

LITERATUURONDERZOEK NAAR BRONNEN EN GEDRAG VAN PFAS IN AFVALWATER



LITERATUURONDERZOEK NAAR BRONNEN EN
GEDRAG VAN PFAS IN AFVALWATER

RAPPORT

2021

47

ISBN 978.90.5773.950.7



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Koen van Gijn (Wageningen Universiteit)
Bram Ooms (Wateropleidingen)
Anna van der Enden (Arcadis)

INHOUDELIJKE BIJDRAGES

Robin de Boer (H2O Jobs)
Luc Alberts (Water Footprint Implementation)
Mathijs van Eeuwijk (Water Footprint Implementation)

KWALITEITSBORGING

Anja Derksen (AD eco advies)
Anne Jans (RWS)
Stefan Kools (KWR)
Léonard Osté (Deltares)

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau bv
STOWA STOWA 2021-47
ISBN 978.90.5773.950.7

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

INDUSTRIEEL AFVALWATER HEEFT EEN BELANGRIJKE INVLOED OP DE TOTALE PFAS HOEVEELHEID IN RWZI'S

Uit de studie blijkt dat aanwezigheid van industrieel afvalwater een belangrijke invloed heeft op de totale PFAS-vrachten in RWZI's. Dit betekent dat voor bronmaatregelen om PFAS in afvalwater te voorkomen de nadruk zou moeten liggen op industrieën die zijn aangesloten op de RWZI's.

Dit rapport bevat de resultaten van een literatuurstudie over PFAS in afvalwater, met een focus op de bronnen naar het afvalwater toe en het gedrag van PFAS in de afvalwaterzuivering. Sommige PFAS zijn stabiel in de RWZI terwijl andere groepen van PFAS (precursors) in deze stabiele PFAS worden omgezet tijdens de zuiveringsstappen. Precursors omvatten een significant deel van de PFAS-vrachten naar RWZI's en verdienen daarom meer aandacht binnen de PFAS-problematiek.

PFAS zijn zorgwekkende chemische verbindingen omdat ze zeer moeilijk zijn af te breken. Deze stoffen komen via afvalwater, in oppervlaktewater en grondwater waar ze ecosystemen en ons drinkwater kunnen beïnvloeden. PFAS in bagger heeft al veel aandacht gekregen, maar over PFAS in afvalwater is de informatie nog beperkt. De STOWA heeft een meetcampagne opgezet om PFAS in verschillende RWZI's te meten (STOWA 2021-46). Ter ondersteuning van de interpretatie van de meetcampagne heeft een team van nationaal water-, bodem, en energietrainees in opdracht van de STOWA onderhavige literatuurstudie uitgevoerd.

De trainees hebben de resultaten van de STOWA meetcampagne en een andere Europese meetcampagne samengevoegd en geanalyseerd. De conclusies van de meetcampagnes zijn naast resultaten uit wetenschappelijk literatuur gelegd om meer inzicht te krijgen in de bronnen en het gedrag van PFAS in afvalwater. De literatuur en de meetcampagnes ondersteunen de belangrijkste conclusies. Ten eerste dat PFAS vooral vanuit industrieel afvalwater komen en in mindere mate vanuit huishoudelijk afvalwater en ten tweede dat PFAS-precursors een groot deel van de totale PFAS in afvalwater omvatten en daarom meer aandacht verdienen in studies over PFAS. Daarnaast is gevonden dat de aanwezige PFAS en hun concentraties per RWZI in de tijd redelijk gelijkmatig zijn, terwijl deze sterk verschillen tussen verschillende RWZI's. Dit duidt erop dat er sprake is van verschillende voorliggende bronnen voor de PFAS in het influent.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

AFKORTINGENLIJST

10:2 FTOH	10:2 Fluortelomeer alcohol
6:2 diPAP	6:2 Fluortelomeer fosfaat diester
6:2 FTMAC	6:2 Tridecafluorhexylethyl methacrylaat
6:2 FTOH	6:2 Fluortelomeer alcohol
6:2 FTS	6:2 Fluortelomeer sulfonaat
6:2 FtTP	6:2 Fluortelomeer thioether propionaat
8:2 diPAP	8:2 Fluortelomeer fosfaat diester
8:2 FTOH	8:2 Fluortelomeer alcohol
HFPO-DA	Perfluor-2-propoxypropaanzuur
PFAS	Poly- en Perfluoralkylstoffen
PFBA	Pentafluorbentaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFCA	Perfluoralkylcarbonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFDoA	Perfluordodecaanzuur
PFDPa	Perfluordecylfosfonzuur
PFHpA	Perfluorheptaanzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFOA	Perfluoroctaanzuur
PFOS br	Perfluoroctaansulfonzuur vertakt
PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPeS	Perfluorpentaansulfonzuur
PFSA	Perfluoralkylsulfonzuur
POSF	Perfluoroctaansulfonylfluoride
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer

SAMENVATTING

Per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) in afvalwater zijn onderzocht aan de hand van een data-analyse van twee meetcampagnes en een literatuurstudie. Een van de meetcampagnes is uitgevoerd op 8 Nederlandse rwzi's (in opdracht van STOWA en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat) en de andere studie betreft 6 Europese rwzi's (in opdracht van het Duitse Umweltbundesamt). Op alle RWZI's zijn meerdere 24-uurs verzamelmonsters genomen.

DOEL

Het doel van dit rapport is om een bijdrage te leveren aan de inzichten rondom de bronnen van PFAS in afvalwater en het gedrag van PFAS in een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI), met specifieke aandacht voor de rol van precursors van PFAS (dat wil zeggen groepen van PFAS die afbreekbaar zijn tot andere PFAS). Daarnaast is een case study uitgewerkt.

RESULTATEN EN CONCLUSIES

RWZI's ontvangen meestal afvalwater van zowel industrie als huishoudens. Uit de twee meetcampagnes en uit de literatuur komt naar voren dat PFAS-concentraties in afvalwater met een groot aandeel industrieel afvalwater hoger zijn dan in uitsluitend huishoudelijk afvalwater. Dit kan oplopen tot een factor 1000 hogere concentraties in industrieel afvalwater. Het grootste deel van de PFAS-vracht in afvalwater is toe te wijzen aan een beperkt aantal stoffen. Op basis van de meetdata van de twee meetcampagnes is er per RWZI een top 5 gemaakt van PFAS met hoogste influentconcentraties en deze top 5 is gemiddeld 84% van de totale PFAS-vracht in het influent. Per RWZI is in alle influent- en effluentmonsters deze top 5 stoffen steeds hetzelfde, maar tussen verschillende RWZI's varieert de top 5 sterk. Tot slot is het een grote uitdaging om gemeten PFAS in afvalwater te koppelen aan een specifieke industriële of huishoudelijke bron. Dit komt vooral door het grote aantal potentiële bronnen en toepassingen van PFAS.

Het gedrag van PFAS in een RWZI is een complex geheel. PFAS worden omgezet en bij deze omzettingen worden weer andere PFAS gevormd, die hetzij in de waterfase blijven hetzij aan het slib adsorberen. In theorie kunnen vooral polyfluoralkylverbindingen worden omgezet en zijn perfluoralkylverbindingen de stabiele eindproducten. Uit de twee meetcampagnes wordt geconcludeerd dat polyfluoralcoholen en -fosforzuren inderdaad vooral afnemen in de RWZI terwijl perfluorcarbonsuren en sulfonzuren vooral toenemen. In lijn met de theorie nemen de polyfluorcarbonsuren en -sulfonzuren soms ook toe in het effluent. De literatuur laat zien dat langere ketens (C8 ketens en hoger) meer hydrofoob zijn en dus aan het slib adsorberen. Dit wordt ook gezien in de meetcampagnes, al blijkt ook dat zelfs de langere ketens nog gedeeltelijk in het effluent achterblijven en dus niet volledig adsorberen aan het slib.

In de meetcampagnes en in de literatuur worden duidelijke toenames in PFAS-concentraties in het effluent gemeten, die worden toegeschreven aan omzettingen vanuit precursors. In veel gevallen zijn de gemeten precursors niet voldoende om de totale toenames in concentratie te verklaren. In de literatuur worden deze conclusies ook bevestigd met behulp van totaal oxideerbare precursor (TOP) assays. Omzettingen van precursors zijn erg complex. Vaak wordt via meerdere tussenproducten een stabiel eindproduct gevormd. In sommige voorbeelden zijn de tussenproducten ook redelijk stabiel of zijn er meerdere eindproducten mogelijk. Precursors maken het monitoren en begrijpen van het gedrag van PFAS een complexe uitdaging. Wat in ieder geval duidelijk is, is dat ze een significante bijdrage leveren aan de totale hoeveelheden PFAS in afvalwater en dus zeker meegenomen moeten worden in verder onderzoek.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoeklijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

LITERATUURONDERZOEK NAAR BRONNEN EN GEDRAG VAN PFAS IN AFVALWATER

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	AFKORTINGENLIJST	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
	1.1 Aanleiding	1
	1.2 Doel en afbakening	1
	1.3 Hoofd- en deelvragen	2
	1.3.1 Bronnen van PFAS naar afvalwater	2
	1.3.2 Gedrag van PFAS en precursors in afvalwater	2
	1.4 Leeswijzer	2
2	THEORIE: INTRODUCTIE PFAS-STOFTYPEN	4
3	RESULTATEN	6
	3.1 Bronnen van PFAS naar afvalwater	6
	3.1.1 Literatuur	6
	3.1.2 Meetcampagnes	7
	3.1.3 Conclusie	9
	3.2 Gedrag van PFAS en precursors in afvalwater	9
	3.2.1 Literatuur	9
	3.2.2 Meetcampagnes	12
	3.2.3 Conclusie	16

4	CASE STUDY: RWZI LELYSTAD	18
	4.1 Op zoek naar de bron van PFOS	18
	4.2 Gedrag van PFAS en precursors	20
5	CONCLUSIES	22
6	AANBEVELINGEN	23
	REFERENTIES	25
BIJLAGE A	VOORBEELDEN VAN VERSCHILLENDE PFAS TYPEN EN PRECURSOR OMZETTINGEN	29
BIJLAGE B	AANVULLENDE INFORMATIE OVER EEN SELECTIE AAN PFAS PRECURSORS	31

1

INLEIDING

PFAS, ook wel poly- en perfluoralkylstoffen zijn stoffen die door de mens zijn gemaakt en van nature niet voorkomen in het milieu. De meeste PFAS worden niet op natuurlijke wijze afgebroken en blijken ook op andere wijze vrij moeilijk afbreekbaar. De brede toepassing van de stoffen in veel producten, emissies en enkele incidenten hebben ervoor gezorgd dat het nu wordt teruggevonden in het milieu. Onder andere in de bodem, bagger, afvalwater en oppervlaktewater van Nederland (Pancras et al., 2018). PFAS worden ook op Europees niveau teruggevonden in afvalwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's), waar water uit de industrie en huishoudens gezuiverd wordt (Frömel et al., 2016).

1.1 AANLEIDING

PFAS, een verzamelnaam voor zo'n 6000 verschillende stoffen, komen in heel Nederland verspreid in het milieu voor (Pancras et al., 2018). Om PFAS in de bodem en in bagger aan te pakken, wordt de Nederlands regelgeving gebaseerd op het 'Tijdelijk handelingskader voor hergebruik van PFAS-houdende grond en baggerspecie' (Winters et al., 2020). Dit handelingskader richt zich voornamelijk op PFAS diffuus verspreid in de bodem en op het verzet van grond en baggerspecie. De bodem is echter niet de enige plek waar PFAS wordt aangetroffen; in water en afvalwater is de aanwezigheid van PFAS ook aangetoond (Jans & Berbee, 2020). Over de bronnen en het gedrag van PFAS in afvalwater is nog weinig bekend. Niet alleen wordt er PFAS gevonden in de influentstromen van RWZI's, maar ook in het effluent van RWZI's en soms zelfs in hogere concentraties dan in het influent (Frömel et al., 2016).

1.2 DOEL EN AFBAKENING

Het doel van de studie is om meer inzicht te krijgen in drie aspecten van PFAS in afvalwater:

- De bronnen van PFAS naar het influent van de RWZI toe; een vergelijking tussen huishoudelijk en industrieel afvalwater en een inzicht geven in de toepassingen en types industrie die in de uitstoot van PFAS naar afvalwater resulteren.
- Het gedrag van verschillende PFAS in de RWZI; een vergelijking van de mate waarin PFAS wordt gevonden in drie stromen binnen de RWZI: influent, effluent en zuiveringsslib.
- Een synthese van de huidige kennis over PFAS-precursors in afvalwater; een brede screening naar welke PFAS-precursors voorkomen in afvalwater, welke het meest relevant zijn en hoe deze zich gedragen in de RWZI.

In het kader van afbakening wordt aan de volgende aspecten van PFAS binnen dit onderzoek géén aandacht besteed:

- Een overzicht van alle eerdere onderzoeken naar PFAS;
- De toxiciteit van PFAS en precursors;
- PFAS in bagger;
- Depositie van PFAS uit rookgassen;
- Omzettingen van PFAS tijdens slibvergisting;
- Aanvullende zuiveringstechnieken voor het verwijderen van PFAS uit afvalwater.

1.3 HOOFD- EN DEELVRAGEN

De hoofd- en deelvragen zijn voor de overzichtelijkheid van dit onderzoek onderverdeeld in drie onderwerpen: de bronnen van PFAS in afvalwater, het gedrag van PFAS in de RWZI en de omzettingen van PFAS(-precursors) in de RWZI. Per onderwerp is er een hoofdvraag en bijbehorende deelvragen geformuleerd die omschrijven wat er onderzocht is.

1.3.1 BRONNEN VAN PFAS NAAR AFVALWATER

Hoofdvraag:

Wat zijn de bronnen van de verschillende typen PFAS in huishoudelijk afvalwater?

Deelvragen:

- In welke mate dragen huishoudens bij aan de verschillende typen PFAS in stedelijk afvalwater?
- In welke mate draagt de industrie bij aan de verschillende typen PFAS in stedelijk afvalwater?
- Wat is de voorliggende bron voor het PFAS in het influent?

1.3.2 GEDRAG VAN PFAS EN PRECURSORS IN AFVALWATER

Hoofdvraag:

Wat is het gedrag van de verschillende typen PFAS in een afvalwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) en wat is er bekend over precursors in afvalwater (RWZI)?

Deelvragen:

- Welke precursors van PFAS zijn er?
- Welke informatie is er over de aanwezigheid van precursors in RWZI-influent, -effluent en zuiveringsslib?
- Onder welke condities kan omzetting van verschillende soorten precursors plaatsvinden?
- Wat is de verdeling van de verschillende typen PFAS over effluent en zuiveringsslib?
- Welke omstandigheden beïnvloeden deze verdeling?
- Wat is het zuiveringsrendement?

1.4 LEESWIJZER

Dit rapport begint met een introductie van de stoftypen die tot de PFAS gerekend worden.

Om de deelvragen te beantwoorden is een combinatie van meetdata en literatuur gebruikt. De gebruikte meetdata is afkomstig van twee meetcampagnes die op een aantal RWZI's PFAS in de water- en slibstromen hebben gemeten (Derksen & Baltussen, 2021; Frömel et al., 2016). De gebruikte literatuur komt uit artikelen gepubliceerd in wetenschappelijke tijdschriften en diverse rapporten. Het eerste gedeelte van de resultaten gaat in op de bronnen van PFAS

in afvalwater. Het tweede gedeelte van de resultaten gaat in op het gedrag van PFAS in een RWZI. Voor het eerste en tweede gedeelte wordt voornamelijk gebruik gemaakt van de twee meetcampagnes. De focus ligt hier meer op de Nederlandse afvalwaterzuivering. Binnen het tweede gedeelte van het rapport is ook aandacht voor de rol van precursors van PFAS. Hiervoor is een literatuurstudie uitgevoerd. Internationale meetdata en informatie uit wetenschappelijke en vakliteratuur is gebruikt om de deelvragen te beantwoorden.

Tot slot is er een hoofdstuk gewijd aan de uitvoering van een case study gericht op RWZI Lelystad. Hierbij is aan de hand van de beschikbare meetgegevens en met de kennis vanuit de drie deelonderwerpen gekeken welke conclusies op regionaal niveau (RWZI-specifiek) getrokken kunnen worden.

Per onderwerp is een conclusie toegevoegd en het rapport is afgesloten met een algemene discussie en aanbevelingen.

2

THEORIE: INTRODUCTIE PFAS-STOFTYPEN

In dit hoofdstuk wordt kort ingegaan op PFAS in het algemeen en dan met name een overzicht van de verschillende klassen van PFAS. Daarnaast wordt in hoofdstuk 3 bij de bespreking per onderdeel (bronnen, gedrag en precursors) onder het kopje 'literatuur' steeds gestart met een stukje theorie.

PFAS is een verzamelnaam voor een groot aantal stoffen, namelijk poly- en perfluoralkylstoffen. Zoals eerder benoemd is PFAS een verzamelnaam voor een groep van meer dan 6000 stoffen. Dat wat ze verbindt is dat er een combinatie is van koolstofketens en fluorverbindingen, maar onderling zijn de verschillen groot. De verschillende soorten PFAS kunnen ingedeeld worden in stoftypen. Tot nu toe zijn er zo'n 42 subtypen geïdentificeerd die allemaal onder PFAS vallen (Pancras et al., 2018).

De meest bekende individuele stoffen behorend tot PFAS zijn PFOS en PFOA.

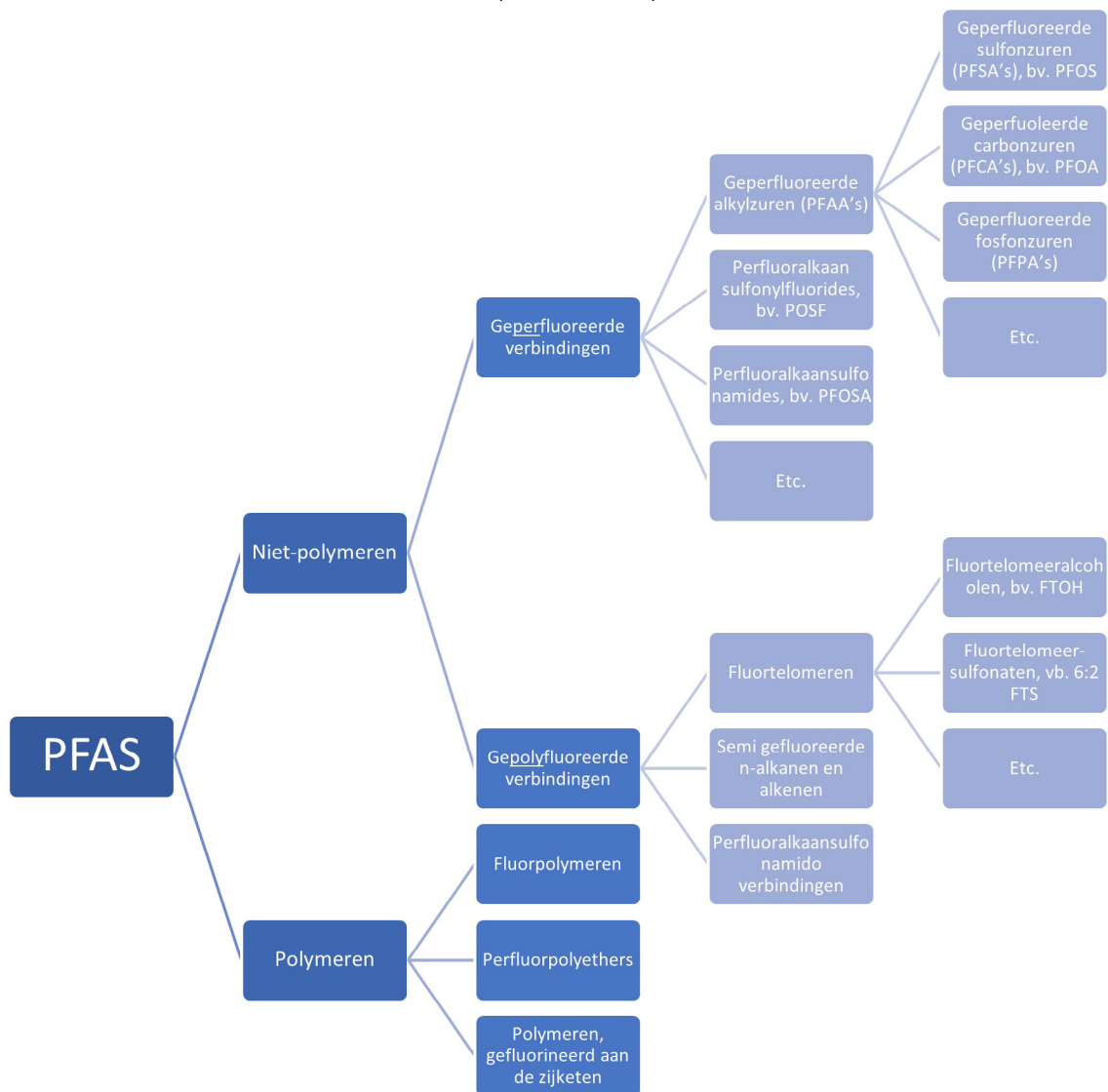
PFOA behoort tot de stofgroep van de perfluorcarbonsuren (PFCA's). Dit is een stofgroep binnen PFAS van moleculen die volledig gefluoreerd zijn. Dat betekent dat alle beschikbare C-atomen volledig met F-atomen binden (op de zuurgroep na). Perfluorcarbonsuren verschillen in lengte van de koolstofketen. Voor PFOA gaat het om een keten van acht C atomen. De binding tussen de C-atomen en de F-atomen in deze moleculen is zo sterk dat deze het molecuul zeer moeilijk afbreekbaar maakt.

PFOS behoort tot de stofgroep van de perfluorsulfonaten (PFSA's). Dit is een stofgroep die erg lijkt op de perfluorcarbonsuren. Wederom is het molecuul volledig gefluoreerd. Enkel zit er in plaats van een carbonzuurgroep een sulfonaatgroep aan het uiteinde van het molecuul.

Naast de perfluorcarbonsuren en perfluorsulfonaten zijn er nog enkele belangrijke stoftypen die in dit rapport zullen worden besproken. Sommige van deze stoftypen zijn belangrijk in het kader van hun werking als precursors. Door omzettingen kunnen PFAS van een bepaalde stofgroep ook worden omgezet in stabielere PFAS van een andere stofgroep. Hieronder staat een overzicht van de belangrijkste verschillende PFAS-stoftypen. De voor dit rapport relevante PFAS-soorten zullen in de desbetreffende hoofdstukken van dit rapport nader worden toegelicht.

FIGUUR 1

OVERZICHT VAN KLASSEN VAN PFAS-VERBINDINGEN (PANCRAS ET AL., 2018)



Zoals te zien is Figuur 1 zijn er behoorlijk wat vertakkingen van PFAS die duiden op verschillende verbindingen. De typen die aan bod komen in dit rapport zijn:

- Geperfluoreerde verbindingen
 - Perfluorcarbonzuren (PFCA's)
 - Perfluorsulfonaten (PFSA's)
- Gepolyfluoreerde verbindingen
 - Polyfluorcarbonzuren
 - Fluortelomeersulfonaten (FTS)
 - Fluortelomeeralcoholen (FTOH)
 - Polyfluorfosforzuren

Verschillende structuurformules van de stoffen zijn te vinden in figuur A1 en A2 in bijlage A van dit rapport.

3

RESULTATEN

3.1 BRONNEN VAN PFAS NAAR AFVALWATER

3.1.1 LITERATUUR

Om te achterhalen waar PFAS in afvalwater vandaan komen, moet een overzicht zijn van waar en waarvoor verschillende PFAS gebruikt worden. De uitdaging is dat de lijst aan PFAS en toepassingen van PFAS groot is. Een wetenschappelijke review heeft meer dan 200 gebruikscategorieën geïdentificeerd voor 1400 verschillende PFAS (Glüge et al., 2020). De gebruikscategorieën gaan van voeding tot ruimtevaart. Dat er in totaal nog meer dan drie keer zo veel PFAS in gebruik zijn maakt de complexiteit van het achterhalen van PFAS-bronnen duidelijk.

Door het grote aantal toepassingen van PFAS worden deze stoffen in afvalwater van veel soorten industrieën aangetroffen. Bij een steekproefsgewijs meetprogramma van Rijkwaterstaat werden PFAS aangetroffen in het afvalwater van de verwerkers van bouw-, sloop- en bedrijfsafval, stortplaatsen voor grondverwerking en bij de papierindustrie (Jans & Berbee, 2020). Daarnaast zijn de kunstvezelproductie, textielindustrie en het schoonmaken van tanks geïdentificeerd als mogelijke industriële bronnen voor PFAS. Naast industriële bronnen bevat bluswater veel PFAS. Brandweer Nederland werkt aan initiatieven om voor oefeningen alleen nog fluorvrij schuim te gebruiken. Oude brandweer oefenlocaties zijn echter nog steeds echte hotspots voor PFAS in bodem en grondwater (Pancras et al., 2018).

Ook in internationale literatuur worden bepaalde types industrieën in verband gebracht met hoge concentraties PFAS in afvalwater. Voorbeelden hiervan zijn: de verfindustrie, productie van bepaalde schuimvormende stoffen (surfactants), waterafstotend makende producten, oil-proofing van producten (veel gebruikt in de voedingsverpakkingindustrie), verchroming en ziekenhuisafvalwater (Phong Vo et al., 2020). De bron van de PFAS in ziekenhuiswater lijkt hierbij afkomstig van gebruikte medische apparatuur. Vooral rondom historische brandweer oefenlocaties worden erg hoge waarden van PFAS gevonden. Historisch waren dit vooral PFOS en PFOA, die zijn vervangen door 6:2 FTS. In huishoudelijk afvalwater worden duidelijke lagere PFAS-concentraties gevonden dan in industrieel afvalwater. Phong Vo et al. (2020) heeft gekeken naar data uit meer dan 7 landen over de hele wereld en geeft aan dat vooral voedselverpakkingen, huishoudproducten en huisstof belangrijke bronnen zijn voor PFAS naar huishoudelijk afvalwater.

Het type industrie bepaalt ook welke specifieke stoffen in het afvalwater verwacht kunnen worden. Zo laat een meetcampagne naar PFAS in 15 RWZI's zien dat de metaalindustrie vooral zorgt voor PFOS-emissies en papierindustrie zorgt voor PFOA-emissies. De PFAS, PFNA, PFDA en PFDoA kwamen duidelijk vooral van industriële bronnen en hadden tot 10x hogere concentraties in de zuiveringen met industriële aanvoer dan die zonder (Clara et al., 2008).

3.1.2 MEETCAMPAGNES

In deze studie is de meetdata uit twee meetcampagnes in meer detail bestudeerd. Bij de eerste meetcampagne (Derksen & Baltussen, 2021) zijn op 9 opeenvolgende dagen op 8 Nederlandse RWZI's influent- en effluentmonsters genomen voor PFAS-metingen. Daarnaast is het zuiveringslib bemonsterd (meestal 3 keer per zuivering). Bij de tweede meetcampagne (Frömel et al., 2016) zijn op 4 tot 12 opeenvolgende dagen op 6 Europese RWZI's influent- en effluentmonsters genomen voor PFAS-metingen. Beide meetcampagnes hebben 24 uren mengmonsters gebruikt en een lijst van stabiele PFAS en PFAS-precursors gemeten. Bij Derksen & Baltussen (2021) zijn 35 PFAS gemeten, bij Frömel et al. (2016) in totaal 65. Hier wordt verder naar gerefereerd als PFAS35 en PFAS65.

PFAS-concentraties in influenten van RWZI's met industrieel water zijn over het algemeen hoger dan die met uitsluitend huishoudelijk afvalwater (Tabel 1). De gemiddelde concentratie PFAS35 in RWZI 1 is bijvoorbeeld een factor 3 hoger dan de gemiddelde concentratie in de huishoudelijke RWZI's. RWZI 1 en RWZI 2 zijn bekende hotspots voor PFAS met een relatief hoog industrieel aandeel afvalwater en in deze RWZI's worden ook de hoogste gemiddelde concentraties aangetroffen. De gemiddelde concentraties in communale RWZI's met een hoog aandeel industrieel afvalwater verschillen ook sterker dan die in huishoudelijke RWZI's. Deze fluctuaties kunnen verklaard worden door variatie in de types industrie die op de RWZI's aangesloten zijn, zoals industrieën waar PFAS wordt gebruikt in het productieproces of afvalverwerkende bedrijven.

De top 5 stoffen bepalen voor het grootste deel de somconcentraties (60 - 99%), wat betekent dat de top 5 lijsten een goed beeld geven van de totale PFAS-vrachten in de RWZI's (Tabel 1 en Tabel 2). De aanwezige PFAS in de top 5 lijsten verschillen sterk per RWZI. Er zijn een aantal stoffen die in Derksen & Baltussen (2021) (8 RWZI's in Nederland) vaak in hoge concentraties worden aangetroffen, zoals 6:2 FTS en PFOA, maar deze stoffen worden niet bij alle RWZI's in de top 5 aangetroffen. Bij Frömel et al (2016) (6 RWZI's verspreid over Europa) zijn de verschillen in de top 5 lijst groter. Dit betekent dat er sprake is van verschillende voorliggende bronnen voor de PFAS in het influent.

TABEL 1 TOP 5 PFAS MET HOOGSTE INFLUENTCONCENTRATIES PER RWZI (DERKSEN & BALTUSSEN, 2021). DE 'TOP 5 VAN TOTAAL' IS HET DEEL VAN DE TOTALE GEMETEN PFAS DAT BESTAAT UIT DE TOP 5 STOFFEN EN DE GENORMALISEERDE SOM IS DE TOTALE SOM OVER ALLE MEETDAGEN GEDEELD DOOR HET AANTAL MEETDAGEN

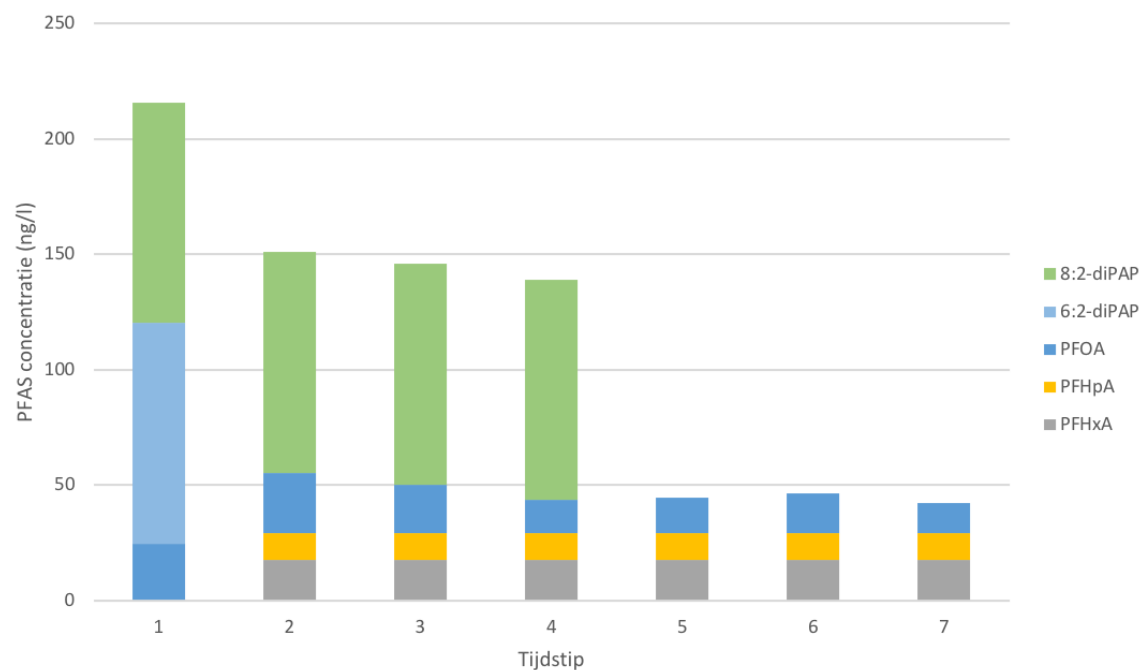
	#1	#2	#3	#4	#5	Genormaliseerde som (µg/l/meting)	Top 5 van totaal (%)
RWZI 1	PFOA	HFPO-DA	PFHxA	PFPeS	PFBA	4,56	83
RWZI 2	6:2 FTS	PFBA	PFBS	PFHxA	PFPeA	2,52	87
RWZI 3	HFPO-DA	PFOA	6:2 FTS	PFHxA	PFBS	0,47	71
RWZI 4	6:2 FTS	PFOS br	PFOS	PFHxA	PFHxS	0,23	72
RWZI 5	PFHxA	PFOS br	PFOA	PFBS	PFBA	0,52	74
RWZI 6	PFBA	PFHxA	PFOS br	PFBA	6:2 FTS	0,11	62
RWZI 7	6:2 FTS	PFOA	PFHxA	PFOS br	PFBA	0,18	79
RWZI 8	6:2 FTS	PFOS br	PFBA	PFHxA	PFHxS	0,07	69

TABEL 2 TOP 5 PFAS MET HOOGSTE INFLUENTCONCENTRATIES PER RWZI (FRÖMEL ET AL., 2016). DE 'TOP 5 VAN TOTAAL' IS HET DEEL VAN DE TOTALE GEMETEN PFAS DAT BESTAAT UIT DE TOP 5 STOFFEN EN DE GENORMALISEERDE SOM IS DE TOTALE SOM OVER ALLE MEETDAGEN GEDEELD DOOR HET AANTAL MEETDAGEN. I1-3 ZIJN DRIE INDUSTRIËLE RWZI'S EN M1-3 ZIJN DRIE HUISHOUDELIJKE RWZI'S

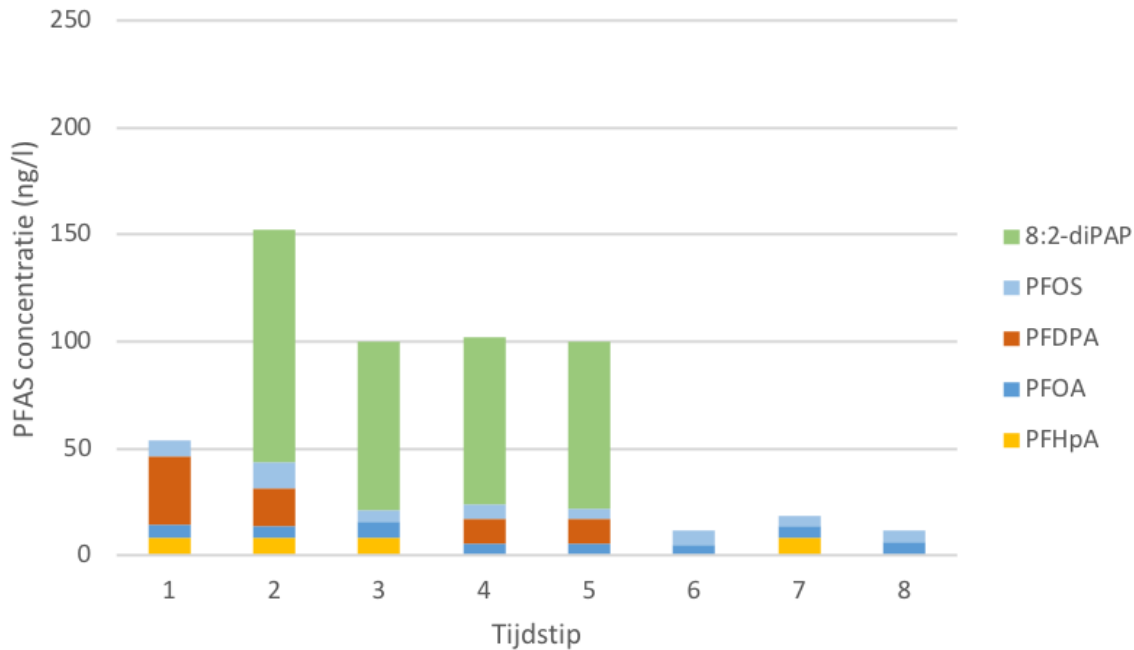
	#1	#2	#3	#4	#5	Genormaliseerde som (µg/l/meting)	Top 5 van totaal (%)
I1	6:2 FTOH	8:2 FTOH	6:2 FTMAC	PFPeA	10:2 FTOH	3414	89
I2	6:2 FTOH	6:2 FTMAC	8:2 FTOH	PFBS	PFOS	47,4	95
I3	8:2 diPAP	PFOA	PFHxA	6:2 diPAP	PFHpA	0,51	90
M1	8:2 diPAP	PFDPa	PFOS	PFOA	PFHpA	0,39	94
M2	PFHpA	PFOA	PFOS	6:2 FTS	PFHxS	0,07	99
M3	PFBA	6:2 FTS	PFOS	6:2 diPAP	8:2 diPAP	0,76	92

Ook al worden in verschillende RWZI's verschillende PFAS gemeten, de aanwezigheid van de verschillende PFAS per specifieke RWZI is redelijk stabiel: somconcentraties variëren binnen een factor van ongeveer 10 en de verhouding tussen de aanwezige PFAS is vaak hetzelfde op verschillende meetdagen (Derksen & Baltussen, 2021; Frömel et al. 2016). De enige uitzonderingen op deze observaties zijn voor de 6:2 en 8:2 diPAPs die op sommige meetdagen dominant in het afvalwater aanwezig zijn en op andere meetdagen helemaal niet (bijvoorbeeld voor RWZI I3 en M1, Figuur 2 en Figuur 3).

FIGUUR 2 TOP 5 PFAS-CONCENTRATIES IN INFLUENT VAN RWZI I3 OP VERSCHILLENDE MEETDAGEN (FRÖMEL ET AL., 2016)



FIGUUR 3 TOP 5 PFAS-CONCENTRATIES IN INFLUENT VAN RWZI M1 OP VERSCHILLENDE MEETDAGEN (FRÖMEL ET AL., 2016)



3.1.3 CONCLUSIE

Uit de literatuur en uit de meetcampagnes komt naar voren dat specifieke industrieën grotere bronnen van PFAS zijn dan huishoudens. De literatuur laat ook zien dat de hoeveelheden en het type PFAS erg afhankelijk is van het type industrie. Door het grote aantal PFAS-verbindingen en de talrijke gebruikscategorieën van deze stoffen is het herleiden van de oorsprong van specifieke PFAS in afvalwater erg complex.

3.2 GEDRAG VAN PFAS EN PRECURSORS IN AFVALWATER

3.2.1 LITERATUUR

In afvalwaterzuiveringen over de hele wereld zijn negatieve verwijderingen van PFAS in de waterfase gemeten. Deze toenames in concentratie in het effluent ten opzichte van het influent kunnen oplopen tot wel 35 keer en worden toegeschreven aan de omzettingen van (onbekende) PFAS-precursors naar stabiele PFAS-eindproducten (Phong Vo et al., 2020; Tavasoli, 2020). Omdat er zo veel verschillende PFAS-precursors voorkomen kunnen deze lang niet allemaal gemeten worden (Xiao, 2017). Dit zorgt ervoor dat toenames in de stabiele PFAS-eindproducten vaak niet direct uit de gemeten data verklaard kunnen worden.

Complete (biologische) afbraak van PFAS(eindproducten) komt eigenlijk niet voor omdat de koolstof – fluor verbinding zo stabiel is. Een mechanisme dat wel PFAS-concentraties kan verlagen in een RWZI is sorptie aan slib. Of een component aan het slib gaat zitten hangt vooral af van de structuur van de PFAS. De lengte van de gefluoreerde keten van de PFAS-stof is de dominante structuurfactor die sorptie beïnvloedt. Hoe langer de keten, hoe beter de stof aan het sediment adsorbeert. Ook de kopgroep van het PFAS-molecuul heeft effect op de sorptie, al is dat in mindere mate dan de ketenlengte. Een voorbeeld hiervan is dat perfluor-sulfonaten ten opzichte van perfluorcarboxylaten met een koolstofketen van gelijke lengte beter adsorberen aan sediment (Higgins & Luthy, 2006). Een ruwe indicatie is dat sulfonaten met een ketenlengte 6 of langer en carboxylaten met een ketenlengte 8 of langer de voorkeur hebben voor slib boven de waterfase (Pancras et al., 2018).

PRECURSORS

PFAS-precursors zijn stoffen die in het milieu, of in dit geval afvalwater, kunnen worden afgebroken naar perfluorsulfonzuren (PFSA's) en perfluorcarboxylzuren (PFCA's) zoals PFOS en PFOA. Het betreft een zeer grote groep stoffen die vaak nog onbekend en daardoor moeilijk te analyseren zijn. De wereldwijde productie van polyfluorchemicaliën, waarvan de meeste precursors zijn, is vele malen groter dan die van PFOS en PFOA gezamenlijk. Het OECD heeft 4730 soorten PFAS geïdentificeerd waarvan 88% precursors zijn (Pancras et al., 2021). Bij commercieel gangbare analysemethoden voor PFAS worden voornamelijk PFCA's en PFSA's gemeten, en slechts enkele precursors (Dedecker et al., 2020).

Een voorbeeld van een precursor is de stof FTOH (Figuur 4), waar rechts een niet-gefluoreerd gedeelte zit. Dit niet-gefluoreerde stuk kan worden afgebroken waarna bijvoorbeeld PFOA (Figuur 5) als stabiel restproduct overblijft.

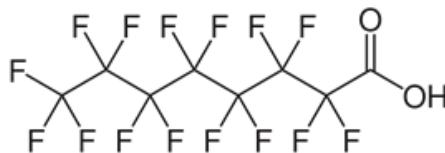
FIGUUR 4

STRUCTUURFORMULE 8:2 FTOH



FIGUUR 5

STRUCTUURFORMULE PFOA



Een aantal precursors die een toename in concentraties PFAS in het effluent kunnen veroorzaken, zijn inmiddels geïdentificeerd. N-ethyl perfluorooctaan sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) en 8:2 fluortelomer alcohol (8:2 FTOH) zijn voorbeelden van dergelijke bekende precursors. Toch zijn er indicaties dat er nog veel meer, ongeïdentificeerde precursors in het milieu aanwezig zijn (Xiao, 2017). Met behulp van totaal-fluormetingen is aangetoond dat het overgrote deel van de PFAS in alle soorten afvalstromen nog niet gemeten wordt/kan worden (Pancras et al., 2021). In labexperimenten met EtFOSE en 8:2 FTOH is er aangetoond dat slechts een paar procent van deze precursors werd omgezet tot PFOS en PFOA (Boulanger et al., 2005; Rhoads et al., 2008). Dit betekent dat er beter biodegradeerbare precursors in afvalwater aanwezig moeten zijn om de toenames in de concentratie van stabiele PFAS te kunnen verklaren.

PRECURSORS IN AFVALWATER EN ZUIVERINGSSLIB

Afhankelijk van de locatie, kunnen precursors een significant gedeelte van de totale PFAS-vracht in afvalwater vertegenwoordigen. Op basis van huidige metingen gaat dit over 33-63% van de totale vracht en waarschijnlijk liggen de echte waarden nog hoger omdat er naar verwachting nog veel niet-detecteerbare precursors in afvalwater aanwezig zijn (Gonzalez et al., 2021; Phong Vo et al., 2020). Een manier om een beeld te krijgen van deze nog niet geïdentificeerde precursors is met de total oxidisable precursor (TOP) assay (Janda et al., 2019; Zhang et al., 2019). In de TOP-assay worden eerst de stabiele eindproducten gemeten. Daarna worden alle precursors chemisch geoxideerd en wordt daarna nogmaals de groep stabiele eindproducten gemeten. Het verschil tussen de tweede en de eerste meting is een indicatie voor de hoeveelheid aanwezige precursors. Deze assay geeft echter geen inzicht in welke precursors er in het water aanwezig waren.

KARAKTERISTIEKEN VAN PRECURSORS

Binnen PFAS zijn vooral polyfluorverbindingen waarschijnlijke kandidaten voor precursors. Polyfluorverbindingen zijn moleculen die deels verzadigd zijn met fluor maar waarbij ook een gedeelte van het molecuul geen fluor bevat. Het deel zonder fluor kan worden afgebroken waarna de stabiele fluorverzadigde verbindingen overblijven.

Binnen de polyfluorverbindingen kunnen, net als binnen PFAS in het algemeen, drie veelvoorkomende subtypen onderscheiden worden: carbonzuren, sulfonzuren en fosfonzuren (Xiao, 2017). Daarnaast zijn er nog veel meer mogelijke subtypen die voorkomen: silaan, alcohol, amide, epoxide en cyanide (Phong Vo et al., 2020).

Een grote groep van de polyfluorverbindingen zijn fluortelomeren. Dit zijn verbindingen waar een niet-gefluoreerde groep (bijvoorbeeld ethyl) is ingebouwd tussen de gefluoreerde staart en de functionele groep. Fluortelomeren worden in hoge concentraties aangetroffen in afstromend water van brandblusoeffenterreinen (Dauchy et al., 2019).

Precursors zijn door een langere keten vaak minder wateroplosbaar dan de eindproducten, bijvoorbeeld: precursors FTOH, FOSA en N-EtFOSE met als stabiele eindproducten diverse PFCAs en PFSA's (Xiao, 2017).

OMZETTING TOT STABIELE PFAS

PFAS-precursors kunnen, al dan niet via tussenproducten, worden omgezet in meerdere stabiele PFAS-eindproducten. Tijdens dit afbraakproces kan de functionele groep aan de gefluoreerde staart ook veranderen. Voor het beperkte aantal precursors waar informatie over te vinden is, is de complete lijst van stabiele eindproducten vaak nog niet bekend.

In conventionele RWZI's is biotransformatie (biologische omzetting) de belangrijke reden voor deze omzettingen. Biotransformatie wordt gedreven door microben. Welke soort microben, de samenstelling en de condities bepalen welke stoffen worden omgezet en in wat voor tijdsperiode dit gebeurt (Harding-Marjanovic et al., 2015; Yin et al., 2018; Zhang et al., 2018). In een onderzoek van Tavasoli (2020) werd aangetoond dat er hogere PFAS-concentraties werden gevonden in het effluent tijdens het warmere seizoen (20 – 23 °C) dan in tijdens het koudere seizoen (4 – 11 °C). Dit wijst erop dat de hogere temperatuur zorgt voor een hogere biologische activiteit en dus meer omzettingen naar stabiele eindproducten.

VOORBEELDEN VAN PRECURSORS

Omdat er duizenden precursors zijn met verschillende chemische eigenschappen zijn is het lastig om algemene conclusies te trekken over deze stofgroep. Om toch een beeld te krijgen van wat precursors zijn en hoe ze zich kunnen gedragen is een literatuuronderzoek gedaan naar een aantal bekendere precursors. De bevindingen zijn samengevat in Tabel 3. Een uitgebreide beschrijving per stof is te vinden in bijlage B.

De belangrijkste bevindingen zijn dat onder omstandigheden die in RWZI's verwacht mogen worden (zowel aerobe als anaerobe zones, gematigde temperaturen en een neutrale pH) afbraak van de verschillende precursors aangetoond is, meestal onder aerobe omstandigheden door geïsoleerde bacteriestammen. Toch is het overzicht in Tabel 3 zeker geen totaaloverzicht gezien de omzettingsprocessen complex en nog veelal onbeschreven zijn.

3.2.2 MEETCAMPAGNES

De data van twee meetcampagnes zijn vergeleken om te bepalen hoe verschillende PFAS zich gedragen in de RWZI en welk deel van de gemeten PFAS in de sliblijn belandt en welk deel via de waterlijn in het effluent belandt (Derksen & Baltussen, 2021; Frömel et al., 2016).

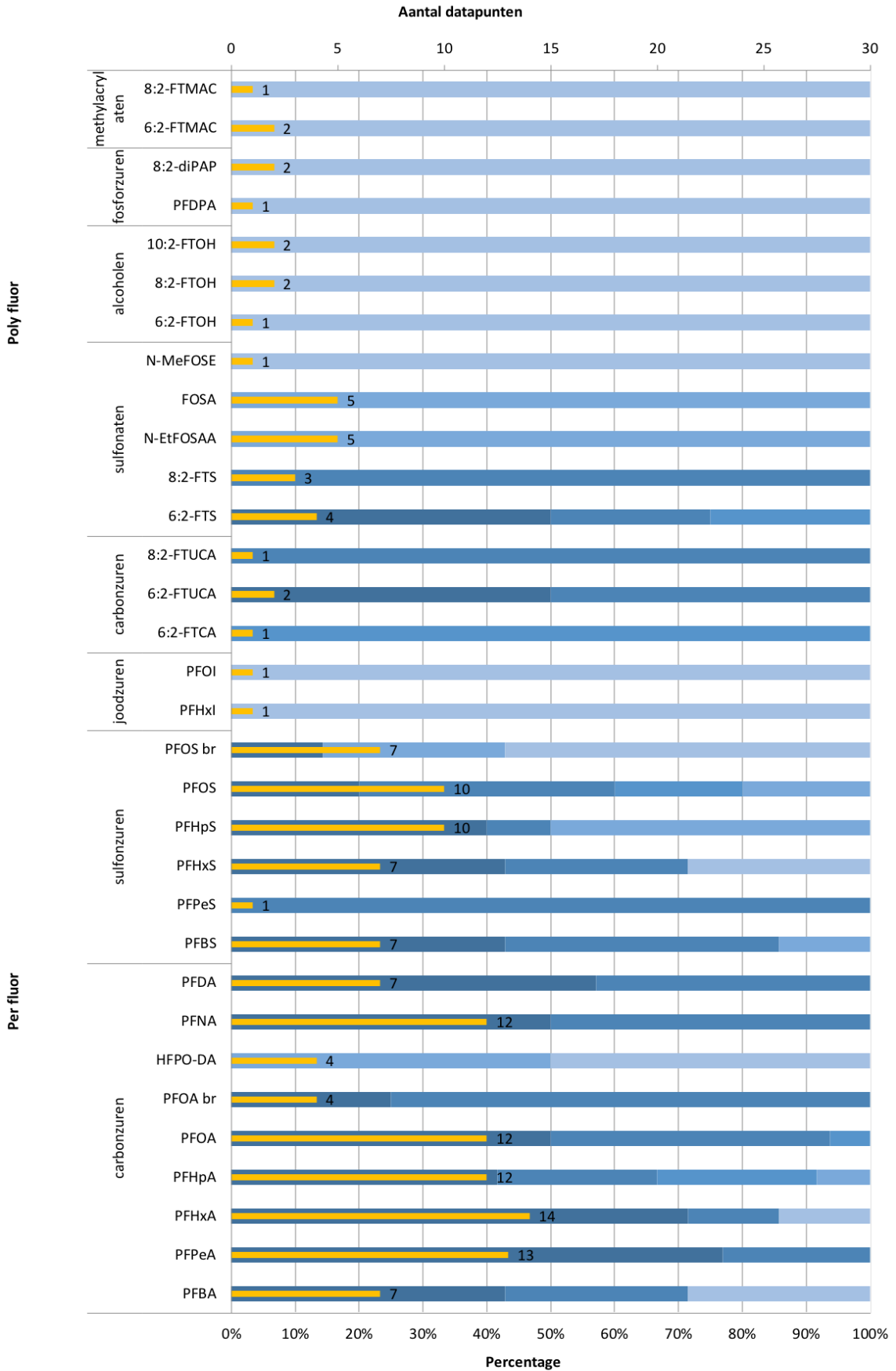
Er is berekend welke stoffen toe- en afnemen in het effluent (ten opzichte van het influent) per meetlocatie (RWZI). Dit betekent dat de metingen op verschillende meettijdstippen zijn samengevoegd tot 1 meetpunt dat hoort bij 1 meetlocatie (bijvoorbeeld als op 8 van de 9 meettijdstippen een toename van PFAS wordt gevonden resulteert dat in 1 meetpunt met de waarde 'toename'). In beide gevallen zijn de 24 uren effluentmetingen gelinkt met de 24 uren influentmetingen van de vorige dag om enigszins rekening te houden met de hydraulische verblijftijd in de RWZI (met de aanname dat deze gemiddeld 24 uur is). Bij de interpretatie van de resultaten is gekeken naar de metingen op alle RWZI's samen en is op basis van al deze metingen vastgesteld of er sprake is van een structurele toename of afname.

Niet alle stoffen zijn even vaak geanalyseerd en gedetecteerd. Sommige stoffen werden slechts in een van de twee meetcampagnes geanalyseerd. Ook was voor sommige stoffen de concentratie onder de detectiegrens. Daarom is in Figuur 6 ook aangegeven op hoeveel datapunten het overzicht voor elke stof is gebaseerd. Een laag aantal datapunten betekent dus dat de betreffende stof vaak onder de detectiegrens zat, of maar in 1 van beide studies in het meetpakket zat. Eén *datapunt* is bijna altijd op meerdere meetpunten (meettijdstippen) gebaseerd. Voor details wordt verwezen naar de betreffende studies (Derksen & Baltussen, 2021; Frömel et al., 2016).

TABEL 3 PRECURSORS BESTUDEERD IN VERSCHILLENDE MATRICES MET TUSSENPRODUCTEN EN STABIELE EINDPRODUCTEN

Precursor	Matrix	Gebruik	Tussenproducten	Stabiele eindproducten	Referentie
6:2 FTS	Actief slib			PFPeA, PFHxA, 6:2 FTOH, 5:3 FTCA	Phong Vo et al., 2020
6:2 FTOH, 8:2 FTOH	Actief slib			PFHxA, PFPeA, PFOA, PFHpA	
PAP, FTS	Actief slib			PFHxA, PFOA, PFHxS, PFOS	
6:2 FTOH	Actief slib			PFCA	
FOSA	Actief slib			PFHxA, PFOA	
6:2 FTAAoS	Actief slib en bodem			6:2 FtTP	
FOSA, FOSAA	Oppervlaktewater			PFOS	
6:2 FTS	Grondwater			Korte keten PFCA	
8:2 FTOH, 8:2 FTAC	Actief slib en bodem		8:2 FTOH, 8:2 FTCA, 8:2 FTUCA, 7:3 FTCA, 8:2 FTS	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA	Liu & Mejia Avendaño, 2013
POSF, N-MeFOSE, N-EtFOSE N-MeFOSAA N-EtFOSAA	Actief slib		FOSA,		
FOSA	Actief slib, 30°C pH 7,0-7,2	Waterafstotende kenmerken		PFOS	
EtFOSA	Actief slib, aerob	Insecticide	FOSA, FOSAA	PFOS	
EtFOSE	Actief slib, aerob	Papiercoatings	EtFOSA, FOSA, FOSAA	PFOS	
DiSAmPAP	Sediment	Voedselverpakkingen en wikkelpapier	PFOSA, EtFOSAA, EtFOSA, EtFOSE	PFOS	
8:2 FTOH	Actief slib, zowel aerob als anaerob	Verf, coatings, lijm, polymeren		PFCA's met een korte keten, product is afhankelijk van aerob of anaerobe afbraak	
6:2 FTOH	Bodem, sediment, actief slib, anaerob	Verf, coatings, lijm, polymeren			Zhang et al., 2021
6:2 FTS	Actief slib, sediment, aerob	Galvaniseren			Shaw et al., 2019
6:2 FTAB	Actief slib	Blusschuim			Zhang et al., 2021

FIGUUR 6 HET VERSCHIL IN CONCENTRATIE VAN VERSCHILLENDE STOFFEN TUSSEN INFLUENT EN EFFLUENT (REKENING HOUDEND MET 24 UUR VERBLIJFTIJD). DATA VAN DERKSEN & BALTUSSEN (2021) EN FRÖMEL ET AL. (2016) ZIJN GECOMBINEERD. HET AANTAL DATAPUNTEN STAAT VOOR HET RWZI'S WAAROP DE VERDELING IS GEBASEERD. HET AANTAL DATAPUNTEN VERSCHILT PER STOF DOOR VARIATIE IN HET ANALYSEPAKKET EN DE AANWEZIGHEID VAN DE STOFFEN IN HET INFLUENT



Figuur 6 laat zien dat perfluorcarbons, perfluorsulfonaten, fluortelomeercarbonzuren en fluortelomeersulfonaten over het algemeen toenemen in de RWZI. Dit is een indicatie dat deze stoffen gevormd worden uit precursors. Interessant is dat dit niet alleen perfluorverbindingen zijn, maar ook een aantal polyfluorverbindingen een toename laten zien in de RWZI en dus gevormd worden.

We zien dat fluortelomeeralcoholen, fluortelomeerfosfonzuren en fluortelomeermethylacrylaten over het algemeen afnemen in de RWZI. Dit betekent dat deze stoffen als precursors of tussenproducten fungeren en worden omgezet tot stabiele PFAS of dat deze stoffen in hoge mate in het slib belanden en daarom niet worden waargenomen in het effluent. Om dit beeld verder te kunnen toespitsen is gekeken naar de slibanalyses die door Derksen & Baltussen (2021) bij de verschillende RWZI's zijn uitgevoerd (Tabel 4).

TABEL 4 TOP 5 PFAS MET HOOGSTE CONCENTRATIES IN SLIB PER RWZI (DERKSEN & BALTUSSEN, 2021). DE 'TOP 5 VAN TOTAAL (%)' IS HET DEEL VAN DE TOTALE GEMETEN PFAS DAT BESTAAT UIT DE TOP 5 STOFFEN EN DE GENORMALISEERDE SOM IS DE TOTALE SOM OVER ALLE MEETDAGEN GEDEELD DOOR HET AANTAL MEETDAGEN. IN KLEUR IS AANGEGEVEN OF DE BETREFFENDE STOF IN DE BETREFFENDE RWZI TOENAM OF AFNAM IN DE WATERFASE (FIGUUR 6)

	#1	#2	#3	#4	#5	Genormaliseerde som concentratie (µg/kg DS)	Top 5 van totaal (%)
RWZI 1	PFDA	PFOS	N-EtFOSAA	10:2 FTS	PFDA	152	60
RWZI 2	PFOS	6:2 FTS	8:2 FTS	10:2 FTS	N-EtFOSAA	122	58
RWZI 3	PFPeA	PFOS	PFHxA	PFDA	8:2 FTS	105	67
RWZI 4	PFOS	10:2 FTS	8:2 FTS	PFOS br	PFDA	191	88
RWZI 5	PFOS	MeFOSAA	PFDA	N-EtFOSAA	PFDA	7	58
RWZI 6	PFOS	PFDA	PFOS br	MeFOSAA	N-EtFOSAA	58	71
RWZI 7	PFDA	8:2 FTS	N-EtFOSAA	10:2 FTS	MeFOSAA	60	46
RWZI 8	10:2 FTS	8:2 FTS	PFOS	N-EtFOSAA	PFDA	37	71

Legenda

Toename
Kleine toename
Onduidelijk
Kleine afname
Afname

De genormaliseerde somconcentratie in slib verschilt ook per RWZI, maar in mindere mate dan de verschillen in influent concentraties. De hoogste en laagste slib somconcentraties verschillen ongeveer een factor 20 (Tabel 4) terwijl de influent concentraties maximaal een factor 1000 uit elkaar liggen (Tabel 1). Deze verschillen per RWZI lopen redelijk gelijk met de verschillen in influentconcentraties in de verschillende RWZI's (Tabel 1). Een uitzondering hierop is RWZI 4, met redelijk lage influent concentraties maar hoge slib concentraties. Een verklaring zou kunnen zijn dat er relatief veel niet gemeten precursors in RWZI aanwezig waren waardoor de influent concentratie voor deze RWZI in Tabel 1 een onderschatting is.

Er kan niet met zekerheid gezegd worden of alle stoffen die afgenomen zijn in het effluent ten opzichte van het influent te wijten zijn aan een omzetting of aan sorptie aan het slib, omdat door Frömel et al (2016) niet alle stoffen die in het afvalwater zijn gemeten, ook zijn gemeten in het slib. Ook kwantificeren met behulp van massabalansen is lastig omdat de verschillende RWZI's verschillende hydraulische en slib verblijftijden hebben, die ook kunnen verschillen door de tijd heen. Voor N-EtFOSAA kunnen we wel bevestigen dat de afname in de waterfase

(deels) te wijten is aan sorptie aan slib omdat deze stof wel gemeten en teruggevonden is in het slib.

Opvallend is dat enkele stoffen die ook zijn toegenomen in het effluent, tegelijkertijd ook in hoge mate in het slib zijn aangetroffen. Dit duidt op zeer hoge vorming van deze stoffen uit precursors. Voorbeelden van stoffen waarvoor dit opgaat zijn onder andere PFOS, PFOS br (vertakte PFOS), 8:2 FTS en 6:2 FTS en meerdere perfluorcarbonzuren (Tabel 4).

Watson-database

Naast de studies van Derksen & Baltussen (2021) en Frömel et al. (2016) is ook gekeken naar de informatie over PFAS in influent en effluent van RWZI's die beschikbaar is in de Watson-database (Emissieregistratie, 2021). Uit deze database komt een onduidelijk beeld naar voren. Er is erg veel variatie in toe- en afnames per individuele stof, waardoor het lastig is om bepaalde patronen te herkennen.

3.2.3 CONCLUSIE

Precursors zijn relevant voor totale vrachten van PFAS in RWZI's. In de meetcampagnes en in de literatuur zijn veel voorbeelden van hogere PFAS-concentraties in het effluent van een RWZI dan in het influent. Omzettingen van bekende en onbekende precursors naar meetbare PFAS zijn een oorzaak van dit fenomeen. Echter, de precursors die nu gemeten kunnen worden zijn vaak niet toereikend om totale geobserveerde toenames van PFAS te kunnen verklaren. Dit betekent dat er nog onbekende PFAS-precursors in relevante concentraties aanwezig zijn in afvalwater. Dit wordt bevestigd door TOP-analyses (een analyse voor de totaal aanwezige hoeveelheid oxideerbare precursors). Omzettingen van PFAS zijn erg complex, er worden veel tussenstoffen gevormd en soms kunnen verschillende reactiepaden bestaan afhankelijk van de aanwezige micro-organismen en omstandigheden. De literatuur geeft indicaties dat hogere temperaturen (zomer versus winter) kunnen leiden tot hogere omzettingssnelheden en dus tot hogere PFAS-toenames in RWZI-effluent. Van belang is dat het gaat over omzetting van bekende en onbekende precursors, de totale hoeveelheid PFAS neemt niet toe in de RWZI, maar de gemeten stabiele eindproducten wel. Over verdere condities die de omzettingen van precursors kunnen beïnvloeden is nog weinig bekend.

Voor het analyseren van het gedrag van PFAS in RWZI's is de literatuur bestudeerd en zijn de datasets van verschillende meetcampagnes naast elkaar gelegd. Influent- en effluentwaarden zijn vergeleken waarbij gekeken is of er structureel een toename of afname in het effluent is geconstateerd. Deze waarden zijn daarna vergeleken met de aangetroffen stoffen in het zuiveringsslib.

Met name bij perfluorcarbonzuren en perfluorsulfonzuren, maar ook bij telomeer-carbonzuren en -sulfonzuren is een toename in het effluent geconstateerd, wat erop duidt dat deze stoffen tussen- of eindproducten zijn van omgezette precursors. Bij enkele stoffen is een duidelijke afname in het effluent geconstateerd. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om telomeer-alcoholen en -fosfonzuren. Veel van deze stoffen zijn niet gemeten in de slibanalyses en er valt dus niet te zeggen of deze stoffen als precursor hebben gefungeerd of dat deze stoffen in het slib terecht zijn gekomen en daardoor niet in het effluent zijn gemeten.

In het slib zijn met name perfluorcarbonzuren, perfluorsulfonzuren en fluortelomeren van perfluorsulfonzuren teruggevonden. Dit zijn PFAS met langere ketens. Ook uit de literatuur komt naar voren dat langere PFAS meer geneigd zijn om naar het slib te gaan en dat kortere ketens in de waterfase blijven. Voor de bovengenoemde lange ketens werden ook al toenames in het effluent gemeten, wat dus nog sterker duidt op de aanwezigheid van (niet-gemeten) precursors.

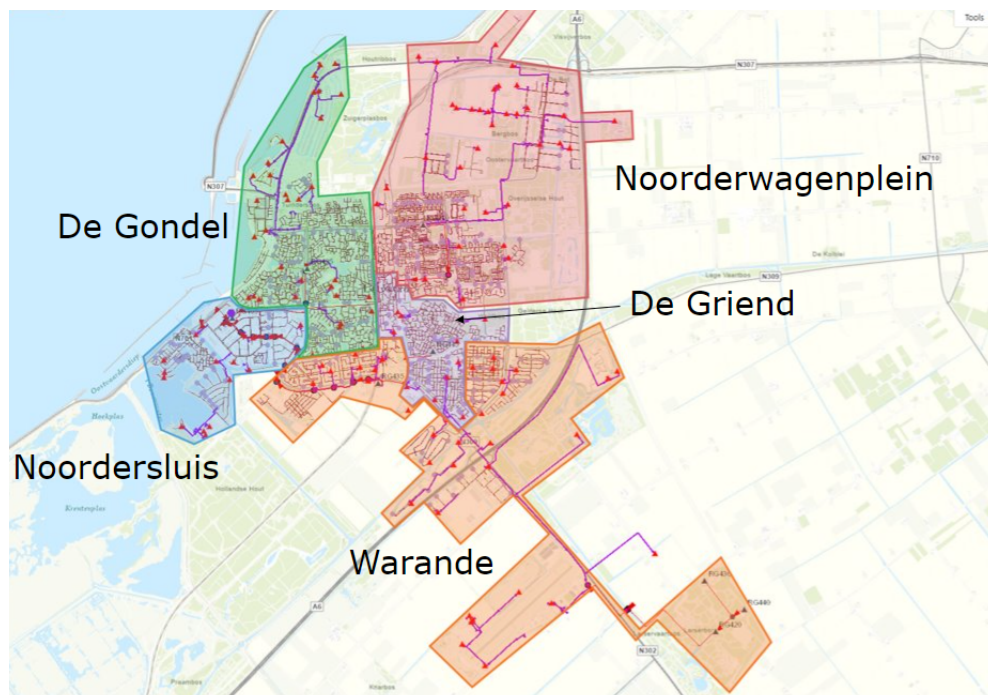
4

CASE STUDY: RWZI LELYSTAD

Ter illustratie van hetgeen in dit rapport beschreven is, wordt verder ingezoomd op een van de RWZI's uit het onderzoek van Derksen & Baltussen (2021), te weten RWZI Lelystad. Deze RWZI is gekozen omdat uit de metingen door (Derksen & Baltussen, 2021) blijkt dat hoge concentraties PFOS in het effluent en zuiveringslib worden aangetroffen, hetgeen lijkt te duiden op de aanwezigheid van precursors. Daarnaast is door Waterschap Zuiderzeeland onderzoek gedaan naar het voorkomen van PFOS in de vijf verschillende aanvoerstrengen naar de RWZI en op de RWZI zelf (ongepubliceerd). De deelgebieden die op deze aanvoerstrengen lozen zijn weergegeven in Figuur 7. Uit deze metingen is gebleken dat de concentratie PFOS op vier van de zes meetdagen hoger was in het effluent dan in het influent, wat een indicatie is voor de aanwezigheid van precursors.

FIGUUR 7

DEELGEBIEDEN RWZI LELYSTAD

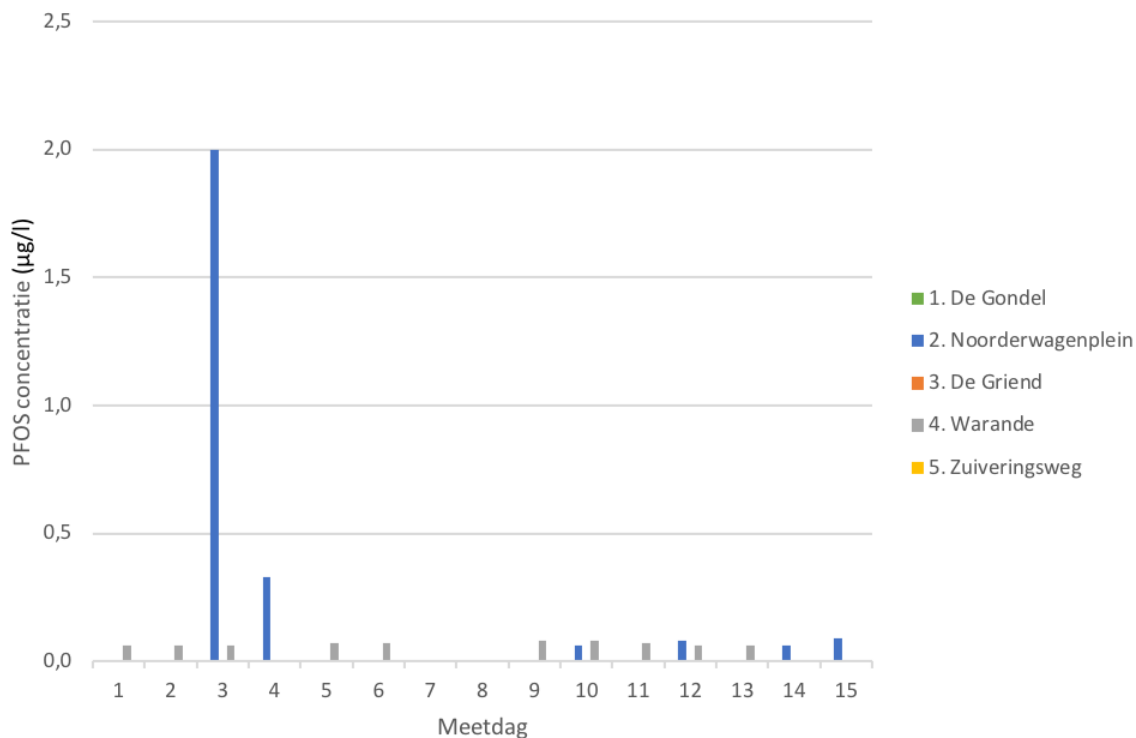


4.1 OP ZOEK NAAR DE BRON VAN PFOS

Uit het onderzoek naar de vijf aanvoerstrengen bleek dat vooral in de strengen Noorderwagenplein en Warande PFOS wordt aangetroffen (Figuur 8). Noorderwagenplein heeft meer fluctuerende concentraties met een grote piek en Warande heeft een constantere PFOS-concentratie van rond de 0,1 µg/l. Warande is als voorbeeld uitgelicht voor een diepere analyse van waar de gemeten PFOS-concentraties vandaan zouden kunnen komen. Hierbij kwamen als eerste de volgende PFOS-verdachte activiteiten naar voren: luchthaven, vliegtuigonderhoud, industrieterreinen (Flevopoort, Larserpoort en Zuiderpoort), autowasstraat,

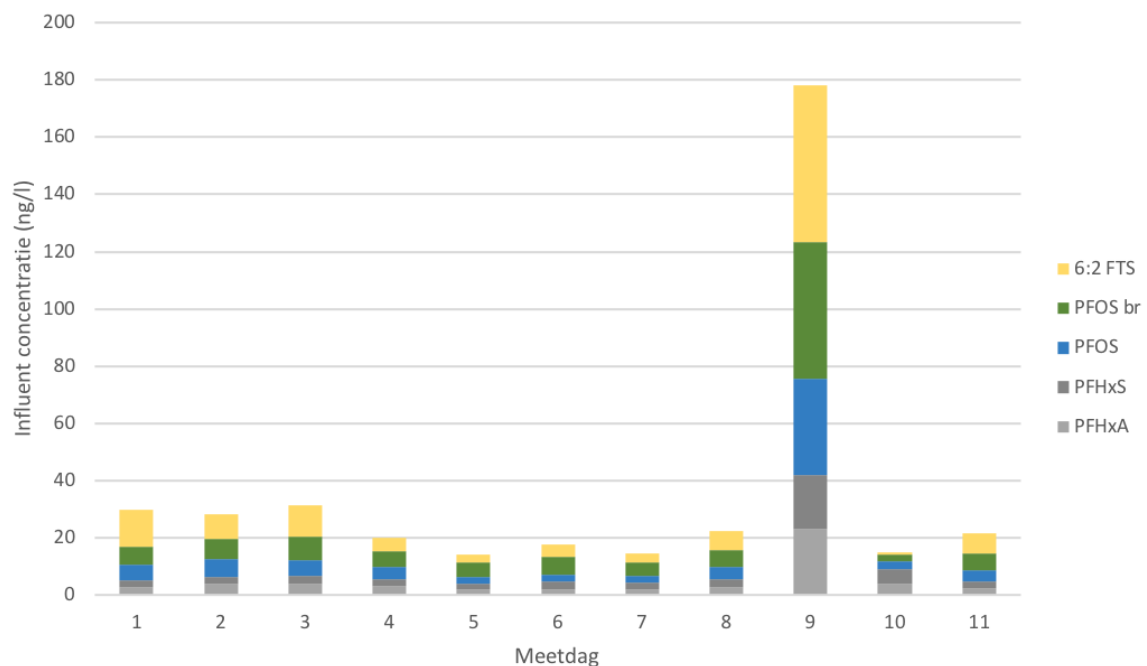
afvalwater/drainagewater van een vuilstort en verdenking van aanwezigheid brijnwaterlozing (brijnwater is water met een hoge concentratie zout, bijvoorbeeld het concentraat van een reversed osmosis installatie). Na een korte zoektocht op Google Maps bleek ook dat er nog meer kleinschalige PFAS-verdachte activiteiten gelokaliseerd kunnen worden.

FIGUUR 8 PFOS CONCENTRATIES IN DE VIJF INVOERSTRENGEN VAN RWZI LELYSTAD (WATERSCHAP ZUIDERZEELAND, ONGEPUBLICEERD), ALLEEN IN STRENG 2 EN STRENG 4 ZIJN GEDURENDE DE MEETCAMPAGNE PFOS-CONCENTRATIE BOVEN DE DETECTIEGRENZ WAARGENOMEN. MEETDAGEN LOPEN VAN 17 JUNI 2020 T/M 1 JULI 2020



Daarnaast is gekeken naar de influentconcentraties van de 5 meest aangetroffen PFAS uit Derksen & Baltussen (2021). Deze top 5 verklaren ruim meer dan de helft van alle gemeten PFAS (Tabel 1). De top 5 bestaat voor RWZI Lelystad vooral uit perfluorverbindingen (PFOS br, PFOS, PFHxS en PFHxA) en één precursor (6:2 FTS) (Figuur 9). 6:2 FTS wordt onder andere toegepast in blusschuim en kan dus duiden op een locatie waar brand is geweest. Dit niet de enige gebruikstoepassing van 6:2 FTS en dus zullen er meer opties onderzocht moeten worden. Ook zijn op de piekdagen niet alleen PFOS maar ook de andere PFAS in hogere mate aanwezig. Dit doet vermoeden dat al deze PFAS uit een enkele bron afkomstig zijn. De PFOS concentraties in figuur 8 liggen ongeveer een factor 10 lager dan die van figuur 9, de reden hiervoor is dat PFOS gemeten is in het complete effluent. De strengen zonder PFOS zorgen voor verdunning.

FIGUUR 9 RWZI LELYSTAD INFLUENTCONCENTRATIES VAN DE TOP 5 PFAS (DERKSEN & BALTUSSEN, 2021). DIT ZIJN TOTAAL INFLUENT CONCENTRATIES EN NIET LOSSE CONCENTRATIES VAN DE STRENGEN ZOALS IN FIGUUR 8. MEETDAGEN LOPEN VAN 3 T/M 11 NOVEMBER 2020



Door het grote aantal verdachte activiteiten en het grote aantal toepassingen van PFAS (Glüge et al., 2020) was het in dit project niet mogelijk om een specifieke bron te herleiden voor een specifieke PFAS of een specifieke influentstreng. Wat wel bleek is dat de influentstrengmetingen een goede beginstap kunnen zijn voor een PFAS-brononderzoek. Het grootste deel van de gemeten PFAS is redelijk constant aanwezig en het bleek dat voor het geval van PFOS er duidelijk twee bronstrengen waren terwijl in de andere strengen geen PFOS gevonden werd. Waterschap Zuiderzeeland is voornemens in samenwerking met de gemeente aanvullend onderzoek uit te voeren in het rioolstelsel, om zo mogelijk de bron van de PFAS-uitstoot op te sporen.

4.2 GEDRAG VAN PFAS EN PRECURSORS

Volgens dezelfde methode als beschreven in hoofdstuk 3.2 is onderzocht welke PFAS toenemen en welke afnemen in water en slib voor het voorbeeld van RWZI Lelystad. Dit is wederom gedaan op basis van de data van Derksen & Baltussen (2021).

In lijn met de observaties in hoofdstuk 3.2 zijn toenames vooral te zien voor perfluorverbindingen (Figuur 6). Ook overeenkomend met de algemene resultaten is dat twee polyfluorverbindingen, de precursors 6:2 FTS en 8:2 FTS, ook toenemen. Het is duidelijk voor het voorbeeld van RWZI Lelystad dat er meer (onbekende) precursors aanwezig moeten zijn om het grote aantal toenemende stoffen te kunnen verklaren.

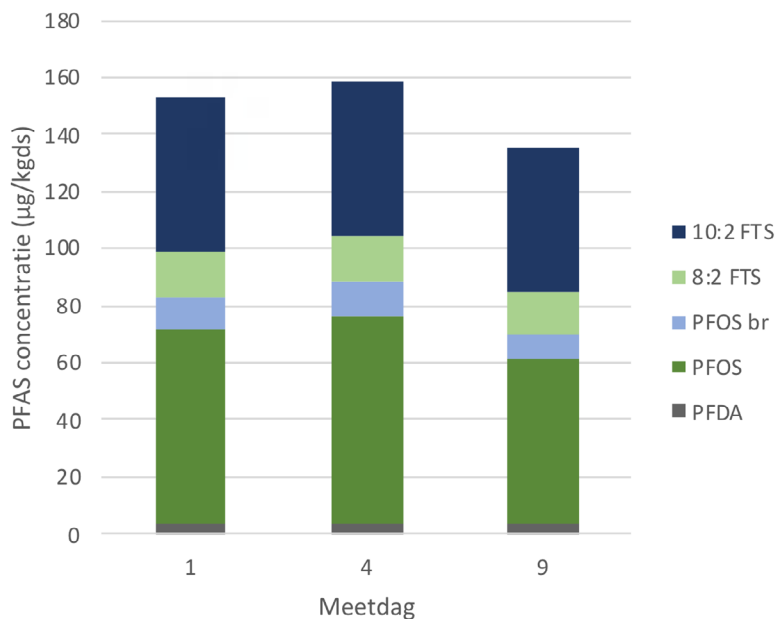
TABEL 5 AFNEMENDE EN TOENEMENDE STOFFEN IN WATER VOOR RWZI LELYSTAD. DE METHODE WAAROP DEZE STOFFEN ZIJN INGEDEELD IS BESCHREVEN IN HOOFDSTUK 3.2

Duidelijke toename in effluent	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS, PFOS br, 6:2 FTS, 8:2 FTS
Mogelijke of kleine toename in effluent	PFDA, PFBS, PFPeS, PFHpS
Mogelijke of kleine afname in effluent	N-EtFOSAA

Voor het slib is wederom gekeken naar de top 5 PFAS met de hoogste gemiddelde waarden. De slib top 5 en de water top 5 komen redelijk met elkaar overeen voor RWZI Lelystad (Figuur 9 en Figuur 10). Het enige verschil zijnde dat de kortere PFAS ketens meer in de waterfase worden teruggevonden (PFHxS en PFHxA) terwijl in het slib meer langere ketens worden gevonden (10:2 FTS en PFDA). Dit bevestigt de conclusie in hoofdstuk 3.2 dat vooral de langere PFAS-ketens zich in het slib bevinden.

Ook opvallend is de stof 10:2 FTS. Deze is niet aangetroffen in het influent of effluent van de zuivering, maar wel in het slib. Waarschijnlijk is 10:2 FTS zo hydrofoob is dat de stof in het influent al volledig aan gesuspendeerde vaste stoffen is geadsorbeerd. Deze zijn voorafgaand aan de analyse van het influent door centrifuge verwijderd.

FIGUUR 10 TOP 5 SLIB CONCENTRATIES VOOR RWZI LELYSTAD. HET SLIB IS OP DRIE DAGEN GEANALYSEERD (DERKSEN & BALTUSSEN, 2021). MEETDAGEN LOPEN VAN 3 T/M 11 NOVEMBER 2020



5

CONCLUSIES

Aan de hand van een review van de internationale literatuur en een analyse van de meetdata uit twee meetcampagnes is onderzoek gedaan naar de bronnen en het gedrag van PFAS en PFAS-precursors in afvalwater.

Uit de meetcampagnes en uit literatuur komt naar voren dat PFAS-concentraties in het influent van uitsluitend huishoudelijke RWZI's kleiner zijn dan die van RWZI's waar ook industrie op aangesloten is. Dit betekent dat industrieën als bron van PFAS belangrijker zijn dan huishoudens. De types PFAS die dominant aanwezig zijn in het afvalwater verschillen sterk per RWZI. In de meeste gevallen lijken de dominante stoffen per RWZI hetzelfde over tijd. Door het grote aantal toepassingen van PFAS zijn specifieke bronnen lastig te herleiden, dit kan alleen op individuele basis (per RWZI) verder onderzocht worden.

Uit de literatuur en de meetcampagnes kan geconcludeerd worden dat de meeste perfluor-carbonzuren en perfluorsulfonzuren toenemen in de RWZI. Dit duidt op vorming van deze stoffen uit precursors. Binnen de polyfluorverbindingen nemen vooral de methylacrylaten, de fosfonzuren en de alcoholen af in de RWZI. Dit zijn allen precursors die in andere PFAS kunnen worden omgezet. Een aantal subtypen binnen de polyfluorverbindingen nemen niet altijd duidelijk af, dit zijn vooral de sulfonaten en carbonzuren. Dit betekent dat deze polyfluorverbindingen onder RWZI-condities stabiel zijn dan de andere polyfluorverbindingen.

Voor een aantal stoffen zoals PFOS, zijn hoge concentraties gevonden in het slib in combinatie met een toename in effluent. Dit duidt op hoge mate van vorming van deze stoffen uit precursors. Uit de literatuur en uit de metingen komt duidelijk naar voren dat langere PFAS-ketens (grootweg langer dan 8 koolstofatomen) meer naar het slib gaan en kortere ketens in de waterfase blijven. De eindtypen aan de koolstofketens hebben ook (in mindere mate) invloed op de verdeling van de stoffen tussen water en slib. Zo zijn sulfonaten meer hydrofoob dan carbonzuren als ze dezelfde ketenlengte hebben.

Literatuur en de meetcampagnes laten duidelijk zien dat precursors een significante bijdrage leveren aan de totale vrachten van PFAS in RWZI's. De precursors die nu gemeten kunnen worden zijn vaak niet toereikend om de totale geobserveerde toenames van PFAS te kunnen verklaren. Dit betekent dat er nog onbekende PFAS-precursors in relevante concentraties aanwezig zijn in afvalwater. Omzettingen van PFAS zijn erg complex, er worden veel tussenstoffen gevormd en soms kunnen verschillende reactiepaden bestaan afhankelijk van de aanwezige micro-organismen. De condities die deze omzettingen beïnvloeden zijn vaak nog niet duidelijk, er zijn alleen indicaties uit de literatuur dat hogere temperaturen tijdens seizoenswisselingen kunnen leiden tot hogere omzettingssnelheden in een RWZI.

6

AANBEVELINGEN

BRONAANPAK INDUSTRIE

De resultaten van dit onderzoek tonen aan dat de grootste kans op vermindering van de PFAS-vracht in de RWZI ligt bij het verminderen van PFAS-emissie van industriële bronnen. In tegenstelling tot de meer diffuse huishoudelijke bronnen van PFAS gaat het hier om specifieke bedrijven die vanwege een bedrijfsproces een bepaald type PFAS lozen. Dit zou pleiten voor een bronaanpak gericht op specifieke industrie. Een samenvattend overzicht van PFAS-verdachte activiteiten in Derksen & Baltussen (2021) biedt aanknopingspunten om welke industrie het gaat.

UITBREIDEN STOFFENLIJST MET PRECURSORS

Precursors blijven vaak ongemeten, terwijl ze een significant deel van de totale PFAS-vracht bedragen. Precursors kunnen afbreken tot persistente PFAS-soorten en het is daarom van belang om ze te kunnen meten. In een studie op Europees niveau (Frömel et al., 2016) kwamen een aantal precursors vaak naar voren. Een deel hiervan werd ook gemeten in Derksen & Baltussen (2021), een deel niet. De aanbeveling is daarom om bij analyse de stoffenlijst uit te breiden met meer precursors, namelijk: 6:2, 8:2 en 10:2 FTOH, 6:2 FTMAC, 6:2 diPAP en PFDPA. Deze stoffen zaten allemaal in de top 5 van hoogste influent concentraties van Frömel et al. (2016) en zaten niet in het meetpakket bij Derksen & Baltussen (2021).

Daarnaast worden de stoffen N-MeFOSAA en N-EtFOSAA veel in het zuiveringsslib gevonden. Uit de literatuur is bekend dat POSF, N-MeFOSE en N-EtFOSE als precursors voor deze stoffen kunnen dienen. Het advies is om ook het voorkomen van deze drie precursors beter in beeld te brengen.

UITVOEREN TOP-ASSAYS

Naast een toevoeging van bovenstaande stoffen is het advies om voor een meer compleet beeld van de hoeveelheid PFAS in het influent (en/of effluent) TOP-assays uit te voeren. Bij deze vorm van onderzoek worden alle precursors chemisch geoxideerd en kan daarna de beperkte groep stabiele eindproducten gemeten worden. Deze assay geeft inzicht in de totale omvang van de aanwezige bekende en onbekende precursors.

INFLUENTSTROMEN ONDERZOEKEN

Toepassing van PFOS en PFOA is verboden in Nederland. Echter blijkt handhaving lastig. Naar verwachting zal dit knelpunt ook blijven bestaan in geval van een Europees totaalverbod voor PFAS. Uit Derksen & Baltussen (2021) blijkt dat PFOS en PFOA in het Nederlands afvalwater gemeten worden ondanks het al bestaande verbod. De case study van Lelystad zoals beschreven in dit rapport biedt aanknopingspunten voor een bronnenonderzoek. Waterschap Zuiderzeeland heeft een onderzoek uitgevoerd waarbij de concentraties PFOS werd gemeten in verschillende influentstrengen. Aan de hand van de metingen van een breder analysepakket aan PFAS de influentstrengen kan bepaald worden of er sprake is van diffuse bronnen

of één of meerdere specifieke bronnen. Met behulp van een lijst met PFAS-verdachte activiteiten¹ kan vervolgens geprobeerd worden om de bron(nen) te achterhalen door middel van uitvoeren van metingen. Het bovenstaande vereist een nauwe samenwerking tussen waterschappen, gemeenten en Omgevingsdiensten.

1 Een samenvattend overzicht wordt gepresenteerd in Derksen & Baltussen (2021).

REFERENTIES

- Backe, W. J., Day, T. C., & Field, J. A. (2013). Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from U.S. military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science and Technology*, 47(10), 5226–5234.
- Benskin, J. P., Ikonomou, M. G., Gobas, F. A. P. C., Begley, T. H., Woudneh, M. B., & Cosgrove, J. R. (2013). Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 47(3), 1381–1389.
- Boulanger, B., Peck, A. M., Schnoor, J. L., & Hornbuckle, K. C. (2005). Mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario. *Environmental Science and Technology*, 39(1), 74–79.
- Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S., & Gans, O. (2008). Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - Identification of relevant branches. *Water Science and Technology*, 58(1), 59–66.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Colin, A., Bach, C., Rosin, C., & Munoz, J. F. (2019). Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Runoff Water and Wastewater Sampled at a Firefighter Training Area. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(2), 206–215.
- Dedecker, D., Vermeulen, E., Geerts, T., Gestel, G. Van, Ceenaeme, J., Geert, K. Van, Rabaey, J., Bal, N. (2020). RICHTLIJN PFAS-ONDERZOEK. OVAM, Mechelen. https://www.ovam.be/sites/default/files/atoms/files/Richtlijn_Pfas-onderzoek.pdf
- Derksen, A., & Baltussen, J. (2021). PFAS in influent, effluent en zuiveringsslib. Resultaten van een meetcampagne op acht rwzi's. In opdracht van Stichting Toegepast Onderzoek Watersbeheer (STOWA) en Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (MinIenW). STOWA-rapportnummer 2021-46.
- Ellington, J. J., Washington, J. W., Evans, J. J., Jenkins, T. M., Hafner, S. C., & Neill, M. P. (2009). Analysis of fluorotelomer alcohols in soils: Optimization of extraction and chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1216(28), 5347–5354.
- Emissieregistratie. (2021). Watson-database. [Http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx](http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx)
- Field, J. A., & Seow, J. (2017). Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(8), 643–691.
- Frömel, T., Gremmel, C., Dimzon, I. K., Weil, H., Knepper, T. P., & de Voogt, P. (2016). Investigations on the presence and behavior of precursors to perfluoroalkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures. Umwelbundesamt, Texte 08 | 2016. <https://www.umwelbundesamt.de/en/publikationen/investigations-on-the-presence-behavior-of>
- Fu, Z., Wang, Y., Wang, Z., Xie, H., & Chen, J. (2015). Transformation pathways of isomeric perfluorooctanesulfonate precursors catalyzed by the active species of p450 enzymes: In silico investigation. *Chemical Research in Toxicology*, 28(3), 482–489.

- Gebbink, W. A., Bossi, R., Rig  t, F. F., Rosing-Asvid, A., Sonne, C., & Dietz, R. (2016). Observation of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Greenland marine mammals. *Chemosphere*, 144, 2384–2391.
- Gl  ge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., Dewitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D., ... Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per- And polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes and Impacts*, 22(12), 2345–2373.
- Gonzalez, D., Thompson, K., Qui  nones, O., Dickenson, E., & Bott, C. (2021). Assessment of PFAS fate, transport, and treatment inhibition associated with a simulated AFFF release within a WASTEWATER treatment plant. *Chemosphere*, 262, 127900.
- Harding-Marjanovic, K. C., Houtz, E. F., Yi, S., Field, J. A., Sedlak, D. L., & Alvarez-Cohen, L. (2015). Aerobic Biotransformation of Fluorotelomer Thioether Amido Sulfonate (Lodyne) in AFFF-Amended Microcosms. *Environmental Science and Technology*, 49(13), 7666–7674.
- Higgins, C. P., & Luthy, R. G. (2006). Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7251–7256.
- Janda, J., N  dler, K., Scheurer, M., Happel, O., N  renberg, G., Zwiener, C., & Lange, F. T. (2019). Closing the gap-inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 21(11), 1926–1935.
- Jans, A. C. H., & Berbee, R. P. M. (2020). Bronnen van PFAS voor het Nederlandse oppervlaktewater. Onderzoek uitgevoerd in opdracht van IenW DGWB voor de Werkgroep Aanpak Opkomende Stoffen. Rijkswaterstaat-WVL.
- Key, B. D., Howell, R. D., & Criddle, C. S. (1997, September). Fluorinated organics in the biosphere. *Environmental Science and Technology*. ACS.
- Kim, M. H., Wang, N., & Chu, K. H. (2014). 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(4), 1831–1840.
- Kim, M. H., Wang, N., McDonald, T., & Chu, K.-H. (2012). Biodefluorination and biotransformation of fluorotelomer alcohols by two alkane-degrading *Pseudomonas* strains. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(12), 3041–3048.
- Lange, C. C. (2018). Anaerobic biotransformation of N -methyl perfluorobutanesulfonamido ethanol and N -ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(3), 768–779.
- Li, F., Su, Q., Zhou, Z., Liao, X., Zou, J., Yuan, B., & Sun, W. (2018). Anaerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer alcohol in anaerobic activated sludge: Metabolic products and pathways. *Chemosphere*, 200, 124–132.
- Liu, J., & Mejia Avenda  o, S. (2013). Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International*, 61, 98–114.
- L  fstedt Gilljam, J., Leonel, J., Cousins, I. T., & Benskin, J. P. (2016). Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. *Environmental Science and Technology*, 50(2), 653–659.

- Mejia-Avenidaño, S., Munoz, G., Vo Duy, S., Desrosiers, M., Benolt, P., Sauvé, S., & Liu, J. (2017). Novel Fluoroalkylated Surfactants in Soils Following Firefighting Foam Deployment during the Lac-Mégantic Railway Accident. *Environmental Science and Technology*, 51(15), 8313–8323.
- Mejia Avenidaño, S., & Liu, J. (2015). Production of PFOS from aerobic soil biotransformation of two perfluoroalkyl sulfonamide derivatives. *Chemosphere*, 119, 1084–1090.
- Munoz, G., Desrosiers, M., Vetter, L., Vo Duy, S., Jarjour, J., Liu, J., & Sauvé, S. (2020). Bioaccumulation of Zwitterionic Polyfluoroalkyl Substances in Earthworms Exposed to Aqueous Film-Forming Foam Impacted Soils. *Environmental Science and Technology*, 54(3), 1687–1697.
- Nascimento, R. A., Nunoo, D. B. O., Bizkarguenaga, E., Schultes, L., Zabaleta, I., Benskin, J. P., ... Leonel, J. (2018). Sulfuramid use in Brazilian agriculture: A source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. *Environmental Pollution*, 242, 1436–1443.
- Nguyen, T. V., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2013). Rate laws and kinetic modeling of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) transformation by hydroxyl radical in aqueous solution. *Water Research*, 47(7), 2241–2250.
- Pancras, T., E. van Bentum & H. Slenders (2018). Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS). Kennisdocument over stoffeigenschappen, gebruik, toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond en grondwater. Expertisecentrum PFAS. https://www.expertisecentrumpfas.nl/images/Handelingskader/DDT219-1-18-009.764-rapd-Kennisdocument_PFAS_-_definitief_02.pdf.
- Pancras, T, Slenders, H. & Vredenburg, L. (2021). PFAS in products and waste streams in The Netherlands. Arcadis, 's-Hertogenbosch.
- Peng, H., Zhang, S., Sun, J., Zhang, Z., Giesy, J. P., & Hu, J. (2014). Isomer-specific accumulation of perfluorooctanesulfonate from (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido)ethanol-based phosphate diester in Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Science and Technology*, 48(2), 1058–1066.
- Phong Vo, H. N., Ngo, H. H., Guo, W., Hong Nguyen, T. M., Li, J., Liang, H., ... Hang Nguyen, T. A. (2020). Poly and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. *Journal of Water Process Engineering*, 36(May), 101393.
- Rhoads, K. R., Janssen, E. M. L., Luthy, R. G., & Criddle, C. S. (2008). Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environmental Science and Technology*, 42(8), 2873–2878.
- Shaw, D. M. J., Munoz, G., Bottos, E. M., Duy, S. V., Sauvé, S., Liu, J., & Van Hamme, J. D. (2019). Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. *Science of the Total Environment*, 647, 690–698.
- Tavasoli, E. (2020). Distribution and Fate of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in Wastewater Treatment Plants Discharging to Great Bay. University of New Hampshire. Master's Theses and Capstones. 1358. <https://scholars.unh.edu/thesis/1358>.
- Xiao, F. (2017). Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Research*, 124, 482–495.

Yeung, L. W. Y., Robinson, S. J., Koschorreck, J., & Mabury, S. A. (2013). Part II. A temporal study of PFOS and its precursors in human plasma from two German cities in 1982-2009. *Environmental Science and Technology*, 47(8), 3875–3882.

Yin, T., Te, S. H., Reinhard, M., Yang, Y., Chen, H., He, Y., & Gin, K. Y. H. (2018). Biotransformation of Sulfluramid (N-ethyl perfluorooctane sulfonamide) and dynamics of associated rhizospheric microbial community in microcosms of wetland plants. *Chemosphere*, 211, 379–389.

Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Nunoo, D. B. O., Schultes, L., Leonel, J., Prieto, A., Zuloaga, O., Benskin, J. P. (2018). Biodegradation and Uptake of the Pesticide Sulfluramid in a Soil-Carrot Mesocosm. *Environmental Science and Technology*, 52(5), 2603–2611.

Zhang, C., Hopkins, Z. R., McCord, J., Strynar, M. J., & Knappe, D. R. U. (2019). Fate of Per- And Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications for the Analysis of Impacted Water. *Environmental Science and Technology Letters*, 6(11), 662–668.

Zhang, S., Peng, H., Mu, D., Zhao, H., & Hu, J. (2018). Simultaneous determination of (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol)-based phosphate diester and triester and their biotransformation to perfluorooctanesulfonate in freshwater sediments. *Environmental Pollution*, 234, 821–829.

Zhang, S., Szostek, B., McCausland, P. K., Wolstenholme, B. W., Lu, X., Wang, N., & Buck, R. C. (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.

Zhang, W., Pang, S., Lin, Z., Mishra, S., Bhatt, P., & Chen, S. (2021, March 1). Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd.

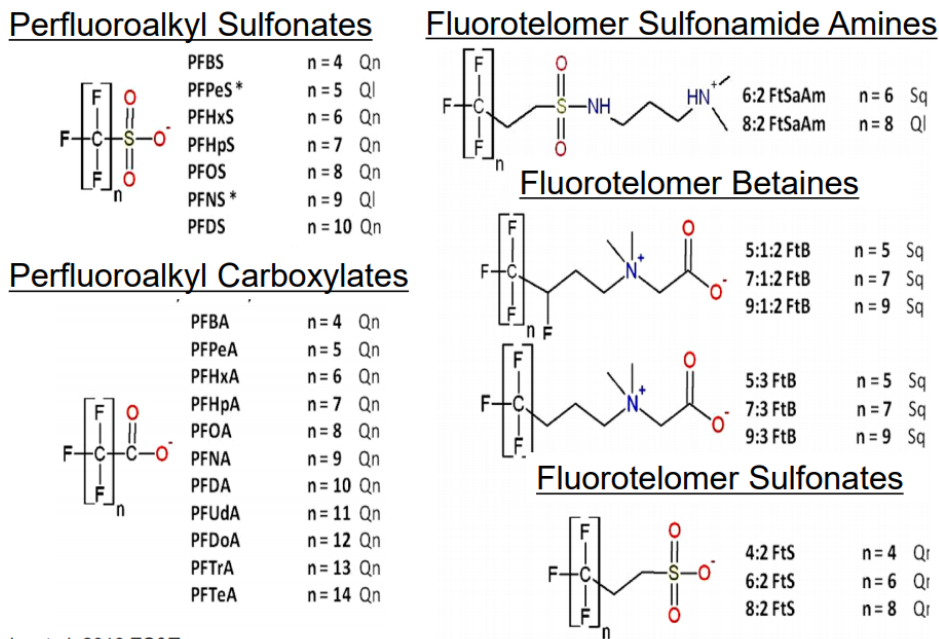
Zhao, S., Liang, T., Zhu, L., Yang, L., Liu, T., Fu, J., Wang, B., Zhan, J., Liu, L. (2019). Fate of 6:2 fluorotelomer sulfonic acid in pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) based on hydroponic culture: Uptake, translocation and biotransformation. *Environmental Pollution*, 252, 804–812.

Zhao, S. Y., Zhou, T., Wang, B. H., Liang, T. K., & Liu, L. F. (2018). Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil. *Huanjing Kexue/Environmental Science*, 39(7), 3321–3328.

BIJLAGE A

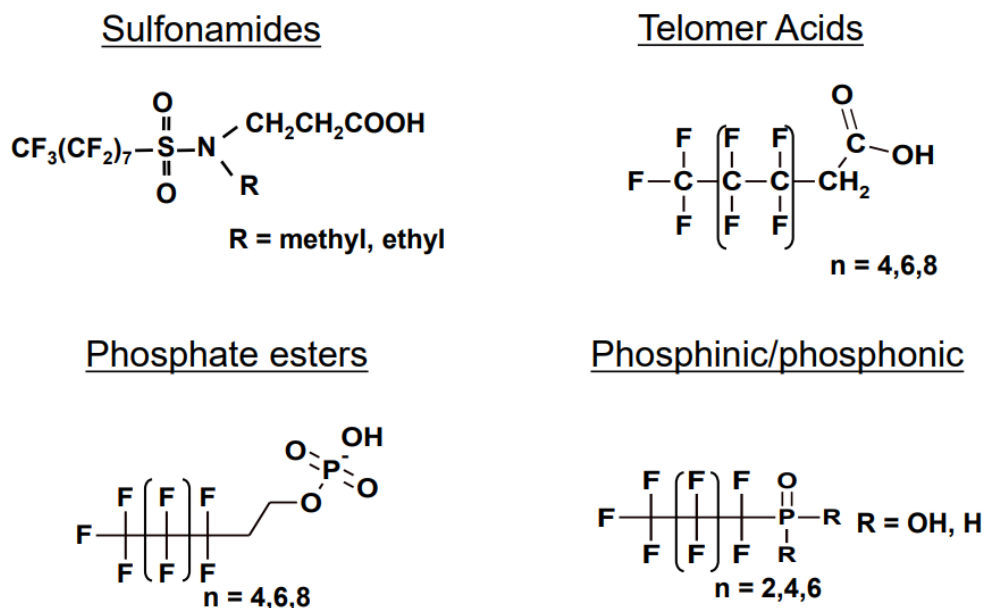
VOORBEELDEN VAN VERSCHILLENDE PFAS TYPEN EN PRECURSOR OMZETTINGEN

FIGUUR A1 VOORBEELDEN VAN VERSCHILLENDE TYPES PFAS DEEL 1 (BACKE ET AL., 2013)



Backe et al. 2013 ES&T

FIGUUR A2 VOORBEELDEN VAN VERSCHILLENDE TYPES PFAS DEEL 2 (BACKE ET AL., 2013).



FIGUUR A3 VOORBEELDEN VAN PRECURSOR OMZETTINGEN (LIU & MEJIA AVENDAÑO, 2013)

Precursors	Types of microbes or microcosms	Incubation conditions	Incubation duration	Estimated half-live ($t_{1/2}$)	Yields to PFCAs or PFAS ^a	References
<i>Fluorotelomer alcohols</i>						
8:2 FTOH	Activated sludge – diluted	Shaken closed vessels at 25-28 °C, using [3- ¹⁴ C] 8-2 FTOH	28 d	n.a. ^b	PFOA: 2.1%	Wang et al. (2005b)
	Mixed bacterial culture	Shaken closed vessels using [3- ¹⁴ C] 8-2 FTOH	90 d	n.a.	PFOA: 6%; PFHxA: 0.9%	Wang et al. (2005a)
	Bacterial enrichment culture	Shaken closed vessels	81 d	0.2–0.8 d	PFOA: 3%	Dinglasan et al. (2004)
	Aerobic soils	Static closed vessels using at 20-25 °C, using [3- ¹⁴ C] 8-2 FTOH	7 months	<7 d	PFOA: 10 ~ 40%; PFHpA: <1% PFHxA: 1–4%	Wang et al. (2009)
	Aerobic soils	Flow-through system at 20-25 °C, using [3- ¹⁴ C] 8-2 FTOH	28 d	<2 d	PFOA: 20%	Wang et al. (2009)
6:2 FTOH	<i>Pseudomonas</i> sp. bacteria enriched on octanol	Shaken closed vessels at 23 °C	67 d	n.a.	PFOA: 1%; PFHxA: 0.3%	Liu et al. (2007)
	Alkane-oxidizing <i>Pseudomonas</i> sp. bacteria	Shaken closed vessels	28 d	n.a.	PFHxA: 2.6%; PFBA: 0.62%	Kim et al. (2012)
	Mixed bacterial culture	Shaken closed vessels at 20-25 °C	90 d	<2 d	PFHxA: 5%; PFPeA: <0.5%	Liu et al. (2010b)
	Aerobic soils	Static closed vessels at 20-25 °C	180 d	<2 d	PFHxA: 8.1%; PFPeA: 30%; PFBA: 1.8%	Liu et al. (2010b)
	Aerobic soils	Flow-through system using [1,2- ¹⁴ C] 6:2 FTOH	84 d	<2 d	PFHxA: 4.5%; PFPeA: 4.2%; PFBA: 0.8%	Liu et al. (2010a)
	Aerobic river sediment	Shaken semi-closed vessels	100 d	<2 d	PFHxA: 8.4%; PFPeA: 10.4%; PFBA: 1.5%	Zhao et al. (2013)
	Alkane-oxidizing <i>Pseudomonas</i> sp. bacteria	Shaken closed vessels	28 d	n.a.	PFHxA: 2.8%; PFBA: 0.44%	Kim et al. (2012)
<i>Fluorotelomer sulfonate</i>						
6:2 FTSA	Activated sludge – diluted	Shaken closed vessels	90 d	>90 d	PFBA: 0.14%; PFPeA: 1.5%; PFHxA: 1.1%	Wang et al. (2011)
	<i>Pseudomonas</i> sp. enriched on difluoromethane sulfonate	Shaken closed vessels at 30 °C	5 d	n.a.	n.a.	Key (1996)
<i>Fluorotelomer derivatives</i>						
8:2 FTS	Aerobic soils	Static closed vessels at 22 °C	80–94 d	5–28 d	PFOA: 1.7–4.0%; PFHpA: 0.38–0.9%; PFHxA: 0.16%	Dasu et al. (2012, 2013)
8:2 TBC	Aerobic soils	Static closed vessels 22 °C	7 months	>7 months	n.a.	Dasu et al. (2013)
PAPs	Mixture of raw wastewater and sewage sludge	Purge-and-trap vessels	92 d	Varied widely	n.a.	Lee et al. (2010)
8:2 FTAC	Aerobic soils	Static closed vessels	105 d	3–5 d	PFOA: 8.4% (at 70 days); PFHpA: ~1%	Royer (2011)
	Microbial cultures inoculated with sludge	Shaken closed vessels	52 d	~2 d	n.a.	Dinglasan-Panlilio (2008)
8:2 FTMAC	Aerobic soils	Static closed vessels	105 d	15 d	PFOA: 10%; PFHpA: ~3%	Royer (2011)
	Microbial cultures inoculated with sludge	Shaken closed vessels	42 d	~1 day	n.a.	Dinglasan-Panlilio (2008)
HMU	Aerobic soils	Static closed vessels at 22 °C	180 d	>180 d	PFOA: 0.9%; PFHpA: 0.1%	Dasu (2011)
	Microbial cultures inoculated with sludge	Shaken closed vessels	18 d	No degradation	No degradation	Dinglasan-Panlilio (2008)
FTU	Aerobic soils	Static closed vessels 22 °C	117 d	n.a.	PFOA ^c : 0.8%; PFHpA: <0.1%	Dasu (2011)
FTEOs	WWTP unfiltered effluent	25 °C	Up to 48 d	~1 day	PFHxA: <0.1% PFOA: 0.3%; PFHxA: 2.5%	Frömel and Knepper (2010b)
<i>Perfluoroalkane sulfonamido derivatives</i>						
EtFOSE	Activated sludge	Shaken vessels at 28 °C	35 d	≤2 d (low dose), 2-3 d (high dose)	PFOS: 7%; PFOA: 0.6%	Lange (2000)
	Activated sludge	Shaken vessels at 25 °C	4 d	4.2 d	PFOS: 0.6%	Boulangier et al. (2005)
	Activated sludge	Shaken closed vessels at 30 °C	10 d	0.7 d	n.a.	Rhoads et al. (2008)
	Marine sediment	Semi-closed vessels at 25 and 4 °C	120 d	44 d (25 °C) 160 d (4 °C)	PFOS: 12% (25 °C) and 0.44% (4 °C)	Benskin et al. (2013)
SAmPAP	Marine sediment	Semi-closed vessels at 25 and 4 °C	120 d	380 d (25 °C) 3400 d (4 °C)	n.a.	Benskin et al. (2013)
<i>Side-chain fluorinated polymers</i>						
Polyacrylate polymer	Aerobic soils	Static closed vessels at 20 °C	2 years	1200–1700 years	n.a.	Russell et al. (2008)
Polyurethane polymer	Aerobic soils	Static closed vessels at 20 °C	2 years	24–281 years	PFOA: 0.6–1.7%	Russell et al. (2010)
<i>Other polyfluoroalkyl chemicals</i>						
8:2 oxetane	Microbial culture inoculated with activated sludge	Shaken closed vessels	13 d	No degradation	No degradation	Dinglasan-Panlilio (2008)
DIFA	Microbial culture inoculated with activated sludge	Static closed vessels, and a flowthrough system	49 d	n.a.	PFOA: 0.2%	Arakaki et al. (2010)

^a Unless otherwise stated, the values reported are molar yields.

^b Data or information is not available.

^c The yields include contributions from both the test compound(s) and impurities.

BIJLAGE B

AANVULLENDE INFORMATIE OVER EEN SELECTIE AAN PFAS PRECURSORS

PERFLUOROCTAANSULFONAMIDE (FOSA)

FOSA wordt gebruikt om verpakkingen waterafstotend te maken (Chen et al., 2015). Het vóórkomen van FOSA wordt bepaald door direct gebruik voor verpakkingen of door de degradatie van andere PFSA-precursors in het milieu of in levende wezens, zoals N-ethylperfluorooctaansulfonamido-ethanol (EtFOSE) (Mejia Avendaño & Liu, 2015), N-ethylperfluorooctaansulfonamide (EtFOSA) (Fu et al., 2015) en op EtFOSE gebaseerde fosfaatdiester (DiSAMPAP) (Peng et al., 2014). Deze precursors worden hieronder ook nog besproken.

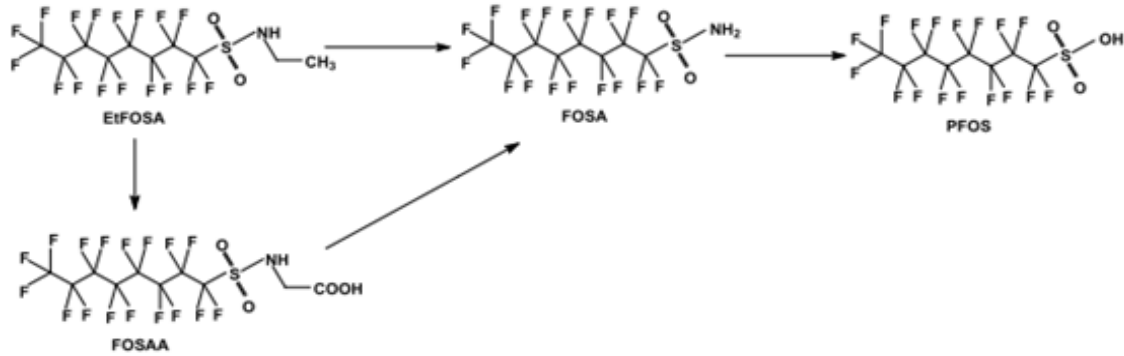
Biotransformatie en biodegradatie van FOSA is aangetoond voor een aantal microben. De meeste relevante is *Hyphomicrobium* sp en dan de PF1 streng. Deze streng, gevonden in vervuilde bodem, kon FOSA gebruiken als enige koolstof- en energiebron voor groei en degradeerde 14,6% FOSA in 48 uur bij een temperatuur van 30 graden en een pH van $\sim 7,0-7,2$ (S. Y. Zhao et al., 2018). De gedegradeerde FOSA was gedeamineerd en veranderd in PFOS (figuur B1). Dit laat zien dat onder niet extreme omstandigheden er biotransformatie kan plaatsvinden van FOSA tot PFOS.

N-ETHYLPERFLUOROCTAANSULFONAMIDE (ETFOSA)

EtFOSA wordt sinds 1989 gebruikt als insecticide om insecten in de landbouw en rondom huis te beheersen (Löfstedt Gilljam et al., 2016). Op dit moment wordt het vooral in Brazilië gebruikt en zijn er geen alternatieven voor EtFOSA beschikbaar (Avendaño & Liu, 2015), dit zorgt ervoor dat productie en landbouwgebruik nog wel even door zal gaan in minder ontwikkelende landen (Nascimento et al., 2018). EtFOSA kan uiteindelijk afgebroken worden tot PFOS. EtFOSA wordt hoofdzakelijk eerst omgezet in FOSA en FOSAA (figuur B1). Beide stoffen hebben een lange halveringstijd (\sim een half jaar), waardoor in labtesten de concentratie in mediums van deze stoffen vaak hoger is dan van PFOS (Avendaño & Liu, 2015).

Biotransformatie is belangrijk voor de degradatie van EtFOSA. De bacteriestreng *hyphomicrobium* sp. PF1 zorgde voor een degradatie van 8,2% van EtFOSA binnen 48 uur (S. Y. Zhao et al., 2018). FOSA, FOSAA en PFOS werden waargenomen als de omgezette stoffen. Onder anaërobe en anoxische omstandigheden vond er geen biotransformatie van EtFOSA plaats, terwijl er onder aërobe omstandigheden PFOS is waargenomen. Ook *Methylocaldum* bacteriën (methaan oxideerders) groeien in aantallen onder zuurstofrijke omstandigheden met EtFOSA, wat zou kunnen wijzen op tolerantie voor EtFOSA en degradatiecapaciteit (Yin et al., 2018).

FIGUUR B1 VOORGESTELDE TRANSFORMATIEPADEN VAN ETFOSE (ZABALETA ET AL., 2018)

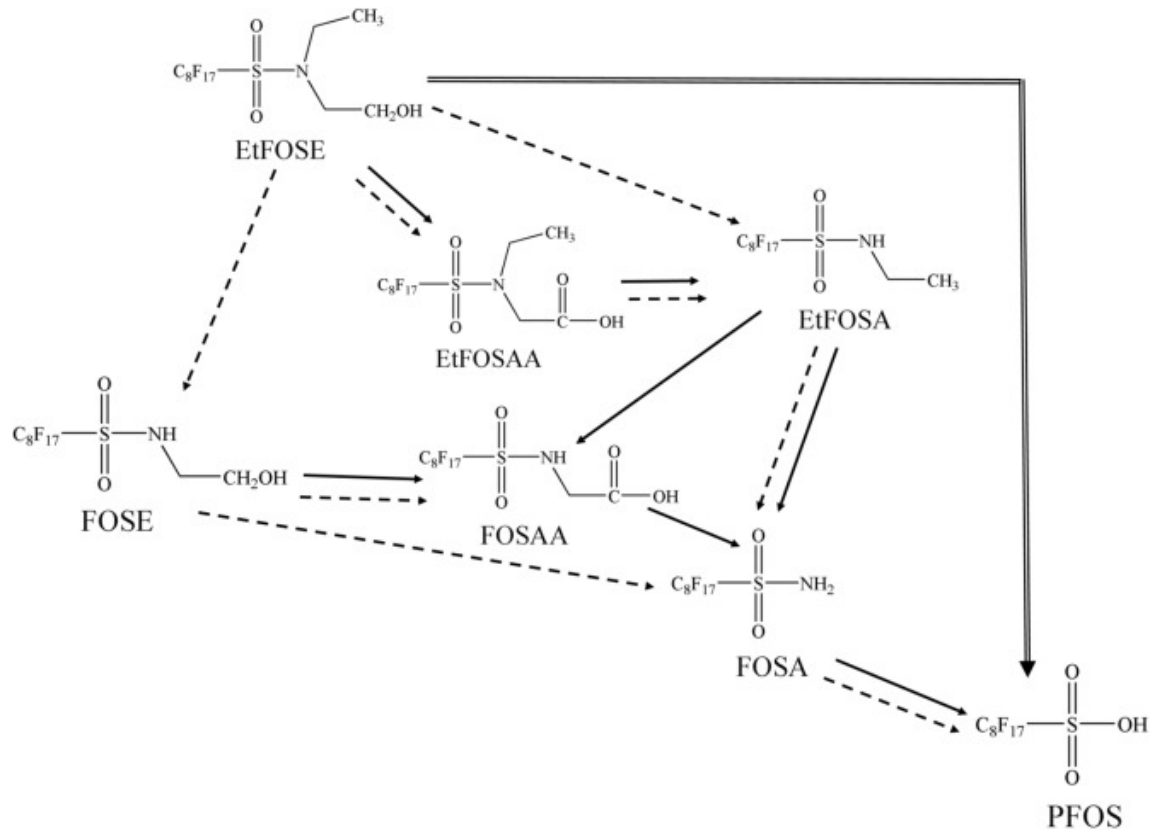


N-ETHYLPERFLUOROCTAANSULFONAMIDO-ETHANOL (ETFOSE)

Deze belangrijke precursor voor PFSA zit vooral vast aan fosfaatesters in beschermende papiercoatings (Rhoads et al., 2008). De vluchtige aard van EtFOSE zorgt ervoor dat het vrij makkelijk in het milieu komt en hoewel de productie is gestopt in 2002 omwille van zijn toxiciteit vindt er nog wel productie plaats in ontwikkelende landen (Zhao et al., 2016). Degraderatie van EtFOSE resulteert in PFOS (figuur B2) dat toxischer en persistenter is en bovendien beter bioaccumuleert (Nguyen et al., 2013).

De biotransformatiepaden laten zien dat bij deze precursor zuurstofrijke omstandigheden belangrijk zijn (Rhoads et al., 2008). Twee andere studies hebben nadrukkelijk aangetoond dat onder zuurstofloze omstandigheden in zuiveringsslib EtFOSE niet biologisch afbreekbaar is (Boulanger et al., 2005) en niet meetbaar afneemt in hoeveelheid (Lange, 2018).

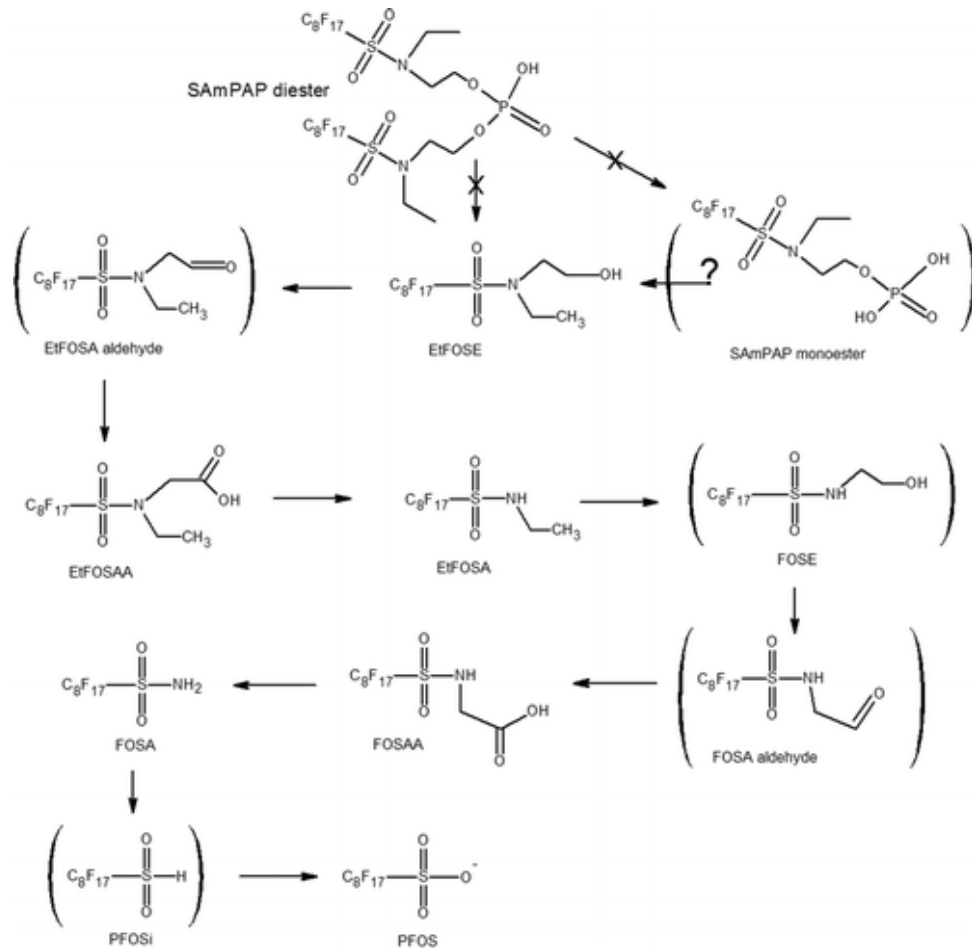
FIGUUR B2 VOORGESTELDE TRANSFORMATIEPADEN VAN ETFOSE (MEJIA AVENDAÑO & LIU, 2015)



DISAMPAP (OP ETFOSE GEBASEERDE FOSFAATDIESTER)

Deze precursor wordt gebruikt voor voedselverpakkingen en wikkelpapier (Yeung et al., 2013) Germany. Het is aangetoond dat in zoetwatersediment er biotransformatie plaatsvindt van DiSAmPAP naar PFOS en zijn tussenproducten (PFOSA, EtFOSAA, EtFOSA en EtFOSE) (figuur B3; Zhang et al., 2021). In tegenstelling concludeerde Benskin et al. (2013) dat over 120 dagen bij een temperatuur van 4 en 25 graden celsius de DiSAmPAP diester recalcitrant is voor microbiële degradatie. Zij vermoeden dat dit komt door de relatieve grootte van de molecuul en hoge hydrofobiciteit waardoor zijn biologische beschikbaarheid en dus de biotransformatie door bacteriën limiteert.

FIGUUR B3 VOORGESTELDE TRANSFORMATIEPADEN VAN DISAMPAPS IN MARINE SEDIMENTEN (BENSKIN ET AL., 2013)

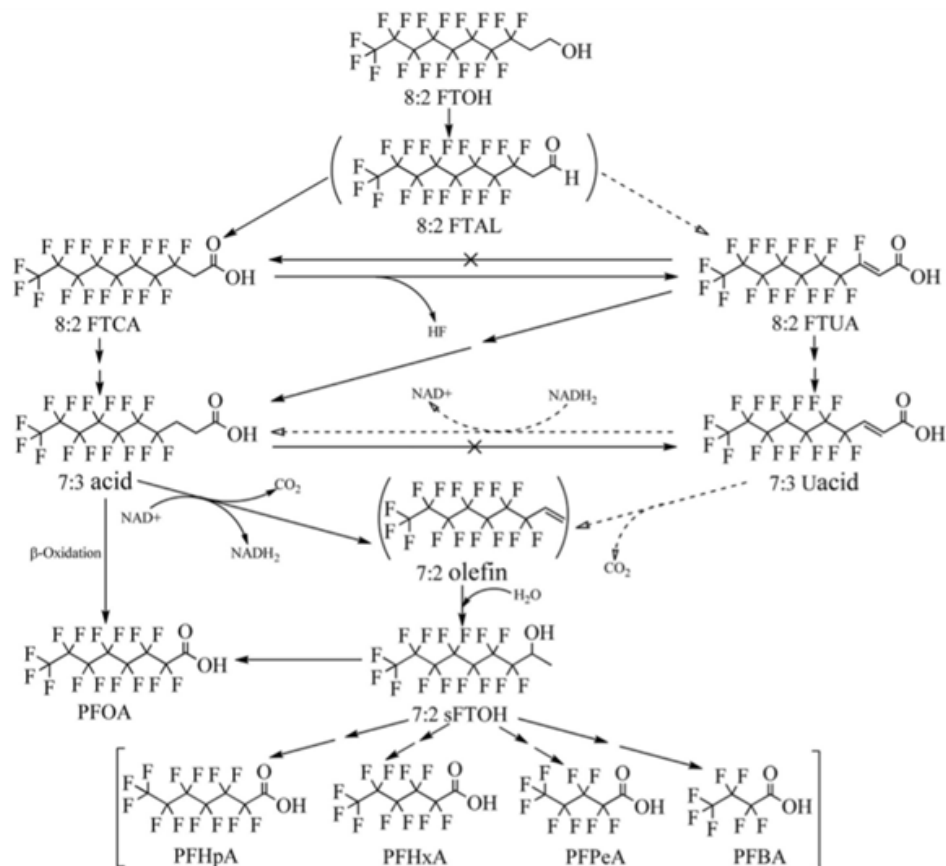


8:2 FLUORTELOMEER ALCOHOL (8:2 FTOH)

Fluortelomeer alcoholen zijn industriële stoffen met veel verschillende toepassingen, zoals verf, coatings, lijmen en als grondstof voor de productie van fluortelomeer polymeren (Ellington et al., 2009). De biotransformatie van FTOH's is onder verschillende omstandigheden onderzocht, zoals in bodem, sediment en actief slib (Xiao, 2017). Hieruit blijkt dat biotransformatie van 8:2 FTOH zowel onder aerobe als anaerobe condities plaatsvindt. De onderzoeken zijn gedaan onder verschillende omstandigheden, klein- en grootschalig in laboratoria maar ook in RWZI's. In het algemeen is de snelheid van de biotransformatie sneller onder aerobe dan anaerobe condities (Li et al., 2018). FTOH's kunnen door bacteriën afgebroken worden tot PFCA's met een korte keten (Kim et al., 2012, 2014). Deze bacteriën omvatten *Pseudomonas butanovora*, *Pseudomonas oleovorans* en *Pseudomonas fluorescens* (uit RWZI slibvergisters). Uit de resultaten van de onderzoeken kan geconcludeerd worden dat de afgebroken vorm van 8:2 FTOH onder anaerobe condities anders is dan onder aerobe condities wat verklaard kan worden door verschillende typen micro-organismen (Zhang et al., 2013). Het gedetailleerde biotransformatie proces van 8:2 FTOH in aerobe condities is geïllustreerd in figuur B4.

FIGUUR B4

VOORGESTELDE AEROBE TRANSFORMATIEPADEN VAN 8:2 FTOH (LI ET AL., 2018)



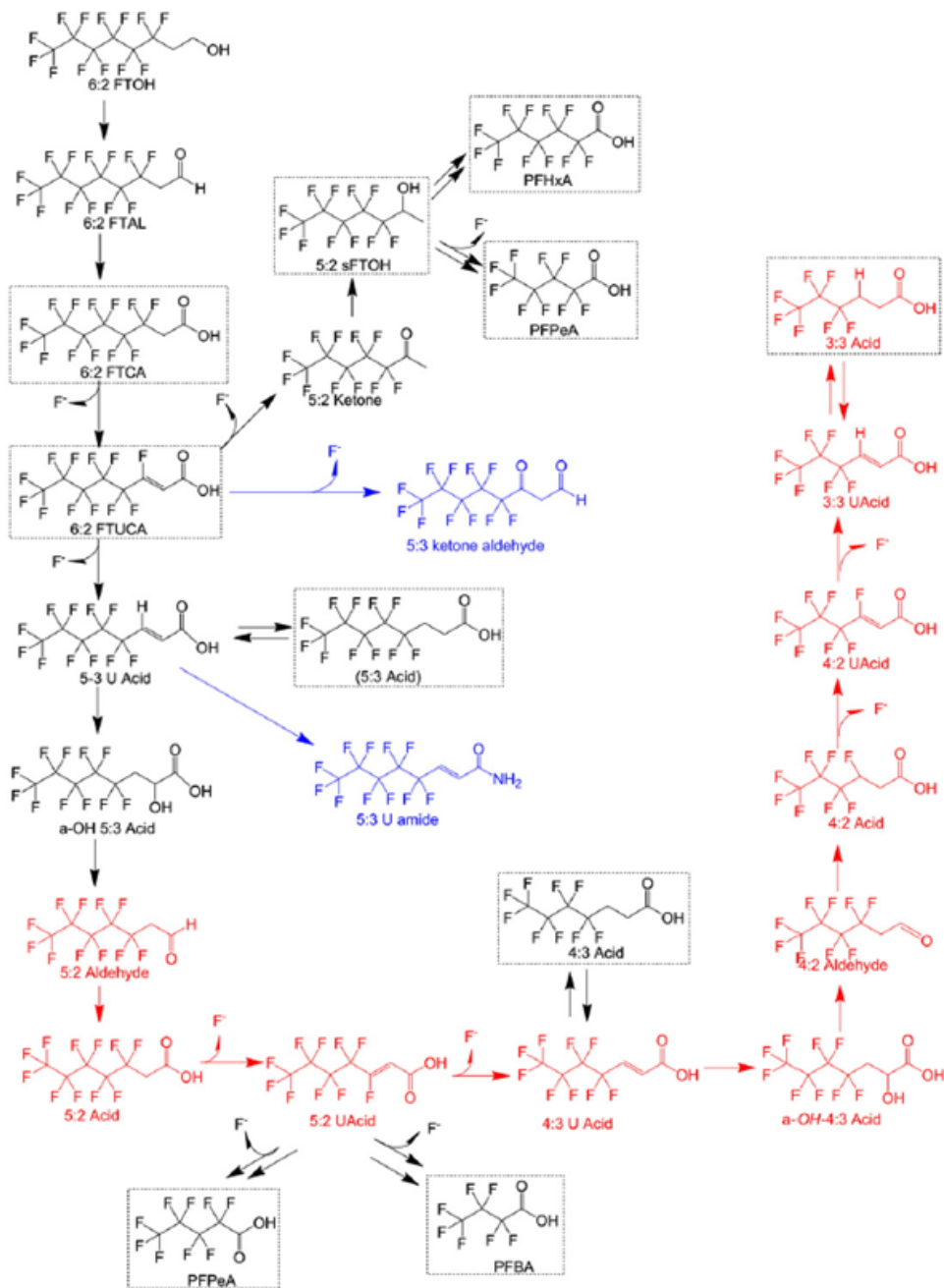
6:2 FLUORTELOMEER ALCOHOL (6:2 FTOH)

6:2 FTOH wordt beschouwd als een belangrijke grondstof die 8:2 FTOH zou kunnen vervangen. Na gebruik kunnen 6:2 FTOH bevattende producten in het milieu terecht komen en afgebroken worden. Om die reden is het essentieel om een inzicht te geven in hoe het door middel van biotransformatie wordt omgezet. Biotransformatie van 6:2 FTOH vindt plaats via microben in bodem, sediment, geactiveerd slib en onder laboratoriumomstandigheden. Momenteel zijn er een aantal bacteriestammen bekend die onder anaerobe omstandigheden de afbraak

van 6:2 FTOH afbreken. Deze omvatten *Mycobacterium vaccae* JOB5, *Pseudomonas fluorescens* DSM 8341, *Pseudomonas oleovorans*, *Phanerochaete chrysosporium* en *Pseudomonas butanovora*. Onderzoek naar de afbraak toont aan dat een mixcultuur van meerdere soorten micro-organismen effectiever is in het volledig afbreken van 6:2 FTOH in bodem, acief slib of sediment dan geïsoleerde stammen van micro-organismen (Zhang et al., 2021). De manier van afbraak van 6:2 FTOH en de daarbij behorende afbraakproducten hangt af van de omstandigheden (figuur B5). Er is meer onderzoek nodig naar de specifieke omstandigheden om te bepalen welke reacties plaatsvinden aan de hand van verschillende microben.

FIGUUR B5

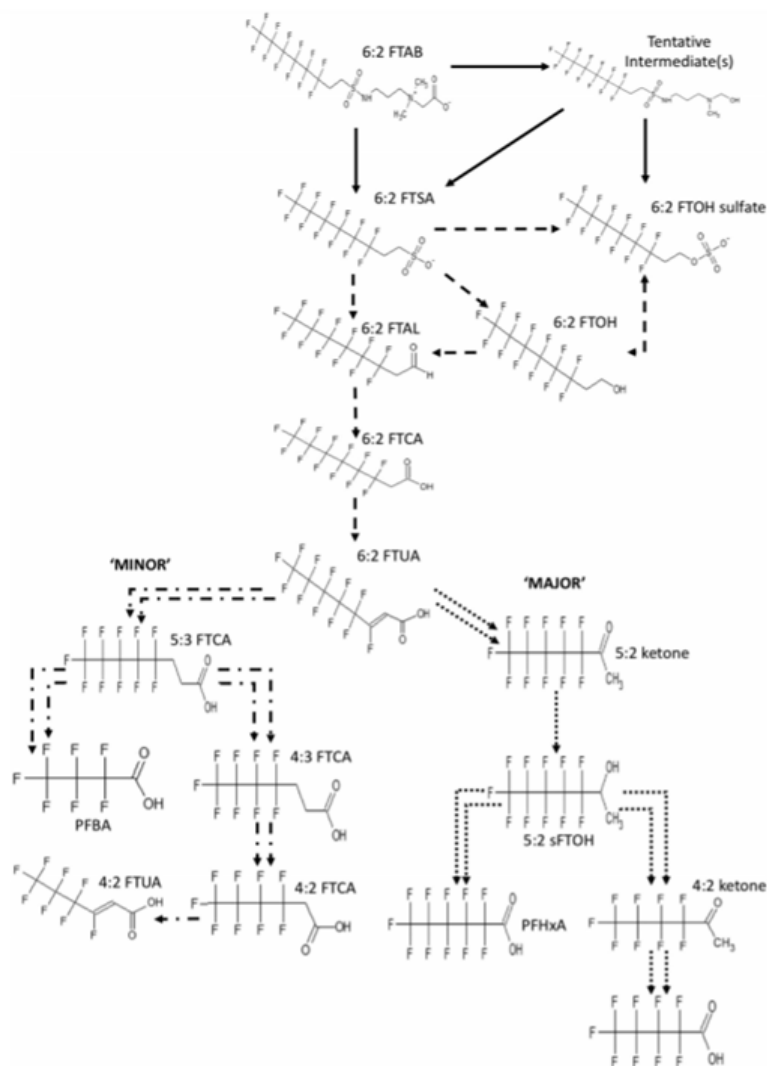
VOORGESTELDE AEROBE TRANSFORMATIEPADEN VAN 6:2 FTOH. BLAUWE REACTIES ZIJN ALLEEN IN BODEM AANGETOOND EN RODE REACTIES ALLEEN IN RWZI SLIB (LIU & MEJIA AVENDAÑO, 2013)



6:2 FLUOROTELOMEER SULFONAAT (6:2 FTS)

6:2 FTS is in de afgelopen jaren veelal toegepast in blusschuim (als vervanger van PFAO) en voor galvaniseren en in verschillende industriële wasmiddelen. Tot nu toe is in meerdere onderzoeken gebleken dat het verwerkt zit in consumentenproducten, en wordt aangetroffen in huisstof, sediment, percolaat van stortplaatsen, RWZI's en menselijk bloed (Shaw et al., 2019). 6:2 FTS is een mogelijk product van de afbraak van 6:2 FTAB (6:2 fluorotelomeer sulfonamide alkylbetaïne), wat onder het volgende kopje behandeld wordt (Field & Seow, 2017; Shaw et al., 2019; S. Zhao et al., 2019). Er is niet veel bekend over de afbraak van deze precursor. Key et al. (1997) toonde aan dat *Pseudomonas* sp. stam D2 voor een gedeelte 6:2 FTS defluoreerde onder aerobe omstandigheden. Daarnaast vonden Shaw et al. (2019) dat de *Gordania* sp. stam NB4-1Y en twee nitrilotriacetaat monooxygenases verantwoordelijk zouden kunnen zijn voor desulfonering van 6:2 FTS. Naast micro-organismen, blijken geactiveerd slib, planten en aerob sediment ook bij te dragen aan de afbraak van 6:2 FTS. Aanvullende informatie over afbraakomstandigheden is echter nodig over deze precursor om hier meer over te kunnen zeggen. De waarschijnlijke biotransformatie van 6:2 FTS staat in de afbeelding hieronder in Figuur B5.

FIGUUR B5 VOORGESTELDE AEROBE TRANSFORMATIEPADEN VAN 6:2 FTS (AANGEDUID ALS FTSA) EN 6:2 FTAB (SHAW ET AL., 2019)



6:2 FLUORTELOMEER SULFONAMIDE BETAÏNE (6:2 FTAB)

6:2 Fluortelomeer sulfonamide betaïne is een van de hoofdcomponenten in schuimvormende producten (brandblusschuim) (Mejia-Avendaño et al., 2017). Recentelijk is 6:2 FTAB ontdekt in verschillende milieus waar voorheen AFFF-producten zijn gebruikt, waar deze stof in hoge concentraties in bodem en sediment wordt aangetroffen (Munoz et al., 2020). Verder onderzoek naar 6:2 FTAB is wenselijk, aangezien de stof aanzienlijk kan accumuleren in biota (ref voor bioaccumulatie). 6:2 FTAB wordt relatief langzaam afgebroken onder aerobe condities. Shaw et al. (2019) voerde een eerste analyse uit van biotransformatie van 6:2 FTAB door de bacterie *Gordonia* sp. stam NB4-1Y. De resultaten lieten zien dat 70,4% van de 6:2 FTAB binnen 7 dagen was afgebroken. Ook hiervoor geldt dat de informatie over de biotransformatiemechanismen van deze precursor gelimiteerd is en er meer onderzoek nodig is naar de afbraakcondities. De waarschijnlijke biotransformatie van 6:2 FTAB wordt weergegeven in Figuur B5.