


Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)

Kennisdocument over stofeigenschappen, gebruik,
toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond
en grondwater



Colofon

Opdrachtgevers: Gemeente Dordrecht en Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat
Opgesteld door: Expertisecentrum PFAS
Auteurs: Tessa Pancras, Elisabeth van Bentum, Hans Slenders
Vrijgegeven: Martijn van Houten paraaf: 
Kenmerk: DDT219-1/18-009.764
Versie: Definitief - 20 juni 2018



Inhoudsopgave

1	Inleiding Kennisdocument PFAS	5
1.1	<i>Inleiding</i>	5
1.2	<i>Aanleiding</i>	5
1.3	<i>Doel en doelgroep van dit document</i>	6
1.4	<i>Leeswijzer</i>	6
2	Achtergrondinformatie van dit project	7
3	PFAS – toelichting typen, productie en toepassingen	9
3.1	<i>Typen PFAS</i>	9
3.1.1	Geperfluoreerde verbindingen	11
3.1.2	Gepolyfluoreerde verbindingen	13
3.1.3	Fluorpolymeren	14
3.2	<i>Productie van PFAS</i>	15
3.2.1	Elektrochemische fluorering	15
3.2.2	Fluortelomerisatie	17
3.2.3	Productielocaties PFAS	17
3.3	<i>Productie polymeren</i>	18
3.4	<i>Toepassing van PFAS</i>	20
3.4.1	Brandblusschuim	20
3.4.2	Toepassing bij galvanisatie	25
3.4.3	Toepassing voor water- en vuil afstotend maken	25
3.4.4	Papierindustrie	26
3.4.5	Cosmetica	26
3.4.6	Overige toepassingen	27
3.4.7	Vervangers van PFOA	27
3.5	<i>Overzicht potentiële risicolocaties</i>	27
4	Gedrag van PFAS in het milieu	30
4.1	<i>Fysisch-chemische eigenschappen</i>	30
4.2	<i>Verspreiding, transport en afbraak</i>	31
4.2.1	Verspreiding via grondwater	31
4.2.2	Verspreiding via lucht	34
4.2.3	Verspreiding door (verontreinigd) slib, grondverzet of baggeren	35
4.2.4	Afbraak in het milieu	35
5	Toxiciteit en toetsingswaarden	38
5.1	<i>Toelaatbare dagelijkse inname</i>	38



5.2	<i>Toetsingswaarden grond en grondwater</i>	40
5.2.1	Overzicht risicogrenswaarden grond en grondwater voor PFOS en PFOA	40
5.2.2	Risicogrenswaarden overige PFAS	43
5.2.3	Risicogrenswaarden andere landen	44
6	Europese regelgeving met betrekking tot het gebruik van PFAS	45
6.1	<i>PFOS</i>	45
6.2	<i>PFOA</i>	46
6.3	<i>Andere PFAS</i>	47
7	Veldwerk en analyses	48
7.1	<i>Veldwerk</i>	48
7.1.1	Kwaliteitsborging bemonstering	48
7.1.2	Beheersing veiligheid en gezondheid bij veldwerkzaamheden	49
7.2	<i>PFAS Analyses</i>	51
7.2.1	Voorbehandeling milieumonsters	51
7.2.2	Standaard analysemethode HPLC-MS-MS	51
7.2.3	Analyse van andere PFAS	52
7.2.4	Analyse van precursors buiten standaard pakket	53
7.2.5	Normen en accreditatie	55
7.2.6	Samenstelling analysepakketten en overige aandachtspunten	56
8	Hergebruik en sanering	59
8.1	<i>Hergebruik van ontgraven grond</i>	59
8.2	<i>Ontgraven en reinigen van grond (in-situ en ex-situ)</i>	59
8.2.1	Verbranding	60
8.2.2	Stabilisatie/solidificatie	61
8.2.3	Soil washing (natte reiniging)	61
8.3	<i>Saneren van grondwater</i>	62
8.3.1	Adsorptie	63
8.3.2	Scheidings- of separatietechnieken	64
8.3.3	Afbraak	64
9	Literatuurlijst	66



Bijlage A	Lijst van afkortingen.....	73
Bijlage B	Overzicht PFAS.....	75
Bijlage C	Fysische en chemische eigenschappen PFAS	76
Bijlage D	Toetsingswaarden wereldwijd	77
Bijlage E	Bemonsteringsprotocol.....	80
Bijlage F	Deelnemers projectgroep en klankbordgroep.....	82



1 Inleiding Kennisdocument PFAS

1.1 Inleiding

Het voorliggende document betreft het Kennisdocument PFAS. Dit document is onderdeel van het uitgewerkte handelingskader voor PFAS in Nederland. Dit handelingskader is het resultaat van een 2-jarige studie waarin technische, toxicologische en juridische vragen nader zijn uitgewerkt. De antwoorden op deze vragen hebben geleid tot een handelingsperspectief. Overheden en het bedrijfsleven kunnen in deze documenten de antwoorden vinden voor het omgaan met PFAS in grond, grondwater, oppervlaktewater en baggerspecie. In hoofdstuk 2 is nader ingegaan op de achtergrond van het project.

1.2 Aanleiding

Sinds de 60er jaren zijn veel nieuwe stoffen ontwikkeld en toegepast in uiteenlopende industriële en huishoudelijke producten. Een voorbeeld is de stofgroep van de Poly- en perFluor Alkyl Stoffen (PFAS). Deze stoffen werden onder meer gebruikt vanwege de unieke oppervlakte-actieve eigenschappen die deze stoffen hebben. Hierdoor zijn ze zowel water- als olieafstotend en zijn ze goed bestand tegen bijvoorbeeld hitte of zuren.

In de basis bestaan deze stoffen uit een keten van koolstof (C) en fluor (F) atomen, met een specifieke stofgroep eraan toegevoegd. Chemici waren in staat om veel verschillende variaties te maken en zo ontstond een stofgroep met meer dan 6.000 verschillende verbindingen. De toepassing van deze verbindingen in industriële of huishoudelijke producten is zeer breed. Ze zijn toegepast als vlekkenbescherming in tapijten, voor het waterafstotend maken van textiel, voor metaalbewerkingprocessen, voor de productie van anti-aanbak materiaal, of als hulpstof in bepaalde soorten brandblusschuim.

Sinds 2000 komen de stoffen uit de PFAS-stofgroep steeds meer onder de aandacht omdat wetenschappelijk onderzoek aantoont dat deze stoffen persistent, bioaccumulatief en toxisch zijn. Daarnaast tonen metingen aan dat deze stoffen op grote schaal in ons milieu aanwezig zijn.

De meest bekende stoffen zijn PFOS (perfluorooctaansulfonzuur) en PFOA (perfluorooctaanzuur). PFOS werd tot voor kort toegepast in bijvoorbeeld brandblusschuim. Deze stof zorgt voor een waterige film tussen vloeistoffen en brandblusschuim en is bestand tegen zeer hoge temperaturen. Hierdoor werd dit type brandblusschuim voorgeschreven bij luchthavens, brandstofdepots, boorplatformen en andere installaties met grote hoeveelheden vloeibare brandstoffen. Sinds enkele jaren is PFOS in blusschuim vervangen door andere perfluorverbindingen, zoals bijvoorbeeld 6:2 FTS.

PFOA was een hulpstof bij de productie van teflon en is toegepast in tal van andere producten omdat het bijdraagt aan een goede olie- en waterwerende werking. Meer recent zijn ook de vervangers van PFOA - zoals GenX, ADONA en EEA in het nieuws.

Het gebruik van PFOS en PFOA is - zoveel als mogelijk - middels wetgeving verboden in Nederland. Ondanks de uitfasering zijn deze stoffen nog wel aanwezig in ons milieu en zijn deze stoffen vervangen voor andere PFAS-verbindingen die nog wel worden toegepast.



De laatste jaren groeit het bewustzijn dat deze stoffen mogelijk negatieve effecten op onze gezondheid hebben.

Een internationale groep van meer dan 200 wetenschappers heeft opgeroepen tot het verminderen van het gebruik van PFAS en het ontwikkelen van niet-gefluoreerde alternatieven (Helsingør statement, 2014; Madrid statement, 2015). Het feit dat deze stoffen nog heel lang in ons milieu aanwezig zijn, dat het grootste deel van de stoffen niet gemeten wordt en dat wetenschappelijk onderzoek wijst op de mogelijke effecten van de vele andere PFAS stoffen, voedt de behoefte aan gestructureerde en toegankelijke informatie over deze stofgroep.

1.3 Doel en doelgroep van dit document

Dit document geeft een toegankelijk en actueel overzicht (juni 2018) van de beschikbare technische kennis van PFAS. Het doel is om overheden, locatiebezitters en adviseurs te helpen hoe om te gaan met PFAS. Het CONCAWE document 'Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS)' (Pancras et al., 2016) was een belangrijk vertrekpunt voor dit document. Dat document is echter aangevuld met recente informatie en aangepast aan de Nederlandse situatie.

1.4 Leeswijzer

Dit document bespreekt de volgende onderwerpen:

- Toelichting typen PFAS, productie en toepassing (hoofdstuk 3)
- Gedrag van PFAS in het milieu (hoofdstuk 4)
- Toxiciteit en toetsingswaarden (hoofdstuk 5)
- Europese regelgeving met betrekking tot gebruik van PFAS (hoofdstuk 6)
- Veldwerk en Analyses (hoofdstuk 7)
- Saneringsmethoden (hoofdstuk 8).



2 Achtergrondinformatie van dit project

Sommige stoffen die in ons bodem- of watersysteem aanwezig zijn, zijn in lage concentraties schadelijk. De herkomst van deze stoffen is vaak niet eenduidig vast te stellen of te koppelen aan een bron of calamiteit. Veelal is een jarenlang huishoudelijk, landbouwkundig of industrieel gebruik de oorzaak dat deze stoffen in ons milieu aanwezig zijn. Voorkomen moet worden dat deze stoffen (nog langer) in ons milieu terecht komen. Kritisch toelatings- en toepassingsbeleid en Europese wetgeving - zoals REACH - zijn ervoor om het gebruik van deze stoffen te voorkomen of terug te dringen. Maar wat staat ons te doen met de stoffen die door jarenlang gebruik al in het bodem- en watersysteem aanwezig zijn? Stoffen zoals microplastics, medicijnresten, nanoparticals, PFAS, pyrazool of 1,4-dioxaan of 1,3-dioxolaan.

Deze stoffen worden de 'nieuwe verontreinigingen' genoemd. Natuurlijk zijn deze stoffen niet nieuw, echter nieuwe inzichten zoals stofgedrag of toxiciteit maken dat we alert moeten zijn op deze stoffen. Sinds enkele jaren zijn we ons meer bewust dat deze stoffen negatieve effecten hebben op onze gezondheid, de kwaliteit van ons drinkwater of ons ecosysteem. Het is duidelijk dat deze nieuwe verontreinigingen niet aanwezig horen te zijn in ons bodem- en watersysteem, maar tot op heden ontbreekt een duidelijk antwoord op de vraag wat de effecten exact zijn of welke aanpak haalbaar en zinvol is. Het ontbreekt aan een duidelijk handelingskader voor oordeelsvorming, strategie en aanpak.

Een van deze nieuwe verontreinigingen is de stofgroep PFAS. Wereldwijd duiden nieuwe wetenschappelijke inzichten op serieuze effecten voor mens en milieu. Voor Nederland was deze stofgroep tot 2015 relatief onbekend. Een maatschappelijk debat in de regio Drechtsteden veranderde deze situatie. Vastgesteld werd dat door industriële toepassingen er PFAS-stoffen in de bodem, het grondwater, het oppervlaktewater en het drinkwater aanwezig waren. Dit riep vele vragen op, waaronder hoe om te gaan met dit soort nieuwe verontreinigingen.

PFAS wordt beschouwd als een 'nieuwe verontreiniging'. Dit houdt in dat:

- De risico's met de huidige kennis en inzichten niet goed aan te tonen en/of uit te leggen zijn.
- Normen / kaders ontbreken of zijn in ontwikkeling waardoor toetsingen niet plaatsvinden en maatregelen niet genomen kunnen worden. Zo ontstaat er onzekerheid over bijvoorbeeld het toepassen van grond en baggerspecie met verhoogde concentraties PFAS.
- Inzichten in goede monsternemingsmethoden en geaccepteerde analysemethoden of detectie-grenzen ontbreken.
- Een technische aanpak voor sanering van grond of grondwater of het zuiveren van afvalwater komt niet tot ontwikkeling zonder een duidelijk toetsingskader of experimenteer-ruimte voor innovatie.
- Juridische onzekerheden zoals de aansprakelijkheid van eventuele milieuschade beperken het oplossingsgericht handelen.

Dit staat een haalbare en zinvolle aanpak in de weg. Het ontbreekt aan een duidelijk en praktisch handelingskader voor oordeelsvorming, strategie en een praktijkgerichte aanpak.

Nationaal en internationaal onderzoek is hoofdzakelijk wetenschappelijk georiënteerd en gericht op de risico's en effecten voor (drink)water en voedselveiligheid. In Nederland - maar ook in Europa - is nog weinig bekend over de daadwerkelijke verspreiding en effecten van PFAS in ons milieu.



Naar een handelingskader voor PFAS

Bovenstaande vragen en onzekerheden onderschreven de behoefte aan meer duidelijkheid over deze stofgroep en adviezen over de wijze van handelen. Het Expertisecentrum PFAS heeft samen met een brede klankbordgroep en het RIVM invulling gegeven aan deze behoefte. Dit is gedaan in opdracht van de gemeente Dordrecht en met medefinanciering van het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat en de vele overheden die zich verbonden hebben in een klankbordgroep. De samenstelling van het consortium, de projectgroep en de klankbordgroep is opgenomen in bijlage F. Voorafgaand aan het opstellen van het handelingskader heeft de uitvoering van een 2-jarig onderzoeksprogramma plaatsgevonden. Dit programma bestond uit de volgende onderzoekslijnen:

1. Het opstellen van een kennisdocument PFAS. Dit kennisdocument geeft alle technische informatie weer die beschikbaar is over PFAS in relatie tot het bodem- en watersysteem;
2. Toxicologie en normkader voor PFAS. In samenwerking met het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) is een kader uitgewerkt voor het beoordelen en toetsen van PFAS.
3. Meetprogramma PFAS op locaties in Nederland: op 29 locaties zijn metingen uitgevoerd. Deze rapportage geeft een analyse en evaluatie van de meetresultaten op deze locaties.
4. De verspreiding van PFAS in Nederland. Middels het opvragen van bestaande meetdata is in beeld gebracht wat tot op heden bekend is over de aanwezigheid van PFAS in Nederland. Dit rapport beschrijft de resultaten en bevindingen.
5. Beleidsmatige en juridische duidelijkheid. Om te kunnen handelen ontstaat veelal discussie door verschillende inzichten in wet- en regelgeving. Dit document beschrijft de handelingsperspectieven voor huidige wet- en beleidskaders.

De resultaten van iedere onderzoekslijn zijn separaat gerapporteerd. Het opstellen van deze vijf deelrapporten en de resultaten, heeft geleid tot een beschrijving hoe te kunnen handelen met PFAS in de bodem of het oppervlaktewater.

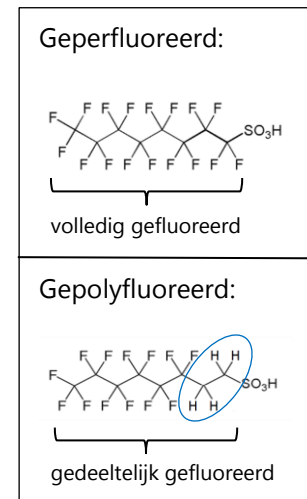
3 PFAS – toelichting typen, productie en toepassingen

De groep poly- en geperfluoreerde alkyl verbindingen (PFAS) omvat een grote groep van meer dan 6000 individuele stoffen. PFAS hebben als overeenkomst dat ze een compleet (per-) of gedeeltelijk (poly-) gefluoreerde koolstofketen bevatten, met een variërende lengte, normaal gesproken 2 tot 16 koolstofatomen. De bekendste PFAS zijn PFOS (perfluorooctaansulfonzuur) en PFOA (perfluorooctaanzuur).

In Buck et al. (2011) worden PFAS gedefinieerd als stoffen die de eenheid C_nF_{2n+1} - bevatten.

Meer specifiek betekent dit:

- Geperfluoreerde alkyl verbindingen: alifatische stoffen waarvan alle H-atomen die gebonden zijn aan C-atomen in de koolstofketen, zijn vervangen door F-atomen, behalve de H-atomen waarvan de vervanging de aard van de functionele groepen zou veranderen (bijvoorbeeld een hydroxylgroep -OH).
- Gepolyfluoreerde alkyl verbindingen: alifatische stoffen waarvan H-atomen die gebonden zijn aan tenminste één C-atoom (maar niet allemaal) zijn vervangen door F-atomen, zodat ze minimaal de geperfluoreerde eenheid C_nF_{2n+1} - bevatten. Ook hier zijn de H-atomen waarvan de vervanging de aard van de functionele groepen zou veranderen nog aanwezig.



In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de verschillende typen PFAS, de productie en de toepassingen.

3.1 Typen PFAS

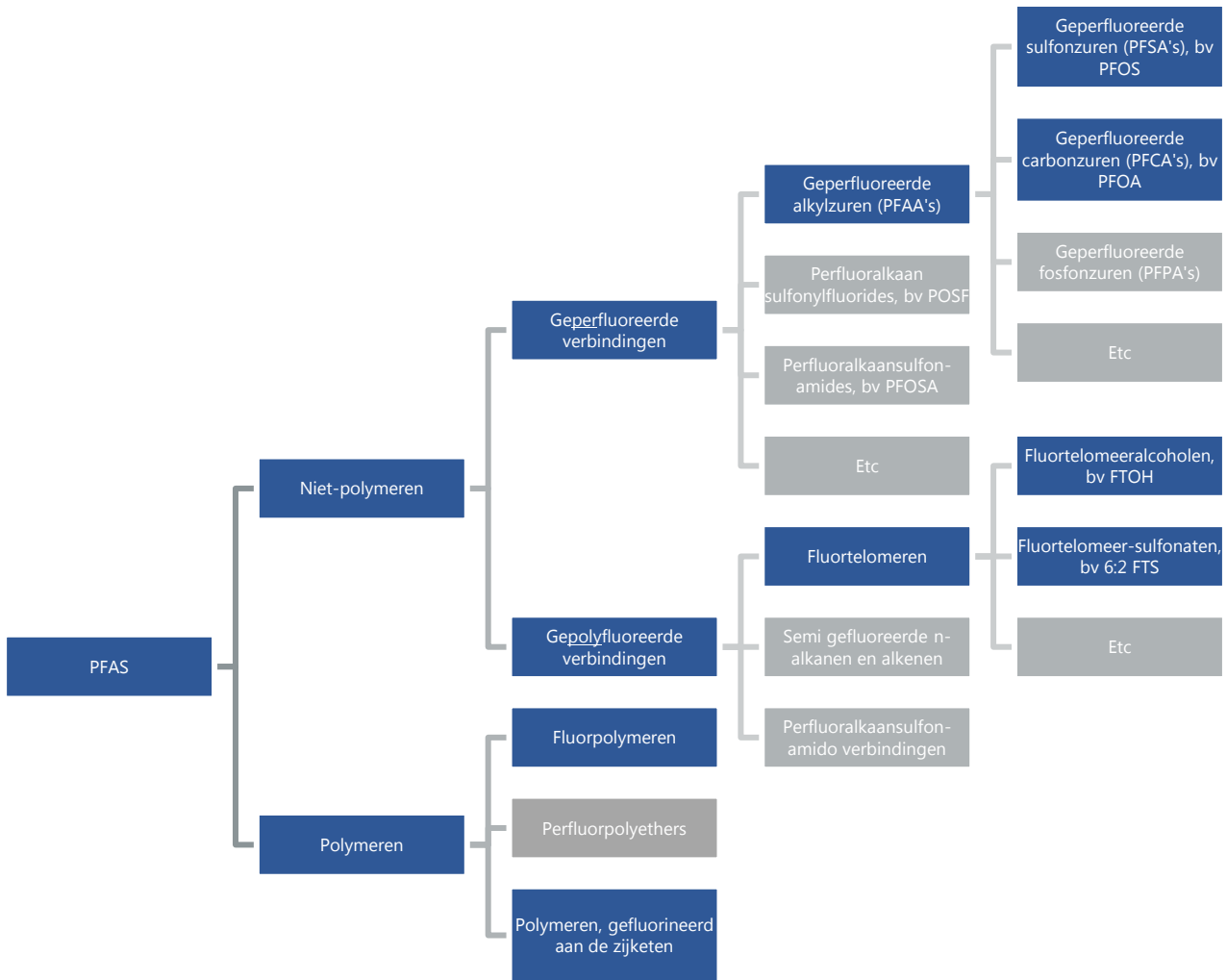
De PFAS familie omdat 42 subfamilies en enkele duizenden stoffen (Buck et al., 2011). Dit rapport focust op de belangrijkste families en subfamilies:

- Geperfluoreerde verbindingen
 - Geperfluoreerde sulfonzuren
 - Geperfluoreerde carbonzuren
- Gepolyfluoreerde verbindingen
 - Fluortelomeren
 - Precursors
- Fluorpolymeren



In figuur 1 is een meer uitgebreid overzicht weergegeven van (een deel van) de verschillende typen PFAS, waarin tevens andere typen PFAS worden genoemd. De nadruk in dit rapport ligt echter op de verbindingen zoals hierboven weergegeven of in blauw in figuur 1.

De overige stofgroepen worden besproken op een minder gedetailleerd niveau omdat over deze stoffen minder informatie beschikbaar is, of omdat deze stoffen minder zijn toegepast en minder voorkomen. In Bijlage B tenslotte, wordt een totaaloverzicht gegeven van verschillende PFAS met de bijbehorende afkortingen en structuurformules van de separate PFAS verbindingen.



Figuur 1 Overzicht van klassen van PFAS-verbindingen

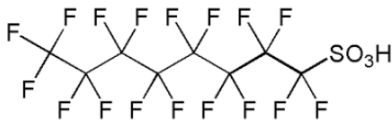


3.1.1 Geperfluoreerde verbindingen

PFOS (perfluorooctaansulfonzuur) en PFOA (perfluorooctaanzuur) zijn de twee meest bekende PFAS. Beide stoffen vallen onder de groep van de geperfluoreerde alkylzuren (perfluoralkylzuren; PFAA's). De groep met geperfluoreerde alkylzuren kan weer worden onderverdeeld in de verschillende alkylzuren, zoals bijvoorbeeld de sulfonzuren (waar PFOS onder valt), de carbonzuren (waar PFOA onder valt), maar ook andere geperfluoreerde alkylzuren zoals geperfluoreerde fosfonzuren vallen hieronder. Hieronder zijn de groepen PFAA's waar PFOS en PFOA onder vallen nader toegelicht.

Geperfluoreerde sulfonzuren

Perfluoralkylsulfonzuren (PFSA's) zijn stoffen die bestaan uit een keten van volledig gefluoreerde koolstofatomen met een sulfonaat groep als functionele groep aan het laatste koolstofatoom (zie figuur 2). De geperfluoreerde sulfonzuren hebben koolstofketens variërend in lengte, in het algemeen van C2 tot C16. De lengte van de koolstofketens is terug te zien in de naamgeving van de componenten. PFOS, oftewel perfluorooctaanzuur, bestaat uit een keten van 8 volledig gefluoreerde koolstofatomen met een sulfonaat groep als functionele groep aan het laatste koolstofatoom (figuur 2). Andere PFSA's zijn bijvoorbeeld PFBS (perfluorbutaansulfonzuur, een C4 PFSA) of PFHxS (perfluorhexaansulfonzuur, C6 PFSA).



Figuur 2 Chemische structuur van PFOS

PFOS is het meest bekende perfluoralkylsulfonzuur. Het is de meest voorkomende geperfluoreerde stof in het milieu en in weefsels van wilde dieren (Giesy 2010).

PFOS wordt ofwel als niet-gedissocieerd sulfonzuur gebruikt of als PFOS-zout, waaronder ammonium-, kalium, en lithium perfluorooctaansulfonaat. Onder de meeste omstandigheden in het milieu zullen PFOS en PFOS-zouten in water opgelost dissociëren en het sulfonaatanion vormen, wat de werkzame stof is. Tijdens analyse van bovenstaande PFOS zouten in een milieumonster zullen alle bovenstaande stoffen (PFOS en de PFOS-zouten) dan ook als PFOS geanalyseerd worden.

PFOS is een mengsel van lineaire (70%) en vertakte (30%) isomeren¹ van PFOS, het precieze mengsel is afhankelijk van het productieproces. Bij de productie van PFOS kunnen ook PFSA's met een kortere geperfluoreerde koolstofketen als bijproducten gevormd worden.

Verder zijn kortere PFSA's ook geïntroduceerd als mogelijke alternatieven voor PFOS. Zo is bijvoorbeeld PFBS een belangrijke vervanger van PFOS (Herzke et al., 2007).

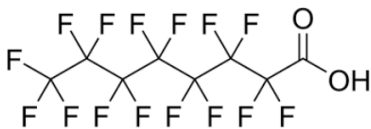
¹ Isomeren: stoffen met dezelfde formule maar verschillende moleculaire structuren.



Geperfluoreerde carbonzuren

Geperfluoreerde carbonzuren (PFCA's) zijn stoffen die bestaan uit een geperfluoreerde koolstofketen met een lengte van tussen de 2 en 16 koolstofatomen, met op het einde een carbonzuur als functionele groep. PFCA's worden veel gebruikt als producten of ruwe materialen voor oppervlakte-actieve stoffen of oppervlaktebehandelingsmiddelen. Perfluorooctaanzuur (PFOA, ook wel C8 genoemd) is de meest aangetroffen PFCA. PFOA wordt zowel gebruikt als niet-gedissociëerd carbonzuur of als een carbonzuuranion, bijvoorbeeld ammonium perfluorooctaanzuur (AFPO). In water worden beide gemeten als zijnde het carbonzuuranion. PFOA is veel gebruikt als hulpstof voor de productie van PTFE/Teflon (Lindstrom et al., 2011), waaronder bij de Teflon-fabriek in Dordrecht. Sinds 2013 is het gebruik van PFOA in de productieprocessen bij de Chemours (vml. Du Pont) locatie in Dordrecht uitgefaseerd (Zeilmaker et al., 2016).

Evenals PFOS heeft PFOA 8 koolstofatomen, maar PFOA heeft 7 geperfluoreerde koolstofatomen en een carbonzuur groep met daarin het 8^e koolstofatoom (zie figuur 3 voor de structuur van PFOA), terwijl PFOS 8 geperfluoreerde koolstofatomen heeft en een sulfonzuurgroep.



Figuur 3 Chemische structuur van PFOA

Langketenige en kortketenige PFAA's

Vanuit de milieu- en toxicologisch oogpunt zijn precursoren van langketenige PFSA's en PFCA's het meest zorgwekkend. Het verschil tussen de langketenige en kortketenige PFAS is gemaakt vanwege het verschil in bioaccumulatie en halfwaardetijd in het lichaam. Van PFHxS, PFOS en PFOA is bekend dat ze een zeer lange halfwaardetijd in het lichaam hebben van meerdere jaren (Olsen et al., 2007).

OECD (2013) definieert langketenige PFSA's en PFCA's als:

- PFCA's met 7 of meer geperfluoreerde koolstofatomen, bijv. PFOA en PFNA
- PFSA's met 6 of meer geperfluoreerde koolstofatomen, bij. PFHxS en PFOS

Omdat de geperfluoreerde keten varieert per component, is dit in onderstaande tabel schematisch weergegeven. Met blauw zijn de langketenige PFAA's weergegeven, met grijs de kortketenige (binnen de groep van C2 t/m C14). In de tabel zijn de bijbehorende afkortingen weergegeven. Deze zijn nader toegelicht in bijlage A. De reden dat er twee stappen verschil zit tussen de PFSA's en de PFCA's is doordat bij PFSA's aan alle koolstofatomen 2 fluor atomen zitten, terwijl bij de PFCA's 1 van de koolstofatomen niet 2 fluor atomen heeft, maar een -OOH groep.



Tabel 1 Afkortingen en ketenlengtes van de meest belangrijke PFSA's en PFCA's met grijs gearceerd de kortketenige PFAS en blauw gearceerd de langketenige PFAS

Aantal koolstof-atomen	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PFSA's	PFEtS	PFProS	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFUnS	PFDoS	PFTrS	PFTeS
PFCA's	PFEtA	PFProA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrA	PFTeA

3.1.2 Gepolyfluoreerde verbindingen

Gepolyfluoreerde verbindingen zijn verbindingen waarvan de koolstofketen niet volledig gefluoreerd is, maar slechts gedeeltelijk.

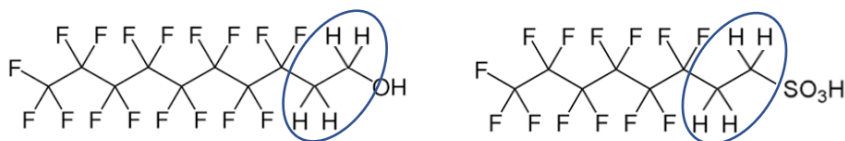
Fluortelomeren

Onder de gepolyfluoreerde verbindingen vallen de fluortelomeren, deze bevatten een ethylgroep (CH_2CH_2) tussen de volledig gefluoreerde koolstofketen en de functionele groep. Ze hebben de naam fluortelomeren gekregen vanwege het productieproces (fluortelomerisatie, zie paragraaf 3.2.2).

Fluortelomeren worden geproduceerd met grote variëteit aan functionele groepen, zoals alcoholen, sulfonamides, sulfonamidoethylacrylaten en -methylacrylaten en sulfonamido-azijnzuren. Het grootste deel van de fluortelomeren wordt gebruikt in productieprocessen, zoals bijvoorbeeld als bouwstenen voor polymeren, oppervlakte-actieve stoffen en polymeren met gefluoreerde zijketens. Vele van deze producten zijn zogenaamde precursors (zie verderop) en worden in het milieu worden omgezet in PFSA's en PFCA's, welke niet verder afgebroken worden (Lindstrom et al., 2011).

In figuur 4 zijn twee voorbeelden gegeven, met links 8:2 fluortelomeeralcohol (FTOH) en rechts 6:2 fluortelomeer sulfonaat (6:2 FTS). 8:2 FTOH bestaat uit 8 volledig gefluoreerde koolstofatomen, een ethylgroep en een alcohol groep en is een voorbeeld van een PFCA precursor: een verbinding die in het milieu kan worden omgezet in o.a. PFOA (Parssons et al., 2008).

6:2 FTS bestaat uit 6 volledig gefluoreerde koolstofatomen, een ethylgroep en een sulfonaatgroep, en tevens een voorbeeld van een PFCA-precursor.



Figuur 4 Voorbeelden telomeren, met 8:2 FTOH (links) en 6:2 FTS (rechts)

6:2 FTS wordt voor verschillende doeleinden als vervanger van PFOS gebruikt, onder andere in klasse B brandblusschuim en als oppervlakte-actieve stof bij industriële toepassingen. 8:2 FTOH is veel gebruikt voor het waterafstotend maken van textiel.

PFAS precursors

PFAS precursors zijn stoffen die in het milieu af kunnen breken naar PFSA's en PFCA's zoals PFOS en PFOA. Het gaat om een grote groep van veelal onbekende en niet of moeilijk te analyseren verbindingen. Ook de telomeren, zoals hierboven omschreven, vallen hieronder.



In het OECD-rapport zijn de volgende klassen van PFCA en PFSA precursoren geïdentificeerd:

- Stoffen die kunnen worden afgebroken tot langketenige PFCA's of PFSA's, zoals perfluoralkaan sulfonylfluoride (POSF, gebruikt in productie PFAS) en fluortelomeer-afgeleide stoffen.
- Zijketen gefluoreerde polymeren: gefluoreerde polymeren bestaande uit verschillende structuren van niet-gefluoreerde hoofdkoolstofketens met gepolyfluoreerde (en mogelijk geperfluoreerde) zijketens. De gefluoreerde zijketens zijn mogelijk precursoren van PFCA's.

De volgende precursoren van PFSA en PFCA zijn gerapporteerd (niet limitatieve lijst) (Backe et al., 2013; Martin et al., 2006 en Toms et al., 2009):

- fluorotelomeren (polyfluoreerde stoffen);
- perfluorsulfonamido carboxylzuren;
- perfluorbetaines;
- perfluorsulfonamides;
- perfluorsulfonamidoethanol;
- perfluorthioamido amino carboxylaten;
- perfluorsulfonamido amines;
- perfluoralkyl amido betaines;
- perfluorsulfonamido amine oxides;
- perfluorthioamido sulfonaten;
- perfluorthiohydroxyl ammonium;
- perfluorsulfonamide ketonen, aldehyden and ethers;
- perfluorsulfonamide (azijn) zuren.

Precursors zijn significante bronnen van PFAS naar het milieu. De wereldwijde productie van polyfluorchemicaliën (waarvan de meeste precursors zijn) is vele malen groter is dan die van PFOS en PFOA gezamenlijk (Liu et al., 2013).

Bij commercieel gangbare analysemethoden voor PFAS (bijv. USA EPA methode 537 en de Duitse DIN 38407 en 38414) worden voornamelijk PFCA's en PFSA's gemeten, en dus niet de precursors. De Duitse DIN methode schrijft wel de analyse van enkele precursors voor, zoals onder andere 6:2 FTS en PFOSA. Onderzoek van stedelijk afvoerwater waarin precursors aanwezig waren in de San Francisco Bay heeft aangetoond dat PFSA's en PFCA's minder dan 25% van het totale PFAS-gehalte representeren (Houtz et al., 2012). Uitgebreidere analysemethoden zijn daarom nodig.

3.1.3 Fluorpolymeren

Gefluoreerde polymeren kunnen al dan niet onder de PFAS vallen, afhankelijk van of ze wel of niet perfluoralkylgroepen bevatten. Het fluorpolymeer polytetrafluorethyleen (Teflon, PTFE), behoort wel tot de PFAS en wordt gebruikt als antiaanbaklaag in pannen. Het is zo goed als inert bij normale temperaturen, en breekt af bij temperaturen boven de 260 °C. Teflon harsen bevatten kleine concentraties (orde van grootte ppm, parts per million) hexafluoraceton (HFA).



PFOA was een essentiële hulpstof bij het samenstellen van deze polymeren. Sinds 2012 is PFOA in het PTFE productieproces van Du Pont / Chemours vervangen door een andere PFAS; GenX (zie paragraaf **Fout! Verwijzingsbron niet gevonden.**). Onderdeel van het productieproces van antiaanbaklagen is een sinterproces bij hoge temperatuur, waarbij in theorie resterend PFOA zou moeten verdampen (Herzke et al., 2007).

In textiel gecoat met PTFE (jassen, tafelkleden etc.) worden voornamelijk fluortelomeer alcoholen en fluortelomeer carbonzuren in relatief grote hoeveelheden aangetroffen (tot 11 mg/m² fluortelomeer alcoholen en 0,4 mg/m² PFCA, Berger en Herzke 2006). Tijdens de verhitting van PTFE polymeren kan trifluoracetaat en chloordifluoracetaat worden geproduceerd (Herzke et al. 2007).

Daarnaast bestaan er ook polymeren met gefluoreerde zijketens. Deze worden vooral in de textielindustrie gebruikt. Bij afbraak van de polymeren komen de gefluoreerde zijketens vrij en kunnen PFAA's gevormd worden. Deze polymeren kunnen dus ook precursors zijn.

3.2 Productie van PFAS

In het verleden zijn er twee processen gebruikt voor de productie van PFAS: elektrochemische fluorering (ECF) en telomerisatie (TM).

De PFAS productie vóór 2001 werd voornamelijk gedomineerd door het elektrochemische fluoreringsproces van 3M, waarbij als belangrijkste product 30-45% perfluorooctaansulfonylfluoride (POSF) werd gevormd, met daarnaast een verzameling van andere PFCA's en PFSA's. Sinds 2001, is de productie van PFAS door elektrochemische fluorering verminderd vanwege zorgen rondom de milieueffecten van PFOS en werd telomerisatie de voornaamste manier van PFAS-productie. Hierbij worden geen PFOS of precursors van PFOS gevormd.

De twee syntheroutes resulteren in een verschillende graad van zuiverheid van het product. In het algemeen ontstaan bij het ECF-proces even- en oneven, vertakte en lineaire geperfluoreerde koolstofketens.

Bij TM ontstaan alleen even lineaire ketens. Vandaag de dag is telomerisatie het meest gebruikte productieproces (Buck et al., 2011). Beide productiemethoden worden hieronder uitgelegd.

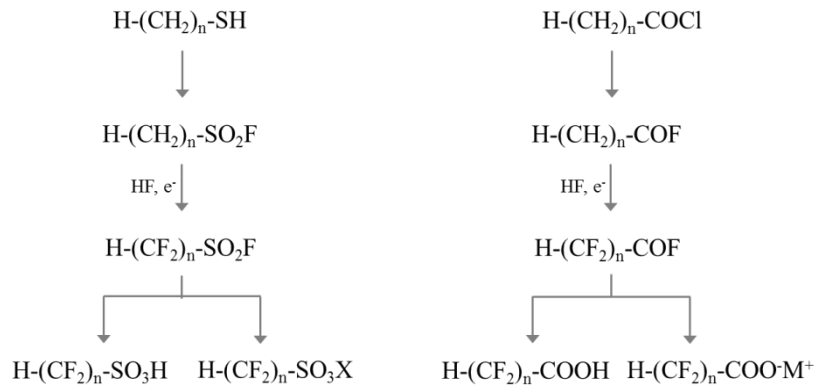
3.2.1 Elektrochemische fluorering

De grondstof voor de productie van PFOS-gerelateerde chemicaliën is perfluorooctaansulfonylfluoride (POSF). Voor PFAS met een andere ketenlengte worden grondstoffen met de overeenkomstige ketenlengte gebruikt. POSF wordt geproduceerd door middel van een proces dat bekend staat als elektrochemische fluorering (figuur 5), waarbij elektrische stroom door een oplossing van waterrij waterstoffluoride (HF) en het organische grondstof octaansulfonylfluoride wordt gestuurd. Door middel van het ECF-proces worden de waterstofatomen gebonden aan de koolstofketen vervangen door fluoratomen. Hoewel het startmateriaal een lineaire verbinding is, zullen in het uiteindelijke product ook deels vertakte stoffen aanwezig zijn, aangezien het fluoreringsproces naar verwachting leidt tot gedeeltelijke fragmentatie en nieuwe samenvoegingen van de keten (EFSA, 2008).



Bij het ECF proces ontstaan voor 70-80% lineaire ketens, en voor 20-30% vertakte verbindingen (Buck et al., 2011). De output van het ECF-proces is een mengsel van isomeren en homologen, inclusief kortere en langere lineair-geketende homologen; vertakte perfluoralkylfluorides van verschillende ketenlengtes; lineair-geketende, vertakte en cyclische perfluoralkanen- en ethers, en tevens andere bijproducten

PFOA kan ook worden geproduceerd door middel van het ECF proces, waarbij octanylfluoride als basisstof wordt gebruikt samen met HF.

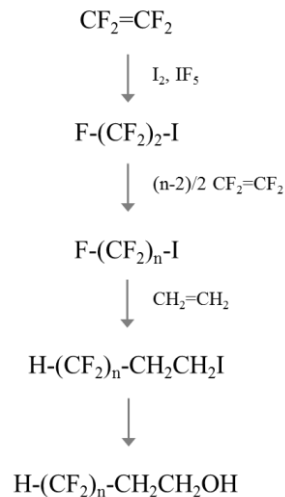


Figuur 5 Productie van PFOS (links) en PFOA (rechts) door middel van elektrochemische fluorering (Buck et al., 2011)



3.2.2 Fluortelomerisatie

Het fluortelomerisatieproces (figuur 6) is gebaseerd op een opeenvolgende additie van een ethylgroep tot een fluoralkylketen. De reactie die hierbij plaatsvindt, is tussen perfluoretheen ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) en perfluorethyljodide ($\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{I}$), waarbij lineair-geketende geperfluoreerde jodiden worden gevormd, met meestal even genummerde ketenlengtes. Deze geperfluoreerde jodiden worden vervolgens als basisstof gebruikt voor de productie van lineair-geketende geperfluoreerde carbonzuren, fluortelomeeralcoholen en fluortelomeeralkenen (Lindstrom 2011). Bij dit proces worden geen PFOS of precursoren van PFOS gevormd.



Figuur 6 Productieroute van fluortelomeren door middel van telomerisatie (Buck et al., 2011)

3.2.3 Productielocaties PFAS

De meest bekende productielocaties van PFAS grondstoffen in Europa zijn de 3M locatie in Zwijndrecht (België) en de locatie van Miteni in Trissino (Italië). Op beide locaties zijn PFAS door elektrochemische fluorering (ECF proces) vervaardigd.

De omgeving rond de PFAS productielocaties is verontreinigd met PFAS vanwege jarenlange (vergunde) lozingen van afvalstoffen in het milieu. In het gebied rond Trissino (Italië) heeft dit geleid tot een verontreinigd gebied van meer dan 200 km² (WHO, 2016). In het Antwerpse havengebied is het gebied rondom de productielocatie van 3M verontreinigd, zo worden tot op heden verhoogde concentraties PFOS aangetroffen in vogels en zoogdieren in het natuurgebied Blokkersdijk (Lopez Antia et al., 2017; Groffen et al., 2017; D'Hollander, 2014). De omvang van het in Vlaanderen beïnvloedde gebied is niet vastgesteld.

In Nederland heeft geen productie van PFAS grondstoffen plaatsgevonden, wel zijn PFAS grondstoffen gebruikt voor de productie van PFAS-polymeren (Teflon, Viton) bij Chemours (vml. Du Pont) in Dordrecht.

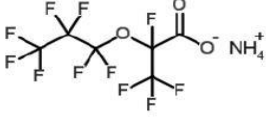
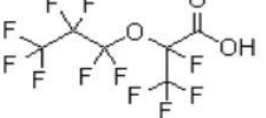
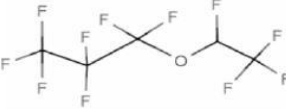


3.3 Productie polymeren

PFOA is tot circa 2012 gebruikt tijdens het productieproces van fluoropolymeren zoals polytetrafluoretheen (PTFE, Teflon). Ook hier is een duidelijke relatie met het voorkomen van PFAS in het milieu; tijdens het productieproces zijn verschillende PFAS via lucht en water in het milieu terecht gekomen. Bij Chemours (vml. Du Pont) in Dordrecht is van circa 1970 tot 2012 PFOA gebruikt voor de productie van Teflon, FEP (geperfluoreerd ethyleen-propyleen-hars) en Viton (een bepaald type rubber). PFOA werd ook gebruikt in het productieproces van perfluoralkoxy polymeren (PFA polymeren).

Vanaf 2013 is PFOA in Dordrecht volledig vervangen door het GenX proces. Het GenX proces is gebaseerd op de geperfluoreerde verbindingen FRD-902/903 (ammonium of waterstof)-2,3,3,3-tetrafluoro-2(heptafluoropropoxy)propanoaat) en het omzettingproduct E1 (heptafluoropropyl-1,2,2,2-tetrafluorethyl ether) (Beekman et al., 2016). In figuur 7 zijn deze componenten weer-gegeven.



FRD-902	FRD-903	E1
ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoate	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoic acid	heptafluoropropyl 1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether
		

Figuur 7 Componenten uit de GenX technologie (Beekman et al., 2016)

Studies hebben uitgewezen dat indien PFOA als hulpstof wordt gebruikt bij de productie van polymeren, het eindproduct een relatief hoog gehalte PFOA kan bevatten. Het gehalte kan significant variëren, van 0,001-0,005 procent in droog materiaal tot 0,1-0,5% in gedispergeerd materiaal. Dit betekent ook dat door import van PTFE uit landen waar PFOA nog steeds als hulpstof wordt gebruikt, significante hoeveelheden PFOA worden geïmporteerd (inschatting van 3-16 ton PFOA per jaar in de EU) (Kemi, 2015)).

Op de locatie in Dordrecht heeft (vergunde) emissie van PFOA naar lucht en oppervlaktewater (Beneden Merwede) plaatsgevonden. In de jaren 90 werd 10-13 ton PFOA per jaar geloosd in de Beneden Merwede (Tweede Kamer, juni 2017).

In 2006 is de US-EPA samen met 8 PFAS producerende bedrijven gestart met het PFOA Stewardship program. Dit had tot doel om het gebruik en de emissie van PFOA voor 2010 te reduceren met 95%, en vervolgens toe te werken naar complete uitfasering per 2015. Alle acht deelnemende bedrijven (Arkema, Asahi, BASF, Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, Du Pont en Solvay Solexis) hebben hieraan voldaan. Hierdoor is na de piek in de jaren 90 de lozing van PFOA door Du Pont / Chemours sterk gedaald.

Omdat PFOA niet afbreekt worden nu nog steeds verhoogde waarden gemeten in grond en grondwater in de omgeving van de fabriek (Expertisecentrum PFAS, 2017). Ook in het bloed van omwonenden van de locatie in Dordrecht is PFOA aangetroffen in verhoogde concentraties (van Poll et al., 2017).

De toepassing en lozing van de vervanger GenX (tevens een geperfluoreerde verbinding) staat momenteel ter discussie. Teflon en andere gefluoreerde polymeren worden als halffabricaat gebruikt voor verschillende industrieën (kunststof (proces)leidingen, koekenpannen etc.). Ook daar kan emissie van PFAS naar het milieu plaatsvinden.



3.4 Toepassing van PFAS

PFAS worden in diverse producten en productieprocessen gebruikt. Onder andere bij verchroming, bij de productie van inktten, vernissen, wassen, brandblusschuim, schoonmaakmiddelen, coatings, smeermiddelen, water- en olie-afstotende middelen voor leer, papier en textiel (Paul et al., 2009). Van 1966 tot 1990 groeide de productie en het gebruik vanwege hun unieke chemische stabiliteit en hun water- en vuilafstotende eigenschappen. De jaarlijkse productiehoeveelheid vermeerderde aanzienlijk van 500 ton per jaar in de jaren 70 tot bijna 5000 ton per jaar in 2000 (Carlioni 2009).

In 2000 begon de belangrijkste wereldwijde producent van PFOS, 3M, met het uitfaseren van de productie van PFOS. Als gevolg van dit initiatief daalde de wereldwijde productie aanzienlijk tussen 2000 en 2003. Gedurende deze periode steeg de productie in China, maar niet tot hetzelfde wereldwijde productieniveau als voor het jaar 2000 (Paul et al., 2009; Carlioni, 2009). De uitfasering van PFOA begon in 2005, door middel van het PFOA Stewardship program. Onder leiding van de US-EPA namen de 8 grootste producenten van PFOA hieraan deel. Deze partijen (Arkema, Asahi, BASF, Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, Du Pont en Solvay Solexis) hadden in 2015 het gebruik van PFOA volgens planning uitgefaseerd.

In mei 2009 werd PFOS toegevoegd aan Annex B van het verdrag van Stockholm. Sinds die tijd is het gebruik van PFOS en gerelateerde stoffen beperkt in landen die het verdrag hebben ondertekend, hoewel het nog steeds wordt gebruikt voor toepassingen waarbij PFOS niet kan worden vervangen door andere chemicaliën (meer informatie hierover is te vinden in hoofdstuk 5).

In de navolgende paragrafen wordt nader ingegaan op de verschillende toepassingen van PFAS en, indien bekend, de relatie met de aanwezigheid van PFAS in het milieu.

3.4.1 Brandblusschuim

Toepassing van brandblusschuim is een bron van PFAS naar het milieu omdat bij brandblusschuim de PFAS direct in het milieu terecht komen. Het schuimvormend middel wordt tijdens het blussen aan het bluswater toegevoegd.

PFAS worden in brandblusmiddelen gebruikt vanwege hun vermogen tot het zeer snel produceren van een afsluitende filmlaag (AFFF: aqueous film forming foam). De fluorcomponenten zijn chemisch en thermisch zeer stabiel, zelfs onder extreem hoge temperaturen en bij extreme omstandigheden blijven de verbindingen intact en blijft het schuim werken (bijvoorbeeld bij zeer agressieve zure of basische brandstoffen en chemicaliën). Door de unieke eigenschap dat ze zowel hydrofiele (water) als hydrofobe (vet, olie, brandstoffen) verbindingen afstoten is bij het gebruik van AFFF daarom weinig risico dat de brandstof opgenomen wordt in het schuim.



Gebruik van PFAS houdend brandblusschuim

Op PFAS gebaseerde klasse B brandblusschuimen (zie kader) worden daarom sinds de jaren 70 gebruikt voor het blussen van brand op vliegvelden, raffinaderijen, bulkopslag chemicaliën en andere locaties waar gewerkt wordt met grote volumes van brandbare vloeibare koolwaterstoffen. Ook wordt AFFF gebruikt bij brandblustrainingen op deze locaties en kan het vrijkomen bij het testen en het gebruik van automatische blusinstallaties in gebouwen.

Typen schuimvormende middelen

Er zijn vele typen schuimvormende middelen. Klasse B schuimen worden gebruikt voor het blussen van brandbare vloeistoffen. Tegenwoordig worden hiervoor fluortelomeerhoudende schuimen en fluorvrije schuimen gebruikt. Daarnaast bestaan er ook proteïne schuimen, fluor proteïne schuimen (FP), film vormende proteïne schuimen (FFFP), alcohol-resistente film vormende fluor proteïne schuimen (AR-FFFP), aqueous film forming foam (AFFF), alcohol resistente AFFF (AR-AFFF), schuimen op basis van synthetische zepen en klasse A schuimen (Seow, 2013).

Schuimvormende middelen worden door de brandweer niet alleen (hoewel het schuim daar wel voor is gemaakt) gebruikt voor het blussen van vloeistofbranden (klasse B). Ook worden deze gebruikt voor het afdekken van lekkages van toxische vloeistoffen en ter voorkoming van ontsteking van brandbare vloeistoffen (bijvoorbeeld bij gezonken tankdaken of bij brandstoflekkes). Daarbij worden ook lastig te blussen branden (bijvoorbeeld onbereikbare brand bij instortingen of diepe vaste stoffenbranden (afvalbergen, hooiopslagen)) soms met behulp van schuimvormend middel geblust. Eén van de toe te passen eigenschappen van brandblusschuim is dat het ook in kleine bijmengpercentages (bijvoorbeeld 0,3%) een effect heeft op het reduceren van de oppervlaktespanning van water, waardoor het doordringend vermogen van het water wordt verbeterd en de blustijd wordt verkort.

Het gebruik (in hoeveelheden) van brandblusschuim bij de brandweer is relatief klein ten opzichte van de hoeveelheden die worden gebruikt en opgeslagen bij de brandbeveiliging van gebouwen en bouwwerken in industriële toepassingen. Deze installaties moeten worden getest en gekalibreerd, maar zijn over het algemeen voorzien van een adequate opvang van het waterschuimmengsel. Daarnaast is bekend dat na een jaar of 10 deze voorraden moeten worden vervangen, omdat de meeste schuimvormende middelen na die tijd niet meer voldoen aan de strenge specificaties.



Samenstelling brandblusschuim

Schuimvormende middelen bestaan uit een grote range aan stoffen, welke tezamen zorgen voor de effectieve verspreiding van het schuim over de vloeistof, de houdbaarheid tijdens opslag en tijdens brand. Het schuimvormende middel bevat onder andere verschillende surfactants (bijv. fluorchemicaliën, proteïnen, koolwaterstoffen, siliconen), stabilisatoren, oplosmiddelen en speciale ingrediënten voor anti-corrosie en biociden.

Afhankelijk van de specificaties van het schuimvormende middel vindt een bijmenging in verschillende concentraties plaats. Bij een schuimvormend middel met bijvoorbeeld de aanduiding 3% (bijmengpercentage) vindt een bijmenging plaats van 3 delen schuimvormend middel en 97 delen water. Ook worden wel dubbele bijmengpercentages aangegeven (bijvoorbeeld 3x6). In dat geval vindt er een verschillend bijmengpercentage plaatst voor apolaire en polaire stoffen branden. Fluorhoudende schuimvormende middelen bevatten in de ordegrrootte van 5% aan PFAS. De hoeveelheid schuimvormend middel die in wordt gezet is afhankelijk van de grootte en het type brand. Dit kan gaan om tientallen tot duizenden liters schuimvormend middel. Bij de inzet van schuimvormende middelen door de (bedrijfs)brandweer kunnen hierdoor bij grote branden tientallen kilo's PFAS vrijkomen.

PFOS en de daarvan afgeleide verbindingen werden tot 2001 gebruikt in schuimvormende middelen. Daarna is de productie van PFOS vanwege milieuoverwegingen uitgefaseerd. Sinds 2001 worden schuimvormende middelen geproduceerd met behulp van fluor-oppervlakte-actieve stoffen gebaseerd op fluortelomeren, zoals 6:2 FTS en 8:2 FTS (fluortelomeersulfonaten) (Seow, 2013). Deze fluortelomeersulfonaten vallen onder de zogenaamde precursors en kunnen afbreken tot PFAA's.

Omdat PFOA en stoffen die af kunnen breken tot PFOA sinds juni 2017 opgenomen zijn op de lijst van zeer zorgwekkende stoffen in REACH wordt 8:2 FTS in brandblusschuim uitgefaseerd, en wordt meestal gebruik gemaakt van C6-telomeren (zie kader).

Door de lange levensduur van schuimconcentraten, is het aannemelijk dat PFOS-houdend schuim ook na 2001 nog is gebruikt: het gebruik van schuimen die PFOS als primair component bevatten (>0,001 wt%) is pas 10 jaar later definitief verboden (27 juni 2011) (zie hoofdstuk 5). In landen die het Verdrag van Stockholm niet ratificeren (o.a. China) wordt PFOS nog steeds gebruikt en geproduceerd.

PFOA is in mindere mate in AFFF toegepast, maar is wel vaak in AFFF aanwezig, meestal als bijproduct van de productie van de PFAS die in AFFF gebruikt worden.

In AFFF is een breed spectrum aan fluorhoudende precursors aanwezig. De samenstelling van de AFFF varieert per producent, en is vaak bedrijfsgeheim. De informatie die op een MSDS (material safety data sheet) van het brandblusschuim gegeven wordt is vaak niet afdoende om te kunnen bepalen welke PFAS in de desbetreffende AFFF aanwezig zijn (toegepaste stoffen zijn bedrijfsgeheim of concentraties te laag om weer te moeten geven op het MSDS).

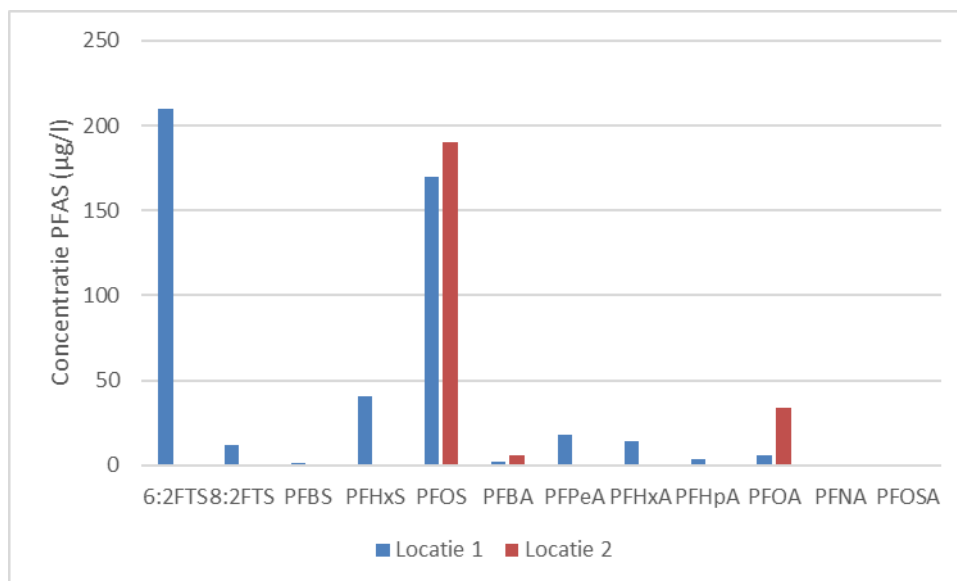


De termen PFOS-vrij en PFOA-vrij geven veelal aan dat er wel andere PFAS in het brandblusschuim aanwezig zijn. Wanneer de term PFAS-vrij gebruikt wordt (of vrij van PFC), kan verwacht worden dat er ook geen andere PFAS in het schuim aanwezig zijn. Backe et al. (2013) hebben een methode ontwikkeld om een omvangrijke reeks van PFAS in grondwater en brandblusschuim te kwantificeren. De auteurs concludeerden dat de profielen van PFAS in grondwater verschillen van de PFAS profielen die gevonden zijn in AFFF samenstellingen. Dit duidt er op dat PFAS worden omgezet in het milieu (zie ook 4.2.4). In een andere studie van Barzen-Hanson et al. (2015) zijn 5 verschillende 3M AFFF's (geproduceerd in 1989-2001), geanalyseerd met de focus op de ultrakorte PFSA's (C2 PFSA: PFEtS, perfluorethaansulfonaat, en C3 PFSA: PFPrS, perfluorpropaansulfonaat). De vijf types AFFF werden gedomineerd door PFOS, PFHxS en PFBS. Ook zijn relatief hoge concentraties van PFPrS (120-270 mg/l) en PFEtS (7-13 mg/l) aangetoond; deze twee verbindingen vertegenwoordigden 3,5% en 0,2% van de totale concentratie PFSA in AFFF. Omdat circa 25% van de PFAS in AFFF nog steeds onbekend waren, hebben de onderzoekers de zoektocht naar typen PFAS in AFFF doorgezet. Inmiddels zijn 240 individuele PFAS in AFFF gedetecteerd (Barzen-Hanson et al., 2017).

PFAS terminologie brandblusschuim

In het geval van brandblusschuim wordt door de brandblusindustrie gesproken over C6 of C8 technologie. Hiermee worden gefluoreerde stoffen bedoeld met respectievelijk een C6 of C8 volledig gefluoreerde keten, zoals bijvoorbeeld 6:2 FTS en 8:2 FTS.

Dit wijkt af van de manier waarop in de scheikunde deze moleculen worden beschreven. Deze stoffen hebben namelijk respectievelijk 8 en 10 koolstofatomen (C's) en zijn dus C8 en C10 verbindingen (6:2 FTS; 6+2 en 8:2 FTS; 8+2).



Figuur 8. Voorbeeld van twee milieumonsters (grondwater) van verschillende locaties, waar verschillende typen brandblusschuim zijn gebruikt. Op de x-as de verschillende typen PFAS die zijn aangetroffen met een reguliere PFAS-analyse. Op locatie 1 zijn recente en oude schuimen gebruikt, locatie 2 is een locatie waar voornamelijk oud schuim (PFOS en PFOA houdend) is gebruikt

Het overgrote deel van de klasse B brandblusschuimen zijn momenteel nog PFAS-houdend, veelal op basis van C6 technologie (zie kader). Inmiddels worden wel al diverse PFAS-vrije brandblusschuimen aangeboden.



De werking van deze fluorvrije schuimen is niet gebaseerd op het vormen van een filmlaagje om de zuurstoftoevoer af te dekken, maar op het creëren van een schuimlaag die de zuurstoftoevoer blokkeert. Hierdoor kan het zijn dat de brandblussystemen aangepast moeten worden om de juiste toediening te garanderen (toevoeging van lucht om schuimvorming te bevorderen). Ook de spreidingssnelheid over de te blussen brandstof verschilt tussen schuim en filmlaag.

De inzet van schuimvormende middelen door de brandweer vindt plaats op locaties waar het niet altijd mogelijk is om de gebruikte schuimvormende middelen af te vangen en verspreiding in het milieu te voorkomen. Op de meeste industriële complexen vindt meestal wel adequate opvang van de run-off plaats (run-off is de algemene term van mengsels van blus- en koelwater, vaak vermengd met brandstoffen, eventueel schuimvormend middel en chemische stoffen). Dit maakt dat in voorkomende gevallen een deel van de run-off ongezuiverd in bodem en oppervlaktewater loopt. Een deel zal via de rioleringen worden afgevoerd, maar daar niet (voor zover het de PFAS-component behelst) kunnen worden afgebroken.

Een probleem bij het afvoeren van schuimvormende, PFAS houdende run-off, is daarbij het volume van de afvalstromen. Zeker bij inzetten waarbij er brand is geblust met PFAS houdend schuim zijn de scenario's vaak van dien aard dat naast bluswater, vermengd met schuimvormend middel, er ook veel koelwater voor de omliggende installaties en panden noodzakelijk is om domino-effecten te voorkomen. In het beste geval zijn de stromen van het koelwater en het bluswater apart af te voeren (koelwater bevat meestal nauwelijks vervuiling).

Soms zijn deze scheidingen niet te maken en zijn honderden- tot wel duizenden kubieke meters run-off die verwerkt moet worden geen uitzondering. De effectiviteit van reinigingsmethodes voor deze hoeveelheden afvalwater met betrekking tot PFAS is op dit moment zeer beperkt.



3.4.2 Toepassing bij galvanisatie

Bij galvanisatie is PFOS vooral gebruikt bij het verchromen. Het werd (en wordt nog steeds) toegepast om de blootstelling van medewerkers aan chroom-VI te reduceren. Tijdens het verchromen wordt een elektrische stroom door een bad met chroomzuur geleid. Hierbij ontstaan zuurstof en waterstofgasbellen die aan de oppervlakte uit elkaar barsten. PFOS wordt gebruikt om de oppervlaktespanning van het bad met chroomzuur te verlagen, waardoor de grootte van de bellen vermindert en minder bellen op het grensvlak barsten, waardoor minder kankerverwekkend chroom-VI in de lucht vrijkomt (Brunn-Poulsen et al., 2011).



Figuur 9 Verchromingsbad (met oranje schuim) met spoelbaden (EPA, 2009)

Na het verchromingsbad wordt het verchromde metaal in meerdere spoelbaden met water afgespoeld. Deze spoelbaden raken zo verontreinigd met PFOS. Als alternatief voor PFOS wordt voornamelijk 6:2 FTS gebruikt (merknaam Fumetrol). Deze stof is vergelijkbaar met PFOS, echter de twee koolstofatomen naast het sulfaatatoom zijn niet gefluoreerd.

6:2 FTS is een precursor van PFHxA.

De zoektocht naar alternatieven is gaande, maar blijkt niet eenvoudig. De functionaliteit van alternatieven voor PFOS is beduidend minder, en verhoogd vrijkomen van chroom-VI tijdens het proces is ongewenst. PFOS wordt daarom nog steeds toegepast in de verchromingsindustrie, in gesloten systemen om het vrijkomen van PFOS te minimaliseren (UNEP-POPS, 2014).

3.4.3 Toepassing voor water- en vuil afstotend maken

PFAS worden gebruikt bij het water- en vuilafstotend maken van o.a. kleding, schoenen, tenten, paraplu's, tapijten en meubels. De hoeveelheid PFAS in deze materialen varieert van 2-3 procent van het vezelgewicht tot 15 % in synthetische tapijten (KEMI, 2015). Vaak worden polymeren van PFAS toegepast. Deze polymeren kunnen residuen van PFAS vanuit het productieproces bevatten of ze kunnen worden afgebroken tot fluortelomeren, zoals FTOH's, maar ook tot geperfluoreerde carbonzuren zoals PFOA en PFHxA.

Er worden hoofdzakelijk twee soorten (polymeren van) PFAS toegepast voor het water- en vuil afstotend maken:



- Voor het waterdicht maken van (buitensport)kleding en tenten wordt polytetrafluoretheen (PTFE/Teflon) gebruikt. PTFE is een fluorpolymeer met een hoog molecuulgewicht en wordt daarom gebruikt bij de fabricage van poreuze stoffen zoals Gore-Tex. Een dunne laag PTFE wordt aan het materiaal toegevoegd om het materiaal te versterken en ademend te maken. Deze dunne laag heeft 1,4 miljard poriën per cm². Deze poriën zijn kleiner dan regendruppels maar groter dan waterdamp moleculen, waardoor de stof waterdicht is, en toch kan ademen.
- Polymeren met gefluoreerde zijketens, zoals bijvoorbeeld fluortelomeeracrylaatpolymeren. De methode wordt bijvoorbeeld gebruikt in textiel, tapijten en leer vanwege de water- en vuilafstotende eigenschappen. Bij afbraak van het polymeer komen de gefluoreerde zijketens vrij.

Er is een aantal op PFAS gebaseerde coatings voor textielproducten in Nederland in de handel voor gebruik door consumenten. De producten bestaan gewoonlijk uit een mengsel van onder andere PFAS en oplosmiddelen. Deze producten worden onder merknamen zoals Scotchguard®, Teflon®-stofbeschermer, Nanotex® en Unidyne® verkocht. De impregneringsmiddelen worden met een spuitbus als een dunne laag aangebracht op de stof, waarbij een dunne polymeerstructuur van zowel polyfluorgealkyleerde als niet-gefluoreerde zijketens op het oppervlak wordt gevormd. Deze zijketens zorgen voor de vuil- en waterafstotendheid. In deze impregneringmiddelen worden vooral FTOH aangetroffen. Mediane concentraties kunnen oplopen tot 146 mg/kg voor 8:2 FTOH, met een maximum van 719 mg/kg (Kotthoff et al 2015).

3.4.4 Papierindustrie

PFAS worden gebruikt bij de productie van vet- en waterafstotend papier dat bijvoorbeeld gebruikt wordt voor het verpakken van voedsel. Tijdens de productie worden voornamelijk polyfluoralkyl fosforzuren (PAPs en diPAPs) gebruikt. Een onderzoek in Amerika toonde aan dat in 90% van de geteste voedselverpakking FTOH aanwezig was, het mediane gehalte FTOH was 0,4 mg/kg. (Liu et al. 2013). Onderzoek van Kotthoff (2015) gaf dat er veel PFAA's aanwezig waren in papier van vóór 2010 (muffin bakvormen, PFNA+PFDA=1 mg/kg), maar dat er veel lagere waarden zijn gemeten in de monsters van 2015 (14 en 18 µg/kg voor respectievelijk PFOA en PFPeA). In bakpapier en papier om brood in te pakken zijn in 2015 verwaarloosbare concentraties PFAA's aangetroffen. In Nederland is geen PFAS-houdend papier geproduceerd). In 2002 werd ingeschat dat jaarlijks 60-105 ton PFAS (gepolyfluoreerde alkyl fosfaten) via vetvrij papier in Nederland geïmporteerd werd (voornamelijk uit Duitsland en Scandinavië) (Hekster et al., 2002). Het is vaak lastig te achterhalen of er PFAS gebruikt zijn bij het productieproces omdat dit gezien wordt als bedrijfsgeheim.

3.4.5 Cosmetica

In de cosmetica industrie wordt PFAS gebruikt om diverse redenen. Het kan in zonnebrandcrème en bodylotion zitten om de crème waterafstotend te maken. PFAS worden in cosmetica ook gebruikt als antiklontermiddel, oplosmiddel, emulgatoren, antistatica, stabilisatoren emulgatoren, antistatica, stabilisatoren, oppervlakte-actieve stoffen, filmvormers, viscositeitsregelaars en oplosmiddelen.

Er worden vooral polyfluoralkyl fosforzuren (PAPs/diPAPs) gebruikt. Maar uit een analyse van diverse cosmetica producten blijkt dat er ook PFCA's (o.a. PFOA, PFHxA en PFHpA) in cosmetica kunnen zitten (Fujii et al. 2013).



3.4.6 Overige toepassingen

PFAS kunnen aanwezig zijn in hydraulische vloeistoffen, insecticiden, schoonmaakmiddelen, smeermiddelen, verf en lak en in was/wax voor vloeren, auto's, vliegtuigen en snowboards. Ook anti-aanbak pannen en apparaten met een antiaanbaklaag kunnen PFAS bevatten (Teflon). PFAS worden tevens gebruikt als surfactants bij boringen voor de olie-industrie.

3.4.7 Vervangers van PFOA

Na het uitfasen van PFOS en PFOA zijn door de producenten alternatieven ontwikkeld, de meest bekende zijn GenX (Du Pont/Chemours), Adona (3M) en EEA (vnl in China). Dit zijn veelal verbindingen die ook volledig of gedeeltelijk gefluoreerd zijn, maar net een andere structuur hebben. GenX en Adona en EEA zijn perfluorethers, en hebben één of meerdere ether (-O-) groepen in de molecuulstructuur. Daarnaast bestaan er nog vele andere gefluoreerde alternatieven.

De gefluoreerde alternatieven staan momenteel tevens in de belangstelling. De verbindingen zijn minder bioaccumulatief, maar zeker wel persistent vanwege de volledig gefluoreerde keten.

Een voorlopige (zeer conservatieve) inschatting van de toxiciteit van GenX op basis van toelaatbare dagelijkse inname is slechts twee keer zo hoog ingeschat voor GenX dan voor PFOA (TDI = 21 ng/kg lg/dag voor GenX versus 12,5 voor PFOA) (Smit, 2017). Voor de stoffen Adona en EEA zijn geen waarden voor de toelaatbare dagelijkse inname bekend.

3.5 Overzicht potentiële risicolocaties

PFAS zijn geproduceerd en verwerkt op diverse locaties. Het risico op verspreiding in het milieu is afhankelijk van de gebruikte hoeveelheden en onder welke condities de verbindingen zijn gehanteerd of verwerkt. Vooral bij brandblusactiviteiten ontbrak het veelal aan bodembeschermende voorzieningen. In tabel 2 zijn potentiële risicolocaties weergegeven. Naast locaties waar PFAS zijn geproduceerd of zijn toegepast, zijn aan deze lijst ook stortplaatsen, afvalverbrandingsinstallaties en waterzuiveringsinstallaties toegevoegd. Deze locaties kunnen een mogelijke secundaire bron voor PFAS zijn, vanwege het uiteenvallen van PFAS-houdende materialen zoals tapijten, meubels, kleding, impregneermiddelen, etc. of door het samenkomen van afvalstromen.



Tabel 2. Toepassingen van PFAS en de kans dat daarbij PFAS in het milieu vrij komt

Type locatie	Activiteit	Kans op vrijkomen in milieu
PFAS producerende industrie (Productie PFOS/PFOA, telomeren)		
Productie van gefluoreerde polymeren	Productie van o.a. PFOS, PFOA, telomeren en ander PFAS verbindingen	Groot
Verwerkende industrie		
Productie Teflon en andere gefluoreerde polymeren	PFOA/GenX gebruikt tijdens productie	Groot
Verwerking van Teflon en andere gefluoreerde polymeren	PFOA/GenX mogelijk aanwezig in halffabricaat	Groot
Galvanische industrie	Mist-surpressant (vernevelen, chroombaden), vooral in chroom verwerkende industrie (maar ook andere metalen)	Groot
Textiel industrie	Behandelen textiel, leer, waterafstotend maken, vernevelen: o.a. van tapijten, meubelstoffering, outdoor kleding, schoenen	Beperkt
Halfgeleider industrie	Gebruik van PFAS in printplaatproductie (verdachte producten/chemicaliën: fotozuur, antireflectie coating, fotolak en ontwikkelvloeistof).	Beperkt
Foto industrie	In de foto industrie werden ook producten als oplosmiddel, pigmenten, ontwikkelvloeistof gebruikt.	Beperkt
Papier- en verpakkingindustrie	PFAS werd/wordt toegevoegd aan de samenstelling van het papier om het water en vetafstotend te maken (zoals ook bij levensmiddelen verpakkingen, bakpapier etc.)	Beperkt
Lak- en verfindustrie	Productie van lak en verf waarin PFAS wordt verwerkt	Beperkt
Hydraulische vloeistoffen	Sinds 1970 is PFAS als toevoeging gebruikt aan specifieke hydraulische vloeistoffen. Voornaamste gebruik bij motoren van vliegtuigen (bouw en onderhoud) of generatoren (van bijvoorbeeld windmolens).	Beperkt
Fabricage van cosmetica en reinigingsmiddelen	Voornamelijk gebruikt om de oppervlaktespanning te verlagen of de levensduur van (cosmetische) producten te verlengen	Beperkt
Landbouw / tuinbouw	Mogelijk is PFAS toegevoegd aan bestrijdingsmiddelen	Vermoeden
Inzet brandblusschuim (AFFF schuim - klasse B voor brandbare vloeistoffen)		
Brand blussen	Calamiteit / incidentbestrijding	Groot
Brandweeroefenplaatsen (gemeenten)	Regelmatig, langdurig gebruik PFOS houdend schuim	Groot
Brandpreventie voorzieningen (industrie) met schuimblusinstallaties	Tijdens calamiteiten en/of testen. Chemische industrie, op- en overslaglocaties, auto-industrie, kunststofindustrie, afval- en schrootverwerkingsbedrijven, chemicaliëngroothandel.	Kans is klein, effect is beperkt als opvang van blusstof plaatsvindt. Als opvang ontbreekt, dan is kans/effect groot
Militaire brandweeroefenplaatsen en vliegvelden	Tijdens calamiteiten en/of testen	Groot

Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)

• • •

Type locatie	Activiteit	Kans op vrijkomen in milieu
Brandweeroefenplaatsen op vliegvelden (burgerluchtvaart)	Tijdens calamiteiten en/of testen	Groot
Secundaire bronnen		
Stortplaatsen	Storten van PFAS-houdende materialen zoals tapijten, meubels, ect. Bij onderzoek aandacht voor het percolaat en het grondwater. Zuivering van het percolaat op PFAS vindt doorgaans nog niet plaats. Dit is technisch wel mogelijk.	Vermoeden
Waterzuiveringsinstallaties	De afvalstromen van huishoudens, industrieën of stedelijk water (met bijvoorbeeld restanten van blusactiviteiten) worden hier opgevangen en gezuiverd. Zuivering van PFAS vindt nog niet plaats. Bij onderzoek naar PFAS aandacht schenken aan water, waterbodem, slibfractie en reststromen zoals zuiveringsslib.	Vermoeden
Afvalverbrandingsinstallaties	Doorgaans is de temperatuur van de verbrandingsoven onvoldoende om de PFAS volledig af te breken. Hierdoor komt PFAS vrij via de rookgassen, die doorgaans niet gereinigd worden op PFAS. Bij onderzoek naar PFAS aandacht voor het effect van atmosferische depositie naar de bodem.	Vermoeden



4 Gedrag van PFAS in het milieu

PFAS zijn wijdverspreid aanwezig in het milieu door hun hoge oplosbaarheid, lage/matige sorptie aan bodem en sediment en resistentie tegen biologische en chemische afbraak. Alhoewel er vele studies zijn gepubliceerd over PFSA's en PFCA's in het milieu, zijn er veel minder data beschikbaar over precursors, aangezien deze lastiger aan te tonen zijn en het belang van de precursors pas de laatste jaren meer bekend wordt.

PFSA's en PFCA's zijn biologisch niet afbreekbaar. Ze zijn daarnaast veelal eindproducten van de biologische omzetting van precursors. Deze stoffen (inclusief PFOS en PFOA) zijn derhalve zogenaamde dead-end daughter products, ofwel de eindproducten van natuurlijke afbraak.

4.1 Fysisch-chemische eigenschappen

De fysisch-chemische eigenschappen voor een aantal PFAS, afkomstig uit wetenschappelijke literatuur, zijn samengevat in Bijlage C. Hoewel PFOS en PFOA uitgebreid zijn onderzocht in vergelijking met andere PFAS, zijn de beschikbare data nog steeds relatief schaars en is het gedrag ook nog steeds niet volledig begrepen. Fysische en chemische eigenschappen zijn bijvoorbeeld weergegeven voor de neutrale vorm van de stoffen, maar in water dissociëren de meeste PFAS in een anion en een kation (Wang et al., 2011). De anionen hebben een sterke neiging tot de waterfase, waardoor de stoffen minder vluchtig zijn dan op basis van hun fysische en chemische eigenschappen wordt berekend (Prevedouros et al., 2006).

Fluor-koolstofbindingen worden zelden aangetroffen in natuurlijk voorkomende organische stoffen. De koolstof-fluorbinding is één van de sterkste bindingen in de organische chemie. De dichte opeenstapeling van fluoride elektronen fungeert daarnaast als 'schild' dat zorgt voor een hoge thermische, chemische, fotolytische (UV-straling) en biologische stabiliteit van deze materialen. De energie die nodig is door de reductie van fluoride ($F^- \rightarrow F + e^-$) is uitzonderlijk hoog ($E^0 = 3,6 \text{ V}$).

PFAS bestaan meestal uit een hydrofobe staart (gepolyfluoreerde of geperfluoreerde koolstofketen) en een hydrofiële kop (functionele groep bestaande uit bijvoorbeeld, sulfonaat of carboxylaat en/of de zouten daarvan). Door deze amfifiele (zowel hydrofoob als hydrofiel) eigenschappen van PFAS zijn ze ideaal voor gebruik als oppervlakte-actieve stoffen. In tegenstelling echter tot conventionele oppervlakte-actieve stoffen heeft de staart van de PFAS ook lipofobe (vetmijdende) eigenschappen waardoor PFAS coatings niet alleen bestendig zijn tegen water, maar ook tegen olie, vet, andere niet-polaire stoffen en vuildeeltjes. PFAS oppervlakte-actieve stoffen hebben de mogelijkheid om enerzijds te groeperen bij grensvlakken en anderzijds micellen te vormen. Daardoor kunnen PFAS in het milieu accumuleren in de grensvlakken tussen grondwater (hydrofiel) en bodemlucht (hydrofoob).

Het komt vaak voor dat fysisch-chemische eigenschappen in homologe PFAS-groepen (d.w.z. dezelfde functionele groep op het einde) niet-lineair veranderen met de ketenlengte.

Een mogelijke verklaring hiervoor is dat met een langere ketenlengte, de geometrie van de moleculen verandert (Wang et al., 2011). Tot aan acht gefluoreerde koolstofatomen is de bouw van een PFAS-molecuul lineair.



Bij meer dan acht gefluoreerde koolstofatomen kan een helix worden gevormd. Dit leidt tot een hogere elektronendichtheid, wat weer leidt tot veranderende fysisch-chemische eigenschappen. Ook bestaan er verschillen tussen de fysisch-chemische eigenschappen van de verschillende isomeren.

De fysische en chemische eigenschappen zijn van belang voor het gedrag van PFAS in het milieu. Dit wordt hieronder nader toegelicht.

4.2 Verspreiding, transport en afbraak

Door hun persistente eigenschappen kunnen PFAS zich ver verspreiden in het milieu. Vooral de perfluorverbindingen zijn resistent tegen hydrolyse, fotolyse, biologische afbraak en metabolisme. PFAS komen niet van nature voor, toch worden PFAS zelfs in ijsberen op de noordpool aangetroffen. De verspreidingsroutes worden reeds meerdere jaren bestudeerd, waarbij twee verspreidingsroutes worden aangenomen. De eerste route is via transport van precursors door de lucht, gevolgd door oxidatieve omzetting van deze precursors in PFAA's, welke vervolgens via depositie neerslaan. Daarnaast kan transport van PFAS via grondwater, oppervlaktewater en zeewater plaatsvinden (Rigét et al., 2013).

Meer in detail kunnen PFAS zich vanaf lozing/vrijkomen via de volgende verspreidings- en afbraakroutes verspreiden in het milieu:

- Uitloging van grond naar grondwater, en vervolgens verspreiding via grondwater.
- Verspreiding via de lucht (en depositie in bodem of oppervlaktewater).
- Verspreiding door (verontreinigd) slib, grondverzet of baggeren.
- Afbraak van precursors naar PFAA's in het milieu.

Deze processen worden hieronder nader besproken.

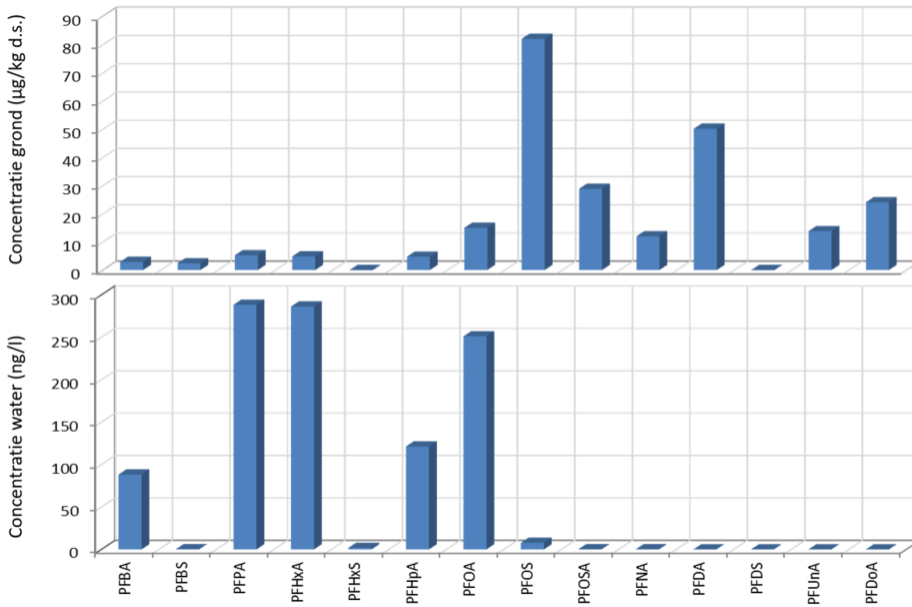
4.2.1 Verspreiding via grondwater

Door de relatief goede oplosbaarheid en de lage adsorptie van PFAS aan de bodem, kunnen PFAS zich in het milieu ver verspreiden. Doordat er daarnaast geen afbraak plaatsvindt van PFAA's en de toetsingswaarden laag zijn, kunnen PFAS verontreinigingen zeer grote pluimen vormen, tot meerdere kilometers lang (Weber et al., 2017).

Binnen de gebruikelijke pH range in grond, grondwater en oppervlaktewater (pH 5-9) zijn PFSA's en PFCA's aanwezig als anionen. Sorptie aan bodem en sediment is beperkt vanwege de, over het algemeen, negatieve lading van de bodem. Retardatie tijdens grondwatertransport is groter naarmate de geperfluoreerde koolstofketen langer is en/of de hoeveelheid organische stof in de bodem hoger. PFSA's hebben een sterkere binding aan organische stof dan PFCA's met evenveel koolstofatomen (Higgins en Luthy, 2006).

Uit literatuur en uit ervaring in projecten is gebleken dat de zwaardere verbindingen en de PFSA's zich sterker aan de grond binden en dat de PFAA's en de lichtere verbindingen meer in de waterfase aanwezig zijn. Een voorbeeld hiervan is weergegeven in figuur 10. PFOA is een meer mobiele verbinding dan PFOS. De invloed van eventuele andere verontreinigingen op de mobiliteit van PFAS verschilt, afhankelijk van de PFAS-ketenlengte, PFAS-concentraties en de eigenschappen van de andere verontreinigingen.

• • •

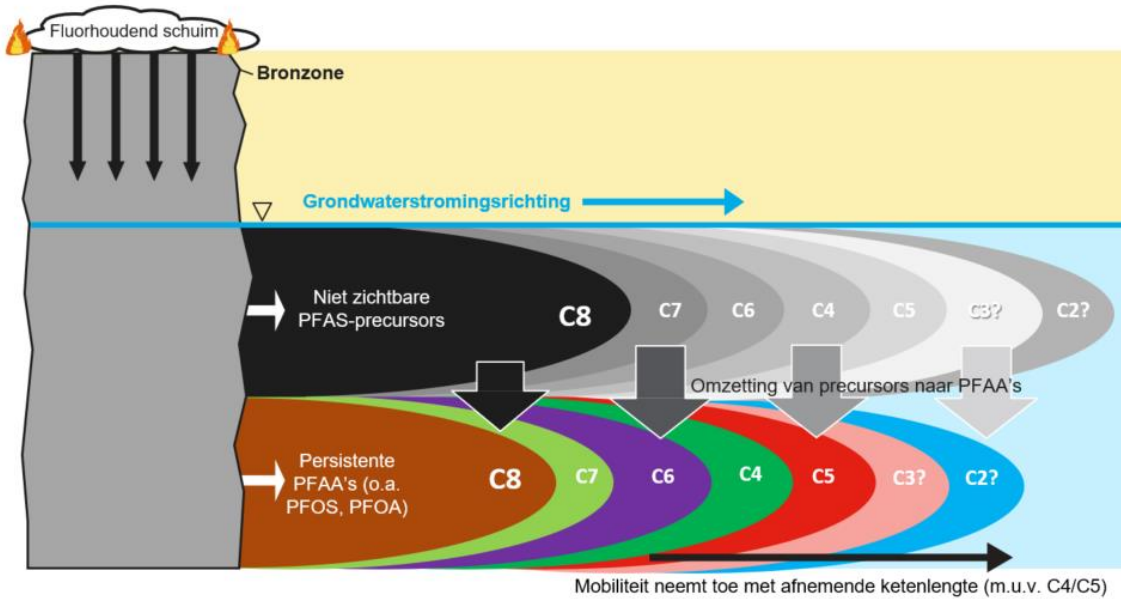


Figuur 10 Typisch voorbeeld van verdeling PFAS over grond (boven) en grondwater (onder)

De precursors vertonen verschillend gedrag in het milieu. Omdat de precursors anionisch, kationisch of zwitterionisch (zowel kationisch als anionisch), of neutraal (niet geladen) kunnen zijn, verschilt de binding aan de bodem.

De kationische en zwitterionische precursors binden over het algemeen sterker aan de bodem, deze componenten worden dichterbij de bronzone van de verontreiniging aangetroffen. Precursors kunnen ook via het grondwater verspreiden waarna ze op grotere afstand van de bron omgezet kunnen worden in PFAA's (figuur 11).

Een belangrijke eigenschap van PFAS is daarnaast dat de meeste PFAS een hydrofobe staart en een hydrofiele kop hebben. Hierdoor gedragen de PFAS zich als zeep en kunnen ze accumuleren op het grensvlak water-lucht. Ook kunnen ze micellen vormen, en al samenklonteren bij concentraties ruim onder de kritische micelconcentratie (Vierke et al., 2013).



Figuur 11 Conceptueel model PFAS verspreiding

De volgende fysische en chemische eigenschappen zijn van belang voor verspreiding van PFAS via het (grond)water:

- **Oplosbaarheid in water:** De oplosbaarheden voor PFCA's (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, en PFOA) variëren tussen 4,2 g/l en volledig mengbaar. Oplosbaarheden voor PFSA's (PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, en PFOS) variëren tussen 0,5 en 56,6 g/l. Deze relatief hoge oplosbaarheden in de orde grootte van grammen per liter zijn te danken aan de hydrofiële carboxylaat- en sulfonaatgroepen van deze moleculen. De oplosbaarheden nemen af met toenemende ketenlengte. Door de lage dissociatieconstanten zijn PFCA's en PFSA's onder natuurlijke omstandigheden vooral aanwezig in de vorm van anionen, (zie Bijlage C). Alleen bij een zeer lage pH kunnen PFCA's en PFSA's in water voorkomen in hun volledig geprotoneerde vorm. De pH van oppervlaktewater is meestal neutraal waardoor aangenomen kan worden dat PFCA's en PFSA's in water als anionen aanwezig zijn. Ander PFAS, zoals de fluortelomeer alcoholen (FTOH's) zijn meer hydrofoob en hebben een relatief lage oplosbaarheid in water. FTOH's dissociëren niet in water. De oplosbaarheid van precursoren kan variëren in verschillende ordes van grootte, zoals te zien is in Bijlage C. Dit komt vooral door de grote variatie in molecuultype, structuur en gewicht van de verschillende precursoren. De oplosbaarheid is tevens afhankelijk van het type molecuul, gedissocieerde moleculen lossen beter op dan niet gedissocieerde moleculen.
- **Fysische staat:** Onder gebruikelijke omgevingstemperaturen en druk komen PFAS en PFAS-zouten vooral voor als vaste stoffen. Alleen de kortketenige 6:2 FTOH komt als vloeistof voor. 8:2 FTOH is in vaste vorm bij kamertemperatuur, maar kan vanuit de vaste vorm sublimeren vanuit open vaten en vervluchtigt vanuit de vloeistoffase.
- **De smelt- en kookpunten** van alle PFAS uit zijn relatief hoog (Bijlage C). PFOA heeft, vergeleken met andere PFAS, een relatief laag smeltpunt (37-60 °C) en kookpunt (188-192 °C). Voor PFOS is het smeltpunt van dezelfde orde grootte (54 °C), maar is het kookpunt significant hoger (400 °C). Het is aannemelijk dat kortere ketens bij lagere temperaturen smelten en koken dan PFOS.
- **Adsorptie van PFAS aan de bodem:** Voor de meeste verontreinigingen kan de log K_{ow} (partiticoëfficiënt octanol/water) gebruikt worden om de adsorptie van verontreinigingen aan de bodem te voorspellen. Een hoge log K_{ow} geeft aan dat de stof liever in octanol (hydrofoob) zit dan in water, wat aangeeft dat de stof sterk aan de bodem adsorbeert.



Voor PFAS is dit echter niet het geval. PFAS hebben een zeer lage log Kow, die in veel gevallen zelfs niet te meten is door de water én vetafstotende eigenschappen. PFAS zullen zich bij de log Kow-bepaling accumuleren op het grensvlak water-octanol in plaats van in de vloeistoffen. De log Kow vormt voor PFAS dus geen goede indicator voor adsorptie aan de bodem. Van PFOS en PFOA is bekend dat ze wel enigszins adsorberen aan de bodem. Partiticoëfficiënten voor PFOS en PFOA voor organisch koolstof liggen in de ordegrootte van 2,4-3,3 voor PFOS (log Koc) en 1,9-2,3 voor PFOA (Jeon, 2011, Higgins, 2006). PFOS adsorbeert sterker aan organische stof dan PFOA. De adsorptie van PFOA is matig. De adsorptie is daarnaast pH afhankelijk. Bij lagere pH vindt sterkere adsorptie plaats. Ook een toename in hoeveelheid calcium in de bodem versterkt de adsorptie (Higgins, 2006). Over het algemeen geldt dat langketenige PFAS sterker aan de bodem adsorberen dan kortketenige PFAS. Kleinere PFAS zoals PFBA, PFHxA en PFBS adsorberen niet of nauwelijks aan de bodem. Voor waterbehandeling en verspreiding in het milieu vormt dit een aandachtspunt. Deze PFAS verspreiden zich in het milieu met dezelfde snelheid als water, en waterbehandeling door middel van actief kool heeft op deze stoffen geen effect.

4.2.2 Verspreiding via lucht

Vanwege de lage evenwichtsconstante tussen lucht en water (Henryconstante) vindt er niet of nauwelijks verdamping van PFAA's plaats.

Verspreiding via de lucht kan wel gebeuren wanneer de stoffen via het productieproces in de lucht worden uitgestoten. PFOA coaguleert dan bijvoorbeeld en vormt dan aerosolen (kleine deeltjes) (Zeilmaker et al., 2016). Ook bij de inzet op grote en heftig (met veel thermiek gepaard gaande) brandende vloeistofoppervlakken zal door de hoge temperaturen en de enorme thermiek een deel van het ingezette brandblusschuim (en de daarin opgeloste PFAS) met de rook mee verspreid worden. Hoeveel dat zal zijn en hoe vervolgens de verspreiding daarvan in de lucht verloopt is onbekend. Hechting van PFAS aan roet- en waterdeeltjes in de rook, of het vervliegen daarvan door de hoge temperaturen is een complex en niet onderzocht proces.

Voor precursors is verdamping en verspreiding via de lucht ook relevant. Precursors met een hoge vluchtigheid zoals FTOH's, gefluoreerde sulfonamides (FOSAs) en sulfonamido ethanolen (FOSEs) kunnen via de lucht verspreiden. In de lucht zijn ze onderhevig aan atmosferische oxidatie, waarbij PFAA's worden gevormd, welke vervolgens via atmosferische depositie neerslaan op de grond en het water (Rigét et al., 2013).

Kijkende naar de fysische en chemische eigenschappen zijn voor verspreiding via de lucht de volgende eigenschappen van belang:

- Dampdruk: Vervluchtiging speelt slechts een beperkte rol in de mobiliteit van de meest PFAS in het milieu vanwege de lage tot zeer lage dampdruk van PFAS. Volgens literatuur kan de dampdruk van FTOH's variëren, maar in vergelijking met andere PFAS hebben deze veel hogere dampdrukken en worden ze geclassificeerd als vluchtig.



- **Henry constante (H):** De Henry-constante is een evenwichtsconstante die de verdeling van een stof over water- en gasfase beschrijft. De Henry-constanten voor PFAS zijn, voor zover bekend, weergegeven in Bijlage C. De Henry-constanten voor PFAS kunnen aanzienlijk variëren over 5 ordes van grootte. Voor FTOH 8:2 en FTOH 6:2 bijvoorbeeld zijn deze hoog, vergelijkbaar met vinylchloride. Voor PFOA is de Henry-constante vergelijkbaar met die voor benzeen en xylenen. Echter, doordat PFOA dissocieert in water, en onder natuurlijke omstandigheden aanwezig is als het zeer goed oplosbare anion, wordt niet verwacht dat vervluchtiging vanuit water een relevant transportmechanisme is. Het gedissocieerde anion heeft een verwaarloosbare dampdruk, is goed oplosbaar en heeft een zeer lage lucht/water verdelingscoëfficiënt (Vierke et al., 2013). Voor PFOS is de Henry-constante zeer laag. De hoeveelheid PFOS die vanuit water zal vervluchtigen naar de gasfase is praktisch verwaarloosbaar en wordt daarom niet beschouwd als relevant transportmechanisme.

4.2.3 Verspreiding door (verontreinigd) slib, grondverzet of baggeren

Verspreiding van PFAS in het milieu kan ongemerkt ook fysiek hebben plaatsgevonden. Omdat PFAS zeer wijdverspreid zijn en nog worden toegepast zijn er meerdere routes bekend via welke PFAS onbedoeld zijn verspreid.

Voorbeelden hiervan zijn het verspreiden van verontreiniging tijdens baggeren, maar ook het verplaatsen van grond zonder dat bekend is dat deze verontreinigd is. Ook het gebruik van brandblusschuim kan gezien worden als een voorbeeld van fysieke verspreiding. Eén van de grootste PFAS verontreinigingsgevallen in Duitsland is het toepassen van verontreinigd slib van de papierindustrie als bodemverbeteraar op landbouwpercelen. Het papierslib is gedurende meerdere jaren op landbouwpercelen toegepast totdat in 2006 ontdekt werd dat deze landbouwarealen de bron waren van de verhoogde PFAS concentraties in de omliggende rivieren (Kröfges et al., 2007). Het gebruik van slib van waterzuiveringen in Decatur, Alabama (nabij PTFE fabriek) heeft geleid tot PFAS concentraties in de grond tot enkele milligrammen per kg (Washington et al., 2010).

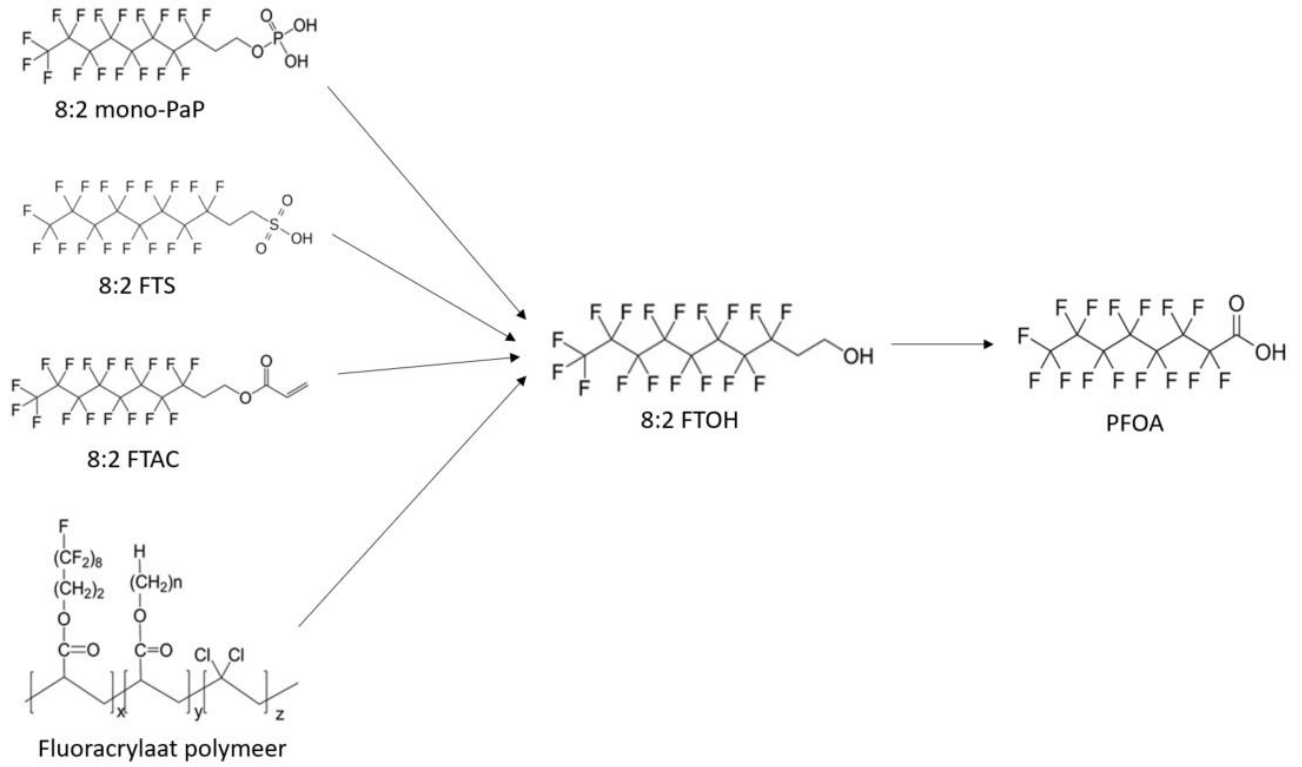
4.2.4 Afbraak in het milieu

Zoals eerder genoemd is biologische en chemische afbraak in het milieu alleen relevant voor de PFAS precursors. De niet gefluoreerde delen van de precursors kunnen afgebroken worden waarna de geperfluoreerde PFSA's en PFCA's overblijven. PFSA's en PFCA's zijn niet bioafbreekbaar. De biologische afbraak van precursors gebeurt voornamelijk onder aerobe omstandigheden. In een enkele studie is ook afbraak van precursors onder anaerobe omstandigheden aangetoond (Zhang et al., 2013). De afbraak verloopt dan wel veel langzamer dan onder aerobe omstandigheden, en niet volledig tot PFAA's. Tijdens de anaerobe afbraak worden andere gepolyfluoreerde tussenproducten gevormd.

De meeste precursors breken af tot PFCA's zoals PFOA. Stoffen met een geperfluoreerde koolstofketen van 8 koolstofatomen breken via verschillende tussenproducten af tot PFOA, zoals bijvoorbeeld 8:2 monoPaP, 8:2 FTS, 8:2 FTAC, 8:2 FTOH (zie figuur 12). De meeste precursors breken af tot PFCA's zoals PFOA. Precursors die tot PFSA's zoals PFOS af kunnen breken zijn bijvoorbeeld EtFOSE en EtFOSA (figuur 13).

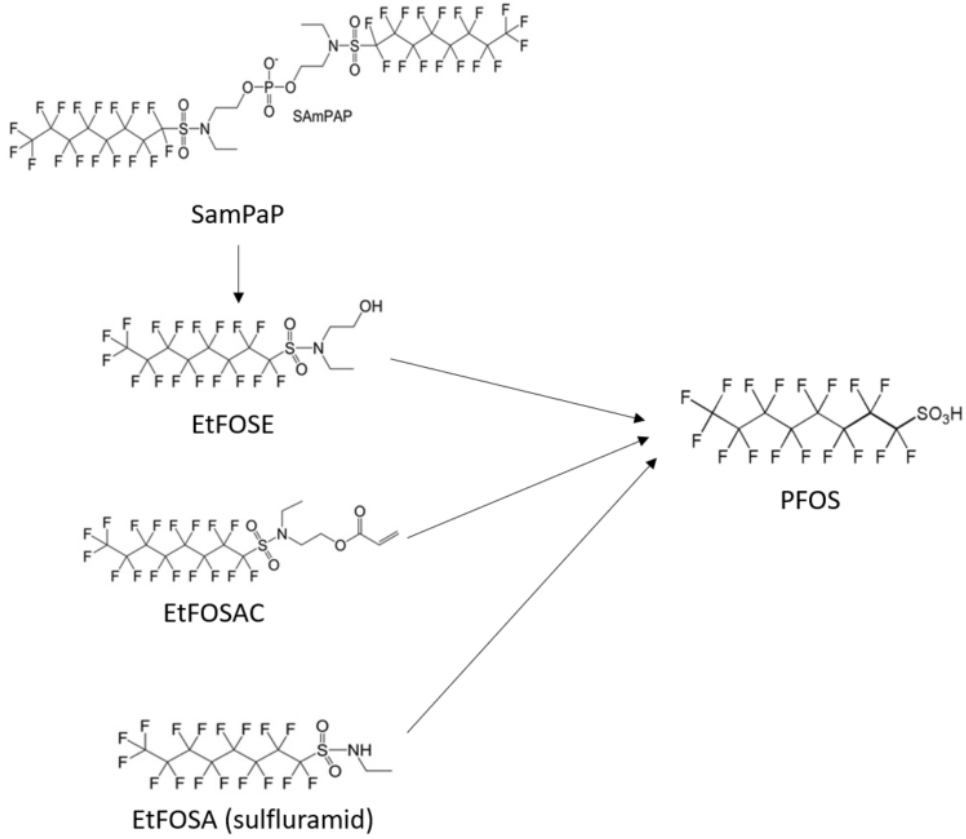
Niet alleen PFOS en PFOA worden gevormd tijdens de afbraak van precursors. Veelal ontstaat een mengsel van verschillende PFAA's. Bijvoorbeeld bij de afbraak van 8:2 FTOH worden PFHxA, PFHpA en PFOA gevormd (Wang et al., 2009).

• • •



Figuur 12 Voorbeeld van afbraakroutes van fluortelomeren tot PFOA (Liu et al., 2013)

• • •



Figuur 13 Voorbeeld van afbraakroutes van precursors tot PFOS (Liu et al., 2013)



5 Toxiciteit en toetsingswaarden

De toxiciteitsdata van PFAS worden gedomineerd door PFOS en PFOA vanwege het wijdverbreide voorkomen van deze componenten in het milieu. Van de overige PFAS is veel minder informatie beschikbaar. Een uitgebreid overzicht van toxiciteitsdata is gegeven in het Concawe rapport (Pancras et al., 2016) en in de RIVM rapporten over PFOS en PFOA (Moermond et al., 2010; Bodar et al., 2011; Zeilmaker et al., 2016; Lijzen et al., 2017; Verbruggen et al., 2017).

Blootstelling van de algemene bevolking aan PFAS vindt voornamelijk plaats via drinkwater of voedsel (Noorlander et al., 2010). Voor kinderen kan daarnaast huishoudelijk stof en inname van verontreinigde grond een belangrijke bron van inname zijn.

PFAS worden in het lichaam niet omgezet en binden zich niet zozeer aan vetten, zoals andere verontreinigingen, maar aan eiwitten. De excretie van PFAS (voornamelijk PFOS, PFOA en PFHxS) uit het lichaam is zeer langzaam, en kan jaren duren. De halfwaardetijden van PFOS, PFOA en PFHxS zijn respectievelijk circa 3-4 jaar, 2-3 jaar en 5-7 jaar (Olsen et al., 2007; Li et al., 2017). Kleinere PFAS kunnen in enkele dagen uit het lichaam verwijderd zijn. Dit is ook terug te zien in de bioaccumulatie van de PFAS. De langketenige PFAS (PFHxS en groter, en PFOA en groter) bioaccumuleren, de kortketenige niet of nauwelijks.

Chronische blootstelling aan PFOS resulteert bij proefdieren in effecten op de lever, longen, hormoonwaarden, voortplanting en op de ontwikkeling. Chronische blootstelling aan PFOA resulteert tevens in effecten op de lever en heeft effect op de vorming van antistoffen bij vaccinatie. Of PFOS en PFOA kankerverwekkend zijn is niet met zekerheid vastgesteld. PFOS en PFOA worden door meerdere instanties (ATSDR, U.S. EPA en IARC) aangeduid als zijnde mogelijk of waarschijnlijk carcinogeen (klasse 2b). In Nederland zijn PFOS en PFOA opgenomen op de lijst van stoffen die negatief effect hebben op de voortplanting (SZW, januari 2018). Epidemiologisch onderzoek heeft verder uitgewezen dat er sterke links zijn tussen blootstelling aan PFAS en verschillende soorten kanker (o.a. nier-, zaadbal-, prostaat-, eierstok- en borstkanker) (Vieira et al., 2013; Mastrantonio et al., 2017).

PFOS en PFOA zijn niet zozeer acuut toxisch voor de mens (ATSDR, 2015). Bij acute toxiciteitstesten met hoge doseringen in dierstudies vinden effecten op de lever en het maagdarmkanaal plaats. Hierbij is PFOS meer toxisch dan PFOA (CRC-Care, 2017).

5.1 Toelaatbare dagelijkse inname

Op basis van toxiciteitsonderzoeken zijn waarden voor een toelaatbare dagelijkse inname afgeleid (TDI). De TDI vormt het uitgangspunt voor de regelgeving die in de verschillende landen is afgeleid. In 2008 zijn door de EFSA TDI's afgeleid voor PFOS en PFOA, welke tot recentelijk als toetsingswaarden bij verschillende onderzoeken zijn toegepast (EFSA, 2008).

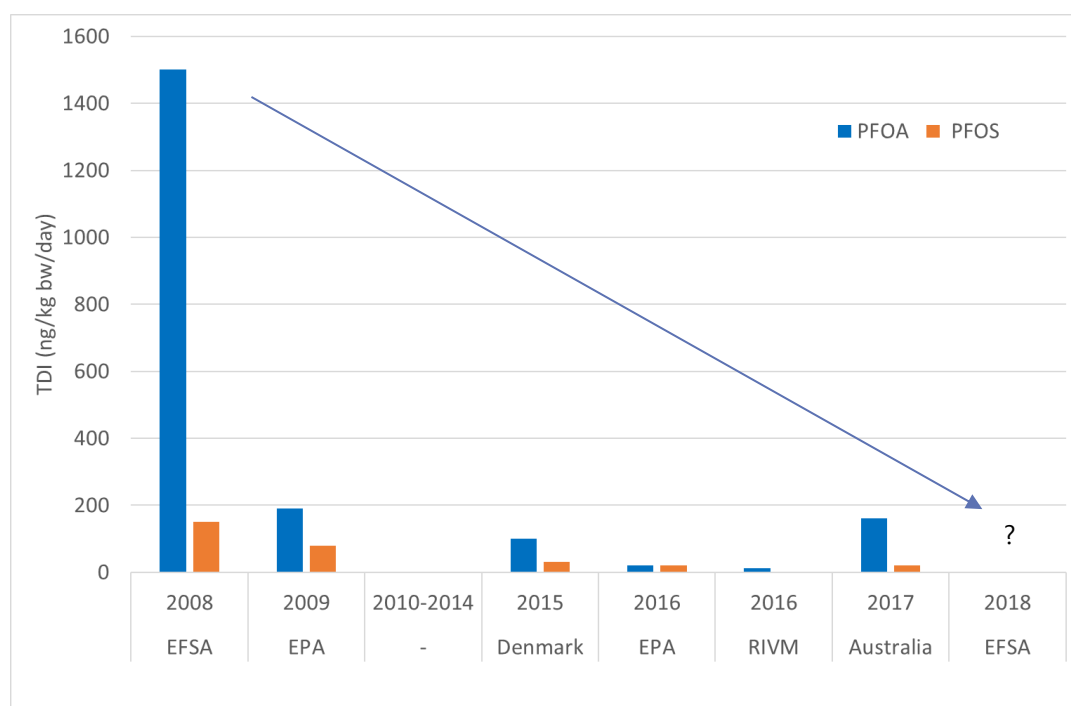
Toxicologische evaluaties door andere organisaties laten vanaf 2015 lagere TDI's zien. De grootste verandering is dat een extra factor voor chronische blootstelling (op basis van de zeer lange halfwaardetijden en bioaccumulatie in de mens) is doorberekend in de TDI's. In tabel 3 en figuur 14 zijn de TDI's weergegeven die voor PFOS en PFOA zijn afgeleid door verschillende instanties.



Momenteel worden de TDI's voor PFOS en PFOA door de EFSA opnieuw geëvalueerd (gepland voorjaar 2018). De verwachting is dat deze tot dezelfde orde grootte zullen dalen als de recent afgeleide TDI's.

Tabel 3 Totale dagelijkse inname waarden afgeleid door verschillende instanties

Bron:	TDI PFOS (ng/kg lg/dag)	TDI PFOA (ng/kg lg/dag)
EFSA, 2008	150	1500
EPA, 2009	80	190
Denemarken, 2015	30	100
EPA, 2016 (reference dose / RfD)	20	20
RIVM, 2016	-	12,5
Australië, 2017	20	160
EFSA, 2018	Verwacht 2 ^e kwartaal 2018	Verwacht 2 ^e kwartaal 2018



Figuur 14 Ontwikkeling van TDI's in de tijd

Voor GenX is in 2017 door het RIVM een voorlopige (zeer conservatieve, op basis van een worst-case scenario) TDI afgeleid van 21 ng/kg lg/dag (Smit, 2017). Bovenstaande TDI's zijn bepaald op basis van het doorrekenen van de resultaten van dierproeven naar veilige innames voor de mens.

De TDI kan vrij eenvoudig worden doorgerekend naar een drinkwatertoetsingswaarde. Hierbij wordt uitgegaan van een inname van 2 liter water per dag voor een persoon van 70 kg. Volgens de WHO-methode mag de route via drinkwater maximaal 20% van de TDI vertegenwoordigen (WHO, 2011). De TDI van PFOA van 2016 resulteert zo in een drinkwatertoetsingswaarde van 87,5 ng/l ($12,5 \times 70 \text{ kg} \times 20\% / 2 \text{ liter per dag}$), en van GenX in een waarde van 150 ng/l (Smit, 2017).



De drinkwatertoetsingswaarde voor PFOS die is afgeleid in Moermond et al., 2010 is gebaseerd op de TDI van 150 ng/kg lg/dag die is afgeleid door de EFSA in 2008. Hierbij mocht drinkwater maximaal 10% van de TDI vertegenwoordigen. Dit heeft geresulteerd in een drinkwatertoetsingswaarde van 530 ng/l. De verwachting is dat de TDI van PFOS voor Nederland nog wordt herzien. Indien de TDI verlaagd wordt, in lijn met de afleiding van de TDI's voor de andere landen, zal de drinkwatertoetsingswaarde naar beneden bijgesteld worden.

5.2 Toetsingswaarden grond en grondwater

Door het RIVM zijn in 2011 onder- en bovengrenzen voor PFOS afgeleid voor gebiedsgericht beleid (Bodar et al., 2011; Wintersen et al., 2016) en voor PFOA in 2017 (Lijzen et al., 2017). De onder en bovengrenzen in grond, bagger, grondwater en oppervlaktewater zijn afgeleid conform methoden die aansluiten bij de Europese kaders, hiermee sluit het aan op REACH en de Kaderrichtlijn Water (Bodar et al., 2011; Verbruggen et al., 2017)).

Belangrijk is de mogelijke verandering van de TDI (zie voorgaande paragraaf). De toetsingswaarden van PFOS zijn gebaseerd op een TDI van 150 ng/kg lg/dag van de EFSA uit 2008. De toetsingswaarden van PFOA zijn gebaseerd op de TDI van 12,5 ng/kg lg/dag van het RIVM uit 2016. Op dit moment worden de TDI's van PFOS en PFOA op door het EFSA opnieuw bestudeerd.

5.2.1 Overzicht risicogrenswaarden grond en grondwater voor PFOS en PFOA

De milieurisicogrenswaarden (grond en grondwater) zijn door het RIVM afgeleid op basis van toelaatbare risiconiveaus, hierbij zijn voor de ecologie drie niveaus van belang:

- Ernstig Risiconiveau (ER): een concentratie waarbij ernstige effecten zijn te verwachten voor ecosystemen.
- Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR): een op basis van wetenschappelijke gegevens afgeleide norm voor een stof die aangeeft bij welke concentratie in een milieucompartiment.
- Verwaarloosbaar Risiconiveau (VR): een concentratie waarbij effecten op mens en milieu te verwaarlozen zijn. Het VR wordt gesteld op 1/100 van het MTR.

Voor de effecten naar de mens wordt gebruik gemaakt van de toelaatbare dagelijkse inname (TDI) en de doorvertaling naar concentraties in het milieu op basis van blootstellingsscenario's.

In tabel 4 is een overzicht gegeven van de belangrijkste risicogrenswaarden voor PFOS en PFOA. Hiervoor zijn verschillende risicogrenswaarden afgeleid door het RIVM als onderbouwing gebruikt. De afkortingen zijn nader toegelicht in Bijlage B. De toetsingswaarden hangen af van de blootstellingsroute aan de verontreiniging. Opvallend is dat de generieke bovengrens voor PFOS (interventiewaardeniveau) in de bodem hoger is dan de afgeleide waarden op basis van blootstellingsroutes (zie bijvoorbeeld waarde industrie t.o.v. bovengrens).



Dit komt doordat in de generieke bovengrens geen doorvergiftiging is meegenomen en in het gebiedsgericht beleid afgeleid voor Schiphol² wel.

Om te bepalen welke toetsingswaarde toegepast kan worden is vooral van belang in welke mate grond- en grondwater in contact staan met het oppervlaktewater en of doorvergiftiging van belang is (bijvoorbeeld in/nabij natuurgebieden). Ook is het ecologisch beschermingsniveau van belang. Deze afweging dient op basis van 'expert judgement' gemaakt te worden (Wintersen et al., 2016). Daarnaast moet opgemerkt worden dat de afgeleide risicogrenswaarden voor PFOS rekening houden met een locatiespecifieke (voor Schiphol) verdunningsfactor van grond- en grondwater naar oppervlaktewater.

Tabel 4 Overzicht risicogrenswaarden PFOS en PFOA afgeleid door RIVM (samengesteld uit data uit: Moermond et al., 2010; Wintersen et al., 2016; Lijzen et al., 2018)

	PFOS	PFOA
Grond		
Bovengrens (interventiewaardeniveau)	6600 µg/kg d.s. ³ Laagste van ER _{eco} (16000 µg/kg) en MTR _{humaaan-bodem} (6600 µg/kg).	900 µg/kg d.s.
Ondergrens (streefwaardeniveau)	0,1 µg/kg d.s. Rapportagegrens	0,1 µg/kg Rapportagegrens
Wonen met tuin	11 µg/kg Laagste van MTR _{wonen, tuin} (6600 µg/kg), Ecologische risico's grond <u>zonder</u> doorvergiftiging (400 µg/kg), Uitloging van grond naar drinkwater (11 µg/kg).	900 µg/kg d.s. Laagste van middenniveau directe ecotoxiciteit (5000 µg/kg), en humane scenario 'wonen met tuin' (900 µg/kg)
Wonen met moestuin	Niet bepaald	86 µg/kg d.s.
Ander groen, bebouwing, infrastructuur en industrie	8 µg/kg ⁴ Laagste van MTR _{industrie} (16000 µg/kg), Ecologische risico's grond <u>met</u> doorvergiftiging (8 µg/kg), Uitloging van grond naar drinkwater (11 µg/kg).	1137 µg/kg d.s. Laagste van ER _{eco} (50000 µg/kg), Ecologische risico's grond <u>met</u> doorvergiftiging (1137 µg/kg), Humane risico's industrie (4195 µg/kg)
Evenwicht met direct gebruik grondwater als drinkwater	100 µg/kg d.s.	2,7 µg/kg d.s.
Bagger/sediment		

- 2 Na een calamiteit met blusschuim in 2008, is door het RIVM voor Schiphol in 2016 gebiedsspecifiek beleid opgesteld.
- 3 Deze waarde is niet beschermend voor het grondwater wanneer het criterium van grondwater als drinkwater wordt gehanteerd. Een veilige bovengrens is in dat geval 100 µg/kg (Evenwicht met direct gebruik grondwater als drinkwater. Lijzen et al., 2011).
- 4 Het RIVM heeft geconcludeerd dat de gegevens waarop deze waarde bepaald is, mogelijk niet volledig zijn. Een nieuwe inventarisatie van de beschikbare gegevens is noodzakelijk om te bepalen of deze waarde van 8 µg/kg juist is. Bij deze berekening is er van uit gegaan dat de gebieden met deze functie groot genoeg zijn om als leefgebied voor vogels en zoogdieren te dienen, waardoor doorvergiftiging naar hogere organismen een rol kan spelen. Bij 'wonen met tuin' wordt hier niet van uitgegaan (Wintersen et al., 2016). Arealgrootte is van invloed op de mogelijke toepassing, door de koppeling van gebruiksfuncties en (ecologische) normen.

Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)



	PFOS	PFOA
Bovengrens	16000 µg/kg d.s. ⁵ ER _{eco}	50000 µg/kg d.s. ER _{eco}
Ondergrens	0,1 µg/kg ⁶ Rapportagegrens	0,1 µg/kg Rapportagegrens
Klasse A ⁷	Niet bepaald	Niet bepaald
Klasse B ⁶	Niet bepaald	Niet bepaald
Grondwater		
Bovengrens (interventiewaardeniveau)	4,7 µg/l Direct gebruik grondwater als drinkwater. Laagste van de waarden MTR _{hu-maan, grondwater} (310 µg/l), MTR _{dw} (4,7 µg/l) en ER _{eco, grondwater} (930 µg/l)	0,39 µg/l Direct gebruik grondwater als drinkwater. Laagste van de waarden MTR _{hu-maan, grondwater} (130 µg/l), MTR _{dw} (0,39 µg/l) en ER _{eco, grondwater} (7000 µg/l)
Ondergrens (streefwaardeniveau)	0,23 x 10 ⁻³ µg/l VR _{eco} = 1/100 MTR _{eco}	Niet bepaald
Humane risicogrens 'wonen met tuin' (Csoil)	310 µg/l	130 µg/l
Humane risicogrens 'wonen met moestuin' (Csoil)	Niet bepaald	12 µg/l
Oppervlaktewater		
Bovengrens jaargemiddelde AA-EQS/JG-MKE	0,65 x 10 ⁻³ µg/l Laagste van de waarden MTR _{eco, water} (0,023 µg/l), MTR _{sp, water} (0,0026 µg/l) en MTR _{nh food, water} (0,00065 µg/l)	0,048 µg/l Laagste van de waarden MTR _{eco, water} (30 µg/l), MTR _{sp, water} (0,99 µg/l) en MTR _{nh food, water} (0,048 µg/l)
Bovengrens maximaal (piek) MAC-EQS/MAC-MKE	36 µg/l ⁸	2800 µg/l (zoet water) 560 µg/l (zout water)

- 5 Betreft alleen directe ecologische toxiciteit. Effecten van stapeling in de voedselketen zijn niet meegenomen. De ER-bodem wordt voor PFOS niet als een maatgevende risicogrens gezien omdat aanzienlijke effecten worden verwacht.
- 6 De ondergrenzen in bodem en sediment voor PFOS zijn vastgesteld op de rapportagegrens (0,1 µg/kg) omdat geen achtergrondwaarde bekend is (Wintersen et al., 2016). Het vaststellen van achtergrondwaarden voor PFOS in Nederland in relatief onbelaste gebieden geeft meer inzicht in de ondergrens voor PFOS. Omdat voor PFOA tevens geen achtergrondwaarden bekend zijn, is ook voor PFOA uitgegaan voor een ondergrens ten hoogte van de rapportagegrens van 0,1 µg/kg. In een landsdekkend onderzoek van Kwadijk et al., 2010 werden gehalten in sediment gevonden van 0,5-8,7 µg/kg (Wintersen et al., 2016).
- 7 Klasse A en B voor sediment/bagger zijn niet bepaald in de RIVM rapporten. Klasse A-waarden worden gebaseerd op P95-getallen van de HVN Rijntakken (wat reeds aanwezig is in het sediment). Klasse B-waarden worden in principe bepaald op basis van de interventiewaarden voor bodem, maar voor PFOS (en PFOA) is niet gekeken naar doorvergiftiging naar aquatische organismen en humane visconsumptie.
- 8 De waarde van dit getal is beperkt, aangezien het alleen gebaseerd is op acute toxiciteit en niet chronische blootstelling. Daarnaast is doorvergiftiging naar vleeseters en mensen niet meegerekend.



	PFOS	PFOA
Drinkwater		
Drinkwatertoetsingswaarde ⁹	0,53 µg/l	0,0875 µg/l

Schuingedrukte waarden zijn niet letterlijk genoemd in de RIVM rapporten, maar afgeleid op vergelijkbare wijze.

Bodemtypecorrectie voor PFAS

Voor organische verontreinigingen wordt in de interventiewaardensystematiek gecorrigeerd voor het gehalte organische stof in de bodem omdat deze verbindingen sterk aan organische stof binden. Het gaat dan om een correctie tussen 2% organische stof en 30% organische stof, waarbij de standaard toetsingswaarde geldt voor 10% organisch stof.

Stoffen uit de groep PFAS zijn in het algemeen echter oppervlakte-actief, en kunnen een afwijkend sorptiegedrag vertonen. Voor deze stoffen is de relatie tussen sorptiegedrag en organisch stofgehalte dan ook minder duidelijk.

Voor humane effecten geldt altijd dat de blootstelling via grondingestie niet afhankelijk is het organisch stofgehalte, en hoeft niet te worden gecorrigeerd voor bodemtype.

In het geval van blootstelling via gewassen is de relatie voor PFOS niet bekend omdat gewerkt is met empirische bioconcentratiefactor. Wanneer dit een belangrijk deel uitmaakt van de blootstelling is bodemtypecorrectie voor humane risico's niet nodig.

5.2.2 Risicogrenswaarden overige PFAS

Voor drinkwater heeft de EU recentelijk (1 februari 2018) een voorstel gedaan voor toetsingswaarden voor drinkwater van 0,1 µg/l voor individuele PFAS en 0,5 µg/l voor PFAS-totaal. Hierbij is aangegeven dat de groep PFAS-totaal is gedefinieerd zoals in het rapport van de OECD (2013); het betreft alle PFAS en is niet gelimiteerd tot enkele PFAS¹⁰.

Onderdeel van het PFAS Handelingskader is een nadere evaluatie van toetsingswaarden voor andere PFAS (anders dan PFOS en PFOA). Door het RIVM zijn toetsingswaarden afgeleid voor de C4-C14 PFAA's (RIVM, 2018 nog te publiceren). Hierbij is een Relative Potency Factor (RPF) afgeleid, wat de toxiciteit ten opzichte van PFOA als 'index component' kan bepalen. Deze zogenaamde relative potency factor (RPF) is afgeleid op basis van gegevens over de semi-chronische toxiciteitseffecten op de lever in mannelijke ratten¹¹.

⁹ De EU heeft recentelijk (1 februari 2018) een voorstel gedaan voor toetsingswaarden voor drinkwater van 0,1 µg/l voor individuele PFAS (waaronder PFOS en PFOA) en 0,5 µg/l voor PFAS-totaal.

¹⁰ Zie ook: <http://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>

¹¹ Het meest significante effect van PFAS in dierproeven. Hierover zijn voor alle geëvalueerde PFAS gegevens bekend.



Voor de verschillende PFAS kan de RPF vermenigvuldigd worden met de concentratie PFAS in het (milieu)monster. Het totale omgerekende gehalte kan dan getoetst worden aan toetsingswaarden voor PFOA.

Tabel 5 Overzicht afgeleide Relative Potency Factors

Verbinding ¹²	Naam	Aantal koolstofatomen	RPF
Perfluorsulfonzuren			
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur	4	0,001
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur	6	0,6
PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur	8	2
Perfluorcarboxylzuren			
PFBA	Perfluorbutaancarboxylzuur	4	0,06
PFHxA	Perfluorhexaancarboxylzuur	6	0,01
PFOA	Perfluoroctaancarboxylzuur	8	1
PFNA	Perfluornonaancarboxylzuur	9	10
PFUnDA	Perfluorundecaancarboxylzuur	11	4
PFDoA	Perfluordodecaancarboxylzuur	12	3
PFTeA	Perfluortetradecaancarboxylzuur	14	0,3
PFHxDA	Perfluorhexadecaancarboxylzuur	16	0,02
PFODA	Perfluoroctadecaancarboxylzuur	18	0,02
GenX			
GenX			0.06

Praktijkvoorbeeld

Met behulp van RPF's kan een concentratie PFAS omgerekend naar PFOA equivalenten en kan bijvoorbeeld de humane toxiciteit van een mengsel van PFAS worden bepaald. Bijvoorbeeld indien een monster 1 µg/l PFOS, 1 µg/l PFHxS en 1 µg/l PFHxA bevat, is het aantal PFOA equivalenten $2+0,6+0,01 = 2,61$ µg/l PFOA. De RPF's zijn niet bruikbaar voor ecologische eindpunten.

De RPF voor GenX is tevens bepaald en bedraagt 0,06. Dit is bepaald op basis van levertoxiciteit. De verhouding tussen de TDI van PFOA en GenX is een factor 10 hoger, te weten 0,6. Dit is omdat de TDI's zijn bepaald op basis van meer effecten en dus niet alleen levertoxiciteit. Levertoxiciteit is echter het meest gevoelige eindpunt voor de meeste PFAS. Voor combinatietoxiciteit wordt daarom gerekend met de RPF van 0,06. Wanneer GenX afzonderlijk wordt geëvalueerd dient gekeken te worden naar de TDI.

De toegepaste toetsingswaarden voor PFAS zijn nog volop in ontwikkeling. Voor PFOS en PFOA zijn de toetsingswaarden in verschillende landen in de afgelopen paar jaar aangepast. In Europa worden de maximaal toelaatbare dagelijkse inname waarden momenteel door het EFSA herzien, waardoor naar verwachting de toetsingswaarden bijgesteld worden. Daarnaast zijn voor enkele landen reeds toetsingswaarden voor overige PFAS opgenomen. In Bijlage D is een overzicht van de laatste stand van zaken van de toetsingswaarden weergegeven. Deze waarden zijn veelal opgenomen in richtlijnen (niet in wetgeving).

¹² Voor de 'tusseliggende' PFAS waren geen of niet voldoende toxicologische gegevens beschikbaar om een RPF te bepalen. Voor deze PFAS kan een aanname gedaan worden dat de RPF ligt tussen de RPF's van de omringende PFAS (bijvoorbeeld voor PFPeA kan een aanname gedaan worden dat relatieve toxiciteit ten opzichte van PFOA tussen 0,06 en 0,01 ligt).



6 Europese regelgeving met betrekking tot het gebruik van PFAS

Het gebruik van PFAS is voor PFOS en PFOA beperkt door de opname van deze stoffen in REACH en/of de Stockholm conventie.

6.1 PFOS

In 2006 is het gebruik van PFOS in producten en halffabricaten reeds aan banden gelegd (Directive 2006/112/EC). Destijds was het maximaal toegestane gehalte PFOS 0,005% (gewicht/wt), uitgezonderd voor een aantal specifieke toepassingen. In 2009 is dit aan de REACH regelgeving toegevoegd (EC 552/2009, Annex XVII van EC 1907/2006).

In mei 2009 is PFOS toegevoegd aan Annex B¹³ van de Stockholm Conventie, als zijnde een POP (Persistent Organic Pollutant). Dit houdt in dat er maatregelen genomen moeten worden om het gebruik van PFOS uit te faseren. Deze beslissing is opgenomen in de Europese regelgeving in 2010 (850/2004/EC, 757/2010). Hierbij is het maximaal toegestane gehalte PFOS verlaagd naar 0,001 wt%. De uitzonderingen zijn in 2015 opnieuw geëvalueerd, wat heeft geleid tot het intrekken van een aantal uitzonderingen (waaronder hydraulische vloeistoffen voor de luchtvaart, blusschuim) in april 2017 (EU 2017/758).

Voor PFOS gelden op dit moment de volgende beperkingen in de EU. Dit geldt voor PFOS en afgeleide stoffen ($C_8F_{17}SO_2X$, $X=OH$, metaal zouten, haliden, amiden en anderen, inclusief polymeren):

- Stoffen of mengsels mogen niet meer dan 0,001 wt% PFOS bevatten.
- Halffabricaten of artikelen of componenten die PFOS meer of gelijk aan 0,1 wt% bevatten mogen niet meer in circulatie gebracht worden.
- Nieuwe stoffen of andere gecoate materialen met een gehalte meer of gelijk aan 1 µg/m² mogen niet meer in circulatie gebracht worden.

De volgende uitzonderingen gelden, zo lang er geen alternatieven beschikbaar zijn:

- Foto-resistent of anti-reflectie coating voor halfgeleiders.
- Etsmiddel voor samengestelde halfgeleiders en keramische filters.
- (Hard)metalen coating, uitsluitend in gesloten systemen.

¹³ Annex A: Maatregelen moeten genomen worden om de productie en gebruik van deze chemicaliën uit te bannen; Annex B: Maatregelen moeten genomen worden om de productie en het gebruik van deze chemicaliën te beperken; Annex C: maatregelen moeten genomen worden om het onopzettelijke vrijkomen van deze chemicaliën te verminderen.



6.2 PFOA

In Juni 2015 is PFOA (en zouten en PFOA gerelateerde componenten) toegevoegd aan de lijst van te evalueren stoffen in het kader van de Stockholm Conventie. Op dit moment wordt de stof geëvalueerd. Het wordt verwacht dat PFOA (en precursors) binnen twee jaar aan de Stockholm lijst wordt toegevoegd.

Per 13 juni 2017 zijn PFOA en de zouten daarvan toegevoegd aan de lijst van zeer zorgwekkende stoffen binnen REACH en aan Annex XVII van EC 1907/2016, alsmede elke aanverwante stof die C₇H₁₅- als één van de structurele elementen heeft. In Annex XVII is het volgende opgenomen:

Deze stoffen mogen vanaf 4 juli 2020 niet in de handel gebracht worden als stof zelf. Het mag daarnaast niet meer gebruikt worden als bestanddeel van een andere stof, voorwerp of mengsel in een concentratie gelijk aan of groter dan 25 ppb (25 µg/kg) als PFOA zelf of 1000 ppb (1 mg/kg) als aanverwante stof. Voor onderstaande toepassingen zijn andere data vastgesteld:

- Per 4 juli 2022 voor:
 - Apparatuur voor de productie van halfgeleiders
 - Latex drukinkten.
- Per 4 juli 2023 voor:
 - Beschermende kleding voor werknemers ten behoeve van veiligheid en gezondheid
 - Membranen voor medisch textiel, filtratie bij waterzuivering, productieprocessen en afvalwaterbehandeling
 - Nanocoatings met plasma.
- Per 4 juli 2032
 - Voor andere medische hulpmiddelen (anders dan degene opgenomen in Richtlijn 93/42/EEG).

De regelgeving heeft uitzonderingen voor:

- PFOS en afgeleide verbindingen, die opgenomen zijn in Deel A van Annex 1 van Regelgeving EC 850/2004.
- Wanneer deze verbindingen ontstaan als onvermijdbaar bijproduct van het produceren van fluor chemicaliën met een koolstof ketenlengte gelijk aan of kleiner dan 6 atomen.
- Een verbinding die gebruikt wordt of gebruikt gaat worden als een geïsoleerd tussenproduct.
- Dat wordt gebruikt in de productie van
 - implanteerbare medische apparaten
 - in fotografische coatings voor films, papier en printplaten
 - in halfgeleider fotolithografie processen of in etsprocessen voor halfgeleider onderdelen.
- Geconcentreerde schuimvormende brandblusmiddelen die op de markt zijn gezet voor 4 juli 2020 en bestemd zijn om te worden gebruikt of te worden gebruikt bij de productie van andere brandblusmengsels.



6.3 Andere PFAS

PFNA (17 december 2015), PFDA (12 januari 2017) en PFHxS (7 juli 2017) zijn tevens op de kandidaatlijst REACH gezet (<https://echa.europa.eu/candidate-list-table>). Ook de kortketenige PFAS worden nader geëvalueerd (Vierke et al., 2017).

PFOA en PFHxS worden tevens nader geëvalueerd in het kader van de Stockholm Conventie (UNEP-POPS, 2015, 2017).



7 Veldwerk en analyses

In veel producten is PFAS gebruikt. Gelet op de zeer lage detectielimieten, is het belangrijk om te voorkomen dat contaminatie optreedt tijdens het uitvoeren van het veldwerk en analyses. In de navolgende paragrafen wordt nader ingegaan op de wijze van bemonsteren en zijn aandachtspunten gegeven voor het analyseren van PFAS verbindingen.

7.1 Veldwerk

7.1.1 Kwaliteitsborging bemonstering

Tijdens de bemonsteringen van grond- en grondwater ten behoeve van PFAS-analyses worden specifieke voorschriften gehanteerd om contaminatie tegen te gaan. De toetsingswaarden zijn ordegrößen lager dan gebruikelijk (ng/l in plaats van µg/l) en PFAS zijn aanwezig in zeer veel materialen, waaronder materialen die normaliter tijdens de bemonstering van grond en grondwater gebruikt worden. Om verontreiniging van buitenaf te voorkomen, moet worden gewerkt met PFAS-vrij materieel, materiaal en kleding (bevat vaak PFAS houdende Scotch guard of Gore-tex). Ook moet er worden gelet op het gebruik van wasverzachter, cosmetica (o.a. zonnebrandcrème en handcrème). Om de veldwerker te instrueren is er een bemonsteringsprotocol PFAS ontwikkeld, waarin staat aangegeven welke spullen wel en niet gebruikt kunnen worden en waar voorzichtig mee om gegaan moet worden (Bijlage E). Daarnaast hechten veel PFAS aan glas en watermonsters dienen niet te worden gefilterd in het veld (aangezien de glasvezel op het filter mogelijk PFAS kan absorberen) en niet worden opgeslagen in glazen flessen. Een overzicht van de materialen en artikelen die PFAS kunnen bevatten en daarom niet tijdens het veldwerk gebruikt moet worden is hieronder gegeven (zie ook figuur 15). Eventuele aanvaardbare vervangers zijn tussen haakjes aangegeven.

- Bemonsteringsapparatuur:
 - Pompen en slangen: Teflon™ en andere fluorpolymeer bevattende materialen (gebruik in plaats daarvan high density polyethyleen [HDPE] of siliconen slangen)
 - LDPE passieve diffusieve bags (gebruik in plaats daarvan HDPE).
- Monsteropslag:
 - LDPE of glazen flessen, Teflon™-inlages, chemische ijsverpakkingen (d.w.z. Blue ice®) (gebruik in plaats daarvan HDPE of polypropyleencontainers met HDPE of polypropyleen deksels/doppen, ijsblokjes in Zip-loc zakken)
 - Aluminiumfolie (kan gecoat zijn met PFAS).
- Velddocumentatie:
 - Waterdicht papier of behandeld papier, zoals veldboeken, plastic klemborden, markers, Post-its en andere plakpapierproducten (gebruik in plaats daarvan los papier, metalen klembord, balpen).
- Kleding:
 - Kleding of laarzen met Gore-Tex® of andere synthetische waterbestendige en/of vlekbestendige materialen, Tyvek-materiaal, wasverzachter (kleding bij voorkeur gemaakt van katoen).
- Persoonlijke verzorgingsproducten:
 - Cosmetica, vochtinbrengende crème, handcrème, zonnebrandcrème, etc.
- Voedsel en drank
 - Voorverpakt voedsel of verpakking van fastfood.

...



Figuur 15 Mogelijke oorzaken van contaminatie van het monstermateriaal tijdens bemonstering

Overige zaken die bij bemonstering van belang zijn:

- Ter controle worden bij grondwaterbemonstering blanco's van het bemonsteringsmateriaal genomen (kraanwater én kraanwater bemonsterd via de bemonsteringslangen).
- PFAS worden door de oppervlakte-actieve eigenschappen rond het grensvlak tussen bodemlucht en grondwater verwacht. Op basis van de tot op heden uitgevoerde onderzoeken zijn er echter geen aanwijzingen dat het plaatsen van een snijdende peilbuis voorkeur heeft boven het plaatsen van een reguliere peilbuis.
- Op basis van de theoretische vluchtigheid van PFOA zou bij bemonstering van PFOA een steekbus gebruikt moeten worden. Dit is echter op basis van de vluchtigheid onder milieumomstandigheden niet nodig (in aanwezigheid van water, zie ook paragraaf 7.1.2 hieronder). Indien vluchtige PFAS worden verwacht (bijvoorbeeld FTOH's) is een steekbus wel zinvol.

7.1.2 Beheersing veiligheid en gezondheid bij veldwerkzaamheden

Bij werken met verontreinigde grond en grondwater is het noodzakelijk om de aard, mate en duur van een (mogelijke) blootstelling aan verontreiniging te bepalen en op grond daarvan passende maatregelen te treffen. Voor het werken in en met verontreinigde grond zijn er door het CROW publicaties uitgebracht voor het systematisch bepalen van de veiligheids- en gezondheidsrisico's en de bijbehorende beschermende maatregelen (CROW-publicatie 400).

De CROW 400 geeft geen concrete invulling van de maatregelen die getroffen moeten worden. Dit moet per project bepaald worden door een deskundige (zoals voorgeschreven in de CROW 400).

De CROW-400 maakt onderscheid gemaakt tussen 'vluchtige' en 'niet vluchtige stoffen'.



Op basis van het kookpunt wordt PFOS als een 'niet vluchtige stof' en PFOA als een vluchtige stof aangemerkt. In de CROW-400 wordt de klassenindeling enerzijds gemaakt op basis van het gecorrigeerde gehalte naar standaard bodem en anderzijds op basis van de eigenschappen van een stof (wel of niet carcinogeen of mutageen / CM-stof).

Volgens de CROW 400 wordt PFOA aangemerkt als een vluchtige stof. Dit komt doordat de gegevens van de pure stof geëvalueerd worden (niet gedissocieerde stof). Hierbij wordt er geen rekening mee gehouden dat in het milieu PFOA wordt omgezet in het anion, waardoor deze niet vluchtig is en in de realiteit niet vanuit (vochtige) bodem en grondwater zal vervluchtigen.

Bij droge omstandigheden (stofvorming) en in het geval van turbulentie (vorming aerosolen) zou mogelijk wel overdracht van PFOA naar de luchtfase plaats kunnen vinden. Mogelijke blootstellingsroutes en specifieke klassenindeling voor het desbetreffende project dienen nader geëvalueerd worden door een deskundige.

De CROW 400 geeft een systematiek voor het indelen van stoffen in de klassen basishygiëne, oranje, rood en zwart. Hiervoor kunnen de toetsingswaarden conform tabel 6 voor PFOS en PFOA gebruikt worden. Voor 'vluchtige stoffen' wordt gekeken naar de interventiewaarde, voor 'niet vluchtige stoffen' wordt gekeken naar de SRC_{arbo} (serious risk concentration). Van een klasse zwart is bij PFOS en PFOA geen sprake, omdat deze voor de mens niet als een CM-stof worden aangemerkt¹⁴.

Tabel 6 Overzicht toetsingswaarden humane risico's grond en grondwater voor werken met verontreinigde grond en grondwater

Compartiment	PFOS	PFOA ¹⁵
Grond / sediment	6600 µg/kg SRC _{arbo} /MTR _{human, bodem}	900 µg/kg Interventiewaardeniveau/MTR _{humaan, bodem}
Grondwater	310 µg/l humane risico's, wonen met tuin	130 µg/l ¹⁶ humane risico's, wonen met tuin

14 PFOA wordt sinds oktober 2017 als carcinogeen klasse 2b aangemerkt (IARC, 2017). Dit betreft de klasse 'mogelijk carcinogeen voor de mens'. De CM-stoffen classificering van het SZW betreft carcinogene stoffen klasse 1 ('bewezen carcinogeen voor de mens'), derhalve worden PFOS en PFOA volgens deze systematiek niet als CM-stoffen ingedeeld.

15 Voor stoffen die volgens de CROW 400 als vluchtig worden aangemerkt geldt wel een bodemtypecorrectie. Bij niet vluchtige stoffen is geen bodemtypecorrectie van toepassing.

16 Voor stoffen PFOA, wat volgens de CROW 400 een vluchtige stof is, zou gekeken moeten worden naar de (ad-hoc) interventiewaarde van 0,39 µg/l. Deze is gebaseerd op een levenslange inname van 2 liter grondwater per dag. Bij het werken met verontreinigd(e) grond(water) is dit een onwaarschijnlijk scenario. Wij adviseren om voor grondwater te kijken naar de SRC_{humaan}.



7.2 PFAS Analyses

Hoewel er duizenden soorten geperfluoreerde en gepolyfluoreerde stoffen bestaan, wordt er bij de component specifieke analyse methode voor PFAS (HPLC-MS-MS; liquid chromatography, mass spectrometry) maar een klein deel van deze stoffen gemeten. Niet alle laboratoria hantieren hetzelfde analysepakket, maar over het algemeen worden tussen de 16 en 39 individuele PFAS verbindingen geanalyseerd, met een ketenlengte van 4 tot 14 koolstofatomen.

De HPLC-MS-MS wordt hieronder toegelicht. Daarnaast bestaan verschillende andere methoden om de som aan PFAS te analyseren, deze worden kort besproken. In onderstaande tabel is een kort overzicht gegeven van de verschillende analysemethoden en de mogelijkheid van de analysemethoden om ook het totaal aan precursors te kunnen meten. In de volgende paragrafen worden de methoden nader toegelicht.

Tabel 7 Overzicht analysemethoden

Analyse methode	Individuele componenten	Som parameter	Detectiegrenzen water	Detectie precursors	Ervaring in gebruik	Kosten
HPLC-MS-MS	Ja	Nee	0,65 - 1 ng/l	Enkele	Hoog	€€
AOF	Nee	Ja	1.000 ng/l	Ja (som)	Laag	€€€
PIGE/TOF	Nee	Ja	2.000-5.000 ng/l	Ja (som)	Laag	€
TOP	Ja	Ja	2 ng/l	Ja (verdeling in ketenlengte)	Opkomend	€€€€

7.2.1 Voorbehandeling milieumonsters

Evenals voor het veldwerk geldt hier dat glaswerk niet gebruikt mag worden. De monsters mogen ook niet gefiltreerd worden door middel van glasvezelfilters omdat veel PFAS de neiging hebben om aan glas te adsorberen. Voor filtratie (indien nodig) worden Mixed Cellulose Ester (MCE) membraanfilters gebruikt.

7.2.2 Standaard analysemethode HPLC-MS-MS

De HPLC-MS-MS (ook wel LC-MS-MS of HPLC-MS_n) methode is de meest gekozen en voor de hand liggende analyse, omdat deze de meest relevante, individuele PFAS verbindingen met een voldoende detectielimiet kan bepalen. De methode bestaat uit 3 stappen. Eerst worden de stoffen geëxtraheerd uit het water met vaste fase-extractie (SPE, solid phase extraction); vervolgens worden de verbindingen van de SPE geëluëerd en gescheiden met behulp van een HPLC (high pressure liquid chromatography) en als laatste gekwantificeerd met een MS-MS.

Tijdens SPE worden de polaire PFAS verbindingen geconcentreerd en zoveel mogelijk gescheiden van de verontreinigde en storende matrix. PFAS zonder polaire groep kunnen met deze methode dus niet geanalyseerd worden.



De scheiding van de verbindingen vindt plaats met een hogedruk vloeistof chromatograaf (HPLC). Over het algemeen komen kortere verbindingen eerder van de scheidingskolom dan langere verbindingen en vertakte isomeren eerder dan rechte isomeren.

Het type functionele groep heeft ook invloed op de retentietijd. Vertakte PFOS elueert bijvoorbeeld dus eerder dan lineaire PFOS.

De monsters kunnen andere verbindingen bevatten die tijdens de meting interfereren. Door een meervoudige massaspectrometer (MSn) te gebruiken worden deze interferenties verminderd. Er kunnen echter ook bij MSn analyses interferenties voorkomen door soortgelijke stoffen die co-elueren met de te analyseren stoffen. Dit kan resulteren in verhoogde detectiegrenzen.

In combinatie met de vaste fase-extractie kan deze methode in principe gebruikt worden voor PFAS met een polaire functionele groep in het molecuul, bijvoorbeeld de verbindingen PFUnA, PFDoA, PFHpS, PFDS en 6:2 FTS. Op dit moment worden door de meeste commerciële laboratoria standaard 16-39 verbindingen geanalyseerd (zie tabel 7). Het aantal te analyseren PFAS wordt beperkt door de hoeveelheid beschikbare standaarden. Daarnaast kunnen verschillende andere polaire verbindingen met deze werkwijze worden geanalyseerd. Een voorbeeld hiervan zijn de telomeerzuren (afbraakmetabolieten van telomeeralcoholen) (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Deze methode is echter nog niet in gebruik bij commerciële laboratoria.

De HPLC-MSn methode is geschikt om de polaire PFAS te analyseren in drinkwater, grondwater en oppervlaktewater met een detectieniveau van tot 0,65-1 ng/l per verbinding. In behandeld afvalwater ligt de detectiegrens voor PFAS iets hoger.

De haalbare detectielimieten voor grond en grondwater laten een neerwaartse trend zien, en ook sommige commerciële laboratoria kunnen inmiddels detectiegrenzen voor PFOS en PFOA van 0,1 µg/kg en 0,001 µg/l halen. Dit is 2-3 orde grootten lager dan gebruikelijk voor de meeste microverontreinigingen. Bij deze zeer lage detectielimieten treden echter vaker matrixstoringen op en is het risico op vertekening door crosscontaminatie groter. Voor het uitvoeren van een goede systeem- en risicoanalyse worden detectiegrenzen van 0,5 µg/kg en 0,005 µg/l voor grond en grondwater in eerste instantie voldoende geacht. Afhankelijk van lokale regels of specifieke situatie kan het zijn dat lagere detectiegrenzen wenselijk zijn (bijvoorbeeld Noord-Holland). Ook in het geval van een mogelijk risico op doorvergiftiging in vis (oppervlaktewater), is een lagere detectiegrens (0,0005 µg/l) nodig.

De analyse op de stoffen van het GenX proces (FRD902, FRD 903 en E1, of de afgeleide verbinding HFPO-DA) is nog geen gemeengoed, en de detectiegrens ligt bij commerciële laboratoria nog iets hoger (circa 1 µg/kg voor grond en 0,01-0,02 µg/l voor water). De toxiciteit van deze verbindingen is echter ook iets minder dan PFOS/PFOA (zie paragraaf 5.1).

7.2.3 Analyse van andere PFAS

Een beperkt aantal precursors kan geanalyseerd worden met de HPLC-MSn methode. Telomeeralcoholen en andere niet-polaire PFAS kunnen niet worden geanalyseerd met de HPLC-MSn-methode, omdat deze verbindingen niet kunnen worden geconcentreerd met behulp van vaste fase-extractie. Voor deze verbindingen is gaschromatografie (GC-MS) geschikt omdat telomeeralcoholen vluchtiger zijn.

De GC-MS methode (gas chromatografie massaspectrometrie) is al met succes gebruikt voor de analyse van PFAS in afvalwater. De extractie en concentratie van de verbindingen kan worden uitgevoerd met vloeistof/vloeistof-extractie met MTBE. De werking van de massaspectrometer van de GC-MS is vergelijkbaar met die van de HPLC-MS-MS methode.



Alleen wordt voor de chromatografie een gas gebruikt in plaats van een vloeistof. De detectiegrenzen tijdens de GC-MS waren 0,06 µg/l (6: 2 FTOH), 0,3 µg/l (8: 2 FTOH) en 0,6 µg/l (10: 2 FTOH). Met een gevoelige massaspectrometer kunnen deze detectie grenzen nog verlaagd worden.

7.2.4 Analyse van precursors buiten standaard pakket

Een precursor is een verbinding die het potentieel heeft om PFCA's of PFSA's te vormen. Vooral in brandblusschuim kunnen precursors voorkomen die niet met de reguliere standaard pakketten kunnen worden bepaald. In de reguliere PFAS analyse wordt maar een deel van de precursors geanalyseerd (bijvoorbeeld H4PFOS (=6:2 FTS), 8:2 FTS, PFOSA). Het merendeel van de precursors lijkt daarmee buiten het bereik van de chemische analyses te blijven en blijft daarmee onbekend of verborgen. Er zijn ruwweg twee manieren waarop de precursors toch min of meer zichtbaar kunnen worden gemaakt:

1. Totaal bepalingen organisch gebonden fluor (AOF, PIGE of TOF);
2. TOP-analyse, waarbij vrijwel alle precursors worden afgebroken tot wel analyseerbare PFAA's

Daarnaast wordt in de academische wereld ook LC-QTOF-MS-MS gebruikt (Liquid Chromatography Quadrupole Time Of Flight mass spectrometry) waarmee individuele PFAS kunnen worden bepaald (bepaling massa en vergelijking spectra met spectra uit database). Deze methode wordt in de praktijk voor milieumonsters echter weinig toegepast.

De uitbreiding van het reguliere analyse-pakket met een totaal organisch gebonden fluor analyse of een TOP-analyse, waarbij alle precursors worden omgezet naar perfluorverbindingen, is zinvol als de aanwezigheid van precursors wordt verwacht. Dat is onder andere het geval bij bronlocaties waar brandblusschuim is toegepast, maar kan ook het geval zijn op locaties waar andere typen PFAS zijn toegepast (bijvoorbeeld textielindustrie). De TOP-analyse kan dan worden ingezet op enkele monsters waarin met de reguliere analyse relevante hoeveelheden PFAS zijn aangetoond. Het uitvoeren van een enkele analyse is op dit moment prijstechnisch niet interessant.

Ad. 1. Totaal bepalingen organisch gebonden fluor

Bij totaal bepalingen van fluor in het milieumonster is het belangrijk om de organisch gebonden fluor te bepalen en niet het vrije fluoride (F⁻) wat reeds aanwezig kan zijn in het milieumonster. Vrij fluoride is namelijk van nature reeds aanwezig in milieumonster in gehalten in die op kunnen lopen tot enkele honderden microgrammen per liter. PFAS bevatten organisch gebonden fluoride, wat aanwezig is in gehalten in de orde grootte van nanogrammen tot microgrammen per liter.

Bij een totaal bepaling van organisch fluor wordt geen onderscheid gemaakt in welk type verbinding aanwezig is. Het is een somparameter, waarbij de geanalyseerde hoeveelheid vrije fluoride vertaald dient te worden naar een totale hoeveelheid PFAS.



Er worden verschillende analysemethoden toegepast voor de bepaling van de totale hoeveelheid organisch gebonden fluor:

- Adsorbable organofluorine (AOF): Bij deze methode worden de organisch gebonden fluor bestanddelen uit het monster geëxtraheerd met behulp van actief kool waarna de totale hoeveelheid F wordt bepaald met combustion ion chromatography. De detectielimiet gaat tot circa 1 µg/L fluoride. Deze verwachting is wel dat door verbeterde analysetechnieken de detectiegrens kan gaan dalen.
- Particle-induced gamma emission (PIGE) Spectroscopy, dit is een totaal organisch fluor methode. Bij deze methode worden eerst de organisch gebonden fluor bestanddelen uit het monster geëxtraheerd door solid phase extraction, waarna de totale hoeveelheid fluor gemeten wordt. Totaal fluor wordt gemeten met een detectie limiet van 2-5 µg/l fluoride. Het is relatief snelle en goedkope methode om te bepalen of er fluorverbindingen aanwezig zijn, maar de detectielimiet is vrij hoog.

Ad. 2. TOP analyse

Door middel van de TOP analyse (total oxidizable precursors, ook wel TOPA genoemd) wordt een totale hoeveelheid PFAS bepaald die door natuurlijke processen in het milieu (onder andere biologische afbraak) omgezet kunnen worden in de standaard PFAS verbindingen die in het milieu niet verder afbreken. Het grote voordeel van de TOP analyse is dat ook de 'verborgen' PFAS verbindingen worden gekwantificeerd, en dat inzicht wordt verkregen in de ketenlengte van de precursors.

Arcadis heeft in samenwerking met ALcontrol in de UK (nu ALS) de TOP analyse ontwikkeld. Deze aanpak wordt meer en meer gebruikt om het brede spectrum van PFAS te kunnen analyseren. De TOP methode is een analyse waarbij eerst het basispakket PFAS wordt geanalyseerd met behulp van de standaard HPLC-MSn methode. Vervolgens wordt het monster geoxideerd met hydroxylradicalen en opnieuw geanalyseerd op het basispakket PFAS (Houtz en Sedlak, 2012). De oxidatiestap zet de precursors in het monster om in standaard PFAS verbindingen (voornamelijk perfluorcarboxylzuren), ofwel niet volledig gefluoreerde verbindingen worden omgezet in volledig gefluoreerde verbindingen die wel onderdeel uitmaken van de standaard analysepakketten. Bij de oxidatiestap worden door thermolyse van persulfaat hydroxylradicalen gegenereerd.

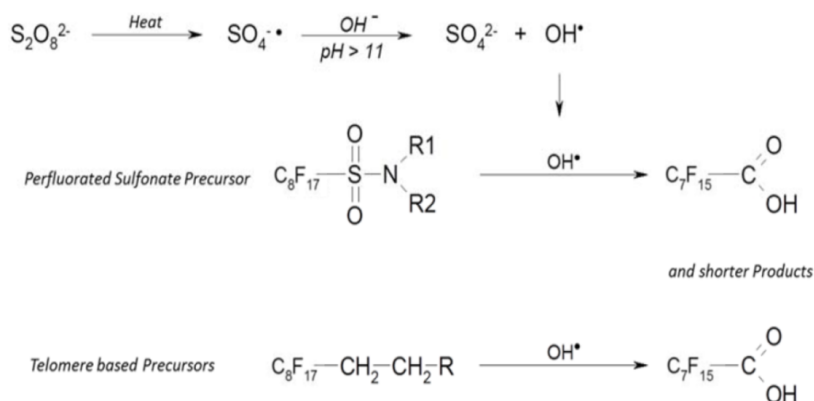
Door deze radicalen worden alle aanwezige functionele groepen omgezet in voornamelijk perfluorcarbonszuren en in mindere mate PFSA's. Deze overgebleven verbindingen kunnen gemakkelijk geanalyseerd worden met behulp van de standaardmethoden.

Ter controle van de volledigheid van de oxidatiestap wordt C13-gelabeld 6:2 FTS aan het monster toegevoegd vóór oxidatie. Deze component dient na de oxidatiestap verdwenen te zijn.

Het monster wordt geanalyseerd voor en na oxidatie en de verandering in concentratie van PFAA's is indicatief voor de totale hoeveelheid en samenstelling van de precursors. Aanvullend onderzoek is nodig om te bepalen of alle precursors worden omgezet in perfluorcarbonszuren gedurende de hoge temperatuur oxidatie. Uit onderzoek blijkt al wel dat 62-100% van de precursors in AFFF-blusschuim worden omgezet (Houtz en Sedlak, 2012). Het is mogelijk om de effectiviteit van de voorbereidingsstap te controleren met behulp van analyse van totaal fluor.



De TOP analyse is momenteel beschikbaar in het Verenigd Koninkrijk, Australië, Duitsland en Canada, met een detectielimiet tot circa 2 ng/L (ppt). Deze methode is onder ontwikkeling bij meerdere laboratoria en is en wordt in Nederland volop toegepast bij het onderzoek op de meetlocaties in het kader van het Handelingskader PFAS. Op sommige locaties is daarbij vastgesteld dat de hoeveelheid gemeten van sommige individuele PFAS na oxidatie een veelvoud bedraagt van de hoeveelheid vóór oxidatie. Precursors kunnen onder natuurlijke omstandigheden afbreken tot volledig (per) gefluoreerde verbindingen; de gemeten milieumonsters bevatten een grotere potentie voor perfluorverbindingen dan zou worden gemeten met een standaard analyse.



Figuur 16 Weergave van het afbraakproces van precursors tijdens de TOP analyse

7.2.5 Normen en accreditatie

Wereldwijd is er een aantal normmethoden ontwikkeld om de bepaling van PFAS te standaardiseren. Alle normen gebruiken HPLC-MSn maar per methode is er verschil in het aantal stoffen dat geanalyseerd kan worden en welke matrix de methode toegepast kan worden.

ISO 25101:2009(E)

De internationale standaardmethode voor de bepaling van PFAS in water is de ISO norm: ISO 25101:2009(E) (Water quality – Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) - Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry). De methode beschrijft echter alleen de analyse van PFOS en PFOA.

US EPA Methode 537

In Amerika wordt voor drinkwater de US EPA Methode 537 gebruikt. (Method 537: Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography / tandem mass spectrometry (LC/MS/MS); EPA/600/R08/092). Met deze methoden kunnen 14 PFAS geanalyseerd worden.

DIN 38407 en 38414

In Duitsland zijn er normen voor zowel de bepaling van PFAS in water als in slib, compost en grond. De DIN normen beschrijven de analyse van de meeste PFAS.

- DIN 38407-42:2011-03 (F 42) Analysis of selected perfluorinated compounds (PFC) in water – Method via high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) after solid phase extraction (DIN, 2011a);
- Grond: DIN 38414-14 (S14) Analysis of selected perfluorinated compounds (PFC) in sludge, compost and soil – Method via high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) (S14) (DIN, 2011b).



De (grond)watermonsters vallen in Nederland niet onder het accreditatieschema AS3000. Veel van de PFAS analyses voor de Nederlandse markt worden in Duitsland uitgevoerd conform de DIN 38407-42 norm.

7.2.6 Samenstelling analysepakketten en overige aandachtspunten

Vaak worden alleen PFOS en PFOA aangevraagd bij analyse, echter om een goed beeld van de aanwezigheid van PFAS te krijgen bestaan verschillende analysepakketten. Er zitten verschillen in de PFAS-pakketten van verschillende labs. In tabel 8 is aangegeven welke stoffen onderdeel bij de meeste commerciële laboratoria in standaardpakketten geanalyseerd kunnen worden. Opgemerkt moet worden dat dit de huidige stand van zaken is, en dat de gerapporteerde componenten afhankelijk zijn van het type pakket dat wordt aangevraagd. Aangeraden wordt om altijd de laatste informatie bij de laboratoria aan te vragen.

Voor generiek onderzoek naar PFAS wordt voorgesteld om minimaal de C4-C10 perfluorverbindingen en de precursors 6:2 en 8:2 FTS te analyseren. Deze parameters zijn opgenomen in de meest voorkomende analysepakketten.

Op enkele brandbluslocaties zijn ook significante concentraties C11 en C12 verbindingen aangetroffen en aanvulling van het pakket op deze verbindingen voor bluslocaties kan zinvol zijn. Ook andere bronnen van verontreiniging kunnen aanleiding geven voor uitbreiding van het analysepakket (bijvoorbeeld textielindustrie of n.a.v. TOP/TOF analyse).

Indien specifiek onderzoek wordt verricht in het kader van verhoogde achtergrondconcentraties (Haarlemmermeer, Zuid-Holland), dan zijn vooral PFOA en PFOS relevant, maar de uitbreiding met de overige parameters levert doorgaans niet of nauwelijks extra kosten op en geeft wel meer inzicht in de verschillende PFAS aanwezig, wat belangrijk kan zijn in relatie tot saneringsmogelijkheden.



Tabel 8 Analysepakketten verschillende laboratoria

Stofnaam	Afkorting	Ketenlengte	In analysepakket?
Perfluorcarbonszuren			
Perfluorbutaanzuur	PFBA	4	Ja
Perfluorpentaanzuur	PFPeA	5	Ja
Perfluorhexaanzuur	PFHxA	6	Ja
Perfluorheptaanzuur	PFHpA	7	Ja
Perfluoroctaanzuur	PFOA	8	Ja
Perfluornonaanzuur	PFNA	9	Ja
Perfluordecaanzuur	PFDA	10	Ja
Perfluorundecaanzuur	PFUnA	11	Ja
Perfluordodecaanzuur	PFDoA	12	Meestal
Perfluortridecaanzuur	PFTDA	13	Meestal
Perfluortetradecaanzuur	PFTeDA	14	Meestal
Perfluorsulfonzuren			
Perfluorbutaansulfonzuur	PFBS	4	Ja
Perfluorpentaansulfonzuur	PFPeS	5	Soms
Perfluorhexaansulfonzuur	PFHxS	6	Ja
Perfluorheptaansulfonzuur	PFHpS	7	Soms
Perfluoroctaansulfonzuur	PFOS	8	Ja
Perfluordecaansulfonzuur	PFDS	10	Meestal
Precursors			
7H-Dodecaanfluorheptaanzuur	HPFHpA	7	Soms
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctaansulfonzuur	6:2 FTS/H4PFOS	8	Ja
1H,1H,2H,2H-Perfluordecaansulfonzuur	8:2 FTS	10	Meestal
1H,1H,2H,2H-Perfluordodecaansulfonzuur	10:2 FTS	12	Soms
Perfluoroctaansulfonamide	PFOSA	8	Meestal
3,7-Dimethylperfluoroctaanzuur	3,7-DMPFOA	8 (10)	Soms
2H,2H-Perfluordecaanzuur	H2PFDA	10	Soms
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecaanzuur	H4PFUnA	11	Soms
Overige			
GenX (FRD 902 + FRD 903)	GenX / HFPO-DA		Op aanvraag
Total oxidizable precursors	TOP(A)		Op aanvraag



Overige zaken die bij bepaling en de evaluatie van de analyse van PFAS van belang zijn:

- Gevoeligheid voor invloeden van buitenaf: Bij de bemonstering en analyse van PFAS is het van belang om rekening te houden met de eigenschappen van de PFAS verbindingen. Sommige PFAS kunnen zich hechten aan glas, het gebruik van glas en glasvezelfilters in het lab wordt daarom afgeraden. PTFE en teflon materiaal in de monsterpotjes of de apparatuur kan zorgen voor verontreinigingen tijdens de analyse.
- Gelaagdheid in monsters: Door de oppervlakte actieve eigenschappen van PFAS kan in (grond)watermonsters gelaagdheid ontstaan, PFOA zit bijvoorbeeld graag op het grensvlak tussen lucht en water. Goed homogeniseren voor analyse is hierdoor erg belangrijk.

8 Hergebruik en sanering

De technieken waarmee PFAS verontreinigingen kunnen worden aangepakt zijn beperkt. De meeste technologieën die voor de reguliere verontreinigingen kunnen worden toegepast zijn niet toepasbaar voor PFAS verontreinigingen, zoals bodemluchtextractie, persluchtinjectie en biologische afbraak. Dit komt door de lage vluchtigheid van de PFAS en de slechte afbreekbaarheid van de verbindingen.

De gangbare chemische afbraakmethoden (bijvoorbeeld Fenton's reagens, nulwaardig ijzer) zijn niet sterk genoeg om PFAS volledig af te kunnen breken (Vecitis et al., 2009). Methoden die wel ingezet kunnen worden zijn ontgraving en grondwateronttrekking, met navolgend adsorptie op bijvoorbeeld actief kool. Aandachtspunten hierbij zijn de navolgende verwerking van de grond of het actief kool. Zeer hoge temperaturen zijn nodig om PFAS volledig af te breken (Yamada et al., 2005). Ook de lage toetsingswaarden voor grond- en grondwater, welke tot drie ordegrottes lager liggen dan voor reguliere verontreinigingen, vormen een uitdaging.

De grote range aan PFAS en PFAS precursors aanwezig vormt een aandachtspunt voor saneringsmethoden. Methoden die effectief zijn voor PFOS en PFOA zijn niet automatisch ook met een effectief voor andere PFAS. Wanneer tijdens haalbaarheidstesten alleen naar PFOS of PFOA gekeken wordt, is de kans groot dat de methode niet effectief is voor de overige PFAS en de precursors. Bij afbraakmethoden dient daarnaast goed gekeken te worden naar de afbraakproducten. Bij afbraak van PFAS worden veelal niet afbreekbare en/of toxische tussen- of eindproducten gevormd.

In de navolgende paragrafen wordt nader ingegaan op hergebruik, de toepasbare saneringsmethoden en op de ontwikkelingen op het gebied van saneren van PFAS.

8.1 Hergebruik van ontgraven grond

Voor hergebruik van grond met niet-genormeerde stoffen, geldt de nul-norm. Dit betekent dat hergebruik van grond met PFAS niet mogelijk is, tenzij lokaal beleid hergebruik toestaat. Doordat PFAS op dit moment op veel locaties in licht verhoogde gehalten (meestal minder dan 10 µg/kg) worden aangetroffen, houdt dit momenteel het hergebruik van met PFAS verontreinigde grond in Nederland tegen. Er wordt daarom hard gewerkt aan een (praktisch uitvoerbaar) kader voor hergebruik in onder andere de gemeenten Dordrecht en Haarlemmermeer.

8.2 Ontgraven en reinigen van grond (in-situ en ex-situ)

Met PFOS verontreinigde grond mag sinds het najaar van 2016 niet zondermeer worden gestort omdat verwacht wordt dat er binnen vijf jaar een reinigingsmethode voor PFOS beschikbaar komt (Provincie Noord-Holland, 2017).

Daarnaast zijn (oude) stortlocaties een mogelijke bron van PFAS omdat, indien er PFAS houdend materiaal is gestort, de PFAS nog vele jaren na de stort kunnen naleveren en de (biologische) behandeling van het percolaatwater PFAS niet afbreekt (Weber et al., 2011).



Naar de verwerking van ontgraven grond wordt momenteel onderzoek gedaan. Extractieve reiniging biedt perspectief (zie ook paragraaf 8.2.3). In het geval van een aanvraag voor niet-reinigbaarheid van de bodem bij Bodem+, wordt getoetst of die gronden al dan niet vallen binnen het toepassingsbereik van de techniek extractieve reiniging zoals die is omschreven in de richtlijn herstel en beheer bodemkwaliteit (Notulen Implementatieteam Bbk d.d. 23 januari 2018).

Tot op heden is het ontgraven van met PFAS-verontreinigde grond en navolgende verbranding bij hoge temperatuur de meest robuuste saneringsmethode voor grond. Dit is echter een zeer kostbare techniek, waardoor de zoektocht naar andere technieken verder gaat. Andere technieken voor grond richten zich op het binden van de PFAS aan de grond (solidification/stabilisation) of soil washing (extractieve reiniging). Deze methoden worden hieronder nader toegelicht.

8.2.1 Verbranding

Voor de volledige verbranding van PFAS zijn hoge temperaturen nodig, van 1.000 tot 1.200 °C. Bij lagere temperaturen vindt reeds destructie van PFAS plaats, maar is de afbraak niet volledig en ontstaan tussenproducten.

Alhoewel PFOS gebruikt wordt om branden te blussen, is de thermische stabiliteit van PFOS beperkt, doordat de koolstof-zwavelbinding van de kop van het molecuul vrij makkelijk verbroken wordt (Giesy, 2010). Hierbij blijft een thermisch stabiele volledig gefluoreerde staart van het molecuul over. PFOS en perfluorsulfonamides hebben voor 99% afbraak temperaturen van circa 600 °C nodig. Bij deze temperatuur resulteert verbranding in meerdere bijproducten zoals C₁ en C₂ perfluoralkanen, 1,1-difluoretheen (alleen bij PFOS), fluorbenzeen en 1,2-difluoretheen (beide alleen bij de perfluorsulfonamides). Bij 900 °C was de concentratie van deze tussenproducten een stuk lager. De vorming van deze tussenproducten en de thermische stabiliteit hiervan komen overeen met eerder uitgevoerde testen met perfluoralkanen. (Yamada en Taylor, 2003). Bij verbranding van met fluortelomeerpolymeren behandelde (polyester/cellulose) stoffen werd 99,9% verbranding behaald bij 725 °C voor de behandelde stoffen en bij 1000 °C voor de fluortelomeerpolymeren zelf (Yamada et al., 2005). Bij temperaturen onder de 1000 °C werd een reeks aan (niet identificeerbaar met gebruikte detectiemethoden) afbraakproducten gedetecteerd. PFOA is wel gemeten, maar werd niet gedetecteerd (Yamada et al., 2005). Van PFOA en PFOA-zouten verdwijnt 99% bij temperaturen in de range van 300-350 °C.

Volgens een studie van Huber et al. (2009) werden bij de verbranding van fluorpolymeren (vnl PTFE) tussen temperaturen van 750 °C en 1050 °C, tetrafluormethaan, trifluormethaan, hexafluorethaan, tetrafluoretheen en hexafluorpropeen als belangrijkste reactieproducten gevormd.

Tijdens een oriënterend onderzoek van de Nederlandse Vereniging voor Procesmatige Grondwerkingsbedrijven (NVPG) is gangbare thermische reiniging getest voor PFOS en PFOA. Dit omvat het uitdampen van de verbindingen bij 500 tot 600 °C, gevolgd door naverbranding bij circa 750 °C. Dit leidde voor zowel PFOS als PFOA niet tot de gewenste resultaten (NVPG, 2017, 2018). Testen in het buitenland laat hetzelfde beeld zien (Javaherian et al., 2016).



8.2.2 Stabilisatie/solidificatie

Stabilisatie/solidificatie is niet gebaseerd op het verwijderen van de verontreiniging, maar op het vastleggen hiervan in de bodemmatrix waardoor er geen uitloging naar grondwater meer plaatsvindt:

- Solidificatie is gebaseerd op het verharden van de bodemmatrix, waardoor water niet meer in de bodemmatrix kan dringen en derhalve geen uitloging plaats kan vinden. Verschillende cementmengsels worden met de bodem gemengd. Hierdoor ontstaat een vaste matrix. De uitloging van de verontreiniging hangt af van de mengverhouding en toegepaste hoeveelheden.
- Stabilisatie is gebaseerd op het toevoegen van additieven aan de bodem, welke de binding van PFAS aan de bodem versterken. De bodem blijft doorlaatbaar voor water, maar door de sterke binding van PFAS aan de additieven in de bodem vindt geen uitloging van PFAS meer plaats.

Stabilisatie en solidificatie kunnen in-situ en ex-situ toegepast worden.

Beide methoden zijn toepasbaar voor PFAS. Beide zijn voor zover bekend nog niet full-scale toegepast. Voor stabilisatie zijn er verschillende typen additieven op de markt die kunnen worden gebruikt, zoals stoffen gebaseerd op klei, mineralen of organische stof.

Adsorptie gebeurt voornamelijk door elektrostatische interactie en/of hydrofobische interactie. PFOS en PFOA komen, zoals eerder aangegeven, onder natuurlijke omstandigheden voor als anionen. De pH speelt daarom een belangrijke rol bij adsorptie.

8.2.3 Soil washing (natte reiniging)

Afhankelijk van het bodemtype kan soil washing haalbaar zijn. Hierbij wordt de PFAS in slib en/of het waswater geconcentreerd en wordt een schone zandfractie uitgewassen. Het bodemtype en typen PFAS aanwezig bepalen in sterke mate de haalbaarheid van de techniek. Ook moet bij de laboratoriumtesten en uitvoering goed gelet worden op mogelijk adsorptie van PFAS aan plaatsen waar dit niet bedoeld is (bijvoorbeeld aan glas), wat de resultaten kan beïnvloeden.

Een oriënterend onderzoek van de NVPG heeft uitgewezen dat extractieve reiniging hoopvol is en dat naar verwachting een verwijderingsrendement van 90% voor PFOS en PFOA gerealiseerd kan worden (NVPG, 2017, 2018). Deze rendementen zijn vergelijkbaar met andere organische verontreinigingen. Het residu zal moeten worden gestort of verbrand bij hoge temperatuur, en ook het waswater dient behandeld te worden.

Op basis van de resultaten van uitloogtesten en de mate van adsorptie van PFOS en PFOA aan de bodem is PFOA waarschijnlijk makkelijker van de bodem te desorberen dan PFOS.



8.3 Saneren van grondwater

Het reinigen van water verontreinigd met PFAS betreft veelal het behandelen van grote volumestromen grondwater met relatief lage concentraties (vergeleken met conventionele verontreinigingen). Dit is mede ingegeven door de lage toetsingswaarden voor PFAS in grondwater en drinkwater. Waterstromen (afvalwater, grondwater, bluswater, etc.) verontreinigd met PFAS wordt in de meeste gevallen behandeld door middel van actiefkool adsorptie. Dit werkt goed voor de langketenige PFAS zoals PFOS en PFOA, maar minder goed tot zeer slecht voor PFAS die uit korte ketens bestaan.

De adsorptiecapaciteit van actief kool voor PFOS en PFOA is laag vergeleken met andere verontreinigingen. Ook dient het actief kool vervolgens bij hoge temperatuur (1000 °C) verbrand te worden om volledige afbraak te garanderen. Vanwege de lage efficiëntie van actief kool voor PFAS wordt door wetenschappers en bedrijven verder gezocht naar haalbare alternatieven, waaronder alternatieve adsorptiemedia, ionenwisseling, scheiding en andere chemische, thermische, oxidatieve en reductieve technieken. Over het algemeen zijn de technieken geëvalueerd voor een beperkt aantal stoffen, veelal alleen voor PFOS en PFOA. Aandachtspunten hierbij zijn:

- de aanwezigheid van andere PFAS (kortketenig en langketenig);
- de aanwezigheid van precursors (verbindingen die af kunnen breken tot perfluorcarbonzuren en -sulfonzuren) en het effect van de techniek op precursors (gedeeltelijke afbraak);
- de adsorptie van PFAS aan allerlei media tijdens de proeven (bijvoorbeeld glas);
- de afbraak van PFAS tot ongewenste tussenproducten.

In figuur 17 is weergegeven in welk stadium de verschillende technieken zich bevinden. Technieken die rechtsboven zijn weergegeven zijn de meest haalbare en volwassen technieken, de technieken linksonder zijn niet geschikt als reinigingsmethode voor PFAS. Daartussen bevinden zich technieken die zich nog in een experimentele fase bevinden (onderin de figuur) of die niet toepasbaar of minder effectief zijn (aan de linkerkant van de figuur).



Figuur 17 Praktische toepasbaarheid van verwijderingstechnieken voor PFAS in water



Hierna wordt ingegaan op de verschillende waterbehandelingstechnieken uit de figuur. De verschillende technieken zijn ingedeeld op basis van de verschillende typen verwijdering; adsorptie, scheiding en afbraak.

8.3.1 Adsorptie

Actief kool

Actief kool is momenteel de meest gebruikte methode voor behandeling van PFAS houdend grondwater, drinkwater en afvalwater. Actief kool wordt veelvuldig ingezet voor de verwijdering van hydrofobe verontreinigingen uit water, en is ook effectief voor PFOS en PFOA, alhoewel de adsorptiecapaciteit voor deze verbindingen beperkt is. In het algemeen geldt het volgende:

- Actief kool met meso- en macroporiën lijken effectiever te zijn voor PFAS dan actief kool met veel microporiën.
- Niet alleen hydrofobe interactie, maar ook ionenwisseling speelt een rol bij de adsorptie van PFAS aan actief kool.
- De pH speelt een rol, net als de ketenlengte van de PFAS (analoog aan de alkanen). Aangezien PFAS bij de meeste pH's als anion voorkomen is adsorptie sterker bij lagere pH dan bij hogere pH. Een toenemende ketenlengte zorgt voor toenemende adsorptie (Merino et al., 2016).
- De aanwezigheid van organische stof in het water heeft een negatief effect op de adsorptie van PFAS aan actief kool. Het organische stof kan de doorlaatbaarheid van het actief kool beïnvloeden en vertoont competitie met PFAS om adsorptieplekken.
- Actief kool is minder effectief voor kortketenige PFAS zoals PFBA (perfluorobutaanzuur) en PFHxA (perfluorhexaanzuur) (Xiao et al., 2017).
- De regeneratie of nabehandeling van actief kool is een aandachtspunt. Om de verdere verspreiding van PFAS in het milieu te voorkomen is de thermische behandeling van het verzadigde kool noodzakelijk. Uit onderzoek is gebleken dat bij 700 tot 1000 °C geen PFOS, PFOA en PFHxS meer achterblijven in het actief kool, maar bij temperaturen van 800 tot 900 °C bleven wel kortketenige PFAS detecteerbaar in de afgassen. Een temperatuur van circa 1000 °C is nodig om ook die componenten in de gasfase af te breken (Watanabe et al., 2016).

Ionenwisseling

Verschillende typen ionenwisselaars kunnen effectief zijn voor PFAS, over het algemeen hebben ze een vergelijkbare effectiviteit als actief kool. Ionenwisseling is, net als actief kool, veelal minder effectief voor kleinere PFAS. Ionenwisselaars kunnen geregenereerd worden (met bijvoorbeeld methanol) en zijn daardoor op de langere termijn mogelijk kosteneffectiever. Regeneratie van de methanol vormt hierbij wel een aandachtspunt

Andere adsorptiematerialen

Er vindt veel onderzoek naar andere adsorptiematerialen plaats. Verschillende mineralen (rijk aan ijzer, silicium, magnesium, aluminium) vertonen adsorptiecapaciteit voor PFAS, in een kort tijdsbestek en met een hoge adsorptiecapaciteit. Hierbij zijn waarschijnlijk zowel fysische en chemische adsorptie van belang. Deze technieken zijn echter nog niet in de praktijk toepasbaar.



8.3.2 Scheidings- of separatietechnieken

Nanofiltratie en omgekeerde osmose

Door de grootte van de PFAS moleculen zijn nanofiltratie en omgekeerde osmose beide behandelingstechnieken die ook voor PFAS ingezet kunnen worden. Het voordeel hiervan is dat ze werken voor de meeste typen PFAS. Nadeel zijn de hoge kosten en de relatief grote volumestroom van het concentraat (20-25%). Omdat dit PFAS houdend is, is verdere behandeling noodzakelijk.

Door de concentratie door middel van nanofiltratie en omgekeerde osmose heeft deze aanvullende behandeling mogelijk een hoger rendement; echter, wanneer de eindconcentratie in het geloosde water de belangrijkste toetsingsparameter is dan heeft deze concentratiestap mogelijk een averechts effect.

Ozofractionation

Ozofractionation is gebaseerd op injectie van ozon in de vloeistof, als zeer kleine belletjes. De ozon breekt de PFAS niet af, maar er vindt een scheidingsproces plaats door de kleine belletjes. De PFAS moleculen, met hun hydrofobe staart en hydrofiele kop, verzamelen zich op het grensvlak van lucht en water, en worden door de belletjes naar het wateroppervlak verplaatst. Hiermee wordt het verontreinigde volume sterk gereduceerd. De verzamelde PFAS moeten vervolgens verder verwerkt worden, bijvoorbeeld door verbranding bij hoge temperatuur.

Voor C4-C8 PFCA's en PFSA's is een rendement gehaald van meer dan 99.9%, bij een influentconcentratie van 82 µg/l PFAS (effluentconcentratie 0.05 µg/l). Het geconcentreerde water kan tot 31.000 µg/l PFAS bevatten. Een organische belading in het water lijkt hier minder mee te spelen, dit wordt grotendeels afgebroken door ozon (Evocra, 2016).

Precipitatie / elektrocoagulatie

Precipitatie / elektrocoagulatie is gebaseerd op de adsorptie van PFAS aan neerslagen die ter plekke worden gegenereerd. Hierbij wordt een elektrische stroom door de oplossing geleid aan de hand van een anode en een kathode (en veelal een elektrolyt zoals NaCl). Afhankelijk van het type anode worden metaalhydroxides gevormd zoals ijzerhydroxides, aluminiumhydroxides of zinkhydroxides. Daarnaast wordt waterstofgas gevormd aan de kathode, wat zorgt voor transport van PFAS naar het wateroppervlak. De resultaten in laboratoriumonderzoeken zijn wisselend. IJzer- en zinkhydroxides lijken goede resultaten te geven, met aluminiumhydroxides zijn minder goede resultaten behaald.

Deze technologie kan geschikt zijn als eerste stap van PFAS verwijdering, het is niet zozeer geschikt voor het behalen van concentraties in de ordegrrootte van nanogrammen per liter.

8.3.3 Afbraak

Biologische afbraak

Bij biologische afbraak van PFAS ontstaan PFCA's en PFSA's als stabiele eindproducten. Deze PFCA's (waaronder PFOA) en PFSA's (waaronder PFOS) kunnen niet microbiologisch afgebroken worden. Fluortelomeren bestaan uit een volledig gefluoreerde koolstofketen met (meestal) twee koolstofatomen waar waterstofatomen aan gebonden zijn. Dit niet-geperfluoreerde deel kan wel afgebroken worden. Hierbij ontstaan vervolgens de PFSA's en de PFCA's, die niet verder afgebroken kunnen worden. Deze laatste verbindingen zijn problematisch in het milieu. Biologische afbraak is daarom geen geschikte methode om PFAS uit het milieu te verwijderen.



Chemische afbraak

Voor chemische afbraak zijn extreme omstandigheden nodig, zoals zeer hoge temperaturen en zeer oxidatieve of zeer reductieve condities. Aandachtspunt is de volledige afbraak van de verontreiniging en het vaststellen van de fluoride massabalans.

Het is wenselijk dat de organisch gebonden fluor van eventuele gefluoreerde tussenproducten volledig tot vrij fluoride worden afgebroken, zodat er geen fluorhoudende restproducten overblijven.

Sonolyse

Bij toepassing van sonolyse wordt een akoestisch signaal (ultrasoon) door het water gestuurd. Dit geluid creëert minuscule drukgolven in het water, waarbij belletjes ontstaan die uit elkaar klappen. De belletjes knappen in minder dan een microseconde uit elkaar, waarbij binnenin de belletjes een hoge druk en extreme temperaturen tot 4700 °C ontstaan (Moriwaki et al., 2005; Cheng et al., 2008, 2009). Onder deze omstandigheden kunnen PFAS afgebroken worden.

In demiwater is de afbraak van PFAS meer efficiënt dan in milieumatrices. Door de aanwezigheid van andere organische stoffen is bijvoorbeeld tijdens onderzoek naar de afbraak van PFOS en PFOA in percolaatwater van een stort een 61% lagere afbraak voor PFOS en 56% lager voor PFOA gemeten, ten opzichte van dezelfde uitgangskonzentraties in demiwater (Cheng et al., 2008).

Ook de aanwezigheid van anorganische componenten zoals bicarbonaat kan de effectiviteit beïnvloeden. De meest voorkomende kationen hadden een verwaarloosbaar effect (Cheng et al., 2009).

Chemische oxidatie, -reductie en fotolyse

Standaard chemische oxidatie, -reductie en fotolyse technieken zijn niet effectief voor PFAS. Hiervoor zijn specifieke omstandigheden nodig (specifieke katalysatoren, elektrochemische oxidatie etc.). In de literatuur wordt een afbraakroute voorgesteld waarbij eerst de kop (sulfonyl- of carbonzylgroep) wordt verwijderd en vervolgens stapsgewijs CF₂-groepen worden verwijderd (Gomez-Ruiz et al., 2017). Aandachtspunt hierbij is de volledige afbraak, zodat geen schadelijke tussenproducten worden gevormd. PFCA's lijken makkelijker afbreekbaar te zijn dan PFSA's. Deze technieken bevinden zich nog op laboratoriumschaal.



9 Literatuurlijst

- ATSDR (2015). Draft toxicological profile for perfluoroalkyls. U.S. Department of Health and Human Services. August 2015.
- Australia (2017). Perfluorinated chemicals in food. Australia New Zealand Food Standards.
- Backe, W.J., Day T.C., Field, J.A. (2013). Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foams Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by non-Aqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science & Technology*, 47 (10) 5226-34.
- Barzen-Hanson, K.A., Field, J.A. (2015). Discovery and implications of C2 and C3 perfluoroalkyl sulfonates in aqueous film forming foams (AFFF) and groundwater. *Environmental Science & Technology Letters*, 2015 2(4), 95-99.
- Barzen-Hanson, K.A., S.C. Roberts, S. Choyke, K. Oetjen, A. McAlees, N. Ridell, R. McCrindle, P.L. Ferguson, C.P. Higgins, J.A. Field (2017). Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater. *Environmental Science and Technology*, 51:4, 2047-2057.
- Beekman, M., P. Zweers, A. Muller, W. de Vries, P. Janssen, M. Zeilmaker (2016). Evaluation of substances used in the GenX technology by Chemours, Dordrecht. RIVM letter report 2016-0174.
- Bodar, C., J. Lijzen, C. Moermond, W. Peijnenburg, E. Smit, E. Verbruggen, M. Janssen (2011). Advies risicogrenzen grond en grondwater voor PFOS. RIVM Briefrapport 60105002/2011.
- Brunn-Poulsen, P., L.K. Gram, A. A. Jensen., A. A. Rasmussen, C. Ravn, P. Møller, C.R. Jørgensen, K. Løkkegaard (2011). Substitution of PFOS for use in non-decorative hard chrome plating. Danish Ministry of the Environment, Environmental Project no. 1371.
- Buck R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A., Kannan, K., Mabury, S. A., Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7(4): 513-541.
- Carloni, D. (2009). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) production and use: past and current evidence. Prepared for Unido, China.
- Cheng, J. C. D. Vecitis, H. Park, B.T. Mader, M.R. Hoffmann (2008). Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: environmental matrix effects. *Environmental Science and Technology*, 42:21, 8057-8063.
- Cheng, J. C. D. Vecitis, H. Park, B.T. Mader, M.R. Hoffmann (2009) Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: kinetic effects of matrix inorganics. *Environmental Science and Technology*, 44:1, 445-450
- CRC-Care (2017). Assessment, management and remediation guidance for perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Part 2 – health screening levels. Technical report no. 38b. March 2017.



- Danish Environmental Protection Agency (2015). Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Danish Ministry of the Environment, environmental project no. 1665, 2015.
- De Silva, A.O., C.N. Allard, C. Spencer, G.M. Webster, M. Shoeib (2012). Phosphorus-Containing Fluorinated Organics: Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters (diPAPs), Perfluorophosphonates (PFPA), and Perfluorophosphinates (PFPIAs) in Residential Indoor Dust. *Environmental Science and Technology* 46(22): 12575-12582.
- D'Hollander, W., P. de Voogt, L. Bervoets. (2011). Accumulation of perfluorinated chemicals in Belgian home-produced chicken eggs. *Organohalogen compounds* 73, 917-920.
- D'Hollander, W., L. de Bruyn, A. Hagenars, P. de Voogt, L. Bervoets (2014). Characterisation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in a terrestrial ecosystem near a fluorochemical plant in Flanders, Belgium. *Environmental Science Pollution Research International*, 21(20): 11856-11866.
- EFSA, 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. 21 february 2008. *The EFSA Journal* (2008) 653, 1-131.
- EFSA, 2017. <https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/contamwgpfasfood.pdf> (accessed July 13, 2017).
- EPA, 2009. PFOS Chromium electroplater study. U.S. Environmental protection agency – Region 5. September 2009.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (2009). Soil screening levels for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctyl sulfonate (PFOS). Letter from the Superfund Division, November 20, 2009.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (2016a). Drinking water health advisory for perfluorooctane sulfonate (PFOS). May, 2016
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (2016b). Drinking water health advisory for perfluorooctane sulfonate (PFOA). May, 2016
- EU (2018). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast). 2017/0322 (COD). Brussels, 1.2.2018
- Evocra (2016). Case study: OCRA removes PFAS from contaminated water to below USA EPA drinking water criteria. Evocra.com.au.
- Expertisecentrum PFAS (2017). Luchtdepositie onderzoek PFOA en HPFO-DA (GenX) Dordrecht en omgeving. Onderzoek naar de invloed van luchtemissies op de kwaliteit van grond en grondwater. Mei 2017.
- Fujii Y, K.H. Harada, A. Koizumi (2013). Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents. *Chemosphere* 93: 538–544.
- Geueke, B., 2016. Food Packaging Forum. Dossier - Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), July 2016. DOI: 10.5281/zenodo.57198.
- Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010). Aquatic Toxicology of Perfluorinated Chemicals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 202: 1-52.



- Gomez-Ruiz, B. S. Gómez-Lavín, N. Diban, V. Boiteux, A. Colin, X. Dauchy, A. Urtiaga (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal* 322; 196-204.
- Groffen, T. Lopez-Antia, A. W. D'Hollander, E. Prinsen, M. Eens, L. Bervoets (2017). Perfluoroalkylated acids in the eggs of great tits (*Parus major*) near a fluorochemical plant in Flanders, Belgium. *Environmental Pollution*, sept. 2017, 140-148.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M.C.M. Pijnenburg, R.W.P.M. Laane (2002). Perfluoroalkylated substances – Aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043, 1 Juli 2002.
- Helsingør Statement. Scheringer M., X. Trier, I.T. Cousins, P. de Voogt, T. Fletcher, Z. Wang, et al. (2014). Helsingør Statement on poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs). *Chemosphere* 114:337–339.
- Herzke, D., M. Schlabach, E. Mariussen, H. Uggerud, E. Heimstad (2007). A literature survey on selected chemical compounds, TA 2238/2007 NILU (Norwegian Institute of Air Research).
- Higgins, C., R.G. Luthy (2006). Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental Science and Technology*, 40: 7251-7256.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L. (2012). Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349.
- Huber, S., M.K. Moe, N. Schmidbauer, G.H. Hansen, D. Herzke (2009). Emissions from incineration of fluoropolymer materials. A literature survey. Norwegian Institute for Air Research. Report no. OR12/2009.
- IARC (2017). Agents classified by the IARC Monographs, volumes 1-120. Dated 27 October 2017.
- Implementatieteam Bbk (2018). Verslag implementatieteam Bbk d.d. 23 januari 2018.
- Javaherian, M. (2016). Technical memorandum. Bench-scale VEG research and development study: implementation memorandum for ex-situ thermal desorption of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in soil. Endpoint Consulting, Inc.
- KEMI Swedish Chemicals Agency (2015). Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives). Report from a government assignment. Report 7/15, Stockholm, Sweden
- Kotthoff, M., J. Müller, H. Jürling, M. Schlummer, D. Fiedler (2015). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products. *Environmental Science Pollution Research* 22: 14546-14559.
- Kröfges P, Skutlarek D, Färber H, Baitinger C, Gödeke I, Weber R (2007). PFOS/PFOA contaminated megasites in Germany polluting the drinkingwater supply of millions of people. *Organohalogen Compounds* 69: 877–880.
- Li, Y., D. Mucs, K. Scott, C. Lidh, P. Tallving, T. Fletcher, K. Jacobsson (2017). Technical report. Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. Unit of occupational and environmental medicine in Gothenburg. Report no 2:2017.
- Lijzen, J.P.A., M.P.M. Janssen, R. van Herwijnen, A. Wintersen, M.C. Zijp, L. Posthuma (2011). Verkenning doelstelling voor herstel verontreiniging met PFOS. RIVM Briefrapport 607083001/2011.
- Lijzen, J., Wassenaar, P., Smit, E., Postuma, C., Brand, E., Swartjes, F., Verbruggen, E., Versteegh, A. (2018), Risicogrenzen PFOA voor grond en grondwater. Voorstellen voor generiek en gebiedsspecifiek beleid, aangepast rapport, nog te publiceren.



- Lindstrom A.B., M.J. Strynar, E.L. Libelo (2011). Polyfluorinated compounds: past present and future, *Environ. Sci. Technol.* 45(19) 7954-7961.
- Liu, J., S.M. Avendaño (2013). Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: a review. *Environment International.* 61: 98-114.
- Lopez-Antia, A. T. Dauwe, J. Meyer, K. Maes, L. Bervoets, M. Eens. (2017). High levels of PFOS in eggs of three bird species in the neighbourhood of a fluoro-chemical plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, May 2017, 165-171.
- Madrid Statement. Blum, A., S.A. Balan, M. Scheringer, X. Trier, G. Goldenman, I.T. Cousins, M. Diamond, T. Fletcher, C. Higgins, A.E. Lindeman, G. Peaslee, P. de Voogt, Z. Wang, R. Weber (2015). The Madrid statement on poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). *Environmental Health Perspectives*, Mei 2015, 123:5, A107-A111.
- Martin, J. et al. (2006). Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluoro butanesulfonamide, *Environ.Sci.Technol.*40(3) 864-872.
- Mastrantonio, M., E. Bai, R. Uccelli, V. Cordiano, A. Screpanti, P. Crosignani (2017). Drinking water contamination from perfluoroalkyl substances (PFAS): an ecological mortality study in the Veneto Region, Italy. *Eur J Public Health*, May 23.
- Merino, N., Y. Qu, R.A. Deeb, E.L. Hawley, M.R. Hoffmann, S. Mahendra (2016). Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water. *Environmental Engineering Science*, 33:9, 615-649.
- Milinovic, J., S. Lacorte, M. Vidal, A. Rigol (2015). Sorption behavior of perfluoroalkyl substances in soil. *Science of the Total Environment* 511: 63-71.
- Moermond, C.T.A., E.M.J. Verbruggen, C.E. Smit (2010). Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM report 601714013/2010.
- Möller, A (2009). Diplomarbeit. Analysis of poly- and perfluoroalkyl compounds (PFCs) in surface water of the River Rhine using HPLC-MS/MS. Fach Hochschule Lübeck. Hamburg, April 2009.
- Moriwaki, H. et al. (2005). Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid,. *Environ.Sci.Technol.*39, 3388-3392.
- Noorlander, C.W., J.D. te Biesebeek, S.P.J. van Leeuwen, M.J. Zeilmaker (2010). Intake of PFOS and PFOA from food and drinking water in the Netherlands. RIVM Letter report 320126001/2010.
- NVPG (2017). Oriënterend onderzoek op laboratoriumschaal voor reiniging van PFOS verbindingen in grond. Dordrecht, d.d. 28 februari 2017.
- NVPG (2018). Proef met reiniging PFOA-houdende grond. E-mail d.d. 5 januari 2018.
- Parsons, J.R., M. Sáez, J. Dolfing, and P. de Voogt, P. (2008). Biodegradation of perfluorinated compounds. In: D.M. Whitacre (ed.): *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 196, Springer Science + Business Media, 53-71
- Oasen, 2017. Brief aan omgevingsdienst Zuid-Holland Zuid. Zienswijze – ontwerpbesikking omgevingsvergunning Baanhoekweg 22 te Dordrecht – Dupont / Chemours, d.d. 10 februari 2017.
- Olsen, G.W. J.M. Burris, D.J. Ehresman, J.W. Froehlich, A.M. Seacat, J.L. Butenhoff, L.R. Zobel (2007). Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environmental Health Perspectives*, September 2007, 115:9, 1298-1305.
- Pancras, T., G. Schrauwen, T. Held, K. Baker, I. Ross, H. Slenders (2016). Environmental fate and effects of poly and perfluoroalkyl substances (PFAS). Concawe report 8/16.



- Paul, A.G., K.C. Jones, A.J. Sweetman (2009). A first global production, emission and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science and Technology*, 43: 386-392.
- PFAS expertisecentrum, 2017. Luchtdepositie onderzoek PFOA en HFPO-DA (GenX) Dordrecht en omgeving. Onderzoek naar de invloed van luchtemissies op de kwaliteit van grond en grondwater. Mei 2017.
- Poll, R. van, E. Jansen, R. Janssen (2017). PFOA-metingen in bloed. Metingen in serum bij omwonenden van DuPont/Chemours te Dordrecht. RIVM Rapport 2017-0077.
- Prevedorous, K, I.T. Cousins, R.C. Buck, S.H. Korzeniowski (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science and Technology*, 40:1, 32-44.
- Provincie Noord-Holland (11 juli 2017) Besluit van Gedeputeerde Staten van Noord-Holland van 11 juli 2017 met kenmerk 966922/968949 tot vaststelling van de Beleidsregel PFOS en PFOA Noord-Holland.
- Provincie Zuid Holland (2017). Brief Provinciale Staten. Amtshalve wijziging emissies Chemours en TNO rapport 'Archiefonderzoek historische emissies DuPont Dordrecht' d.d. 11 januari 2017.
- Rigét, F., R. Bossi, C. Sonne, K. Vorkamp, R. Dietz (2013). Trends of perfluorochemicals in Greenland ringed seals and polar bears: Indications of shifts to decreasing trends. *Chemosphere* 93: 1607-1614.
- Seow J. Department of Environment and Conservation Western Australia (2013). Fire Fighting Foams with Perfluorochemicals – Environmental Review. Final Version.
- Smit, C.E. (2017). Onderzoek naar indicatieve waterkwaliteitsnormen voor stoffen in de GenX-technologie. RIVM briefrapport 2017-0045.
- Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden (2015). 394. Besluit van 15 oktober 2015 tot wijziging van het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009 en het Waterbesluit.
- Strynar, M. S. Dagnino, R. McMahan, S. Liang, A. Lindstrom, E. Andersen, L. McMillan, M. Thurman, I. Ferrer, C. Ball (2015). Identification of Novel Perfluoroalkyl Ether Carboxylic Acids (PFECAs) and Sulfonic Acids (PFESAs) in Natural Waters Using Accurate Mass Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOFMS). *Environmental Science and Technology*, 49(19): 11622-11630.
- SZW (2018). SZW-lijst van kankerverwekkende stoffen en processen, Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid. Staatscourant nr. 21, d.d. 2 januari 2018.
- Theobald N., Gerwinski W., Caliebe C, Haarich M. (2007). Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten Organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zur Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Toms, L. et al. (2009). Polyfluoroalkyl chemicals in pooled blood serum from infants, children and adults in Australia,. *Environ. Sci. Technol.* 43(11) 4194-4199.
- Tweede Kamer (2017). Tweede Kamer der Staten Generaal, 28089, 28663, nr. 47. Brief van de staatssecretaris van infrastructuur en milieu aan de voorzitter van de tweede kamer der staten generaal, d.d. 22 juni 2017. Bijlage 1.
- UNEP-POPS (2014). PFOS in the Dutch metal plating industry. UNEP-POPS (2015). Proposal to list pentadecafluorooctanoic acid, its salts and PFOA-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 9 June 2015.



- UNEP-POPS (2017). Proposal to list perfluorohexane sulfonic acid, its salts and PFHxS-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 5 June 2017.
- https://www.google.nl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjFqcvckbvUAhVnAsAKHY13A2AQFggiMAA&url=http%3A%2F%2Fchm.pops.int%2FTheConvention%2FPOPsReviewCommittee%2FMeetings%2FPOPRC11%2FPOPRC11Followup%2FPFOSInfoRequest%2Ftabid%2F4814%2Fctl%2FDownload%2Fmid%2F14628%2FDefault.aspx%3Fid%3D7%26ObjID%3D21904&usq=AFQjCNG9NwrNueNK_gp5YGcavSJ14sXXw
- Vecitis, C.D., H. Park, J. Cheng, B.T. Mader, M.R. Hoffmann (2009). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. 3:2, 129-151
- Verbruggen, E.M.J., P.N.H. Wassenaar, C.E. Smit (2017). Water quality standards for PFOA. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework Directive. RIVM Letter report 2017-0044.
- Vieira, V.M., K. Hoffman, H.M. Shin, J.M. Weinberg, T.F. Webster, T. Fletcher (2013). Perfluorooctanoic acid exposure and cancer outcomes in a contaminated community: a geographic analysis. *Environmental health perspectives*, 121:3, 318-323.
- Vierke, L., U. Berger, I.T. Cousins (2013). Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport. *Environmental Science and Technology*, 47:11032-11039.
- Vierke, L., C. Staude, É. Fetter, S. Brendel, A. Biegel-Engler (2017). Presentation at ICCE 2017, Oslo. Regulation needs support from research: short-chain PFASs under REACH.
- Wang, N. B. Szostek, R. C. Buck, P.W. Folsom, L. M. Sulecki, J. T. Gannon (2009). 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yield. *Chemosphere* 75: 1089-1096.
- Wang, Z., M. MacLeod, I.T. Cousins, M. Scheringer, K. Hungerbühler (2011). Using COSMOtherm to predict physicochemical properties of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs). *Environmental chemistry*, 8, 389-398.
- Wang, Z. J.C. DeWitt, C.P. Higgins, I.T. Cousins (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science and Technology*, 51(5); 2508-2518.
- Washington, J.W., H. Yoo, J.J. Ellington, T.M. Jenkins, E.L. Libelo (2010). Concentrations, distribution, and persistence of perfluoroalkylates in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA. *Environmental Science and Technology*, 44:22, 8390-8396.
- Watanabe, N., S. Takemine, K. Yamamoto, Y. Haga, M. Takata (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, September 2016, 18:4, 625-630.
- Weber, R., A. Watson, M. Forter, F. Oliaei (2011). Persistent organic pollutants and landfills – a review of past experiences and future challenges. *Waste Management & Research* 29:1, 107-121.
- Weber, A.K., L.B. Barber, D.R. LeBlanc, E.M. Sunderland, C.D. Vecitis (2017). Geochemical and hydrologic factors controlling subsurface transport of poly- and perfluoroalkyl substances, Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 51:4269-4279.
- WHO – World Health Organisation (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition.



- WHO – World Health Organisation (2016). Keeping our water clean: the case of water contamination in the Veneto Region, Italy. WHO, Copenhagen, Denmark.
- Wintersen, A.M., J.P.A. Lijzen, R. van Herwijnen (2016). Milieukwaliteitswaarden voor PFOS: Uitwerking van generieke en gebiedsspecifieke waarden voor het gebied rond Schiphol. RIVM Briefrapport 2016-0001.
- Witteveen+Bos, TTE (2015). Inventory of awareness, approaches and policy. Insight in emerging contaminants in Europe. 28 december 2015.
- Xiao, X., B.A. Ulrich, B. Chen, C.P. Higgins (2017). Sorption of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) Relevant to Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-Impacted Groundwater by Biochars and Activated Carbon. Environmental Science & Technology. 51:11, 6342-6351
- Yamada, T., Taylor, P.H. (2003). Laboratory scale thermal degradation of perfluoro-octanyl sulfonate and related precursors. Final Report, 3 M Company.
- Yamada, T. et al. (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. Chemosphere 61, 974-984.
- Zeilmaker, M.J., P. Janssen, A. Versteegh, A. Van Pul, W. De Vries, B. Bokkers, S. Wuijts, A. Oomen, J. Herremans (2016). Risicoschatting emissie PFOA voor omwonenden. Locatie: DuPont/Chemours, Dordrecht, Nederland. RIVM Briefrapport 2016-0049.
- Zhang, S. B. Szostek, P.K. McCausland, B.W. Wolstenholme, X. Lu, N. Wang, R. C. Buck (2013). 6:2 and 8:2 Fluorotelomer Alcohol Anaerobic Biotransformation in Digester Sludge from a WWTP under Methanogenic Conditions. Environmental Science and Technology, 47:9, 4227-4235.



Bijlage A Lijst van afkortingen

AA-EQS	Jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor langdurige blootstelling (=JG-MKN)
AF-AFFF	Alcohol resistente film vormende schuimen
AFFF	Aqueous film forming foam
AOF	Adsorbable organic fluorine
AFPO	Ammonium perfluoroctanoaat
AR-AFFF	Alcohol resistente film vormende fluor proteïne schuimen
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CM	Carcinogeen, mutageen
ECF	Electrochemische fluorering
EEA	Perfluoroether carboxylzuur (C ₂ F ₅ OC ₂ F ₄ OCF ₂ COOH)
EFSA	European food safety authority
ER	Ernstig risico. Concentratie waarbij voor 50% van de organismen een negatief effect door de directe blootstelling niet is uit te sluiten
EU	Europese Unie
FEP	Geperfluoreerd ethyleen-propyleenhars
AFFF	Film vormende fluor proteïne schuimen
FP	Fluor proteïne schuimen
FTAC	Fluortelomeeralcrylaat
FTOH	Fluortelomeeralcohol
FTS	Fluortelomeersulfonzuur
FOSA	Gefluoreerde sulfonamide
FOSE	Gefluoreerde sulfonamido ethanol
FTAC	Fluortelomeeracrylaat
HDPE	High density polyethyleen
GenX	Technologie voor de productie van PTFE waarbij gebruikt wordt gemaakt van de stoffen FRD-902 en FRD-902 (met beide hetzelfde anion HFPO-DA) en E1
HF	Waterstoffluoride
HFPO-DA	2,3,3,3-tetrafluoro-2(heptafluoropropoxy)propanoaat
HFA	Hexafluoraceton
HPLC-MS-MS	High pressure liquid chromatography Mass Spectrometry (2x)
GC-MS	Gas chromatography Mass Spectrometry
IARC	International agency for research on cancer
JG-MKN	Jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor langdurige blootstelling (=AA-EQS)
LC-QTOF-MS-MS	Liquid Chromatography Quadropole Time Of Flight mass spectrometry
LDPE	Low density polyethyleen
MAC-EQS	Maximaal aanvaardbare concentratie voor kortdurende blootstelling, milieukwaliteitsnorm (=MAC-MKN)
MCE	Membraan cellulose
MAC-MKN	Maximaal aanvaardbare concentratie voor kortdurende blootstelling, milieukwaliteitsnorm (=MAC-EQS)
MSDS	Material safety data sheet
MTR	Maximaal toelaatbaar risiconiveau. Concentratie waar beneden geen negatief effect is te verwachten. Chronische blootstelling
OECD	Organisation for economic cooperation and development
PAP	Perfluorfosforzuren
PFAA	Perfluoralkylzuur
PFAS	Poly- en perfluoralkyl verbindingen
PFBA	Perfluorbutaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFC	Perfluor componenten
PFCA	Perfluorcarbonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFDoA	Perfluordodecaanzuur
PFDS	Perfluordecaansulfonzuur
PFEtS	Perfluorethaansulfonzuur
PFHpA	Perfluorheptaanzuur
PFHpS	Perfluorheptaansulfonzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFOA	Perfluoroctaanzuur
PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur

Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)



PFOSA	Perfluoroctaansulfonamide
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPeS	Perfluorpentaansulfonzuur
PFPPrS	Perfluorpropaansulfonzuur
PFSA	Perfluorsulfonzuur
PFOUnA	Perfluorundecaanzuur
PIGE	Particle induced gamma-ray emission
PTFE	Polytetrafluoretheen
POP	Persistent organic pollutant
POSF	Perfluoroctaansulfonfluoride
REACH	Registratie, evaluatie, autorisatie en restrictie van chemische stoffen (Europese verordening)
RIVM	Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu
RPF	Relative potency factor
SRC	Serious risk concentration
SPE	Solid phase extraction
SVM	Schuimvormend middel
SZW	Ministerie van sociale zaken en werkgelegenheid
TDI	Toelaatbare dagelijkse inname
TM	Telomerisatie
TOF	Total organic fluorine
TOP(A)	Total oxidizable precursor (analysis)
US-EPA	United States environmental protection agency
VR	Verwaarloosbaar risico

Bijlage B Overzicht PFAS

		Perfluoroalkyl zuren (PFAAs)						Fluorpolymeren
		PFCAs*	PFSAs*	PFPAAs	PFPIAs	PFECAs	PFESAs	
Poly- en geperfluoreerde verbindingen (PFAS)	Gepolymeriseerde verbindingen	Perfluoroalkyl carboxylzuren	Perfluoroalkyl sulfonzuren	Perfluoroalkyl fosfonzuren	Perfluoroalkyl fosfinic zuren	Perfluoroether carboxylzuren	Perhaloether sulfonzuren	
		(C _n F _{2n+1} -COOH)	(C _n F _{2n+1} -SO ₃ H)	(C _n F _{2n+1} -PO ₃ H ₂)	(C _n F _{2n+1} -PO ₂ H-C _m F _{2m+1})	(C _n F _{2n+1} -O-C _m F _{2m} -R-COOH)	(X-C _n F _{2n} -O-C _m F _{2m} -SO ₃ H)	
		PFBA (n=3, C=4) PFPeA (n=4, C=5) PFHxA (n=5, C=6) PFHpA (n=6, C=7) PFOA (n=7, C=8) PFNA (n=8, C=9) PFDA (n=9, C=10) PFUnA (n=10, C=11) PFDoA (n=11, C=12) PFTrA (n=12, C=13) PFTeA (n=13, C=14)	PFBS (n=4) PFPeS (n=5) PFHxS (n=6) PFHpS (n=7) PFOS (n=8) PFNS (n=9) PFDS (n=10) PFUnS (n=11) PFDoS (n=12) PFTrS (n=13) PFTeS (n=14)	PFBPA (n=4) PFPePA (n=5) PFHxPA (n=6) PFHpPA (n=7) PFOPA (n=8) PFNPA (n=9) PFDPa (n=10) PFUnPA (n=11) PFDoPA (n=12) PFTrPA (n=13) PFTePA (n=14)	C ₄ /C ₄ PFPIA (n,m=4) C ₆ /C ₆ PFPIA (n,m=6) C ₈ /C ₈ PFPIA (n,m=8) C ₆ /C ₈ PFPIA (n=6, m=8)	ADONA (CF ₃ -O-C ₃ F ₆ -O-CHFCF ₂ -COOH) n=1, m=3; R=(O-CHFCF ₂ -) GenX (C ₃ F ₇ -O-CF(CF ₃)-COOH) n=3, m=2 EEA (C ₂ F ₅ -O-C ₂ F ₄ -O-CF ₂ -COOH) n = 2, m=2, R = O-CF ₂	F-53B (Cl-C ₆ F ₁₂ -O-C ₂ F ₄ -SO ₃ H) X=Cl, n=6, m=2	polytetrafluoretheen (PTFE) (CF ₂) _n polyvinylideen fluoride (PVDF) (CH ₂ CF ₂) _n gefluoreerd etheen propaan (FEP) (C ₂ F ₄) _n -(CF(CF ₃)CF ₂) _m perfluoroalkoxyl polymeer (PFA) (C ₂ F ₄) _n -(CF ₂ CF(O-CF ₃)) _m Perfluoropolyether (PFPEs) (CF(CF ₃)CF ₂ O) _n n=10-60
		PFAA precursors						En duizenden andere...
Poly- en geperfluoreerde verbindingen	Gepolymeriseerde verbindingen	FTOHs	FTSs	mono-PaPs	di-PaPs	PASF-gebaseerd		
		Fluortelomeer alcoholen	Fluortelomeer sulfonzuren	Polyfluoroalkyl fosforzuur mono-ester	Polyfluoroalkyl fosforzuur diesters	verbindingen		
		(C _n F _{2n+1} -C ₂ H ₄ -OH)	(C _n F _{2n+1} -C ₂ H ₄ -SO ₃ H)	(C _n F _{2n+1} -C ₂ H ₄ -O-PO ₃ H ₂)	(C _n F _{2n+1} -C ₂ H ₄ -O-PO ₂ H-O-C ₂ H ₄ -C _m F _{2m+1})	(C _n F _{2n+1} -SO ₂ -R)		
		4:2 FTOH (n=4) 6:2 FTOH (n=6) 8:2 FTOH (n=8) 10:2 FTOH (n=10) 12:2 FTOH (n=12)	4:2 FTS (n=4) 6:2 FTS (n=6) 8:2 FTS (n=8) 10:2 FTS (n=10) 12:2 FTS (n=12)	4:2 monoPaP (n=4) 6:2 monoPaP (n=6) 8:2 monoPaP (n=8) 10:2 monoPaP (n=10) 12:2 monoPaP (n=12)	4:2 diPaP (n,m=4) 6:2 diPaP (n,m=6) 8:2 diPaP (n,m=8) 10:2 diPaP (n,m=10) 4:2/6:2 diPaP (n=4, m=6) 6:2/8:2 diPaP (n=6, m=8) 8:2/10:2 diPaP (n=8, m=10) 10:2/12:2 diPaP (n=10, m=12)	R=N(CH ₃)H MeFBSA (n=4) MeFOSA (n=8) R=N(C ₂ H ₅)H EtFBSA (n=4) EtFOSA (n=8) R=N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH MeFBSE (n=4) MeFOSE (n=8) R=N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH EtFBSE (n=4) EtFOSE (n=8) SAmPaP (C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ -O) ₂ -PO ₂ H		

* Me = methaan/methyl, Et = ethaan/ethyl, Pro = propaan, B = butaan, Pe = pentaan, Hx = hexaan, Hp = heptaan, O = octaan, N = nonaan, D = decaan, Un = undecaan, Do = dodecaan, Tr = tridecaan, Te = tetradecaan
 Het waterstofatoom in de COOH- en SO₃H- groep kan ook een NH₃-, K-, Li- etc. groep zijn. Bij dissociatie worden de carboxylzuren en sulfonzuren gevormd, welke door middel van analyse gemeten worden.

Bijlage C Fysische en chemische eigenschappen PFAS

Bijlage C
PFAS fysische en chemische eigenschappen

Naam	Afkorting	CAS-nummer	Molecuulformule	Molgewicht (g/mol)	Dichtheid ^a (20 - 25 °C) [g/ml]	Oplosbaarheid ^b (20 - 25 °C) [g/L]	Smeltpunt ^a [°C]	Kookpunt ^a [°C]	Dampdruk ^b [Pa]	Henry-Coefficient [Pa·m ³ ·mol ⁻¹]	log Kow ^b [-]	log K _{oc} [L/kg]	Kd (pH 7)	Zuur constante (pKa)
Perfluorocarboxylzuren														
PFCAs														
Perfluorbutaan zuur	PFBA	375-22-4	F(CF ₂) ₃ COOH	214,04	1,6	Mengbaar	-18	121	1307	--	2,8	1,9	--	-0,2 - 0,7
Perfluorpentaaan zuur	PFPeA	2706-90-3	F(CF ₂) ₄ COOH	264,05	1,7	113	--	124	1057	--	3,4	1,4	--	-0,06
Perfluorhexaan zuur	PFHxA	307-24-4	F(CF ₂) ₅ COOH	314,05	1,7	22	14	143	457	--	4,1	1,9	--	-0,13
Perfluorheptaan zuur	PFHpA	375-85-9	F(CF ₂) ₆ COOH	364,06	1,8	4,2	30	175	158	--	4,7	2,2	0,4 - 1,1	-0,15
Perfluorocetaan zuur	PFOA	335-67-1	F(CF ₂) ₇ COOH	414,07	1,8	3,4 - 9,5	37 - 60	188 - 192	4 - 1300	0,04 - 0,09	5,3	1,31 - 2,35	0 - 3,4	-0,16 - 3,8
Perfluornonaan zuur	PFNA	375-95-1	F(CF ₂) ₈ COOH	464,08	1,8	9,5	59 - 66	218	1,26	--	5,9	2,4	2,6 - 5,9	-0,17
Perfluordecaan zuur	PFDA	335-76-2	F(CF ₂) ₉ COOH	514,09	1,8	9,5	77 - 88	218	0,23	--	6,5	2,8	2,0 - 31	-0,17
Perfluorundecaan zuur	PFUnA	2058-94-8	F(CF ₂) ₁₀ COOH	564,09	1,8	0,0	83 - 101	160 - 230	0,10	--	7,2	3,3	12 - 103	-0,17
Perfluordodecaan zuur	PFDoA	307-55-1	F(CF ₂) ₁₁ COOH	614,10	1,8	0,0	107 - 109	245	0,01	--	7,8	--	24 - 269	-0,17 - 0,8
Perfluortridecaan zuur	PFTdA	72629-94-8	F(CF ₂) ₁₂ COOH	664,11	1,8	0,0	--	--	0,27	--	8,3	--	--	--
Perfluortetradecaan zuur	PFTeDA	376-06-7	F(CF ₂) ₁₃ COOH	714,12	1,8	0,0	--	276	0,10	--	8,9	--	--	--
Perfluorpentadecaan zuur	PFPeDA	141074-63-7	F(CF ₂) ₁₄ COOH	764,12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Ammonium Pentadecafluorocetaan	APFO	3825-26-1	C8 H4 NF15 NO2	445,11	--	14	157 - 165	--	0,01	--	--	--	--	2,5
Perfluoralkyl sulfonazuren														
PFSAs														
Perfluorbutaan Sulfonaat	PFBS	375-73-5	F(CF ₂) ₄ SO ₃ H	300,10	1,8	46,2 - 56,6	76 - 84	211	631	--	3,9	1,0	--	-6,0 to -5,0
Perfluorhexaan Sulfonaat	PFHxS	432-50-8	F(CF ₂) ₆ SO ₃ H	400,11	--	2,3	--	--	59	--	5,2	1,8	0,6 - 3,2	-6,0 to -5,0
Perfluorheptaan Sulfonaat	PFHpS	357-92-8	F(CF ₂) ₇ SO ₃ H	450,12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Perfluorocetaan Sulfonaat	PFOS	1763-23-1	F(CF ₂) ₈ SO ₃ H	500,13	--	0,52 - 0,57	54	> 400	6,7	<2e-6 - 3e-4	6,4	2,5 - 3,1	0,1 - 97	-6,0 to -2,6
Perfluordecaan Sulfonaat	PFDS	333-77-3	F(CF ₂) ₁₀ SO ₃ H	600,14	--	0,0	--	--	0,71	--	7,7	3,5	--	--
Perfluoralkyl fosfon zuren														
PFPA's														
Perfluorbutyl fosfon zuur	PFBPA	52299-24-8	F(CF ₂) ₄ P(O)(OH) ₂	350,02	--	14259	--	--	0,2	--	2,2	--	--	--
Perfluorhexyl fosfon zuur	PFHxPA	40143-76-8	F(CF ₂) ₆ P(O)(OH) ₂	400,03	--	515	--	--	0,0	--	3,5	--	--	--
Perfluorocetyl fosfon zuur	PFOPA	40143-78-0	F(CF ₂) ₈ P(O)(OH) ₂	500,05	--	24	--	--	0,0	--	4,7	--	--	--
Perfluordecyl fosfon zuur	PFDPa	52299-26-0	F(CF ₂) ₁₀ P(O)(OH) ₂	600,06	--	0,5	--	--	0,0	--	6,0	--	--	--
Perfluorocetaan sulfonamide en afgeleiden														
PFOSA's														
Perfluorocetaan sulfonamide	PFOSA	754-91-6	F(CF ₂) ₈ SO ₂ NH ₂	499,14	--	--	154 - 155	--	--	--	--	2,5 - 2,62	35 - 56	--
Perfluorocetaan sulfonamidoethanol	FOSE	10116-92-4	F(CF ₂) ₈ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ OH	543,19	--	0,0	--	--	0,0	--	5,8	--	--	--
N-methyl-perfluorocetaan sulfonamide	N-MeFOSA	31506-32-8	F(CF ₂) ₈ SO ₂ NHCH ₃	513,17	--	0,0	--	--	0,3	--	6,1	3,1	--	--
N-ethyl-perfluorocetaan sulfonamide	N-EFOSA	4151-50-2	F(CF ₂) ₈ SO ₂ NHCH ₂ CH ₃	527,20	--	0,0	--	--	0,1	--	6,7	3,2	--	--
N-methyl-perfluorocetaan sulfonamidoethanol	N-MeFOSE	24448-09-7	F(CF ₂) ₈ SO ₂ N(CH ₃)(CH ₂) ₂ OH	557,22	--	0,0	--	--	0,0	--	6,0	--	--	--
N-ethyl-perfluorocetaan sulfonamidoethanol	N-EFOSE	1691-99-2	F(CF ₂) ₈ SO ₂ N(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₂ OH	571,25	--	0,0	55 - 60	--	0,0	--	6,5	--	--	--
fluortelomeer sulfon zuren														
FTS's														
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorbutaansulfon zuur	H4-PFBS (2:2 FTS)	149246-63-9	F(CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	228,13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorhexaansulfon zuur	H4-PFHxS (4:2 FTS)	757124-72-4	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	328,15	--	27,9	--	--	0,3	--	3,2	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorocetaansulfon zuur	H4-PFOS (6:2 FTS)	27619-97-2	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	428,17	--	1,3	--	--	0,1	--	4,4	--	--	1,3
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluordecaansulfon zuur	H4-PFDS (8:2 FTS)	39108-34-4	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	528,18	--	0,1	--	--	0,0	--	5,7	0,01	--	1,3
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorundecaansulfon zuur	H4-PFUnS (10:2 FTS)	120226-60-0	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	628,20	--	0,0	--	--	0,0	--	6,9	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluortetradecaansulfon zuur	H4-PFTeS (12:2 FTS)	149246-64-0	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	728,21	--	0,0	--	--	0,0	--	7,9	--	--	--
fluortelomeer alcoholen														
FTOH's														
Perfluormethylethanol 2:2	2:2 FTOH	54949-74-5	F(CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	164,08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Perfluorethylethanol 4:2	4:2 FTOH	2043-47-2	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OH	264,09	--	1,0	--	--	214	--	3,3	0,93	--	--
Perfluorhexylethanol 6:2	6:2 FTOH	647-42-7	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OH	364,11	--	0,0	-33	172	18	5726	4,5	2,4	--	--
Perfluorocetyloethanol 8:2	8:2 FTOH	865-86-1	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OH	464,12	--	0,0	45	114	4,0	5039	5,6	3,8	--	--
Perfluordecylethanol 10:2	10:2 FTOH	678-39-8	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OH	564,14	--	0,0	--	--	0,2	7776	6,6	6,2	--	--
Perfluordodecylethanol 12:2	12:2 FTOH	39239-77-5	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OH	664,15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gepolyfluoreerde Alkyl fosfaten														
PAP's														
Monoester														
4:2 Fluor telomeerfosfaatmonoester	4:2 monoPAP	150065-76-2	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	344,07	--	11,9	--	--	0,0	--	2,0	--	--	--
6:2 Fluor telomeerfosfaatmonoester	6:2 monoPAP	57678-01-0	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	444,09	--	2,6	--	--	0,0	--	3,4	--	--	--
8:2 Fluor telomeerfosfaatmonoester	8:2 monoPAP	57678-03-2	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	544,10	--	0,2	--	--	0,0	--	4,7	--	--	--
10:2 Fluor telomeerfosfaatmonoester	10:2 monoPAP	57678-05-4	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	644,12	--	0,0	--	--	0,0	--	5,9	--	--	--
12:2 Fluor telomeerfosfaatmonoester	12:2 monoPAP	57678-07-6	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	744,13	--	0,0	--	--	0,0	--	7,2	--	--	--
Diester														
4:2 Fluor telomeerfosfaatdiester	4:2 diPAP	135098-69-0	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH)OCH ₂ CH ₂ -	590,15	--	0,0	--	--	0,0	--	6,2	--	--	--
6:2 Fluor telomeerfosfaatdiester	6:2 diPAP	57677-95-9	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH)OCH ₂ CH ₂ -	790,18	--	0,0	--	--	0,0	--	8,4	--	--	--
8:2 Fluor telomeerfosfaatdiester	8:2 diPAP	678-41-1	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH)OCH ₂ CH ₂ -	990,21	--	0,0	--	--	0,0	--	10,9	--	--	--
10:2 Fluor telomeerfosfaatdiester	10:2 diPAP	1895-26-7	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH)OCH ₂ CH ₂ -	1190,24	--	0,0	--	--	0,0	--	12,9	--	--	--
12:2 Fluor telomeerfosfaatdiester	12:2 diPAP	57677-99-3	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH)OCH ₂ CH ₂ -	1390,27	--	0,0	--	--	0,0	--	15,2	--	--	--
Polytetrafluoretheen (Teflon)	PTFE	9002-84-0	(CF ₂) _{2n}	--	--	--	327°C (Ontleedt bij 260°C)	--	--	--	--	--	--	--

Opmerkingen

-- Geen data

^a CAS database, <http://www.chemicalbook.com>

^b Wang, et al., 2011.



Bijlage D Toetsingswaarden wereldwijd

Drinkwater, grondwater en grondcriteria wereldwijd. Waarden tussen haakjes zijn waarden die een richtwaarde weergeven gebaseerd op de som PFAS.

Drinkwatertoetsingswaarden in µg/l in Europa, Australië														
	PFOS	PFOA	PFOSA	PFBS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHpS	PFHxS	PFPeS
Denemarken ¹	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	-	(0.1)	-
Duitsland ²	(0.1)	(0.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nederland	0.53 ³	0.0875 ⁴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zweden ⁵	(0.09)	(0.09)	-	(0.09)	-	(0.09)	(0.09)	(0.09)	-	-	-	-	(0.09)	-
Verenigd Koninkrijk ⁶	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Italië ⁷	0.03	0.5		0.5	0.5	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)			(0.5)	
Drinkwatertoetsingswaarden in µg/l in de Verenigde Staten, Canada en Australië														
	PFOS	PFOA	PFOSA	PFBS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHpS	PFHxS	PFPeS
Michigan ⁹	0.07	0.07												
Minnesota ¹⁰	0.027	0.035	-	7	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
New Jersey ¹¹	-	0.014	-	-	-	-	-	-	0.013	-	-	-	-	-
Vermont ¹²	(0.02)	(0.02)												
U.S. EPA ¹³	(0.07)	(0.07)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Canada ¹⁴	0.6	0.2	-	15	30	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.6	-
Australië ⁸	(0.07)	0.56											(0.07)	

Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)

• • •

Grondwatertoetsingswaarden in µg/l in Europa, V.S.														
	PFOS	PFOA	PFOS A	PFBS	PFB A	PFPe A	PFHx A	PFHp A	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHp S	PFHx S	PFPe S
Denemarken ¹	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	(0.1)	-	(0.1)	-
Deelstaat Beieren ¹⁵	0.23/(0.3)	(0.3)	-	3	7	3	1	0.3	0.3	0.3	-	-	(0.3)	-
Deelstaat Baden – Württemberg ¹⁶	0.23/(0.3)	0.3/(1)	-	3/(1)	7/(1)	3/(1)	1/(1)	0.3/(1)	0.3/(1)	0.3/(1)	0.3/(1)	0.3/(1)	0.3/(1)	1/(1)
Nederland ¹⁷	4.7	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Michigan (oppervlaktewater) ⁹	0.012	12												
New Jersey ¹⁸	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-
New Hampshire ¹⁹	(0.07)	(0.07)												
Texas, Residential ²⁰	0.56	0.29	0.29	34	71	0.093	0.093	0.56	0.29	0.37	-	-	0.093	-
Toetsingswaarden grond (mg/kg d.s.)														
	PFOS	PFOA	PFOS A	PFBS	PFB A	PFPe A	PFHx A	PFHp A	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHp S	PFHx S	PFPe S
Denemarken ¹	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	-	(0.4)	-
Noorwegen ²¹	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Italië (wonen, industrie) ²²		0.5/5												
Michigan, Wonen, Drinkwaterbescher- ming ⁹	0.0014	0.059												
Texas, Wonen ²⁰	1.5	0.6	0.058	73	150	5.1	5.1	1.5	0.76	0.96	-	-	4.8	-
U.S., Wonen ²³	1.26	1.26		1,260										



Opmerkingen

- 1 $\Sigma 12$ PFASs = 0.100 $\mu\text{g/L}$ (water) or 0.4 mg/kg (grond); PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA; Deens Ministerie van Milieu, 2015.
- 2 Σ PFOS en PFOA = 0.100 $\mu\text{g/l}$; Toetsingswaarde voor langdurige blootstelling, Umweltbundesamt (UBA) en drinkwatercommissie van het Ministerie van Gezondheid (TWK), 2006.
- 3 RIVM, 2010.
- 4 RIVM, 2017.
- 5 $\Sigma 7$ PFAS = 0.090 $\mu\text{g/L}$, PFBS, PFHxS, PFOS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA; voorstel in 2015, DEP.
- 6 Tier 2 waarden, 2009, Drinking Water Inspectorate.
- 7 $\Sigma 8$ PFAS = 0.500 $\mu\text{g/L}$, PFHxS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoA; Separate toetsingswaarden voor PFBA, PFBS, PFOA, PFOS; Ministero della Salute en Istituto Superiore di Sanita (ISS), 2014 en 2015.
- 8 Σ PFOS en PFHxS = 0.070 $\mu\text{g/L}$; Commonwealth Department of Health, 2017.
- 9 Michigan Department of Environmental Quality. Voorstel, 2017.
- 10 Minnesota Dept. of Health 2011 Chronische toxiciteitswaarden voor PFBS, PFBA; PFOS en PFOA, voorstel nieuwe waarden 2017.
- 11 Maximaal verontreinigingsniveau. Voorstel (PFNA in 2016, PFOA in 2017), wordt geëvalueerd.
- 12 Advies drinkwatertoetsingswaarde: Σ PFOS en PFOA = 0.020 $\mu\text{g/L}$; 2016.
- 13 Advies drinkwatertoetsingswaarde; Σ PFOS en PFOA = 0.070 $\mu\text{g/L}$; Mei 2016.
- 14 Health Canada, drinkwatertoetsingswaarde, 2017.
- 15 Σ PFOS, PFOA, PFHxS = 0.3 $\mu\text{g/l}$, Beieren, 2015.
- 16 $\Sigma 12$ PFAS < 1 $\mu\text{g/L}$, PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS, PFB, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA; PFOS standaard is 0.3 $\mu\text{g/L}$ als meerdere PFAS aanwezig zijn. Baden-Württemberg (Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft), 2015.
- 17 Interventiewaardeniveau.
- 18 Interim grondwaterkwaliteitstoetsingswaarde, 2014.
- 19 Grondwatertoetsingswaarde: Σ PFOS en PFOA = 0.070 $\mu\text{g/L}$; Voorstel, 2016.
- 20 Bescherming wonen, bescherming drinkwater, voorstel 2016.
- 21 Norway Pollution Control Agency.
- 22 Istituto Superiore di Sanita, ISS, 2015.
- 23 2017 U.S. EPA RSL Calculator, standaard invoer.



Bijlage E Bemonsteringsprotocol

NB. De kennis op het gebied van PFAS is in ontwikkeling. Het kan niet worden uitgesloten dat wijzigingen in dit protocol op zullen treden.

Bemonsteringsprotocol PFAS (versie 2 - datum: 20-06-2018)			
Bemonsteringsmateriaal			
Niet gebruiken	Waarom	Wel gebruiken	Bron
Teflon, Viton (bemonsteringsmateriaal, inlages in doppen, tape, spray etc.)	PFAS is mogelijk gebruikt bij de productie	HDPE, PP (polypropyleen) voor bemonsteringspotten / flessen. Geen teflon inlage in dop!	1, 3
Teflon, Viton (bijvoorbeeld bailers)	PFAS is mogelijk gebruikt bij de productie	Siliconenslang of LDPE slang voor kortstondige bemonsteringen.	2, 3
LDPE/siliconen bij langdurig contact (bijvoorbeeld opslag)	PFAS dringen door in LDPE en siliconen		
Glas	PFAS hecht zich aan glas	HDPE, PP voor bemonsteringspotten / flessen	2, 3
Doorzichtige potten / flessen	Enkele PFAS kunnen omgezet worden onder invloed van licht	Donkere bemonsteringspotten / flessen van HDPE of PP	3
Reinigingsvloeistoffen gebaseerd op PFAS (bijvoorbeeld Decon 90)	Kan PFAS bevatten	Reinigen met water	1, 2
Algemeen			
Verboden/voorzichtig zijn met	Waarom	Alternatief	Bron
Vervluchtiging tijdens bemonstering	Enkele PFAS zijn vluchtig	Vervluchtiging voorkomen (geen steekbus nodig)	3
Nieuwe kleding	Kleding is veelal waterafstotend gemaakt met PFAS houdende middelen (Schotchgard)	Kleding minimaal 6 x wassen, liever geen wasverzachter gebruiken.	1, 2
Kleding/schoenen met Gore-Tex, Tyvek	Kan PFAS bevatten	Vermijd bemonsteren in de regen Gebruik LDPE, PVC kleding waar mogelijk	1, 2
Fastfood verpakkingspapier	Kan PFAS bevatten	Broodtrommel of plastic zakjes	1, 2
Post its	Kan PFAS bevatten	Standaard papier	1, 2
Waterproof papier of ander materiaal	Kan PFAS bevatten	Standaard papier of ander materiaal	1, 2
Chemische of gel ice packs	Kan PFAS bevatten	IJs in plastic zakken (dubbel verpakken) of icepacks verpakken in plastic zakken (dubbel verpakken)	1, 2

Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS)



Zonnebrandcrème, muggenspray, handcrème, cosmetica	Kan PFAS bevatten	Cosmetica op (volledige) natuurlijke basis Contact met monstermateriaal voorkomen Handschoenen dragen	2, 3
Bronnen			
1. Interim Guideline on the Assessment and Management of PFAS, February 2016, Government of Western Australia, Department of Environment Regulation.			
2. Appendix E - Prohibited items for sampling. Final Quality Project Plan - PFC Release Determination at Multiple BRAC Bases. July 2014.			
3. Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS). Concawe report no. 8/16, June 2016.			



Bijlage F Deelnemers projectgroep en klankbordgroep

Wij willen iedereen bedanken die heeft bijgedragen aan het opstellen van dit handelingskader en de onderliggende documenten. In het bijzonder danken wij:

Opdrachtgevers

Gemeente Dordrecht

Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Projectgroep

Gemeente Dordrecht: Rob Mank

RWS - WV / Bodem+: Michiel Gadella

Omgevingsdienst Zuid-Holland Zuid: Frans van der Ham

Rijksvastgoedbedrijf: Rik Holleman

Expertisecentrum PFAS: Arne Alphenaar, Martijn van Houten, Hans Slenders

Klankbordgroep

Deelnemers	Deelnemers
Gemeente Dordrecht	RWS - WV / Bodem+
Omgevingsdienst Zuid-Holland Zuid	RIVM
DCMR	Rijksvastgoedbedrijf
Gemeente Amsterdam	Provincie Drenthe / RUD Drenthe
Gemeente Enschede	Provincie Groningen
Gemeente Haarlemmermeer	Provincie Noord-Holland
Gemeente Katwijk	Provincie Zuid-Holland
Gemeente Tilburg	Brandweer Nederland
Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied	Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij



Geraadpleegde specialisten voor interviews en/of review van documenten

Naam	Naam
R.T.A. Hakkeling	A. Tuinenburg - Jansen
J.M. Gadella	W. Tromp
E.H.P. Brans	G. van der Feltz
A. Roeloffzen	H. Gerrits
A.H. Gaastra	L. Coonen
C. Denneman	M. Baneke
C. Overmars	R. Eijsink
M. Blondelle - Zuidema	S. Beerkens
R. Mank	M.C. Schouwstra

Illustraties

Albert Kingma en Wikke Alphenaar

Bronnen gebruikt voor illustraties: Design by Vectorpocket : Freepik - Buizen, Businessmen, Firemen / Design by Labitorium: Freepik - Construction signs / Design by Olga_spb: Freepik - Warning signes / Design by Macrovector: Freepik - Technische bouwplaats, testopstelling / Freepik - Gears, People, Digging machine, Puzzlepieces, Trees.

Expertisecentrum PFAS

Het Expertisecentrum PFAS is een initiatief van Arcadis, TTE Consultants en Witteveen+Bos. De samenwerking is in 2012 opgezet omdat deze bureaus signaleerden dat stoffen zoals PFOA en PFOS in toenemende mate meer een probleem zijn voor het milieu. Deze twee stoffen zijn een voorbeeld van een veelomvattende stofgroep, genaamd PFAS (de Poly- en perFluorAlkyl Stoffen). Tot deze stofgroep behoren meer dan zesduizend individuele stoffen, die volgens wetenschappelijke inzichten zeer schadelijk zijn voor het bodem en watersysteem, met uiteindelijk effecten op de mens.

Het Expertisecentrum PFAS is opgericht om kennis en informatie over deze stoffen te delen. Hierbij gaat het om technische kennis (hoe te onderzoeken, welke veldwerk en analyse methoden gebruiken, etc.), toxicologische kennis, beleidsmatige kennis en kennis over potentiële saneringstechnieken of een aanpak volgens andere oplossingen. Daarnaast ontwikkelt het Expertisecentrum PFAS samen met haar deelnemers nieuwe kennis en draagt ze bij aan het delen van deze kennis. Dat gebeurt via onze website [www.expertisecentrumpfas.nl], het organiseren van symposia of het rapporteren van projectresultaten.

Met dit initiatief nodigen wij iedereen in de keten uit om hieraan bij te dragen. Zo kunnen we gezamenlijk bepalen op welke manier de problemen met stoffen als PFOS en PFOA, maar ook andere aanverwante 'emerging contaminants', te beheersen en te beheren zijn. Daartoe dient het Expertisecentrum PFAS.