fig. S2†) and that to ensure quantifiable levels in all sample types. The target concentrations of the substances included in experiment B were increased to ensure quantifiable levels of each individual isomer. The experiments were initiated following 1 hour of system equilibration with the plunging jet switched on. Aerosols were then sampled for approximately 6 hours. Each experiment was replicated three times. The seawater was not replaced between each replicate run but the concentration of PFAAs in the seawater was monitored over the period of the three replicates.

2.3 Aerosol sampling

To determine the mass of Na⁺, PFCAs and PFSAs in particles generated using the sea spray chamber we used a 13-stage (30 L min⁻¹) low pressure impactor (LPI, Dekati). Immediately upstream of the impactor the relative humidity (RH) was measured using a Vaisala model HMT333 probe. During all measurements, the sample flowing to the LPI as well as the LPI itself were heated by placing a heating jacket around the sample line and the LPI. This ensured that the relative humidity at the

inlet of the LPI was always below ~40% (see Table S1†). The LPI had 50% cut-off diameters of 0.029, 0.060, 0.104, 0.165, 0.253, 0.391, 0.634, 0.990, 1.60, 2.45, 3.96, 6.57, and 10.16 μm aerodynamic diameter. No back-up filter was used to sample particles smaller than 0.029 μm in aerodynamic diameter. Polycarbonate collection foils (Whatman Nuclepore Track-Etch Membrane; 800203) were used as the collection substrates. The outlet pressure on the LPI was continuously monitored using an analog pressure sensor.

Following removal from the impactor, LPI substrates were placed in a polypropylene centrifuge tube with 10 mL of DIW and extracted in an ultrasonic bath for 60 min. LPI substrates from stages 1 to 7 were pooled, in order to achieve quantifiable concentrations in the final extracts, while substrates from stages 8 to 13 were extracted individually. All handling of filter substrates was performed inside a glove box.

Four dynamic handling blanks were prepared during the experimental period to account for potential contamination of the LPI filter substrates during handling and transport to and from the sea spray chamber. For each dynamic handling blank, the impactor was loaded with substrates and transported to the sea spray chamber where it was left for 60 min. The impactor was returned to the laboratory and the filters were handled and analysed in the same manner as the samples.

2.4 Bulk water sampling

Bulk water was sampled in 50 mL polypropylene centrifuge tubes, at the start and end of each replicate experiment. While the jet was still turned on, bulk water was sampled in triplicate through a tap located on the side of the chamber approximately halfway between the water surface and the bottom of the chamber.

2.5 Surface microlayer sampling

Samples of the surface microlayer (SML) within the sea spray simulation chamber were collected in triplicate following cessation of the final aerosol sampling period for each experiment. SML samples were collected using a glass plate as per the methods of Harvey.⁸³ Here, a clean hydrophilic glass plate (rinsed with ethanol and DIW) was immersed into the seawater sample and withdrawn at a controlled rate so that the thin surface layer of the seawater is retained.

2.6 Determination of Na⁺ and PFAAs

Aliquots (1 mL) of all aerosol samples were subsampled to determine the concentration of Na⁺ by chemically suppressed ion chromatography (IC; Dionex ICS-2000) using CG16/CS16 columns.

Bulk seawater (50 mL) and SML (15 mL) samples as well as the remaining aliquots of the aerosol samples (9 mL) were spiked with an isotope-labeled internal standard and concentrated on Oasis weak-anion exchange (WAX) solid phase extraction (SPE) cartridges (6 cm⁻³, 150 mg, 30 μm) using a previously published method.⁸⁴



The final extracts were analyzed for PFAA content using ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, as further described in the ESI.†

Linear analytes were quantified using the internal standard method. All analytes had matching stable isotope-labelled internal standards except PFBS, PFDS, PFTriDA and PFTeDA, for which quantification was performed using $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS (PFBS), $^{13}\text{C}_4$ -PFOS (PFDS) and $^{13}\text{C}_4$ -PFOA (PFTriDA and PFTeDA). The distribution between the linear and the sum of branched isomers was determined by comparing their respective peak areas in the precursor/product ion transitions 413/369, 399/80 and 499/80 for PFOA, PFHxS and PFOS respectively. To investigate fractionation of structural isomers, the intensity of isomer-specific product ions was monitored, according to a strategy previously described by Benskin *et al.*⁸⁵

2.7 Quality assurance

In addition to dynamic handling blanks, each batch of samples was extracted along with a blank prepared from a non-used polycarbonate membrane and 10 mL DIW. All blank samples contained high background contamination of PFBA. As such, this analyte was omitted from the study. Apart from PFBA, no other analyte was observed above its respective instrumental quantification limit in the blank samples and hence no subtraction of these concentrations from the measured values for the samples was conducted. To test the accuracy and precision of the method, unused membranes were spiked with 8 ng of each linear target analyte and extracted in DIW according to the procedure described above. Poor accuracy and high relative standard deviation (RSD) were observed for PFDS, PFTriDA and PFTeDA (Table S3†). This was likely due to their high surface activity, causing losses during sampling and storage. In addition, the quantification of these substances was not performed relative to an identical isotope-labelled internal standard and should therefore only be viewed as semi-quantitative. For these reasons enrichment factors of PFDS, PFTriDA and PFTeDA are not reported herein. To test the performance of the isomer analysis, unused membranes were spiked with 20, 25 and 20 ng of TPFOA, brPFHxS and TPFOA, respectively. Good precision (RSD 1.0–12%) and accuracy (93–118%) was observed for the sum of branched isomers as well as ratios of individual structural isomers. The mean recoveries of the internal standards relative to $^{13}\text{C}_8$ -PFOA are given in Table S4.†

2.8 Calculation of enrichment factors

The measured data were used to determine the enrichment factors of each of the PFAAs in the aerosol (aerosol EFs), relative to their bulk water concentrations, as a function of particle size. They were calculated using a classical approach where the aerosol EF is defined as the ratio of the concentration of substance X in the particle to that in the bulk seawater and the concentration of substance X is normalized to the concentration of one of the major constituents of seawater, generally Na^+ :⁸⁶

$$\text{Aerosol EF}(X) = \frac{([\text{X}]/[\text{Na}^+])_{\text{particle}}}{([\text{X}]/[\text{Na}^+])_{\text{seawater}}} \quad (1)$$

The reported aerosol EFs were calculated from the average concentration of substance X in triplicate LPI samples representing a specific aerosol size range and the average concentration of the same substance in the bulk water during the course of the complete experiment ($n = 6$). Such enrichment factors are used under the assumption that the mass fraction of Na^+ is the same in both the seawater and the nascent aerosol produced from it.

2.9 Global modelling

A Norwegian Earth System Model (NorESM)^{87,88} was used to determine the magnitude of the transport of PFOA and PFOS to the atmosphere *via* SSA as well as the magnitude of the deposition of these substances to terrestrial environments *via* SSA transport. To estimate SSA emissions, NorESM uses the inorganic SSA source function developed by Salter *et al.*⁸⁹ This source function simulates the number of SSAs produced from a unit area of ocean in a unit of time as a function of particle size. The source function consists of three log-normal modes (modal diameters: 0.095 μm , 0.6 μm and 1.5 μm) and depends on two environmental parameters thought to be most important for SSA generation, wind speed and seawater temperature. Importantly, the source function was developed using the same sea spray simulation chamber utilized in the current study and when compared to a wide range of SSA source functions in the literature, it estimates an annual global flux of inorganic SSA close to the median value.⁸⁹

Annual average PFOA and PFOS emissions *via* SSA were modeled by rearranging eqn (1) using the mass emissions of Na^+ *via* SSA in NorESM, and relevant seawater PFOA and PFOS concentrations and the measured PFOA and PFOS aerosol enrichment factors are presented in Fig. 2. The relevant mean enrichment factor for both PFOA and PFOS was selected for each of the modes in the source function (0.095 μm : stages 1–7 of the LPI, 0.6 μm : stages 1–7 of the LPI, 1.5 μm : stage 8 of the LPI). With regard to relevant seawater concentrations of PFOA and PFOS, a series of studies^{8–12,90–93} have measured the open ocean surface water concentrations of these substances and box and whisker diagrams summarising these measurements are presented in Fig. S2c and S2d.† For these calculations we have used the median value of reported open ocean PFOA and PFOS concentrations, 34 pg L^{-1} and 20 pg L^{-1} , respectively.

Since our approach to calculating PFOA and PFOS emissions (rearranging eqn (1)) assumes that the absolute magnitude of these emissions scales linearly with the relevant enrichment factor and the seawater concentration of the substance, as well as the mass of Na^+ emitted as SSAs, it is also possible to use ranges of each of these parameters to determine a best estimate of global annual PFOA and PFOS emissions along with upper and lower bounds. We have utilised the standard deviations of the calculated enrichment factors presented as error bars in Fig. 2 for the lower and upper bounds of the enrichment factors along with the mean values as a best estimate. To generate a best estimate and



upper and lower bounds of seawater PFOA and PFOS concentrations we have used the median and 25th and 75th percentiles of the data presented in Figs. S2c and S2d.† We have also included the uncertainty in SSA emissions by utilising a review of SSA emissions computed by 12 chemical transport and general circulation models participating in the AeroCom aerosol model intercomparison.^{94,95} A summary of these 12 estimates is presented in Fig. S2b† and we have used the median and 25th and 75th percentiles for our best estimate and lower and upper bounds, respectively. For these calculations we assume that the mass of sea salt in the best estimate and upper and lower bounds is distributed across particle size in the same manner as in the parameterisation of Salter *et al.*⁸⁹ so that we can apply appropriate enrichment factors. We also assume that the fraction of sea salt deposited to terrestrial regions is the same for these estimates as calculated by NorESM (total deposition).

3 Results and discussion

3.1 Laboratory experiments

The RSD of the triplicate bulk seawater samples taken at the start and end of each aerosol sampling period was below 10% for all substances (Fig. S3†). The concentrations of the least surface active substances were stable over the course of the experiment, while a 40% decrease in concentration was observed for PFDoDA between the start of experiment A1 and the termination of experiment A3 (Fig. S3†). Clear discrepancies existed between the target concentrations and the measured seawater concentrations. Notably, this discrepancy increased with increasing PFAA chain length, which is a proxy for the surface activity of the substance.^{96–98} Agreement between target and measured concentrations in seawater was within 20% for some short-chain homologues, namely perfluorobutane sulfonic acid (PFBS), perfluoropentanoic acid (PFPeA) and perfluorohexanoic acid (PFHxA), whereas a 69% discrepancy was observed for perfluorododecanoic acid (PFDoDA), the most surface active substance. Similar behavior was observed by Reth *et al.*,⁴⁴ who suggested that it was the result of sorptive losses to the chamber walls and partitioning to the air–water interface. Observation of concentrations above the spiked target can be attributed to background levels of PFAAs in the tap water used to prepare artificial seawater for the experiments. In experiment B, the target concentrations of the individual PFAAs studied were approximately 5 times higher than their corresponding target concentrations in experiment A. However, the target concentration for the sum of all PFAAs was 150 ng L⁻¹ in both experiments. In experiment B, the discrepancy between target and measured concentrations was 53, 29 and 48% for PFHxS, PFOA and PFOS, respectively (sum of branched and linear isomers). In experiment A, the discrepancy was 11, 8 and 23% for PFHxS, PFOA and PFOS, respectively (only linear isomers). The larger discrepancy observed in experiment B might be explained by a lower influence of background PFAA levels in the artificial seawater.

Low surface microlayer enrichment factors (SML EFs; defined as the ratio of the concentration in the SML to the concentration in the bulk seawater) were observed for PFCAs

with up to 9 carbon chain lengths (SML EF: 1.1–2.9) and PFSAs with up to 6 carbon chain lengths (SML EF: 1.1, 1.2), while more substantial enrichment was observed for longer chain substances (SML EF: 13–47) (Fig. 1). Notably, SML EFs increased with increasing homologue chain length (Fig. 1). The SML EFs observed in experiments A and B agreed well for PFOA (1.4 and 2.1, respectively) and PFHxS (1.2 and 1.6, respectively). However, the SML EFs for PFOS were more than three times higher in experiment B (43) than in experiment A (13). The difference in the observed SML EF for PFOS in the two experiments is likely due to the well-known challenges in achieving repeatability of SML sampling.

With the exception of PFPeA in the two smallest stages of the LPI (*i.e.* in aerosols <1.60 μm), quantifiable masses of the spiked PFAAs were present across all stages of the LPI (Fig. S4 and S5†). Similar to the trend observed in the SML EFs (Fig. 1), the aerosol EFs increased with homologue chain length (Fig. 2). This suggests that similar processes are enriching PFAAs in the aerosols and the sea surface microlayer. The observed aerosol enrichment factors increased with decreasing particle size and exhibited maxima in the two lowest LPI stages. In experiment A, PFOA and PFOS aerosol enrichment factors increased from ~1800 to ~17 100 and ~200 to ~62 100, respectively, between the largest aerosol particles (>10.16 μm) and the smallest aerosol particles (0.029–0.99 μm). The aerosol EFs observed in experiments A and B were generally within 15% agreement, although differences between 19 and 35% were observed for five aerosol EFs. Notably, the aerosol EFs were orders of magnitude larger than the corresponding SML EFs for each substance.

To investigate the enrichment behaviour of isomeric PFAA mixtures, we analysed the distribution between the linear and the sum of branched isomers in the different sample types (Fig. S9†), as well as the relationship between individual branched isomers (Table S5†). For all isomeric mixtures studied, a lower contribution of branched isomers was observed in the SML compared to the bulk water. PFOS displayed the largest difference in contribution of branched isomers between bulk water (28%) and SML (18%). The contribution of branched PFOS isomers was elevated in aerosols (24–28%) in relation to the SML, but no clear trend was observed in the comparison of different aerosol size ranges. Small aerosols (<1.60 μm) displayed a contribution of branched PFOA isomers closer to that of the SML (14%), while for larger aerosols (>1.60 μm) it was closer to that observed for bulk water (18%). A similar trend was observed for the individual branched PFOA isomers (Table S5†). For PFHxS, only slight differences were observed between bulk water, SML and aerosols. The only statistically significant differences were observed between bulk water and SML for PFOS ($p = 0.046$) and between the SML and 6.57–10.16 μm aerosols for PFOA ($p = 0.029$; see ESI† for the description of the statistical tests applied).

Branching of the chain of a fluorinated surfactant is expected to lead to a reduction in surface activity of the chemical due to less efficient molecular packing.⁹⁹ However, measurements comparing the surface activity of branched and linear PFAA isomers are scarce. Shinoda *et al.*¹⁰⁰ reported a critical micelle concentration of 8.5 mmol L⁻¹ for 6-PFOA. The same author has



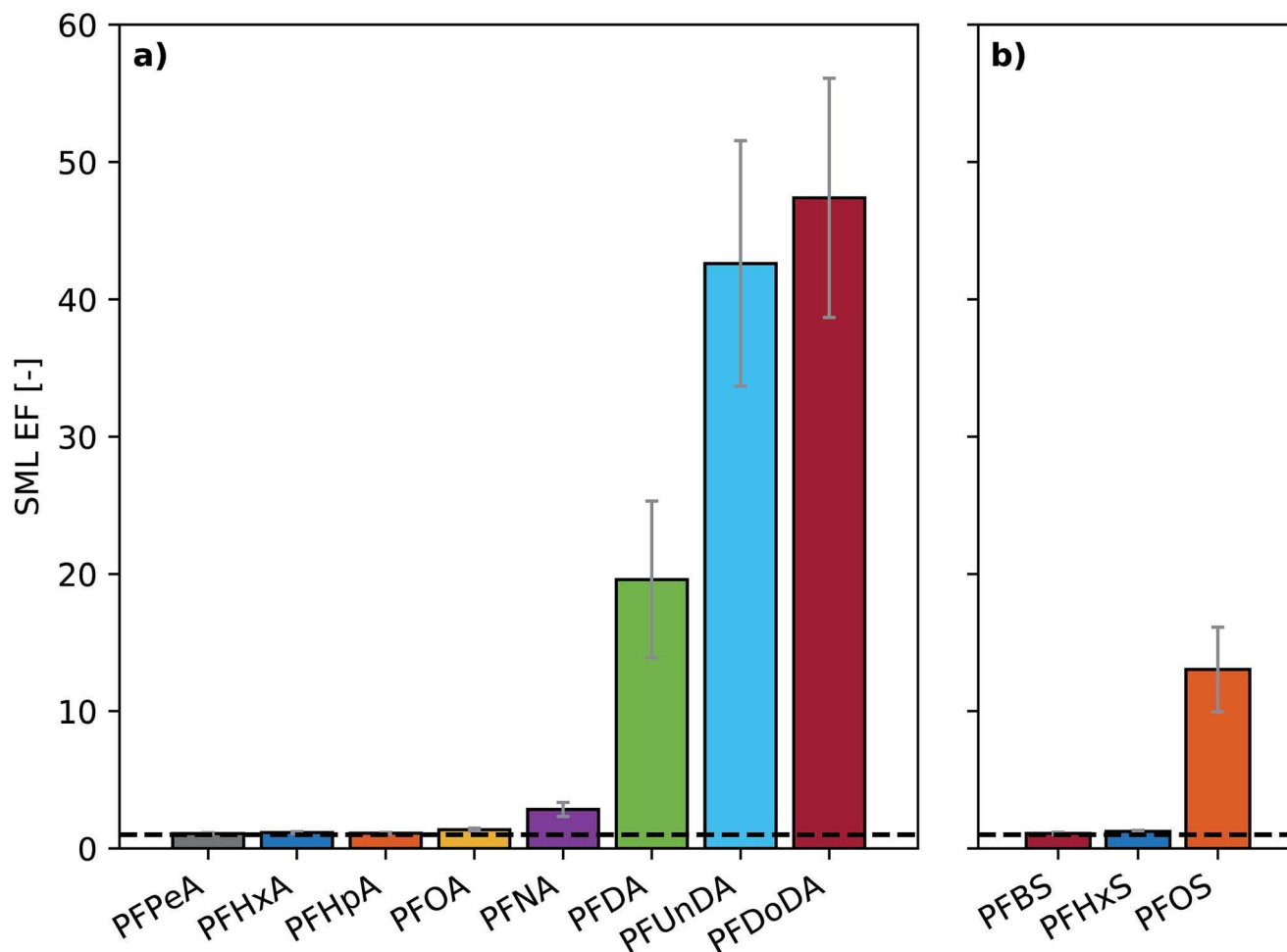


Fig. 1 The SML enrichment of (a) perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and (b) perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) in experiment A. Here error bars represent 1 standard deviation and the dashed line represents an enrichment factor of 1.

also reported critical micelle concentrations for linear PFOA of 8.0 and 9.1 mmol L⁻¹ in previous studies.^{101,102} McMurdo *et al.*⁴⁵ hypothesised that the SML as well as SSA will be more enriched in linear PFOA than in branched PFOA isomers and therefore the processes of aerosol production would act as “a very effective filtering system for the branched isomers”. A number of previous studies have used the PFOA isomer pattern as a tool for source elucidation in environmental samples.^{6,31,103,104} If SSA act as a filter for branched PFOA isomers, as suggested by McMurdo *et al.*,⁴⁵ use of this approach may be compromised, especially for study of atmospheric samples.^{31,103} Our data suggest that the surface activities of branched and linear PFAA isomers differ to some extent. However, SSA are not an efficient filter for branched PFOA isomers. As such, the distribution of branched PFAA isomers in SSA will likely be more influenced by spatial differences in isomer pattern occurrence in seawater¹⁰⁴ than by fractionation in the formation of SSA.

3.2 Comparison to previous studies

Two previous studies have attempted to determine whether PFAAs are likely to be efficiently transferred from the ocean to the atmosphere.^{44,45} Both of these studies clearly highlighted the

potential of SSA to act as an efficient vector for their transport. However, direct comparison to their results is impossible since (i) Reth *et al.*⁴⁴ did not use seawater and (ii) McMurdo *et al.*⁴⁵ used an aerosol generation mechanism very different from that which generates natural SSA and a highly unconventional aerosol sampling approach (as discussed in Mader *et al.*¹⁰⁵). Further, neither of the studies presented aerosol EFs normalised to Na⁺.

The SML EFs determined in our study are within a factor of two of those reported by Reth *et al.*⁴⁴ for all tested substances except PFUnDA. For this substance Reth *et al.*⁴⁴ reported an enrichment factor exceeding ours by a factor of 4. Furthermore, the SML EF for PFOS observed in experiment B exceeded that reported by Reth *et al.*⁴⁴ by a factor of 3. Although they used a technique similar to that used in our study to obtain SML samples, a major difference in their experiment was the use of tap water rather than artificial seawater. Our measured SML enrichment factors also agree well with the SML enrichment factors measured in natural seawater samples by Ju *et al.*¹⁰⁶ and Wang *et al.*¹⁰⁷ These authors reported PFOA SML enrichment factors that were stable over periods of days across a variety of sampling sites (PFOA EFs: 1.2–1.8 and 1.3–4.7 respectively). However, their reported SML enrichment factors for PFOS across the same site and time period were more variable (2.0–



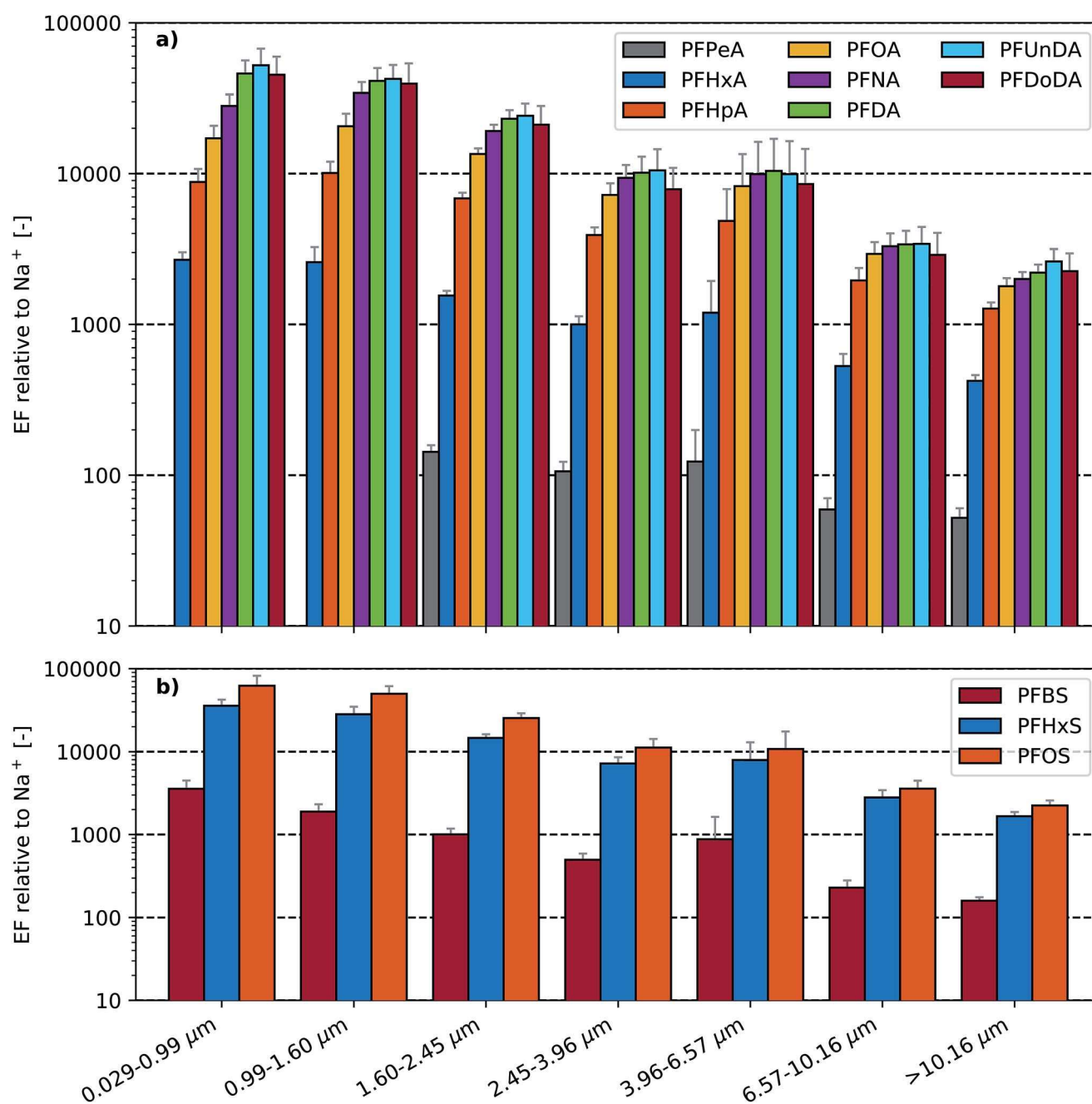


Fig. 2 Enrichment factor, $EF(X)$, relative to Na^+ of (a) perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and (b) perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) as a function of particle aerodynamic diameter (experiment A). Note that PFPeA was not detectable in the two lowest stages of the impactor so no EF could be calculated. Here error bars represent 1 standard deviation following propagation of the standard deviation of the Na^+ and PFAA concentrations measured in the seawater and aerosol samples.

109 and 3.3–13 respectively). While PFAAs are thought to have surface activities substantially higher than that of natural organic matter (NOM),^{4,108} competition with surface-active NOM may decrease the enrichment of PFAAs in the SML and in SSA. An alternative process, not tested in the current study, is SML and SSA enrichment of PFAAs sorbed to NOM. In other words, the presence of NOM could both enhance and reduce the enrichment of PFAAs in the SML and in SSA. Likely, the influence on PFAA EFs will depend on the type and concentration of NOM in the system.

The observation that PFAAs are predominantly enriched in submicron aerosols agrees with observations on the enrichment of organic carbon in SSAs^{65,68,70–72} and recent measurements of other carboxylic acids.¹⁰⁹ However, Cochran *et al.*¹⁰⁹ observed submicron aerosol EFs of up to about ~ 1000 for non-fluorinated carboxylic acids (sum of three test substances), some two orders of magnitude lower than the highest EFs observed in the current study for the corresponding aerosol size range. This difference likely results from the much higher surface activity of PFAAs relative to non-fluorinated carboxylic



acids. The increasing enrichment with chain length was also previously observed by Cochran *et al.*¹⁰⁹ and suggests that the surface activity of PFAAs is a key driver of their enrichment in SSAs.

3.3 Modeling the transport of PFAAs *via* sea spray aerosols

The spatial distribution of the modeled PFOA emissions by SSA (Fig. 3a) and deposition to land areas by the same pathway (Fig. 3b) directly reflects the SSA production flux described previously by Salter *et al.*⁸⁹ The emission of SSA, in turn, reflects the distribution of storms worldwide, since near surface wind speed is the dominant factor controlling SSA emissions. From Fig. 3b, it is clear that coastal regions are most impacted by transport and deposition of PFAAs following emission *via* SSA. However, large parts of inland Europe, Alaska and Central America are also affected. Fig. S6† presents similar maps for PFOS with the only difference being the magnitude of the emission and deposition in each grid cell which results from differences in the seawater concentration and the EF.

We estimate that between 23 and 506 tonnes per year of PFOA and between 42 and 810 tonnes per year of PFOS are emitted to the atmosphere by SSAs with a best estimate of 122 tonnes per year and 183 tonnes per year of PFOA and PFOS, respectively (Table 1). Subsequently, between 1 and 13 tonnes per year of PFOA and between 1 and 20 tonnes per year of PFOS are deposited to the terrestrial environment with a best estimate of 3 tonnes per year and 5 tonnes per year of PFOA and PFOS, respectively. In other words, only about 3% of the PFOA and PFOS aerosolised as SSA is transported and deposited to land areas.

The total annual flux of PFOA to the atmosphere *via* SSA estimated in this study (Table 1) is comparable with PFOA emission estimates reported by Wang *et al.*¹ These authors reported total emissions (including direct releases and precursor transformation) of 14–74 tonnes for PFOA in 2012.¹ Current annual emissions of PFOS to air from industrial sources in China are estimated to be 1–1.4 tonnes.¹¹⁰ Current industrial emissions of PFOS outside of China are likely minor.¹¹¹ Wang *et al.*¹¹¹ estimated that between 2003 and 2015 less than 2.8 tonnes of PFOS was formed from precursors in the environment each year. Consequently, the lower estimate of SSA-borne releases of PFOS to the global atmosphere exceeds emission estimates for other potential sources of PFOS to air by one order of magnitude.

Comparison of our model results to existing inventories suggests that SSA may currently be an important source of PFAAs to the atmosphere. However, the large uncertainties in our modeling approach (revealed in Table 1) warrant discussion. The sea salt emissions that our estimates are based upon are uncertain by factors of between 2 and 10.⁹⁵ Further, most of the PFAA mass will be associated with SSA particles with diameters larger than 1 μm which have concentrations that are even more uncertain. It is also important to note that our estimates of PFAA emissions *via* SSA do not include coastal wave-breaking (which are not directly wind-driven). Here, sea spray emissions are likely to be significantly greater and much closer

to those of coastal regions where deposition may be important. It should also be noted that the lifetime of aerosols once airborne is highly uncertain, which contributes to the uncertainty in our estimates of deposition rate and extent.¹¹²

Further uncertainty is associated with the oceanic concentrations of PFAAs, which also vary over several orders of magnitude (Fig. S2†). As shown in our review of published seawater data (Fig. S2†), median concentrations of the studied PFAAs are all in the range 6–34 pg L^{-1} . This homologue pattern is not in line with previous emission estimates, which state that the cumulative historical emissions of PFOA were between one and four orders of magnitude higher than those for other PFCA homologues.¹ This suggests that the published data on occurrence of PFAAs in seawater may not accurately reflect the true environmental conditions. We therefore chose to perform model predictions for PFOA and PFOS only. These are the two most well-studied PFAAs and therefore analytical methods are often tailored to perform well for these substances.

Due to a lack of open ocean monitoring data in the published literature, it was not possible to account for the spatial distribution of PFAAs in the global oceans. The use of seawater concentrations of PFOA and PFOS that do not vary spatially adds further uncertainty to our estimates. For PFOA the median concentrations in the data used as a model input (Fig. S2†) were 55 pg L^{-1} ($n = 307$) and 13 pg L^{-1} ($n = 139$) in the Northern and the Southern hemispheres, respectively, while for PFOS the corresponding concentrations were 24 pg L^{-1} ($n = 261$) and 30 pg L^{-1} ($n = 139$), respectively. While there may be hemispheric differences in the emission of PFAAs, not captured by these initial estimates, the ranges of seawater concentrations used for the lower and upper emission scenarios account for this uncertainty. Although our best estimate emission scenario for PFOA may overestimate emissions in the Southern hemisphere it may also underestimate emissions in the Northern hemisphere, where transport to continents is likely to be more important. Furthermore, seawater concentrations of these compounds are often greater in coastal waters which are closer to anthropogenic PFAA sources.^{11,113} This, when combined with coastal wave-breaking, further increases the likelihood of transport to terrestrial coastal environments.

Another source of uncertainty stems from the aerosol EFs. We have used error propagation of the standard deviation of the Na^+ and PFAA concentrations measured in the seawater and aerosol samples to obtain the error estimates included in Fig. 2 and these error estimates are included in our emission and deposition estimates (Table 1). The estimated standard deviations of the aerosol EFs all fall within a single order of magnitude. Despite the relatively low uncertainty in these values, when compared to SSA emissions and seawater PFAA concentrations, we do not include the effects of natural surface-active organic matter on the enrichment of these substances in our experiments, nor indeed potential interactions with other surface-active pollutants.

A number of studies have attempted to model the transport of PFAAs to the atmosphere *via* SSA.^{51,114,115} These studies assumed either that PFAAs were not enriched in the seawater droplets emitted as SSAs¹¹⁴ or that the enrichment of PFAAs in



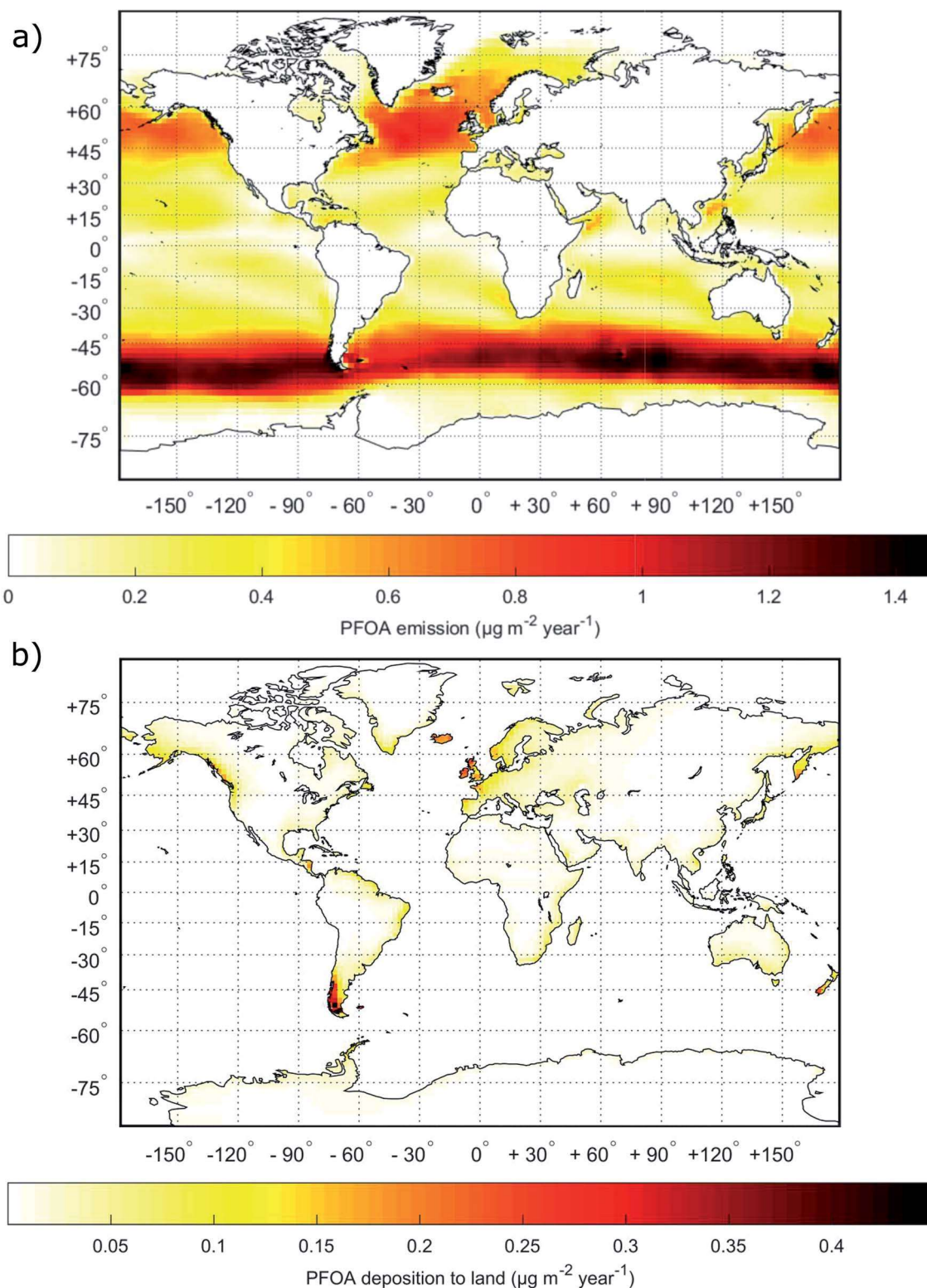


Fig. 3 Global maps of (a) total yearly emissions of PFOA via SSAs and (b) total yearly deposition of PFOA transported to terrestrial environments by SSAs.

SSA was similar to the enrichment found in SML samples.^{51,115} Based upon the significant difference between the observed aerosol and SML EFs in the current study, this suggests that the approaches used by Qureshi *et al.*,¹¹⁴ Armitage *et al.*⁵¹ and

Webster *et al.*¹¹⁵ underestimated the potential emission of PFAAs to the atmosphere *via* SSA dramatically.

The results of the current study highlight the potential of SSA to act as a vector for the transport of PFAAs from the oceans to



Table 1 Estimated annual global PFOA and PFOS emissions and deposition to land via SSAs

		Lower estimate	Best estimate	Upper estimate
Inorganic sea spray	Global emission (pg per year)	3.64	6.24	9.68
	Deposition to land (pg per year)	0.09	0.16	0.24
PFOA	Seawater concentration (pg L ⁻¹)	15	34	72
	Enrichment factor (—)	Mode 1 and 2: 13 000	Mode 1 and 2: 17 000	Mode 1 and 2: 22 000
		Mode 3: 15 000	Mode 3: 21 000	Mode 3: 26 000
	Global emission (tonnes per year)	23	122	506
Deposition to land (tonnes per year)	1	3	13	
PFOS	Seawater concentration (pg L ⁻¹)	11	20	44
	Enrichment factor (—)	Mode 1 and 2: 38 000	Mode 1 and 2: 62 000	Mode 1 and 2: 86 000
		Mode 3: 36 000	Mode 3: 50 000	Mode 3: 64 000
	Global emission (tonnes per year)	42	183	810
Deposition to land (tonnes per year)	1	5	20	

the atmosphere. The approaches used allowed us to determine the potential magnitude of this transport pathway, so that it can be placed in the context of other sources.

The only way to rigorously test our modeling approach is through comparison to atmospheric aerosol samples collected within the marine boundary layer from which both the Na⁺ and PFAA concentrations have been determined. Unfortunately, such field data are currently not available in the scientific literature. Nevertheless, we have compared our model output to field measurements made by Jahnke *et al.*²⁴ These authors reported concentrations of PFAAs in air samples collected during a cruise from Germany to South Africa. The air concentrations of PFOA and PFOS for the corresponding days and locations were calculated using model output for sodium concentrations in air and the SSA EFs measured for PFOS and PFOA in our experiment. The modelled and measured data are within one order of magnitude (Fig. S8†). However, the model overestimates the low measured concentrations and underestimates the high measured concentrations. This is not surprising, as the model outputs monthly averages for a 100 × 100 km grid cell and uses average weather (across five years) rather than the actual weather for a specific point in time, while each data point reported by Jahnke *et al.*²⁴ represents a sample collected over three days. Day-to-day input of SSAs at a specific location may vary substantially and thus such short-term samples are not directly comparable to the model output.

Deposition of PFAAs to terrestrial areas was modeled to generate an estimate of the proportion of SSA-borne PFAAs that deposit on land and to illustrate the regions predominantly influenced by this deposition. Published deposition fluxes span over orders of magnitude.^{28–30,32,35,36,116} This is likely related both to analytical issues and to large variations in factors that affect atmospheric deposition of aerosols. Most field studies only reported data for one or a few measurements from the same sampling site. Such data may not be suited for extrapolation to an average annual deposition flux, which is required in the comparison to our modeled data. Use of such field data to evaluate our model results is further complicated by the fact that deposition samples can be influenced by different sources

of PFAAs, each of which may dominate under different sets of conditions.

4 Conclusions

Oceans are by far the largest environmental “reservoir” of historically released PFAAs. As PFAAs do not degrade in environmental waters and most PFAAs are not buried in sediments to a substantial degree, the substances are expected to persist in the global oceans indefinitely.^{117,118} Our results indicate that SSA have the capacity to circulate significant amounts of PFAAs between the oceans and the atmosphere. A portion of the mass emitted from the oceans will deposit on land, thus re-entering the terrestrial system. This suggests that human exposure to PFAAs will continue even if strict global emission controls are implemented. To determine whether the observations of water-to-air transport of PFAAs in our laboratory experiments are valid, field measurements of PFAAs in aerosols at remote locations affected by SSA using adequate aerosol sampling approaches are required. Ideally, these measurements should be conducted with high time resolution (days rather than weeks) so that statistical trajectory analysis techniques can be applied to determine the sources of PFAAs in the samples. Critically, the mass of a reference element present in bulk seawater, such as Na⁺, should be used to normalize PFAA measurements and calculate enrichment, as conducted in this study. Moreover, our results highlight the need for further study of the importance of SSA for the global transport of other persistent, water soluble and surface active substances.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors greatly thank Agneta Öhström for her assistance with the ion chromatography analysis, financially supported by the Swedish Research Council Vetenskapsrådet (project number



2016-03518). J. H. J. was funded by the Swedish Research Council FORMAS (project number 2011-1345). M. E. S. was financed by Vetenskapsrådet (project number 2016-05100). The sea spray simulation chamber was previously financed by Vetenskapsrådet projects MASC (2010-3821) and CESSA (2014-5354).

Notes and references

- Z. Wang, I. T. Cousins, M. Scheringer, R. C. Buck and K. Hungerbühler, Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part I: production and emissions from quantifiable sources, *Environ. Int.*, 2014, **70**, 62–75.
- R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. D. Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury and S. P. J. van Leeuwen, Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins, *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 2011, **7**, 513–541.
- K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck and S. H. Korzeniowski, *Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates*, 2006.
- E. Kissa and E. Kissa, *Fluorinated surfactants and repellents*, Marcel Dekker, 2001, p. 615.
- A. G. Paul, K. C. Jones and A. J. Sweetman, A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 386–392.
- T. Wang, R. Vestergren, D. Herzke, J. Yu and I. T. Cousins, Levels, Isomer Profiles, and Estimated Riverine Mass Discharges of Perfluoroalkyl Acids and Fluorinated Alternatives at the Mouths of Chinese Rivers, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 11584–11592.
- N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, G. Petrick and T. Gamo, A global survey of perfluorinated acids in oceans, *Mar. Pollut. Bull.*, 2005, **51**, 658–668.
- S. Wei, L. Q. Chen, S. Taniyasu, M. K. So, M. B. Murphy, N. Yamashita, L. W. Y. Yeung and P. K. S. Lam, Distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica, *Mar. Pollut. Bull.*, 2007, **54**, 1813–1818.
- L. Ahrens, J. L. Barber, Z. Xie and R. Ebinghaus, Longitudinal and latitudinal distribution of perfluoroalkyl compounds in the surface water of the Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 3122–3127.
- L. Ahrens, Z. Xie and R. Ebinghaus, Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean, *Chemosphere*, 2010, **78**, 1011–1016.
- J. P. Benskin, D. C. G. Muir, B. F. Scott, C. Spencer, A. O. De Silva, H. Kylin, J. W. Martin, A. Morris, R. Lohmann, G. Tomy, B. Rosenberg, S. Taniyasu and N. Yamashita, Perfluoroalkyl acids in the Atlantic and Canadian arctic oceans, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 5815–5823.
- M. Cai, Z. Zhao, Z. Yin, L. Ahrens, P. Huang, M. Cai, H. Yang, J. He, R. Sturm, R. Ebinghaus and Z. Xie, Occurrence of perfluoroalkyl compounds in surface waters from the North Pacific to the Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 661–668.
- K. Y. Kwok, X. H. Wang, M. Ya, Y. Li, X. H. Zhang, N. Yamashita, J. C. W. Lam and P. K. S. Lam, Occurrence and distribution of conventional and new classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the South China Sea, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **285**, 389–397.
- L. S. Haug, C. Thomsen and G. Becher, Time trends and the influence of age and gender on serum concentrations of perfluorinated compounds in archived human samples, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 2131–2136.
- K. Kato, L. Y. Wong, L. T. Jia, Z. Kuklenyik and A. M. Calafat, Trends in exposure to polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: 1999–2008, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 8037–8045.
- T. Zhang, Q. Wu, H. W. Sun, X. Z. Zhang, S. H. Yun and K. Kannan, Perfluorinated compounds in whole blood samples from infants, children, and adults in China, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 4341–4347.
- M. Houde, A. O. De Silva, D. C. G. Muir and R. J. Letcher, Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**(19), 7962–7973.
- T. Frömel and T. P. Knepper, Biodegradation of fluorinated alkyl substances, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2010, **208**, 161–177.
- J. M. Conder, R. A. Hoke, W. D. Wolf, M. H. Russell and R. C. Buck, Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(4), 995–1003.
- C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens and J. Seed, *Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings*, 2007.
- European Union, Commission Regulation (EU) No. 757/2010, 2010.
- UNEP, *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, Annex B, 2001.
- S. K. Kim and K. Kannan, Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 8328–8334.
- A. Jahnke, U. Berger, R. Ebinghaus and C. Temme, Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53° N–33° S), *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3055–3061.
- A. Dreyer, I. Weinberg, C. Temme and R. Ebinghaus, Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: evidence for a global distribution, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 6507–6514.
- A. Dreyer, V. Matthias, C. Temme and R. Ebinghaus, Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 4029–4036.
- C. E. Müller, A. C. Gerecke, C. Bogdal, Z. Wang, M. Scheringer and K. Hungerbühler, Atmospheric fate of poly- and per fluorinated alkyl substances (PFASs): I. Day-



- night patterns of air concentrations in summer in Zurich, Switzerland, *Environ. Pollut.*, 2012, **169**, 196–203.
- 28 K. Y. Kwok, S. Taniyasu, L. W. Y. Yeung, M. B. Murphy, P. K. S. Lam, Y. Horii, K. Kannan, G. Petrick, R. K. Sinha and N. Yamashita, Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 7043–7049.
- 29 B. F. Scott, C. Spencer, S. A. Mabury and D. C. G. Muir, Poly and perfluorinated carboxylates in north American precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 7167–7174.
- 30 S. Taniyasu, N. Yamashita, H. B. Moon, K. Y. Kwok, P. K. S. Lam, Y. Horii, G. Petrick and K. Kannan, Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances?, *Environ. Int.*, 2013, **55**, 25–32.
- 31 G. Shan, X. Chen and L. Zhu, Occurrence, fluxes and sources of perfluoroalkyl substances with isomer analysis in the snow of northern China, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **299**, 639–646.
- 32 A. Dreyer, V. Matthias, I. Weinberg and R. Ebinghaus, Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany, *Environ. Pollut.*, 2010, **158**, 1221–1227.
- 33 M. Loewen, F. Wania, F. Wang and G. Tomy, Altitudinal transect of atmospheric and aqueous fluorinated organic compounds in Western Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 2374–2379.
- 34 J. P. Benskin, V. Phillips, V. L. St. Louis and J. W. Martin, Source elucidation of perfluorinated carboxylic acids in remote alpine lake sediment cores, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 7188–7194.
- 35 T. Kirchgeorg, A. Dreyer, J. Gabrieli, N. Kehrwald, M. Sigl, M. Schwikowski, C. Boutron, A. Gambaro, C. Barbante and R. Ebinghaus, Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow, *Environ. Pollut.*, 2013, **178**, 367–374.
- 36 X. Wang, C. Halsall, G. Codling, Z. Xie, B. Xu, Z. Zhao, Y. Xue, R. Ebinghaus and K. C. Jones, Accumulation of perfluoroalkyl compounds in Tibetan mountain snow: temporal patterns from 1980 to 2010, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 173–181.
- 37 C. A. Barton, L. E. Butler, C. J. Zarzecki, J. Flaherty and M. Kaiser, Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: comparing modeled and monitored values, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2006, **56**, 48–55.
- 38 G. Shan, M. Wei, L. Zhu, Z. Liu and Y. Zhang, Concentration profiles and spatial distribution of perfluoroalkyl substances in an industrial center with condensed fluorochemical facilities, *Sci. Total Environ.*, 2014, **490**, 351–359.
- 39 J. W. Martin, D. A. Ellis, S. A. Mabury, M. D. Hurley and T. J. Wallington, Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 864–872.
- 40 G. Yarwood, S. Kemball-Cook, M. Keinath, R. L. Waterland, S. H. Korzeniowski, R. C. Buck, M. H. Russell and S. T. Washburn, High-resolution atmospheric modeling of fluorotelomer alcohols and perfluorocarboxylic acids in the North American troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 5756–5762.
- 41 C. J. Young and S. A. Mabury, Atmospheric perfluorinated acid precursors: chemistry, occurrence, and impacts, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2010, **208**, 1–109.
- 42 U. Schenker, M. Scheringer, M. Macleod, J. W. Martin, I. T. Cousins and K. Hungerbühler, Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the arctic, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 3710–3716.
- 43 M. H. Plumlee, K. Mcneill and M. Reinhard, Indirect photolysis of perfluorochemicals: hydroxyl radical-initiated oxidation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetate (N-EtFOSAA) and other perfluoroalkanesulfonamides, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 3662–3668.
- 44 M. Reth, U. Berger, D. Broman, I. T. Cousins, E. D. Nilsson and M. S. McLachlan, Water-to-air transfer of perfluorinated carboxylates and sulfonates in a sea spray simulator, *Environ. Chem.*, 2011, **8**, 381–388.
- 45 C. J. McMurdo, D. A. Ellis, E. Webster, J. Butler, R. D. Christensen and L. K. Reid, Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 3969–3974.
- 46 D. A. Ellis and E. Webster, Response to Comment on “Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water-Air Transport of Gaseous PFOA”, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 1234–1235.
- 47 K. U. Goss, The pKa values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 456–458.
- 48 J. Cheng, E. Psillakis, M. R. Hoffmann and A. J. Colussi, Acid dissociation versus molecular association of perfluoroalkyl oxoacids: environmental implications, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8152–8156.
- 49 L. Vierke, U. Berger and I. T. Cousins, Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 11032–11039.
- 50 J. H. Johansson, H. Yan, U. Berger and I. T. Cousins, Water-to-air transfer of branched and linear PFOA: influence of pH, concentration and water type, *Emerging Contam.*, 2017, **3**, 46–53.
- 51 J. M. Armitage, M. Macleod and I. T. Cousins, Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFCs) emitted from direct sources, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 5830–5836.
- 52 J. M. Armitage, M. Macleod and I. T. Cousins, Modeling the global fate and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanoate (PFO) emitted from direct sources using a multispecies mass balance model, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 1134–1140.



- 53 J. M. Armitage, U. Schenker, M. Scheringer, J. W. Martin, M. Macleod and I. T. Cousins, Modeling the global fate and transport of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and precursor compounds in relation to temporal trends in wildlife exposure, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 9274–9280.
- 54 R. J. Cipriano and D. C. Blanchard, Bubble and aerosol spectra produced by a laboratory “breaking wave”, *J. Geophys. Res.*, 1981, **86**, 8085.
- 55 X. Wang, G. B. Deane, K. A. Moore, O. S. Ryder, M. D. Stokes, C. M. Beall, D. B. Collins, M. V. Santander, S. M. Burrows, C. M. Sultana and K. A. Prather, The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2017, **114**, 201702420.
- 56 D. E. Spiel, The number and size of jet drops produced by air bubbles bursting on a fresh water surface, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99296**, 289–310.
- 57 D. E. Spiel, On the births of film drops from bubbles bursting on seawater surfaces, *J. Geophys. Res.: Oceans*, 1998, **103**, 24907–24918.
- 58 A. H. Woodcock, Salt Nuclei in Marine Air as a Function of Altitude and Wind Force, *J. Meteorol.*, 1953, **10**, 362–371.
- 59 E. D. Nilsson, Å. Rannik, E. Swietlicki, C. Leck, P. P. Aalto, J. Zhou and M. Norman, Turbulent aerosol fluxes over the Arctic Ocean: 2. Wind-driven sources from the sea, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2001, **106**, 32139–32154.
- 60 E. R. Lewis and S. E. Schwartz, *Sea salt aerosol production: mechanisms, methods, measurements and models – a critical review*, American Geophysical Union, Washington, D. C., 2004, vol. 152, pp. 1–408.
- 61 R. L. Modini, L. M. Russell, G. B. Deane and M. D. Stokes, Effect of soluble surfactant on bubble persistence and bubble-produced aerosol particles, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2013, **118**, 1388–1400.
- 62 F. P. Parungo, C. T. Nagamoto, J. Rosinski and P. L. Haagenson, A study of marine aerosols over the Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 1986, **4**, 199–226.
- 63 D. C. Blanchard, The ejection of drops from the sea and their enrichment with bacteria and other materials: a review, *Estuaries*, 1989, **12**, 127–137.
- 64 C. Leck and E. K. Bigg, Biogenic particles in the surface microlayer and overlying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer, *Tellus, Ser. B: Chem. Phys. Meteorol.*, 2005, **57**, 305–316.
- 65 M. C. Facchini, M. Rinaldi, S. Decesari, C. Carbone, E. Finessi, M. Mircea, S. Fuzzi, D. Ceburnis, R. Flanagan, E. D. Nilsson, G. de Leeuw, M. Martino, J. Woeltjen and C. D. O'Dowd, Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates, *Geophys. Res. Lett.*, 2008, **35**, L17814.
- 66 *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, ed. R. E. Baier, 1975, vol. 145, ch. 18, pp 360–387, DOI: 10.1021/ba-1975-0145.ch018.
- 67 F. MacIntyre, *The Sea*, John Wiley and Sons, New York, 1974, vol. 5, pp. 245–299.
- 68 C. Oppo, S. Bellandi, N. Degli Innocenti, A. M. Stortini, G. Loglio, E. Schiavuta and R. Cini, Surfactant components of marine organic matter as agents for biogeochemical fractionation and pollutant transport *via* marine aerosols, *Mar. Chem.*, 1999, **63**, 235–253.
- 69 A. Cincinelli, A. M. Stortini, M. Perugini, L. Checchini and L. Lepri, Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn – (Tyrrhenian Sea), *Mar. Chem.*, 2001, **76**, 77–98.
- 70 C. D. O'Dowd, M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon and J.-P. Putaud, Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 2004, **431**, 676–680.
- 71 W. C. Keene, H. Maring, J. R. Maben, D. J. Kieber, A. A. P. Pszenny, E. E. Dahl, M. A. Izaguirre, A. J. Davis, M. S. Long, X. Zhou, L. Smoydzin and R. Sander, Chemical and physical characteristics of nascent aerosols produced by bursting bubbles at a model air-sea interface, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2007, **112**, D21202.
- 72 E. Fuentes, H. Coe, D. Green and G. McFiggans, Laboratory-generated primary marine aerosol *via* bubble-bursting and atomization, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2010, **3**, 141–162.
- 73 C. Leck and E. Svensson, Importance of aerosol composition and mixing state for cloud droplet activation over the Arctic pack ice in summer, *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, **15**, 2545–2568.
- 74 M. D. Stokes, G. B. Deane, K. Prather, T. H. Bertram, M. J. Ruppel, O. S. Ryder, J. M. Brady and D. Zhao, A Marine Aerosol Reference Tank system as a breaking wave analogue for the production of foam and sea-spray aerosols, *Atmos. Meas. Tech.*, 2013, **6**, 1085–1094.
- 75 I. Ebersbach, S. M. Ludwig, M. Constapel and H. W. Kling, An alternative treatment method for fluorosurfactant-containing wastewater by aerosol-mediated separation, *Water Res.*, 2016, **101**, 333–340.
- 76 T. Kudo, K. Sekiguchi, K. Sankoda, N. Namiki and S. Nii, Effect of ultrasonic frequency on size distributions of nanosized mist generated by ultrasonic atomization, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, **37**, 16–22.
- 77 D. B. Collins, D. F. Zhao, M. J. Ruppel, O. Laskina, J. R. Grandquist, R. L. Modini, M. D. Stokes, L. M. Russell, T. H. Bertram, V. H. Grassian, G. B. Deane and K. A. Prather, Direct aerosol chemical composition measurements to evaluate the physicochemical differences between controlled sea spray aerosol generation schemes, *Atmos. Meas. Tech.*, 2014, **7**, 3667–3683.
- 78 E. M. Mårtensson, E. D. Nilsson, G. de Leeuw, L. H. Cohen and H.-C. Hansson, Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production, *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**, 1–12.
- 79 C. A. Tyree, V. M. Hellion, O. A. Alexandrova and J. O. Allen, Foam droplets generated from natural and artificial seawaters, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2007, **112**, D12204.



- 80 J. Y. Park, S. Lim and K. Park, Mixing state of submicrometer sea spray particles enriched by insoluble species in bubble-bursting experiments, *J. Atmospheric Ocean. Technol.*, 2014, **31**, 93–104.
- 81 N. W. May, J. L. Axson, A. Watson, K. A. Pratt and A. P. Ault, Lake spray aerosol generation: a method for producing representative particles from freshwater wave breaking, *Atmos. Meas. Tech.*, 2016, **9**, 4311–4325.
- 82 M. E. Salter, E. D. Nilsson, A. Butcher and M. Bilde, On the seawater temperature dependence of the sea spray aerosol generated by a continuous plunging jet, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2014, **119**, 9052–9072.
- 83 G. W. Harvey, Microlayer collection from the sea surface: a new method and initial results, *Limnol. Oceanogr.*, 1966, **11**, 608–613.
- 84 J. Löfstedt Gilljam, J. Leonel, I. T. Cousins and J. P. Benskin, Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 653–659.
- 85 J. P. Benskin, M. G. Ikonou, M. B. Woudneh and J. R. Cosgrove, Rapid characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1247**, 165–170.
- 86 R. A. Duce, W. Stumm and J. M. Prospero, Working symposium on sea-air chemistry: summary and recommendations, *J. Geophys. Res.*, 1972, **77**, 5059–5061.
- 87 T. Iversen, M. Bentsen, I. Bethke, J. B. Debernard, A. Kirkevåg, O. Seland, H. Drange, J. E. Kristjánsson, I. Medhaug, M. Sand and I. A. Seierstad, The Norwegian Earth System Model, NorESM1-M – Part 2: Climate Response and Scenario Projections, *Geoscientific Model Development Discussions*, 2012, **5**, 2933–2998.
- 88 M. Bentsen, I. Bethke, J. B. Debernard, T. Iversen, A. Kirkevåg, O. Seland, H. Drange, C. Roelandt, I. A. Seierstad, C. Hoose and J. E. Kristjánsson, The Norwegian Earth System Model, NorESM1-M – Part 1: Description and Basic Evaluation, *Geoscientific Model Development Discussions*, 2012, **5**, 2843–2931.
- 89 M. E. Salter, P. Zieger, J. C. Acosta Navarro, H. Grythe, A. Kirkevåg, B. Rosati, I. Riipinen and E. D. Nilsson, An empirically derived inorganic sea spray source function incorporating sea surface temperature, *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, **15**, 11047–11066.
- 90 L. Ahrens, W. Gerwinski, N. Theobald and R. Ebinghaus, Sources of polyfluoroalkyl compounds in the North Sea, Baltic Sea and Norwegian Sea: evidence from their spatial distribution in surface water, *Mar. Pollut. Bull.*, 2010, **60**, 255–260.
- 91 Z. Zhao, Z. Xie, A. Möller, R. Sturm, J. Tang, G. Zhang and R. Ebinghaus, Distribution and long-range transport of polyfluoroalkyl substances in the Arctic, Atlantic Ocean and Antarctic coast, *Environ. Pollut.*, 2012, **170**, 71–77.
- 92 B. González-Gaya, J. Dachs, J. L. Roscales, G. Caballero and B. Jiménez, Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 13076–13084.
- 93 L. W. Yeung, C. Dassuncao, S. Mabury, E. M. Sunderland, X. Zhang and R. Lohmann, Vertical Profiles, Sources, and Transport of PFASs in the Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 6735–6744.
- 94 C. Textor, M. Schulz, S. Guibert, S. Kinne, Y. Balkanski, S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, M. Chin, F. Dentener, T. Diehl, R. Easter, H. Feichter, D. Fillmore, S. Ghan, P. Ginoux, S. Gong, A. Grini, J. Hendricks, L. Horowitz, P. Huang, I. Isaksen, I. Iversen, S. Kloster, D. Koch, A. Kirkevåg, J. E. Kristjánsson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. Penner, G. Pitari, S. Reddy, Å. Seland, P. Stier, T. Takemura and X. Tie, Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, **6**, 1777–1813.
- 95 G. de Leeuw, E. Andreas, M. Anguelova, C. Fairall, R. Ernie, C. O'Dowd, M. Schulz and S. Schwartz, Production Flux of Sea-Spray Aerosol, *Rev. Geophys.*, 2011, **49**, 1–39.
- 96 H. M. Scholberg, R. A. Guenther and R. I. Coon, Surface Chemistry of Fluorocarbons and their Derivatives, *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 923–925.
- 97 H. B. Klevens, Association in fluoroacids. Spectral characteristics of added dyes, *Kolloid-Z.*, 1958, **158**, 53–58.
- 98 M. Bernett and W. Zisman, Wetting of Low-Energy Solids by Aqueous Solutions of Highly Fluorinated Acids and Salts, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1911–1916.
- 99 M. K. Bernett and W. A. Zisman, Surface properties of perfluoro acids as affected by terminal branching and chlorine substitution, *Phys. Chem.*, 1967, **71**, 2075–2082.
- 100 K. Shinoda, M. Hato and T. Hayashi, Physicochemical properties of aqueous solutions of fluorinated surfactants, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 909–914.
- 101 K. Shinoda and H. Nakayama, Separate determinations of the surface excesses of surface-active ions and of gegenions at the air-solution interface, *J. Colloid Sci.*, 1963, **18**, 705–712.
- 102 H. Nakayama and K. Shinoda, The Effect of Added Sodium Dodecyl Salts on the Solubilities and Krafft Points Sulfate and Potassium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 1797–1799.
- 103 J. H. Johansson, Y. Shi, M. Salter and I. T. Cousins, Spatial variation in the atmospheric deposition of perfluoroalkyl acids: source elucidation through analysis of isomer patterns, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2018, **20**, 997–1006.
- 104 J. P. Benskin, L. Ahrens, D. C. G. Muir, B. F. Scott, C. Spencer, B. Rosenberg, G. Tomy, H. Kylin, R. Lohmann and J. W. Martin, Manufacturing origin of perfluorooctanoate (PFOA) in Atlantic and Canadian Arctic seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 677–685.
- 105 B. T. Mader, Comment on “Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water-Air Transport of Gaseous PFOA”, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 1232–1233.
- 106 X. Ju, Y. Jin, K. Sasaki and N. Saito, Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer



- from Dalian coastal waters in China, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 3538–3542.
- 107 S. Wang, H. Wang, W. Zhao, Y. Cao and Y. Wan, Investigation on the distribution and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in a sewage-impacted bay, *Environ. Pollut.*, 2015, **205**, 186–198.
- 108 K. A. Hunter and P. S. Liss, The input of organic material to the oceans: air-sea interactions and the organic chemical composition of the sea surface, *Mar. Chem.*, 1977, **5**, 361–379.
- 109 R. E. Cochran, T. Jayarathne, E. A. Stone and V. H. Grassian, Selectivity Across the Interface: A Test of Surface Activity in the Composition of Organic-Enriched Aerosols from Bubble Bursting, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 1692–1696.
- 110 S. Xie, Y. Lu, T. Wang, S. Liu, K. Jones and A. Sweetman, Estimation of PFOS emission from domestic sources in the eastern coastal region of China, *Environ. Int.*, 2013, **59**, 336–343.
- 111 Z. Wang, J. M. Boucher, M. Scheringer, I. T. Cousins and K. Hungerbuehler, Toward a comprehensive global emission inventory of C4–C10 perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and related precursors: focus on the life cycle of C8-based products and ongoing industrial transition, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**(8), 4482–4493.
- 112 N. I. Kristiansen, A. Stohl, D. J. Olivie, B. Croft, O. A. Søvde, H. Klein, T. Christoudias, D. Kunkel, S. J. Leadbetter, Y. H. Lee, K. Zhang, K. Tsigaridis, T. Bergman, N. Evangeliou, H. Wang, P. L. Ma, R. C. Easter, P. J. Rasch, X. Liu, G. Pitari, G. Di Genova, S. Y. Zhao, Y. Balkanski, S. E. Bauer, G. S. Faluvegi, H. Kokkola, R. V. Martin, J. R. Pierce, M. Schulz, D. Shindell, H. Tost and H. Zhang, Evaluation of observed and modelled aerosol lifetimes using radioactive tracers of opportunity and an ensemble of 19 global models, *Atmos. Chem. Phys.*, 2016, **16**, 3525–3561.
- 113 Z. Zhao, Z. Xie, J. Tang, R. Sturm, Y. Chen, G. Zhang and R. Ebinghaus, Seasonal variations and spatial distributions of perfluoroalkyl substances in the rivers Elbe and lower Weser and the North Sea, *Chemosphere*, 2015, **129**, 118–125.
- 114 A. Qureshi, M. MacLeod and K. Hungerbühler, Modeling aerosol suspension from soils and oceans as sources of micropollutants to air, *Chemosphere*, 2009, **77**, 495–500.
- 115 E. Webster and D. A. Ellis, Potential role of sea spray generation in the atmospheric transport of perfluorocarboxylic acids, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2010, **29**, 1703–1708.
- 116 C. J. Young, V. I. Furdui, J. Franklin, R. M. Koerner, D. C. G. Muir and S. A. Mabury, Perfluorinated acids in arctic snow: new evidence for atmospheric formation, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3455–3461.
- 117 N. Yamashita, S. Taniyasu, G. Petrick, S. Wei, T. Gamo, P. K. S. Lam and K. Kannan, Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters, *Chemosphere*, 2008, **70**, 1247–1255.
- 118 R. Lohmann, E. Jurado, H. A. Dijkstra and J. Dachs, Vertical eddy diffusion as a key mechanism for removing perfluorooctanoic acid (PFOA) from the global surface oceans, *Environ. Pollut.*, 2013, **179**, 88–94.



Bijlage 2 Ligging locaties

Onderzoek grondwater kuststrook bepaling PFAS grondwater

Oprachtgever: PNH
Projectnummer: 366019




Status: Definitief
Datum: 18-9-2020
Schaal: 1:250.000
Formaat: A3

Getekend: HB - Gecontroleerd: MH



© Sweco Nederland B.V. Alle rechten voorbehouden

Legenda

 te plaatsen peilbuizen

