PFAS in effluent van rwzi's

Resultaten van een meetcampagne bij alle rwzi's binnen het beheergebied van waterschap Scheldestromen

Opgesteld door:
Anja Derksen (AD eco advies)

In opdracht van:
Jos Goossen (Waterschap Scheldestromen)

Wageningen, 25 april 2024

Samenvatting

Aanleiding
Per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) zijn schadelijk, zeer slecht afbreekbaar en worden overal gevonden. Om verspreiding terug te dringen heeft aanpak aan de bron de voorkeur, want eenmaal in het milieu zijn PFAS niet of nauwelijks te verwijderen. Een aantal PFAS, waaronder PFOS en PFOA, zijn aangemerkt als prioritair gevaarlijke stoffen en/of Zeer Zorgwekkende Stoffen. Dit betekent dat de uitstoot van deze stoffen naar nul moet worden teruggedrongen. Uit studies blijkt dat PFAS niet of nauwelijks worden verwijderd door rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's). Daarom is de beste aanpak het voorkomen dat de stoffen op de riolering worden geloosd. Om meer kennis en inzicht te krijgen over PFAS bij rwzi's is waterschap Scheldestromen een onderzoek gestart.

Aanpak
Waterschap Scheldestromen heeft onderzoek gedaan naar PFAS in het gezuiverd afvalwater (effluenten) van alle 15 rwzi's die Scheldestromen in beheer heeft. Gedurende een week zijn dagelijks de PFAS gehalten gemeten. Dit onderzoek geeft inzicht in de verspreiding van PFAS via de rwzi's en de mate van belasting van de rwzi's vanuit de riolering. Op basis van de resultaten van het onderzoek is aangegeven voor welke rwzi's nader onderzoek naar bronnen van PFAS in het rioleringsgebied het meest zinvol is.

Resultaten en conclusies
Bij alle rwzi's zijn PFAS aangetroffen. De totaal concentraties PFAS in effluent verschillen per dag en per rwzi, en lopen uiteen van 12 tot 229 nanogram totaal-PFAS per liter (ng/l ofwel 1 miljardste gram per liter). Dit valt binnen normale waardes die gemeten zijn bij andere rwzi's in Nederland. De hoge concentraties betreffen uitschieters, 95% van de concentraties totaal-PFAS ligt onder de 100 ng/l. Een aantal individuele PFAS zijn bij diverse rwzi's consequent verhoogd ten opzichte van andere rwzi's. Dit duidt op mogelijk specifieke bronnen van PFAS in het rioleringsgebied. De hoeveelheid PFAS die vanuit de onderzochte rwzi's met het gezuiverde afvalwater op het oppervlaktewater wordt geloosd varieert van 0,03 – 0,93 kg PFAS totaal per jaar per rwzi. Ook dit is vergelijkbaar met waardes die in andere studies zijn gevonden.

Rwzi's kunnen worden ingedeeld in hoog, matig en laag belast met PFAS. Geen van de 15 onderzochte rwzi's blijkt hoog of laag belast, ze worden allen ingedeeld als matig belast met PFAS. Bij alle matig belaste rwzi's moet er sprake zijn van specifieke bronnen. De mate van belasting komt immers boven de achtergrondbelasting vanuit de huishoudens uit.

Op basis van de resultaten heeft onderzoek naar de bronnen van PFAS op de riolering bij rwzi Willem Annapolder, rwzi Walcheren en rwzi Mastgat de hoogste prioriteit. Daarnaast zijn bij rwzi Waarde, Westerschouwen, Sint Maartensdijk, Tholen, Breskens, Oostburg en Kloosterzande op basis van het verontreinigingspatroon (de 'fingerprint') specifieke bronnen waarschijnlijk. Het bronnenonderzoek bij deze rwzi's krijgt echter een lagere prioriteit.

Aanbevelingen
Het uitgevoerde onderzoek biedt aanknopingspunten om de bronnen van PFAS op de riolering te kunnen opsporen. In het rapport zijn diverse mogelijke bronnen en routes van PFAS via de riolering naar de rwzi nader beschouwd. Deze beschouwing geeft inzicht in het belang van verschillende bronnen en routes en vormt – samen met kennis over bronnen van PFAS uit landelijke onderzoeken en het verontreinigingspatroon per rwzi (de 'fingerprint') – een mogelijk startpunt voor nader onderzoek naar de bronnen van PFAS naar de riolering.

Welke specifieke bronnen aannemelijk zijn is op basis van de 'fingerprint' niet eenvoudig te zeggen: de aangetroffen PFAS kennen een groot aantal toepassingen danwel kunnen een afbraakproduct zijn van vele verschillende afbreekbare PFAS (zogeheten PFAS-precursors). Een deel van het door de riolering aangevoerde afvalwater bestaat uit gebruikt drinkwater. De PFAS die in drinkwater aanwezig zijn kunnen een deel van de achtergrondbelasting met PFAS verklaren, maar bij alle rwzi's is daarnaast sprake van andere bronnen van PFAS. Een van deze mogelijke bronnen van PFAS zijn sea spray aerosolen. Dit zijn kleine druppeltjes die bij grote wateroppervlaktes worden gevormd door wind en golven. Deze druppeltjes slaan op enige afstand weer neer. Andere relevante bronnen voor de Zeeuwse situatie zijn locaties waar PFAS-houdend blusschuim is toegepast of wordt verwerkt, stortplaatsen en/of afvalverwerkers. Aanbevolen wordt deze locaties in beeld te brengen, te beginnen binnen het rioleringsgebied van de geprioriteerde rwzi's.

Inhoudsopgave

Samenvatting i

1 Inleiding 1
1.1 Aanleiding 1
1.2 Doel en afbakening 1
1.3 Leeswijzer 1

2 PFAS en hun gedrag in de waterzuivering 2
2.1 Algemeen 2

3 Opzet onderzoek 4
3.1 Opzet op hoofdlijnen 4
3.2 Onderzochte rwzi's 4
3.3 Bemonstering 7
3.4 Analyse 7
3.5 Uitwerking 8

4 Concentraties 10
4.1 Aangetroffen PFAS 10
4.2 Totaal concentraties 11
4.3 Individuele PFAS 12
4.4 AOF en TOP analyses 14

5 Vrachten en emissiefactoren 15

6 Duiding 19
6.1 Representativiteit resultaten 19
6.2 Duiding concentraties 19
6.2.1 Variaties in concentraties 19
6.2.2 Concentraties in PFOA-equivalenten 20
6.2.3 Vergelijking met normen 21
6.3 Duiding vrachten en emissiefactoren 23
6.3.1 Vergelijking met landelijke emissiefactoren 23
6.3.2 Vergelijking met landelijke vracht 23
6.3.3 Vrachten en emissies in PFOA equivalenten 24
6.4 Rol precursors 25
6.5 Waar is nader bronnenonderzoek zinvol? 25

7 Nadere beschouwing bronnen en routes 28
7.1 Achtergrondbelasting 28
7.2 Drinkwater 28
7.3 Sea spray 29
7.4 Blusschuim 29
7.5 Stortplaatsen 30
7.6 3M en Indaver in Antwerpen 30
7.7 Indaver IWS 30

8 Conclusies en aanbevelingen 31
8.1 Conclusies 31
8.2 Aanbevelingen 32

9 Literatuur 33

Bijlagen 35

Bijlage 1 Gebruikte afkortingen en termen 36

Bijlage 2 Toelichting op onderzochte PFAS en gedrag in de waterzuivering 38
Bijlage 3 Aanvoer vuillast in de tijd 43
Bijlage 4 Analysepakket en rapportagegrenzen 44
Bijlage 5 Toelichting AOF meting en TOP analyse 45
Bijlage 6 Analyseresultaten 46
Bijlage 7 Variatie in concentraties in de tijd.....47
Bijlage 8 Omrekening naar PFOA equivalenten 50
Bijlage 9 Indicatieve schattingen emissies van PFAS via verschillende routes en producten 51
Bijlage 10 PFAS in drinkwater uit Zeeuwse winningen.....55
Bijlage 11 Sea spray aerosolen 56

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

In 2021 verscheen een STOWA-rapport over PFAS in influent, effluent en zuiveringsslib in rwzi's (Derksen & Baltussen, 2021). Rwzi's zijn een route van PFAS naar het watermilieu. Het rapport heeft belangrijke inzichten opgeleverd over het vóórkomen, het gedrag en de emissiefactoren van PFAS in rwzi's in Nederland. Belangrijke bevindingen waren onder andere dat iedere rwzi zijn eigen voorliggende PFAS-bronnen en daarmee samenhangend zijn eigen verontreinigingspatroon heeft. Deze bronnen zijn lang niet altijd goed in beeld waardoor de mate van belasting met PFAS niet goed te voorspellen is. Een andere belanghebbende bevinding was dat PFAS-precursors een belangrijke rol spelen in rwzi's. PFAS-precursors zijn een groepen van PFAS-verbindingen met vaak een niet volledig gefluoreerde koolstofketen. Niet geanalyseerde (onbekende) precursors in het influent worden in de rwzi omgezet naar wel geanalyseerde (bekende) precursors en stabiele PFAS (met een volledig gefluoreerde koolstofketen). Hierdoor is er een ogenschijnlijke toename van PFAS in de rwzi. Op de meeste rwzi's gaan er meer stabiele PFAS de rwzi uit dan dat er binnen komen. Eenmaal in het milieu breken ze niet af. Een aantal stabiele PFAS, waaronder PFOS en PFOA, zijn aangemerkt als prioritair gevaarlijke stoffen en/of Zeer Zorgwekkende Stoffen. Dit betekent dat de emissie naar nul moet worden gereduceerd. Bronaanpak heeft daarbij de voorkeur. Het onderzoek van Derksen & Baltussen (2021) heeft laten zien dat daarbij ook de PFAS-precursors aandacht verdienen: zonder emissiereductie van PFAS-precursors wordt de emissiereductie van PFOS en PFOA waarschijnlijk erg lastig.

Naar aanleiding van deze bevindingen heeft Waterschap Scheldestromen een meetcampagne naar PFAS in de effluenten van alle rwzi's binnen het beheergebied uitgevoerd.

1.2 Doel en afbakening

Doel van het onderzoek is om – door bepaling van concentraties en vrachten in het effluent – inzicht te krijgen in:

- De bijdrage van de 15 rwzi's van waterschap Scheldestromen aan de emissie van PFAS naar het oppervlaktewater.
- De mate van belasting met PFAS van de verschillende rwzi's en daarmee een eerste indicatie van mogelijke locaties waar nader bronnenonderzoek zinvol is.
- De mogelijke bronnen van PFAS in het effluent op basis van het verontreinigingspatroon (de 'fingerprint').

De resultaten van het onderzoek moeten het mogelijk maken om de locaties vast te stellen waar nader onderzoek naar de bronnen van PFAS binnen de afvalwaterketen het meest zinvol is.

Bij het vaststellen van de locaties waar nader bronnenonderzoek zinvol is, is alleen de aard en omvang van de lozing meegenomen. Wat er gebeurt in het ontvangende oppervlaktewater valt buiten de reikwijdte van de huidige studie.

1.3 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 geeft algemene achtergrondinformatie over PFAS en het gedrag van PFAS in het milieu en de rwzi. De opzet van de meetcampagne wordt beschreven in hoofdstuk 3. De resultaten worden uitgewerkt in hoofdstuk 4 (concentraties) en hoofdstuk 5 (vrachten en emissiefactoren). In hoofdstuk 6 wordt nadere duiding gegeven aan de resultaten. In hoofdstuk 7 worden de mogelijke bijdrage vanuit verschillende bronnen voor PFAS besproken, in algemene zin en waar mogelijk meer toegespitst op de Zeeuwse situatie. De conclusies en aanbevelingen staan in hoofdstuk 8. De gebruikte afkortingen en termen worden verklaard in bijlage 1.

2 PFAS en hun gedrag in de waterzuivering

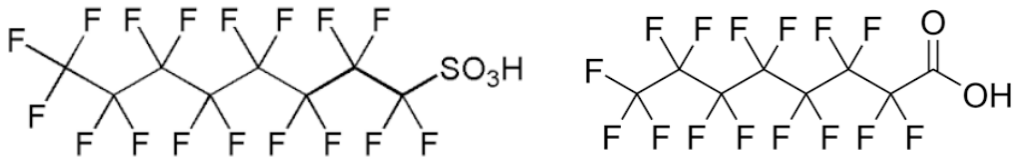
De tekst in deze paragraaf is grotendeels overgenomen uit Derksen & Baltussen (2021).

2.1 Algemeen

PFAS staat voor poly- en perfluoralkylstoffen. Het is een verzamelnaam voor door de mens gemaakte gefluoreerde verbindingen die van nature niet in het milieu voorkomen. PFAS worden sinds ongeveer 1940 toegepast vanwege hun vuil-, vet- en waterafstotende eigenschappen (ITRC, 2020). Het aantal toepassingen is groot, onder andere in blusschuim, textiel en tapijt, voedselverpakkingsmaterialen, papier, bouwmaterialen, coatings en meer (Jans & Berbee, 2020; Pancras et al., 2021; Zie paragraaf 8.3.2 voor meer toepassingen).

PFAS zijn persistent, mobiel en nauwelijks biologisch afbreekbaar. Vanwege hun slechte afbreekbaarheid worden ze ook wel 'forever chemicals' genoemd: wat eenmaal in het milieu terecht komt, verdwijnt daar niet meer zomaar uit. Van sommige PFAS is aangetoond dat ze toxisch en/of bioaccumulerend zijn. De stoffen PFOS, PFOA en GenX behoren tot de zogenaamde Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS). Een aantal andere stoffen uit de PFAS-groep staan op de lijst van potentiële ZZS (pZZS).

Kenmerkend voor PFAS is dat ze bestaan uit een of meerdere koolstofketens, met daaraan fluoratomen. De koolstofketen kan volledig met fluoratomen bezet zijn (perfluoralkylstoffen) of onvolledig met fluoratomen bezet zijn (polyfluoralkylstoffen). Er bestaan zeer veel verschillende PFAS, schattingen lopen uiteen van 3.000 – 10.000 stoffen[1]. Het aantal koolstofatomen (C) wordt gebruikt om de lengte van de koolstofketen aan te duiden. Zo wordt perfluoroctaanzuur (PFOA) ook wel C8 genoemd. In figuur 1 worden de structuurformules van de bekendste PFAS (PFOS en PFOA) weergegeven.



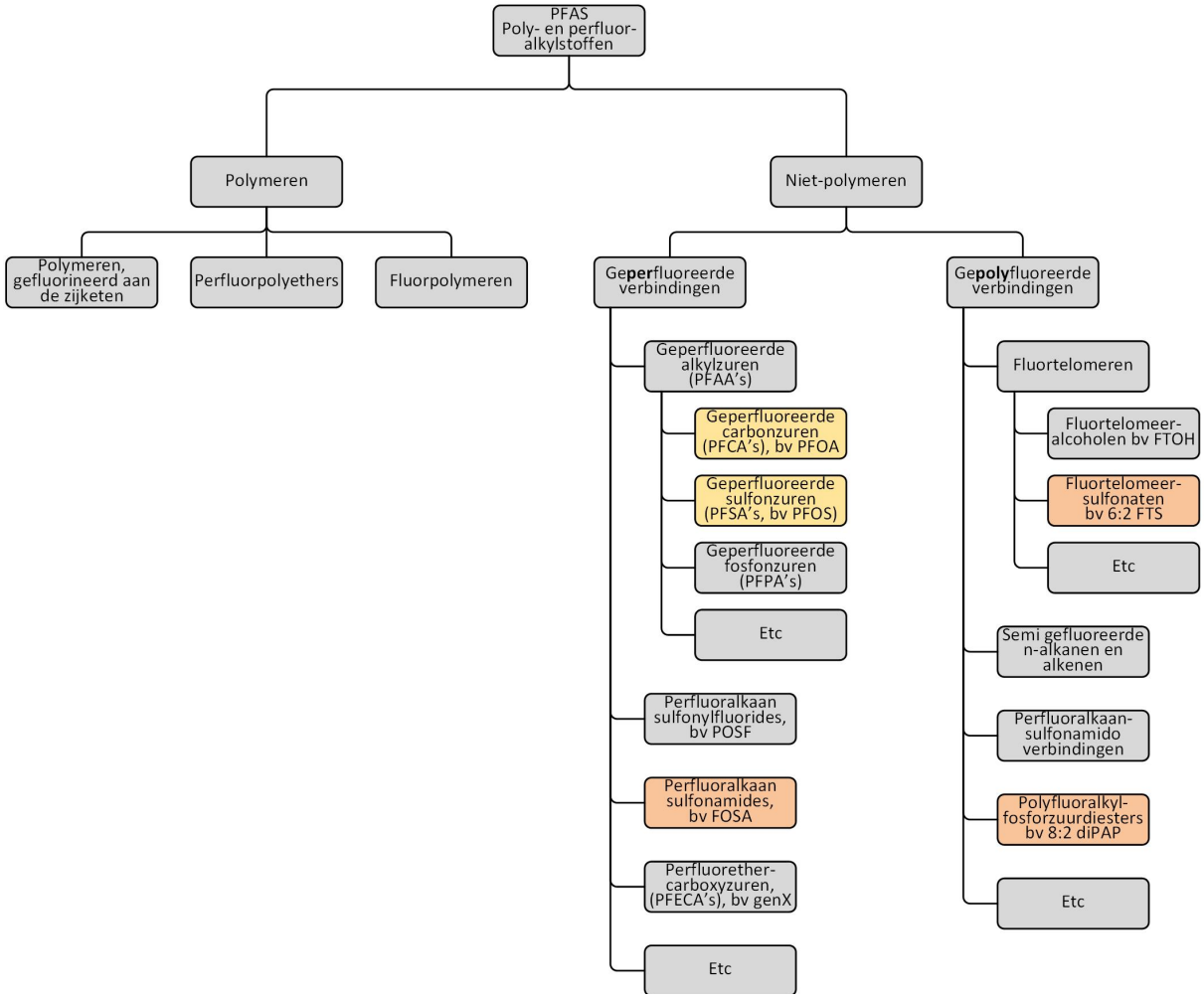
Figuur 1 Chemische structuur van PFOS (links) en PFOA (rechts).

PFAS kunnen opgedeeld worden in verschillende groepen, zie figuur 2. Een uitgebreide toelichting op verschillende groepen van PFAS valt buiten de reikwijdte van dit onderzoek. De naamgeving van PFAS is complex en niet altijd eenduidig. De in de meetcampagne onderzochte groepen van PFAS[2] worden in bijlage 2 kort toegelicht.

Voor het gedrag in de waterzuivering zijn PFAS precursors van belang. De verbinding van fluor met koolstof is heel sterk. Volledig met fluor bezette koolstofketens zijn dan ook zeer stabiel en breken niet of nauwelijks af. PFAS precursors hebben, naast een of meerdere volledig met fluoratomen bezette koolstofketens, ook andere structuren in het molecuul die minder stabiel zijn. PFAS precursors kunnen daardoor afbreken. Dit gebeurt ook in rwzi's. In veel gevallen worden andere precursors als tussenstap in het afbraakproces gevormd. In alle gevallen worden als eindproduct stabiele PFAS met een ketenlengte van C4 tot en met C8 gevormd. Zonder emissiereductie van PFAS precursors wordt de emissiereductie van stabiele PFAS zoals PFOA en PFOS dan ook lastig. Precursors krijgen om die reden steeds meer aandacht. In bijlage 2 wordt een uitgebreidere toelichting gegeven op het gedrag van PFAS in de waterzuivering, de afbraak van precursors en welke tussenproducten en stabiele eindproducten hierbij kunnen ontstaan.

[1] In de meeste recente definities wordt aangehouden dat alle stoffen die tenminste een volledig gefluoreerd methyl (CF3-) of methylene (-CF2-) koolstofatoom bevatten, zonder een H, Cl, Br of I atoom er aan, tot de PFAS behoren. Met deze definitie zijn er circa 10.000 PFAS (PFAS restrictie rapport).

[2] De volledige lijst met geanalyseerde individuele PFAS is terug te vinden in bijlage 4. Voor de motivatie voor selectie van dit analysepakket zie paragraaf 3.4.



Figuur 2 Groepen van PFAS. Overgenomen uit Derksen & Baltussen (2021). De in deze meetcampagne onderzochte stofgroepen zijn geel (stabiele PFAS) of oranje (PFAS-precursors) weergegeven en worden in bijlage 2 kort toegelicht.

3 Opzet onderzoek

3.1 Opzet op hoofdlijnen

Bij aanvang van het project zijn een aantal keuzes gemaakt om het onderzoek af te bakenen. Dit heeft geleid tot de volgende opzet:

- *Het onderzoek beperkt zich tot effluent*
  De focus ligt op wat er uit de rwzi's komt. Rwzi-influent wordt niet onderzocht. Dit betekent dat er ook geen zuiveringsrendementen worden bepaald.
- *Alle 15 rwzi's van waterschap Scheldestromen zijn onderzocht*
  Uit de STOWA studie blijkt dat bronnen niet altijd goed in beeld zijn, soms zijn onverwachte hoge concentraties aangetroffen. Daarnaast is de wens om een totaalbeeld te krijgen. Als de concentraties laag zijn en vracht klein is, is duidelijk dat op die locaties geen nader onderzoek nodig is.
- *Een week aaneengesloten monsteren*
  De effluenten zijn zeven aaneengesloten dagen bemonsterd. Zo wordt een idee verkregen van de fluctuatie van PFAS concentraties in de tijd. Voor industriële bronnen kan deze fluctuatie groot zijn.
- *Er is ook bemonsterd bij regenweer*
  In verband met mogelijke afspoeling, natte depositie en/of uitspoeling van PFAS is de bemonstering bij regenweer voortgezet. Dit kan een route naar het riool zijn bij met PFAS verontreinigde terreinen. Alleen bij een extreme, niet representatieve regenweersituatie is de bemonstering afgebroken.
- *Breed analysepakket inclusief precursors*
  Er is ingezet op een zo breed mogelijk analysepakket en een zo laag mogelijke rapportagegrens[3] tegen acceptabele kosten. Om een goed beeld te krijgen zijn ook een tweetal screeningsmethodes toegepast om de aanwezigheid van precursors in beeld te brengen. Dit zijn de Totaal Oxideerbare Precursor (TOP) analyse en de analyse van Adsorbeerbaar Organisch Fluor (AOF). Beide methodes geven een indruk van de totale hoeveelheid PFAS (inclusief precursors) die aanwezig is, zonder dat duidelijk is om welke PFAS het gaat.

In de volgende paragrafen worden de onderzochte rwzi's, de bemonsteringswijze, de uitgevoerde analyses en de uitwerking toegelicht.

3.2 Onderzochte rwzi's

In dit onderzoek zijn alle 15 rwzi's binnen het beheergebied van waterschap Scheldestromen onderzocht.
In tabel 1 worden de belangrijkste kenmerken van de onderzochte rwzi's samengevat. De rwzi's zijn hierbij van groot naar klein gesorteerd. De ligging van de rwzi's wordt in figuur 3 weergegeven.

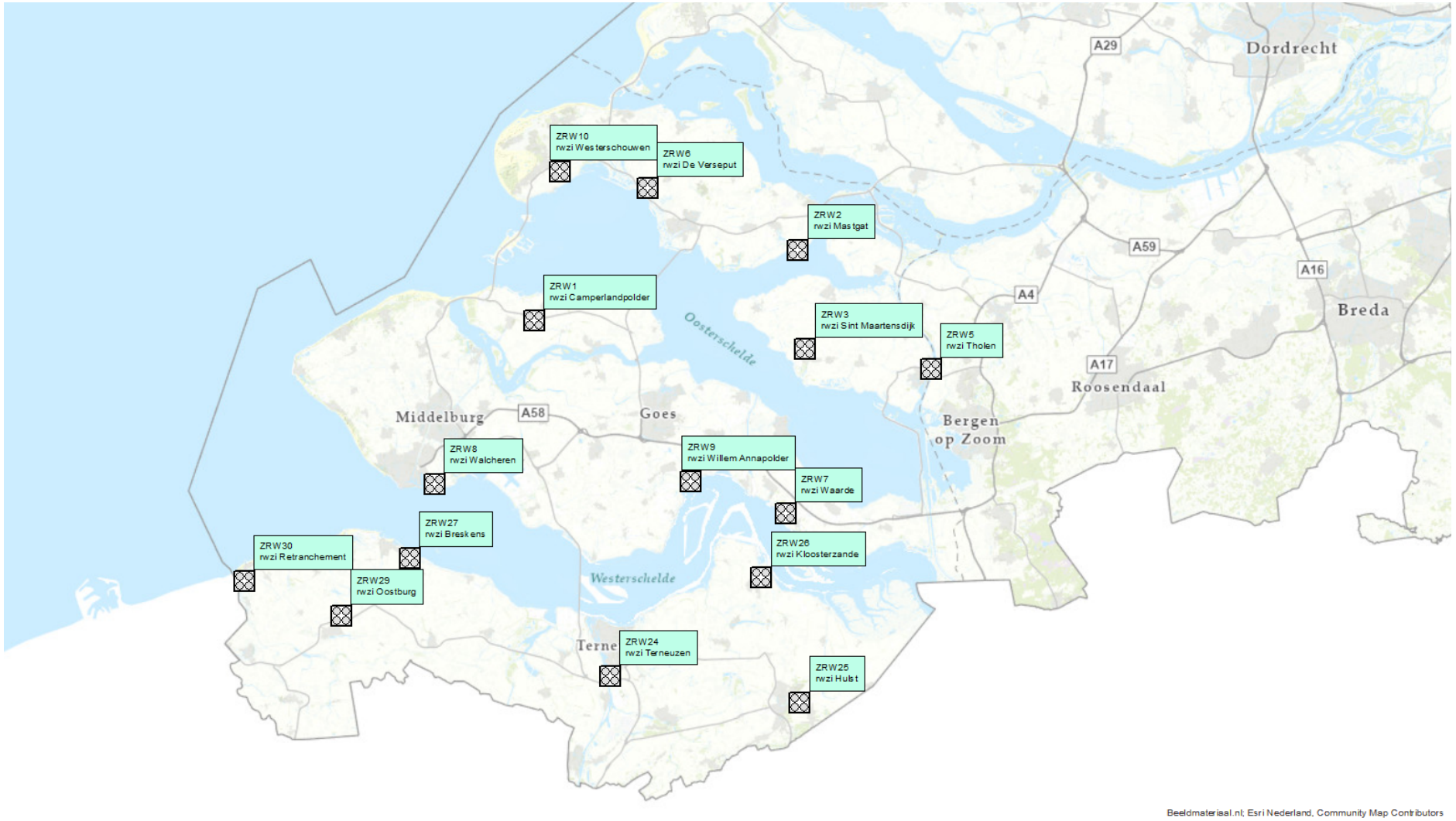
De onderzochte rwzi's kunnen als volgt gekenmerkt worden:

- Het betreft een mix van kleine, middelgrote en grotere rwzi's, uiteenlopend van ongeveer 6800 tot 176000 IE150[4].
- Alle rwzi's betreffen actief slibsystemen. Bij rwzi Breskens staat een Nereda installatie.
- Het slib van de Zeeuwse rwzi's wordt centraal verwerkt op de drie grootste zuiveringen, te weten rwzi Walcheren, Willem Annapolder en Terneuzen.
- Alle rwzi's hebben een gemengd rioleringstelsel. De verhouding tussen regenweeraanvoer (RWA) en droogweeraanvoer (DWA) verschilt per zuivering maar kan bij sommige rwzi's bij extreme regen oplopen tot meer dan 10. Dit is relatief hoog vergeleken met andere rwzi's, gemiddeld ligt de RWA/DWA verhouding tussen de 3 en 4 (Mulder et al., 2020). Tijdens de monsterperiode was de RWA/DWA verhouding doorgaans minder dan 3 (zie paragraaf 3.3).
- Het aandeel industrieel afvalwater is niet goed bekend.
- Bij rwzi Terneuzen wordt een deel van het voorbezonken influent door Evides gezuiverd en daarna bij het bedrijf DOW in Terneuzen opgewerkt tot proceswater. Het deel dat door Evides verwerkt wordt (ca. 30% van de aanvoer), wordt niet meegeteld bij het effluent (ca. 70% van de aanvoer).

[3] Met als minimumeis 1 ng/l of lager. De praktijk leert dat PFAS concentraties doorgaans op het niveau van nanogrammen per liter (ng/l) liggen. Dit geldt ook voor de normen en richtwaarden. Bij een hogere rapportagegrens bestaat het risico dat alle meetwaarden onder de rapportagegrens liggen (oftewel dat geen PFAS kunnen worden aangetoond terwijl ze wel aanwezig zijn). Analyse levert in dat geval minder zinvolle informatie op.
[4] Inwonerequivalenten (IE) worden gebruikt om de capaciteit en de belasting van een rwzi uit te drukken. Er zijn verschillende soorten IE. In dit rapport is de IE150 gebruikt. Het betreft een IE die uitgedrukt wordt in een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per inwoner per dag. De belasting (of vuillast) kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water.

Tabel 1 Belangrijkste kenmerken van de onderzochte rwzi's (peiljaar 2022), gesorteerd op mate van belasting. Hoe hoger de belasting, hoe donkerder deze is weergegeven. * = tussen haakjes is het debiet van het effluent weergegeven (exclusief het deel van het voorbezonken influent dat door Evides wordt verwerkt). ** = geen aaneengesloten monsterperiode.

Rwzi	Code	Start monster periode	Eind monster periode	Ontwerp capaciteit (IE150)	Werkelijk belasting (IE150)	Jaardebiet (miljoen m3/jaar)	Max hydraulische belasting (m3/u)	Slib productie rwzi (ton ds/jaar)	Aangevoerd slib (ton ds/jaar)
Walcheren	WAL	3-apr.	10-apr.	178.700	175.895	13,63	7.800	4.057	1.527
Willem Annapolder	WAP	13-mrt.	20-mrt.	90.000	106.736	8,78	4.600	2.006	626
Terneuzen	TER	14-mrt.	21-mrt.	86.400	56.826	6,41 (4,46)*	3.100	1.390	1.113
Waarde	WAA	17-apr.	24-apr.	78.900	35.770	3,04	1.408	661	-
Verseput	VER	2-apr.	12-apr.**	31.500	26.597	2,06	1.316	386	-
Westerschouwen	WES	19-apr.	26-apr.	73.500	24.330	1,93	960	363	-
Sint Maartensdijk	SMA	19-apr.	26-apr.	37.200	20.564	1,83	1.100	283	-
Hulst	HUL	17-mrt.	24-mrt.	36.800	20.425	2,01	1.680	307	-
Tholen	THO	17-mrt.	24-mrt.	18.200	18.610	1,12	976	222	-
Retranchement	RET	14-apr.	21-apr.	50.200	15.727	1,24	770	237	-
Breskens	BRE	3-apr.	10-apr.	36.150	15.652	1,38	1.020	195	-
Camperlandpolder	CAM	11-apr.	18-apr.	34.000	15.415	1,35	714	243	-
Oostburg	OOS	3-apr.	10-apr.	14.000	13.180	1,08	600	180	-
Mastgat	MAS	21-mrt.	28-mrt.	24.500	12.811	1,31	760	195	-
Kloosterzande	KLO	17-mrt.	24-mrt.	9.000	6.800	0,79	425	138	-



Figuur 3 Ligging van de onderzochte rwzi's.

- In Zeeland is veel toerisme, met name in het zomerseizoen. Dit leidt tot verschillen in de aangevoerde vuillast en daarmee de belasting van de zuivering. De invloed van het toerismeseizoen is duidelijk te zien bij rwzi Retranchement en Westerschouwen: de belasting in de zomer is ongeveer een factor 6 hoger dan in de winter (zie figuren in bijlage 3). De monsternameperiode was van 14 – 21 april respectievelijk 19 -26 april 2023. Voor deze zuiveringen was er in die periode sprake van een belasting rond het jaargemiddelde.
- Bij de overige zuiveringen zijn ook grote variaties in de aangevoerde vuillast (IE150) in de tijd, ook wel tot een factor 6 tussen de hoogste en laagte aanvoer, alleen is hier geen duidelijke seizoensinvloed zichtbaar. Ook voor deze zuiveringen kan gesteld worden dat de belasting tijdens de monstername rond het jaargemiddelde lag (zie bijlage 3).

3.3 Bemonstering

Per rwzi zijn op 7 achtereenvolgende dagen debietsproportionele 24-uurs monsters genomen van het effluent. De gekozen wijze van bemonsteren geeft inzicht in de variabiliteit van de concentraties. De bemonstering is gecontinueerd bij regenperioden. Dit geeft inzicht in de effluentconcentraties onder zowel droogweeraanvoer (dwa) als regenwateraanvoer (rwa) omstandigheden[5]. Voor de monstername zijn monsternamekasten gehuurd van SGS uit Antwerpen.

De bemonstering is uitgevoerd door een monsternemer van SGS volgens voorschrift [6] NEN 6600-1 (met uitzondering van het aantal pulsen, zie hieronder). Dit houdt onder andere in dat er specifieke eisen worden gesteld aan de monsterapparatuur en dat de bemonstering moet voldoen aan de daarvoor, in NEN6600, gestelde criteria. Daarnaast is tijdens de bemonstering gelet op mogelijke bronnen voor PFAS om contaminatie te voorkomen[7]. Wanneer tijdens een bemonstering bleek dat niet voldaan werd aan enkele of meerdere criteria is overlegd met het projectteam om het monster al dan niet te accepteren. In enkele gevallen is de bemonstering opnieuw uitgevoerd of is de bemonsteringscyclus verlengd om de gewenste 7-daagse bemonsteringsperiode te halen.

Om te voorkomen dat de monstervaten overstromen bij regenweeraanvoer (rwa) is de instelling van het aantal pulsen aangepast op basis van de verwachte neerslag. In een aantal gevallen was het aantal pulsen minder dan 100, waarmee niet voldaan wordt aan de NEN6600. Alle rwzi's hebben gedurende de bemonsteringsperiode normaal gefunctioneerd.

3.4 Analyse

De PFAS-analyses zijn uitgevoerd door SGS uit Antwerpen. Er is voor dit laboratorium gekozen vanwege:

- De ruime ervaring met de analyse van PFAS.
- Een standaard PFAS analysepakket dat tenminste de meest geanalyseerde stabiele PFAS en precursors omvat.
- De lage rapportagegrenzen. Hiervoor zijn speciale afspraken gemaakt: voor het behalen van lage rapportagegrenzen dient speciale aandacht aan de monsteropwerking te worden besteed. De beloofde rapportagegrens van 0,5 ng/l[8] is echter in de praktijk niet altijd gehaald (zie paragraaf 4.1).
- De mogelijkheid om naast de reguliere PFAS ook twee screeningsmethoden voor PFAS precursors te laten bepalen: de TOP-analyse en de AOF analyse (zie toelichting hieronder).
- De mogelijkheid om de bemonstering geheel door hen te laten uitvoeren (inclusief huur van de monsterkasten).
- De logistieke voordelen door gunstige ligging ten opzichte van de te bemonsteren rwzi's.

[5] Bij gemengde rioolsystemen wordt bij regenwateraanvoer (RWA) het influent van de zuivering verdund met afstromend hemelwater. Bij gescheiden rioolstelstel wordt het afstromend hemelwater apart afgevoerd via een hemelwaterriool naar het oppervlaktewater, en komt niet op de rwzi terecht. Tijdens de bemonstering was de RWA/DWA verhouding doorgaans minder dan 3, met wat hogere verhoudingen voor rwzi Sint Maartensdijk (3,9) en rwzi Westerschouwen (4,6).
[6] NEN (2019). NEN 6600-1. Water - Monsterneming - Deel 1: Afvalwater.
[7] Https://www.bodemplus.nl/onderwerpen/wet-regelgeving/bbk/publicaties/bemonstering-pfas/
[8] ng/l = nanogram per liter, oftewel 1 miljardste gram per liter.

Het standaard PFAS analysepakket omvat in totaal 30 stoffen uit verschillende groepen van PFAS[9]. Dit betreft twee groepen van stabiele (zeer slecht afbreekbare) PFAS te weten de PFCA's ('de PFOA-groep') en de PFSA's ('de PFOS-groep') en drie (groepen van) PFAS precursors: de FOSA's, de FTS en 8:2 diPAP. Zie bijlage 4 voor details over het analysepakket en de rapportagegrenzen en hoofdstuk 2 voor een toelichting op de stoffen.

Uit Derksen & Baltussen (2021) is gebleken dat PFAS precursors een belangrijk rol kunnen spelen in rwzi's: niet geanalyseerde (onbekende) precursors in het influent worden in rwzi omgezet naar wel geanalyseerde (bekende) precursors en stabiele PFAS. Hierdoor is er een ogenschijnlijke toename van PFAS in de rwzi. Deze toename kan substantieel zijn. In het standaard analysepakket wordt slechts een beperkt aantal PFAS-precursors gemeten. Om een indicatie te krijgen de omvang van de onbekend PFAS precursors zijn aanvullend twee screeningsmethoden ingezet:

- De Adsorbeerbaar Organische Fluor (AOF) analyse
  Screening op alle stoffen die organisch gebonden fluor bevatten, waaronder PFAS.
- De Totaal Oxideerbare Precursors (TOP) analyse
  Na meting van het standaard PFAS-pakket, wordt het monster geoxideerd met een sterk oxidatiemiddel, waarna opnieuw het standaard PFAS-pakket wordt gemeten. Het verschil is een maat voor totaal precursors.

Uitgebreidere informatie over deze analysemethodes is te vinden in bijlage 5. Om de analysekosten te beperken zijn deze twee methoden toegepast op 7-daagse debietproportionele mengmonsters.

3.5 Uitwerking

De wijze van uitwerking is grotendeels conform Derksen & Baltussen (2021). Er is zowel gekeken naar totaalconcentraties als concentratie van individuele PFAS en het verontreinigingspatroon per rwzi (de 'fingerprint'). Bijzonderheden per rwzi worden apart besproken. Daarnaast zijn vrachten en emissiefactoren uitgerekend om de emissie per rwzi, zowel in totaal als per inwonerequivalent, te bepalen. Op basis van de emissiefactoren zijn de rwzi's ingedeeld naar hoog, matig en laag belast met PFAS. Om de resultaten nader te duiden zijn de concentraties vergeleken met oppervlaktewaternormen en omgerekend naar PFOA-equivalenten (zie ook paragraaf 7.2). De vrachten zijn daarnaast vergeleken met andere rwzi's, de landelijke emissie vanuit rwzi's en met andere bronnen van PFAS. Tenslotte wordt ingegaan op de mogelijke bronnen van PFAS in het influent van rwzi's – in meer algemene zin en waar mogelijk toespitst op de Zeeuwse situatie.

De uitwerking van diverse onderdelen worden hieronder toegelicht:

- Voor rwzi Hulst werden voor dag 3 in eerste instantie opvallend hoge concentraties gerapporteerd, die sterk afweken van de andere monsters binnen de meetreeks. Na navraag bij het lab is de rapportage aangepast, waarbij echter voor veel stoffen die normaliter altijd worden aangetroffen een verhoogde rapportagegrens is gerapporteerd. Mede hierdoor week ook de aangepaste rapportage af van de andere monsters in de meetreeks. Heranalyse was helaas niet mogelijk omdat geen monster meer beschikbaar was. Om deze redenen is besloten het monster van dag 3 van rwzi Hulst geheel buiten beschouwing te laten.
- Van elke rwzi zijn de gemiddelde gewogen PFAS concentraties bepaald en niet de rekenkundige gemiddelde concentraties. Dit is berekend door per dag en per stof de dagvrachten te bepalen. Hiervan is het gemiddelde berekend over de zevendaagse bemonsteringsperiode. De gemiddelde dagvracht is vervolgens gedeeld door het gemiddelde dagdebiet tijdens de bemonsteringsperiode. Wanneer het rekenkundige in plaats van het gewogen gemiddelde wordt bepaald dan wordt een vertekend beeld verkregen. Op rwa-dagen worden immers, door verdunning met regenwater, vaak lagere concentraties gevonden.
- In het geval van een onvolledige meetreeks door een niet genomen monster is de ontbrekende waarde vervangen door het rekenkundige gemiddelde van de overige dagen (conform Derksen & Baltussen, 2021). Dit was het geval voor rwzi Hulst en rwzi Mastgat. De methode is niet gebruikt voor het berekenen van de gewogen gemiddelde concentratie zonder hoge piekconcentraties voor rwzi Willem Annapolder, hier is gerekend met de 5 overige meetdagen.

[9] Het is belangrijk te realiseren dat deze 30 stoffen slechts een fractie zijn van de vele duizenden PFAS die er zijn. Dit betekent dat de werkelijke totaal PFAS concentraties, vrachten en emissiefactoren vele malen hoger zullen liggen.

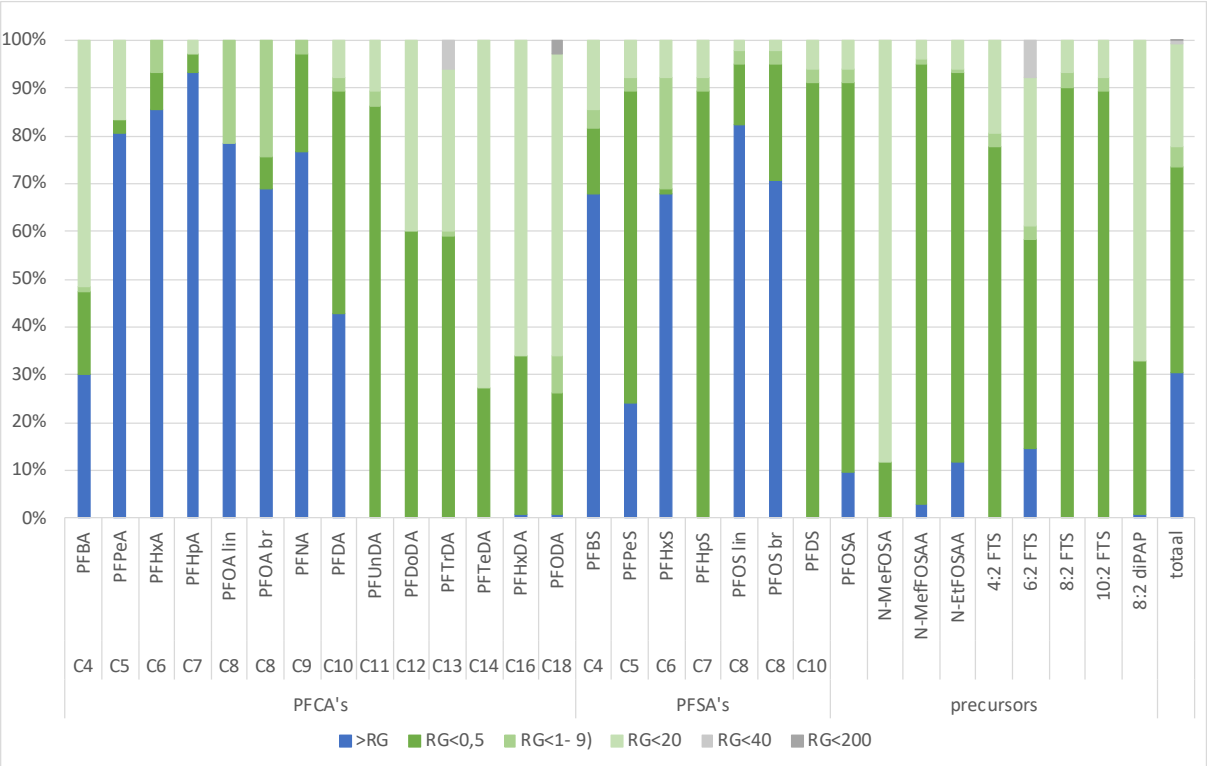
- In Derksen & Baltussen (2021) zijn in de berekeningen van het totaalgehalte, het gemiddelde en de vrachten gehalten onder de rapportagegrens vervangen volgens de Volkert-Bakker methode (d.w.z. er wordt gerekend met een substitutiewaarde die afhangt van het percentage waarnemingen boven detectiegrens). Dit is in het huidige onderzoek niet gedaan omdat de rapportagegrenzen aanzienlijk kunnen verschillen, van 0,5 tot 200 ng/l. Ook binnen dezelfde zevendaagse monsterperiode varieerden de rapportagegrenzen per rwzi tussen de 0,5 en 20 ng/l. Met name 20 ng/l heeft veel invloed op de substitutiewaarde en zou tot een onterechte overschatting van de concentraties leiden. Daarom zijn in de berekeningen gehalten onder de rapportagegrens op nul gesteld.
- Conform Derksen & Baltussen (2021) zijn de rwzi's op basis van de emissiefactoren in het effluent ingedeeld in hoog met PFAS belaste rwzi's, matig met PFAS belaste rwzi's en laag met PFAS belaste rwzi's. De emissiefactor is de vracht per inwonerequivalent (IE). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de capaciteit en de belasting van een rwzi uit te drukken. Er zijn verschillende soorten IE. In dit rapport is de IE150 gebruikt. Het betreft een IE die uitgedrukt wordt in een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per inwoner per dag. De belasting (of vuillast) kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water. Door de vrachten in inwonerequivalenten uit te drukken kan de belasting van de rwzi's onderling een op een vergeleken worden.
- Om de hoogte van de gevonden concentraties te duiden en in perspectief te plaatsen zijn ze vergeleken met normen voor PFAS in oppervlaktewater en (bronnen voor) drinkwater. Deze zijn niet bedoeld voor afvalwater, maar worden hier bij gebrek aan beter toch gebruikt.
- Niet elke PFAS is even toxisch. Om uitdrukking te kunnen geven aan verschillen in toxiciteit zijn de aangetroffen concentraties met behulp van relatieve potentie factoren (RPFs) omgerekend naar PFOA equivalenten.
- De invloed van regenweeraanvoer op de totaal concentraties, vrachten en individuele PFAS is nader beschouwd.
- Op basis van aangetroffen PFAS ('de fingerprint') is per rwzi gekeken naar de rol van PFAS precursors. De fingerprint geeft ook informatie over de mogelijke industriële bronnen die lozen op het riool.
- Er is (op hoofdlijnen) bekeken of er een koppeling te maken is tussen de aangetroffen PFAS en de mogelijke voorliggende bronnen.
- De berekende vrachten per rwzi zijn vergeleken met andere rwzi's en andere bronnen van PFAS.
- Recent is bekend geworden dat PFAS zich kunnen ophopen in aerosolen (kleine waterdruppeltjes) die bij de zee ontstaan door wind en golfslag. Dit wordt sea spray genoemd. Vanwege de ligging van diverse rwzi's nabij de kust is gekeken naar de mogelijke invloed van sea spray.

4 Concentraties

De aangetroffen concentraties van de individuele PFAS staan in bijlage 6.

4.1 Aangetroffen PFAS

Van de 30 onderzochte PFAS zijn er 20 tenminste eenmaal in effluent aangetroffen. In alle onderzochte monsters zijn PFAS aangetroffen, het aantal individuele stoffen verschilt van 3 tot 15 per monster (gemiddeld 9). Ruim 30% van de in totaal 3090 waarnemingen (103 monsters, 30 stoffen per monster) waren boven de rapportagegrens. Belangrijk aandachtspunt is wel dat de rapportagegrens aanzienlijk kan verschillen per meting. Ondanks dat bij de selectie van een laboratorium nadrukkelijk is gelet op de mogelijkheid om lage rapportagegrenzen te behalen blijkt de praktijk weerbarstig en zijn rapportagegrenzen soms verhoogd door bijvoorbeeld matrixstoring. In de meeste gevallen is een rapportagegrens van 0,5 ng/l gehaald (in 62% van alle waarnemingen onder de rapportagegrens) of 20 ng/l gehaald (in 31% van alle waarnemingen onder de rapportagegrens), maar de rapportagegrens varieert van 0,5 tot 200 ng/l (een factor 400). In figuur 4 is per stof door middel van kleuren aangegeven hoe frequent deze is aangetroffen en wat de behaalde rapportagegrens is. Bij een hogere rapportagegrens bestaat het risico dat alle meetwaarden onder de rapportagegrens liggen, oftewel dat geen PFAS kunnen worden aangetoond terwijl ze wel aanwezig zijn.

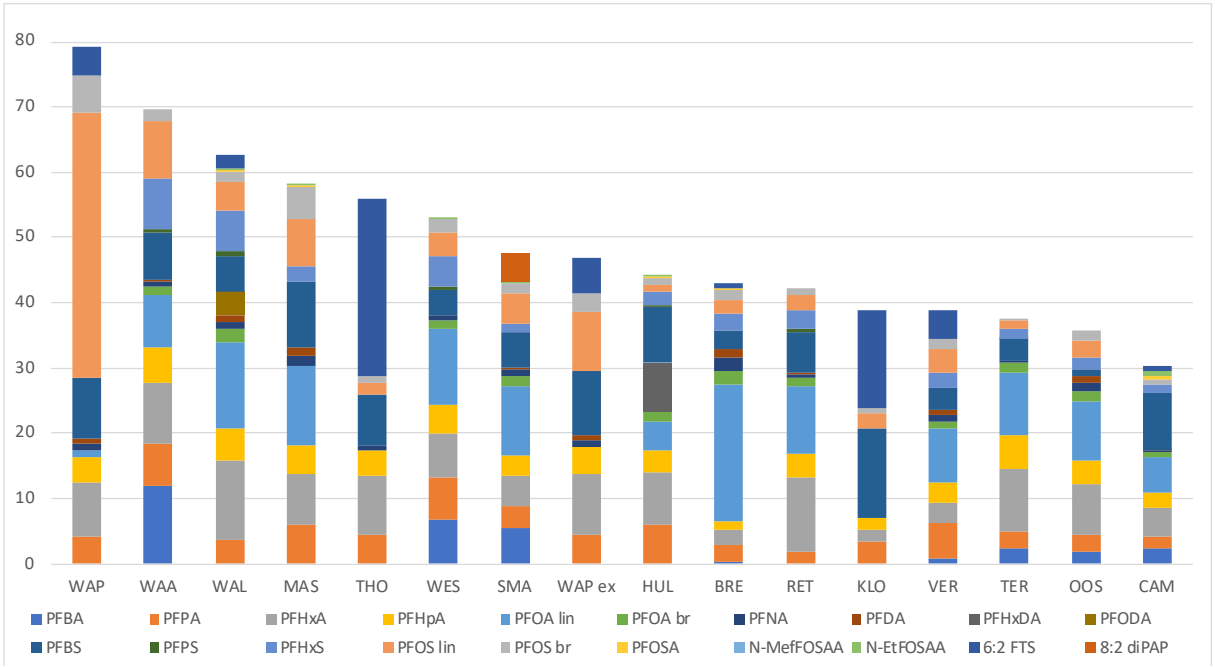


Figuur 4 Percentage waarnemingen boven de rapportagegrens (>RG; in blauw weergegeven) en de behaalde rapportagegrenzen (in ng/l; in grijs of groen weergegeven) voor de waarnemingen onder de rapportagegrens. Het totaal aantal waarnemingen is 3090.

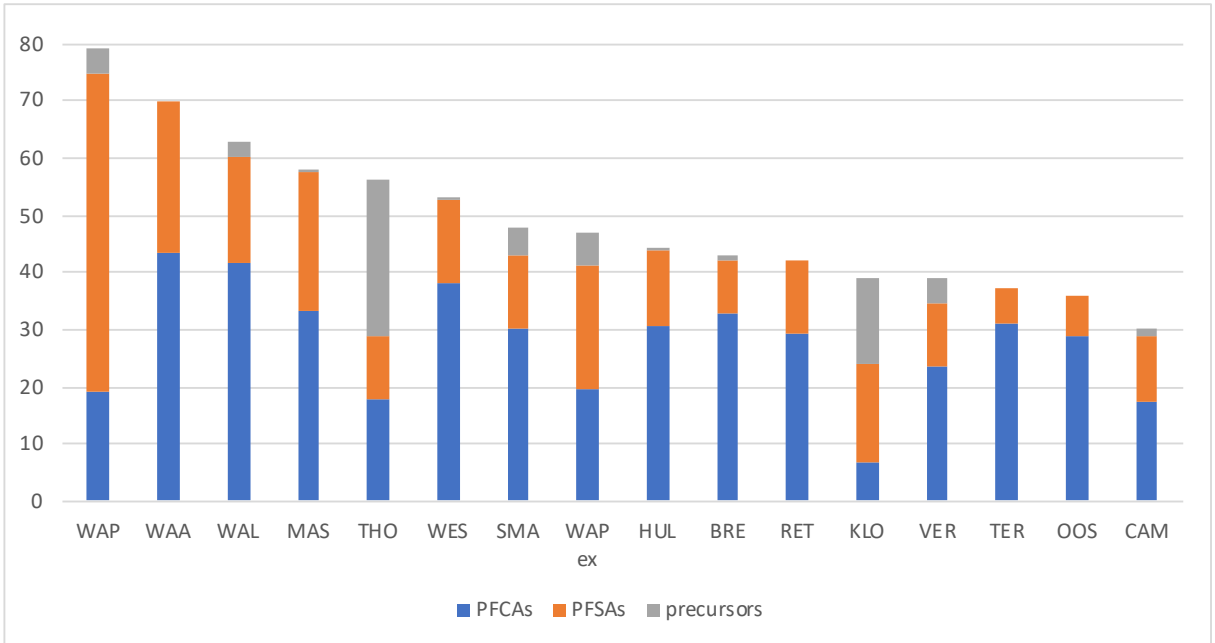
Conform verwachting worden vooral PFCA's ('de PFOA-groep') en PFSA's ('de PFOS groep') met kortere koolstofketens aangetroffen, tot en met C10 respectievelijk C8. Daarnaast zijn met enige regelmaat de fluortelomeer 6:2 FTS en verschillende perfluoralkaansulfonamides (FOSA's) aangetroffen (allen precursors; in tot maximaal 15% van de monsters). PFCA's met langere koolstofketens (C16 en C18) en de precursor 8:2 diPAP werden allen slechts in één monster aangetroffen (zie paragraaf 4.3 voor details).

4.2 Totaal concentraties

In figuur 5 zijn per rwzi de *gemiddelde* concentraties[10] per stof grafisch weergegeven, in figuur 6 per hoofdgroep gesommeerd. De totaal concentraties PFAS in effluent verschillen per dag en per rwzi, en lopen per meetdag uiteen van 12,3 tot 229 ng/l (bijlage 6). De hoge concentraties betreffen uitschieters, van de totaalconcentraties ligt 95% onder de 100 ng/l, hetgeen ook tot uitdrukking komt in de gemiddelde concentraties in figuur 5.



Figuur 5 Gewogen gemiddelde concentratie (in ng/l) per stof voor de verschillende rwzi's, gesorteerd op totaalconcentratie van hoog naar laag. WAP ex betreft de gemiddelde concentratie exclusief de dagen met hoge piekconcentraties.



Figuur 6 Gewogen gemiddelde concentratie (in ng/l) per hoofdgroep voor de verschillende rwzi's, gesorteerd op totaalconcentratie van hoog naar laag. WAP ex betreft de gemiddelde concentratie exclusief de dagen met hoge piekconcentraties.

[10] Wanneer gesproken wordt over gemiddelde concentraties worden gewogen gemiddelde concentraties bedoeld. Zie paragraaf 3.5 voor een toelichting.

Totaalconcentraties boven de 100 ng/l werden aangetroffen bij rwzi Sint Maartensdijk, Tholen en Waarde (allen 1x) en Willem Annapolder (2x)[11]. De reden van de hogere totaalconcentraties verschilt per rwzi:

- Bij rwzi Sint Maartensdijk is op 1 van de 7 dagen een hoge concentratie 8:2 diPAP aangetroffen (55 ng/l). Dit is het enige monster waarin deze stof is aangetroffen. Onduidelijk is of hier sprake is van een bijzondere situatie of een artefact. Er was helaas geen monster meer beschikbaar voor heranalyse.
- Bij rwzi Tholen worden hogere totaalconcentraties voornamelijk bepaald door het wel of niet aantreffen van de precursor 6:2 FTS. Deze stof werd op 5 van de 7 monsterdagen aangetroffen: één dag in een concentratie van 75 ng/l en op de overige dagen in een concentratie van 22 – 31 ng/l.
- Bij rwzi Waarde waren op 1 van de 7 dagen de concentraties van verschillende PFAS hoger, waardoor de totaalconcentratie boven de 100 ng/l kwam. Het betrof met name de kortere ketens, dat wil zeggen de C4-C7 PFCA's en PFBS (een C4 PFSA).
- Bij rwzi Willem Annapolder werden tweemaal opvallend hoge piekconcentraties van PFOS aangetroffen (met name PFOS lineair, respectievelijk 140 en 170 ng/l). Op de overige dagen lag de concentratie PFOS lineair rond de 10 ng/l en de totaalconcentratie meestal rond de 50 ng/l. Ook hier was geen monster meer beschikbaar voor heranalyse.

Omdat de hoge totaalconcentraties bij rwzi Willem Annapolder het hoogst zijn en samenhangen met duidelijke pieken, zijn de gewogen gemiddelde concentraties voor deze rwzi zowel met als zonder de dagen met de hoge concentraties berekend. Er lijkt sprake van een achtergrondbelasting met incidentele hoge(re) piekconcentraties. Zonder de pieken vallen de concentraties bij rwzi Willem Annapolder in de middenmoot.

Uit de indeling naar hoofdgroep (figuur 6) blijkt dat bij rwzi Tholen en Kloosterzande verhoudingsgewijs opvallend veel precursors worden gevonden. Dit blijkt de precursor 6:2 FTS te zijn[12]. Bij rwzi Willem Annapolder worden opvallend veel PFSA's aangetroffen (met name PFOS). Op de overige rwzi's domineren de PFCA's (meer dan 55%), vooral bij Terneuzen en Oostburg (meer dan 80%).

4.3 Individuele PFAS

Figuur 5 in paragraaf 4.2 geeft ook inzicht in welke individuele PFAS zijn aangetroffen: naast de concentraties verschilt ook het verontreinigingspatroon[13] per rwzi. In deze paragraaf wordt nader ingegaan op verschillen in concentraties van individuele PFAS, zowel in de tijd als tussen de rwzi's.

Verschillen tussen rwzi's

In tabel 2 wordt de *maximum* concentratie per stof per rwzi samengevat. Uit deze tabel blijkt dat de concentraties tussen de verschillende rwzi's aanzienlijk uiteen kunnen lopen. Piekconcentraties (zoals bij rwzi Willem Annapolder) spelen hier een belangrijke rol. PFOA en PFOS kunnen zowel een lineaire als een vertakte keten hebben. De concentraties van de lineaire variant (aangegeven met lin) blijken consequent hoger dan de concentraties van de vertakte variant (aangegeven met br (van branched)).

[11] Zoals vermeld in paragraaf werden voor rwzi Hulst op 1 van de 7 bemonsteringsdagen hoge concentraties van bijna alle PFAS werden gemeten (619 ng PFAS totaal/l), terwijl op de overige dagen de totaalconcentratie meestal rond de 40 ng/l lag. Na navraag heeft het laboratorium de rapportage aangepast. De meting week echter nog steeds af van de overige dagen. Omdat er geen monster beschikbaar was voor heranalyse is deze meetdag buiten beschouwing gelaten.

[12] Bij rwzi Kloosterzande zijn de totaalconcentraties niet opvallend hoog (12 – 87 ng/l), maar worden wel op 2 van de 7 dagen opvallend hoge concentraties 6:2 FTS aangetroffen (56 ng/l op beide dagen).

[13] Dat wil zeggen: de verdeling over de verschillende individuele PFAS en de onderlinge verhouding daarin, ook wel fingerprint genoemd.

Tabel 2 Samenvatting van hoogst aangetroffen concentraties (in ng/l) van de individuele PFAS in het effluent, per rwzi en over alle rwzi's ('totaal'). PFCAs = perfluoralkyl carboxylzuren, PFSAs = perfluoralkylsulfonzuren. De kolom totaal geeft de maximale aangetroffen concentratie over alle rwzi's weer.

Groep	Cx	Afkorting	BRE	CAM	HUL	KLO	MAS	OOS	RET	SMA	TER	THO	VER	WAA	WAL	WAP	WES	totaal
PFCAs	C4	PFBA	2,3	6,4				5,2		7,9	5,9		5,2	25			8,7	25
PFCAs	C5	PFPA	4,7	3,2	6,8	4,1	6,6	6	8,9	4,6	6,2	5,3	6,2	8,3	9,8	4,8	8,7	9,8
PFCAs	C6	PFHxA	7,2	6,2	8,8	6,5	9,7	9,9	21	6,4	12	14	8,1	16	14	18	8,6	21
PFCAs	C7	PFHpA	4,6	2,9	4	1,9	4,9	4,4	5,4	4,1	6,8	4,8	3,8	12	6,2	6,1	5,7	12
PFCAs	C8	PFOA lin	37	8,4	7,6		13	13	13	14	12		10	9,7	15	9,4	16	37
PFCAs	C8	PFOA br	3,9	1,5	2,2			2,6	1,9	2,1	2,2		1,4	2,3	2,6		2,4	3,9
PFCAs	C9	PFNA	3,6	0,86	0,58		2,1	1,7	0,72	1,5	0,75	0,93	1,6	1,1	1,7	1,2	0,97	3,6
PFCAs	C10	PFDA	2,1	0,63			1,9	1,2	0,65	1,2			1,1	0,57	1,3	1,4		2,1
PFCAs	C11	PFUnDA																
PFCAs	C12	PFDoDA																
PFCAs	C13	PFTrDA																
PFCAs	C14	PFTeDA																
PFCAs	C16	PFHxDA			51													51
PFCAs	C18	PFODA													30			30
PFSAs	C4	PFBS	12	16	12	29	12	7	16	20	9	10	10	27	20	12	10	29
PFSAs	C5	PFPS			0,77				1,1		0,54			1	0,88		0,87	1,1
PFSAs	C6	PFHxS	4,8	1,8	3,1		2,7	3	6,5	1,3	3,4		3,1	9,1	8,1		6,6	9,1
PFSAs	C7	PFHpS																
PFSAs	C8	PFOS lin	5,2	3,6	2	3,1	8,4	4,7	4,4	7,9	4,8	2,7	4,7	10	13	170	4,9	170
PFSAs	C8	PFOS br	4,5	1,8	1,4	2,1	6,3	2,9	2,3	1,9	1,2	1,8	2,3	8	4,7	22	4,8	22
PFSAs	C10	PFDS																
precursors		PFOSA	0,66		0,7		1,1								0,75			1,1
precursors		N-MeFOSA																
precursors		N-MefFOSAA		2,2						0,71								2,2
precursors		N-EtFOSAA		2,4	0,54		0,55			1					0,84		0,59	2,4
precursors		4:2 FTS																
precursors		6:2 FTS	2,4			56						75	27		6,2	21		75
precursors		8:2 FTS																
precursors		10:2 FTS																
precursors		8:2 diPAP								55								55

Van een aantal PFAS wordt bij een deel van de rwzi's consequent verhoogde concentraties gemeten ten opzichte van andere rwzi's. Dit wordt in tabel 3 samengevat. Hierbij moet wel de kanttekening gemaakt worden dat in veel gevallen verhoogde rapportagegrenzen een rol spelen bij het wel of niet aantreffen van een stof. Voor de rwzi's waar dit speelt (zie tabel 3) is niet met zekerheid te zeggen of de concentraties frequent verhoogd zijn ten opzichte van andere rwzi's. Voor stoffen die niet genoemd worden in de tabel waren er geen duidelijke verschillen tussen de rwzi's.

Tabel 3 Samenvatting van de stoffen die bij sommige rwzi's in consequent verhoogde concentraties worden aangetroffen ten opzichte van andere rwzi's. Tevens is aangegeven of er opvallende pieken zijn gemeten en of een verhoogde rapportagegrens een rol speelt bij het wel of niet aantreffen van een stof (niet aangetoond, maar mogelijk wel aanwezig).

Groep	Cx	Afkorting	BRE	CAM	HUL	KLO	MAS	OOS	RET	SMA	TER	THO	VER	WAA	WAL	WAP	WES
PFCAs	C4	PFBA															
PFCAs	C8	PFOA lin															
PFSAs	C4	PFBS												*			
PFSAs	C6	PFHxS			*						*						
PFSAs	C8	PFOS lin													**	***	
precursor		6:2 FTS	*		*	*				*		*	*	*	*		

	verhoogd ten opzichte van andere rwzi's
*	verhoogd ten opzichte van andere rwzi's, rapportagegrens speelt bij een deel van de monsters een rol bij wel / niet aantreffen
**	verhoogd ten opzichte van andere rwzi's, in slechts een deel van de monsters
***	verhoogd ten opzichte van andere rwzi's, opvallende pieken
	rapportagegrens speelt een rol bij wel / niet aantreffen
*	rapportagegrens speelt bij een deel van de monsters een rol bij wel / niet aantreffen

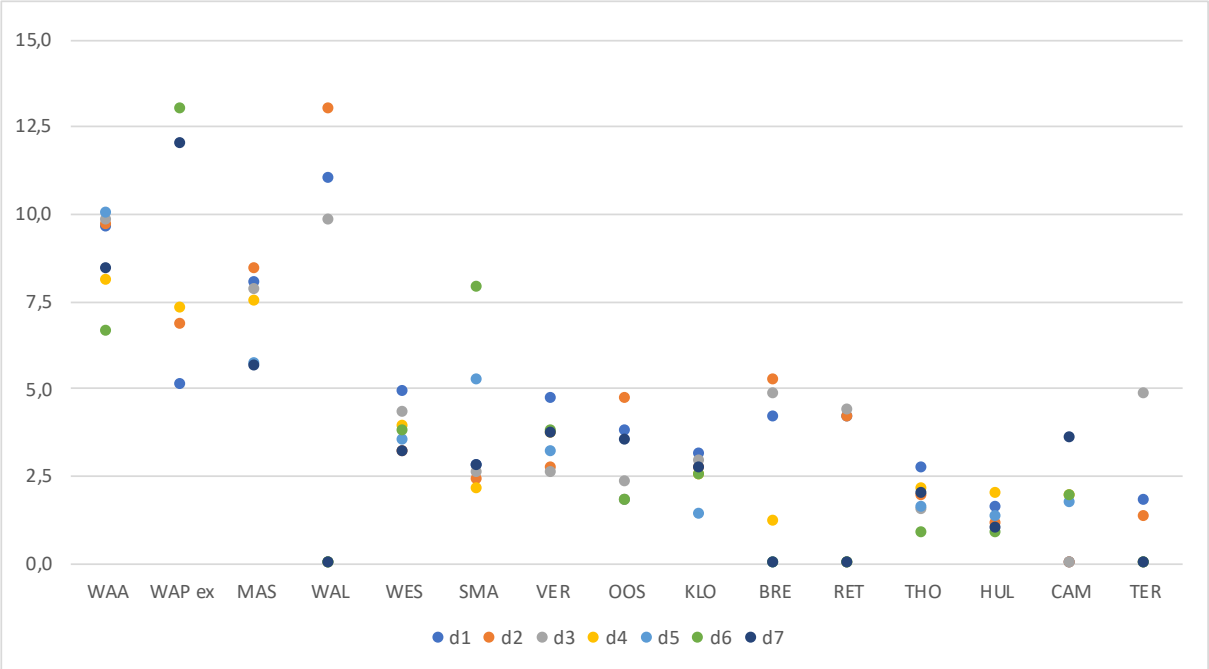
Variaties in de tijd

Voor de stoffen die in tabel 3 worden genoemd is de variatie in concentraties over de verschillende meetdagen grafisch weergegeven. Figuur 7 geeft een voorbeeld van een dergelijk figuur voor PFOS lineair, de stof waar de concentratieverschillen het grootst zijn. De figuren voor de overige stoffen uit tabel 3 staan in bijlage 7. Uit de figuren blijkt dat de concentraties in de tijd variëren, bij de ene rwzi wat meer dan bij de andere. Ook blijkt dat bij elke rwzi andere stoffen van belang zijn, bijvoorbeeld PFBA en PFHxS bij rwzi Waarde, PFOS lineair bij rwzi Willem Annapolder, PFOA lineair bij rwzi Breskens, PFBS bij rwzi Kloosterzande en 6:2 FTS bij rwzi Tholen. De precursor 6:2 FTS wordt niet frequent aangetroffen, maar als deze wordt aangetroffen zijn de concentraties direct tientallen ng/l. In hoofdstuk 7 wordt – in meer algemene zin - verder ingezoomd op mogelijke bronnen en routes die de verschillen in concentraties kunnen verklaren.

De variatie in concentratie voor PFNA, PFDA, PFPS, PFHpS en verschillende precursors is niet grafisch weergegeven. Deze stoffen werden wel aangetroffen maar vertoonden nauwelijks variatie in de tijd.
Een drietal stoffen zijn slechts incidenteel aangetroffen, maar dan wel in relatief hoge concentraties (30 – 55 ng/l). Het gaat om PFHxDA (C16 PFCA) bij rwzi Hulst, PFODA (C18 PFCA) bij rwzi Walcheren en de precursor 8:2 diPAP bij rwzi Sint Maartensdijk. Het aantreffen van deze stoffen is opmerkelijk: deze PFAS worden vanwege hun stofeigenschappen in slib of zwevend stof verwacht en niet in het effluent.

4.4 AOF en TOP analyses

De AOF analyses en TOP analyses op de mengmonsters hebben helaas geen aanvullende informatie opgeleverd: nagenoeg alle metingen waren onder de rapportagegrens (4,0 µg F/l voor de AOF analyses en 100 ng/l voor de individuele PFAS bij de TOP-analyses).



Figuur 7 Variatie in concentratie PFOS lineair (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde PFOS concentratie). Extreme waarden bij rwzi Willem Annapolder zijn buiten beschouwing gelaten (140 ng/l op d3 en 170 ng/l op d5). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven (soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar).

5 Vrachten en emissiefactoren

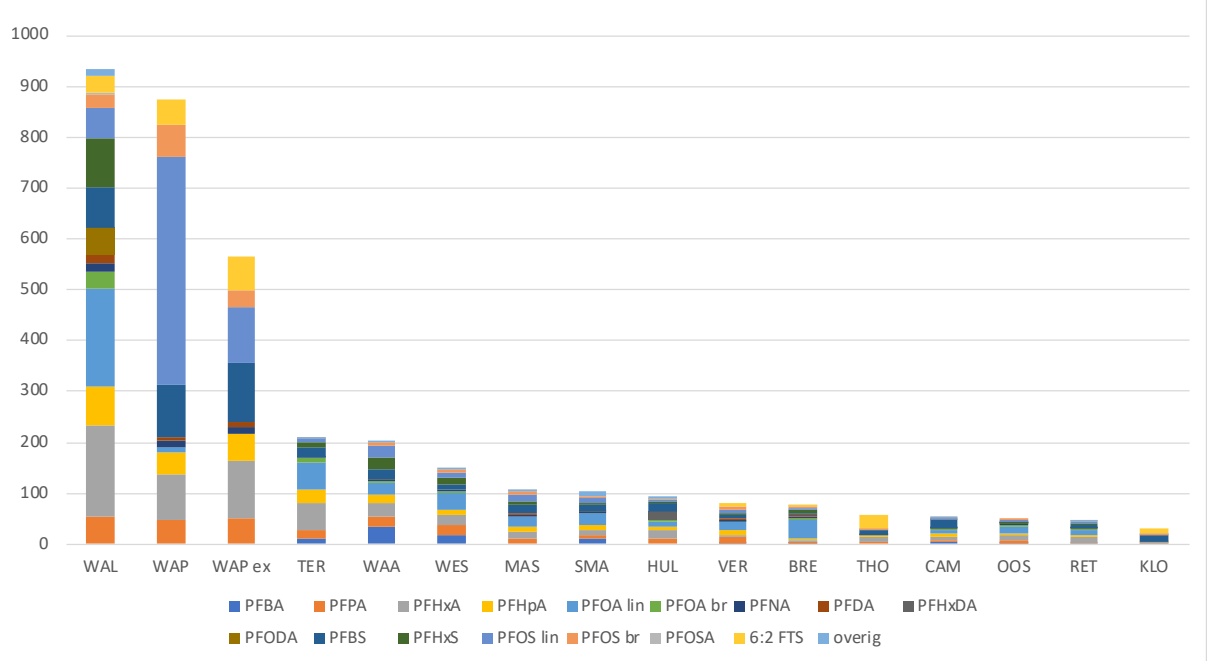
De vrachten PFAS in het effluent worden in tabel 4 samengevat. De vrachten zijn niet alleen uitgedrukt in gram per jaar per rwzi, maar ook per inwonerequivalent (IE150). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de belasting (of vuillast) van een rwzi uit te drukken. Een grote rwzi behandelt een groot aantal IE, een kleine rwzi een klein aantal IE. De belasting kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water. De vracht per inwonerequivalent wordt ook wel emissiefactor genoemd. Door de vrachten in inwonerequivalenten uit te drukken kunnen de locaties onderling in omvang vergeleken worden. In Derksen & Baltussen (2021) hebben de berekende emissiefactoren in effluent de basis gevormd voor de indeling van de rwzi's in hoog, matig en laag met PFAS belast[14]: respectievelijk meer dan 10, circa 5 en circa 1 mg PFAS (35)/IE150 per jaar.

De vrachten van de onderzochte rwzi's lopen uiteen van 33 tot 933 gram per jaar (zie figuur 8 en 9). De rwzi's met de grootste vracht zijn rwzi Walcheren en rwzi Willem Annapolder. Rwzi Kloosterzande is de rwzi met de laagste vracht. Rwzi's kunnen op van emissiefactoren in hoog, matig en laag met PFAS belast worden ingedeeld. Geen van de onderzochte rwzi's is hoog of laag belast. Op basis van hun emissiefactoren zijn alle onderzochte rwzi's matig belast met PFAS, al zijn er wel onderlinge verschillen (ongeveer een factor 3; zie figuur 10 en 11). Rwzi's Mastgat en Willem Annapolder zijn relatief (per inwonerequivalent) het hoogst belast met PFAS, rwzi's Retranchement, Terneuzen, Tholen en Verseput het laagst.

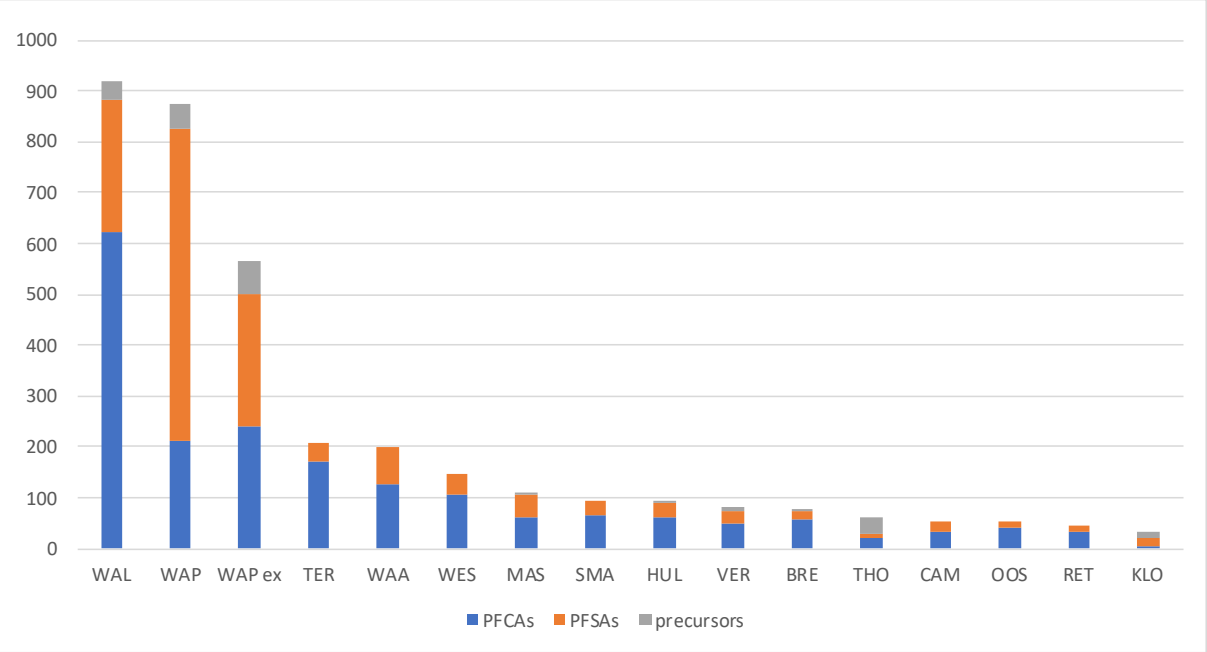
[14] De indeling is gebaseerd op de emissiefactor in het effluent en niet op de immissiefactor in het influent. Het effluent bepaald immers wat er uiteindelijk in het milieu terecht komt. Daarnaast blijken in veel gevallen de concentraties van de gemeten PFAS in het effluent hoger dan in het influent.

Tabel 4 Samenvatting van gemiddelde concentraties, berekende vrachten PFAS totaal per rwzi, en de emissiefactoren (vracht per inwonerequivalent per jaar). Behalve de totale waarden is ook de verdeling over de hoofdgroepen (PFCAs, PFSAs en precursors) weergegeven. De kleuren geven per blok (totaal PFAS, vracht of emissiefactor) de relatieve verschillen tussen locaties aan.

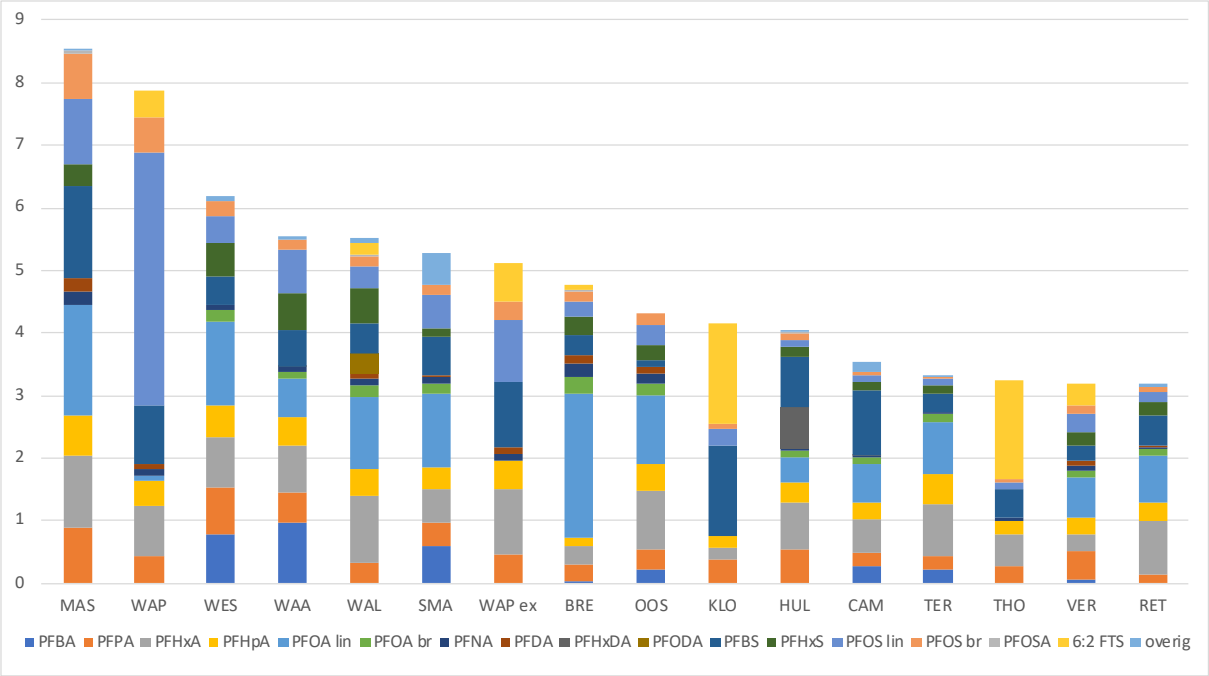
gewogen gemiddelde	BRE	CAM	HUL	KLO	MAS	OOS	RET	SMA	TER	THO	VER	WAA	WAL	WAP	WAP ex	WES
totaal PFAS (ng/l)	43,0	30,2	44,2	38,9	58,1	35,8	42,1	47,6	37,4	56,0	38,8	69,7	62,7	79,1	46,8	53,0
PFCAs	32,8	17,4	30,8	7,0	33,1	28,7	29,2	30,0	31,0	18,0	23,7	43,5	41,8	19,2	19,8	38,0
PFSAs	9,2	11,4	13,0	17,0	24,6	7,1	12,9	12,9	6,4	10,7	10,9	26,3	18,2	55,6	21,5	14,9
precursors	1,0	1,3	0,4	14,9	0,5	0,0	0,0	4,7	0,0	27,3	4,2	0,0	2,7	4,3	5,5	0,1
vracht (g/j)	75,0	54,3	90,5	32,9	106,1	51,4	45,3	104,2	206,9	59,3	81,8	202,8	933,4	872,6	564,9	148,7
PFCAs	57,1	31,3	63,0	5,9	60,4	41,2	31,4	65,7	171,8	19,1	49,9	126,4	622,0	211,8	239,2	106,8
PFSAs	16,1	20,5	26,7	14,3	44,8	10,2	13,9	28,2	35,2	11,3	23,0	76,4	271,4	613,5	259,6	41,7
precursors	1,8	2,4	0,8	12,6	0,8	0,0	0,0	10,3	0,0	28,9	8,9	0,0	40,1	47,3	66,2	0,3
emissiefactor mg/IE150 per jaar)	4,8	3,5	4,1	4,2	8,5	4,3	3,2	5,3	3,3	3,2	3,2	5,5	5,5	7,9	5,1	6,2
PFCAs	3,6	2,0	2,8	0,7	4,9	3,4	2,2	3,3	2,7	1,0	1,9	3,5	3,7	1,9	2,2	4,4
PFSAs	1,0	1,3	1,2	1,8	3,6	0,9	1,0	1,4	0,6	0,6	0,9	2,1	1,6	5,5	2,3	1,7
precursors	0,1	0,2	0,0	1,6	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	1,6	0,3	0,0	0,2	0,4	0,6	0,0



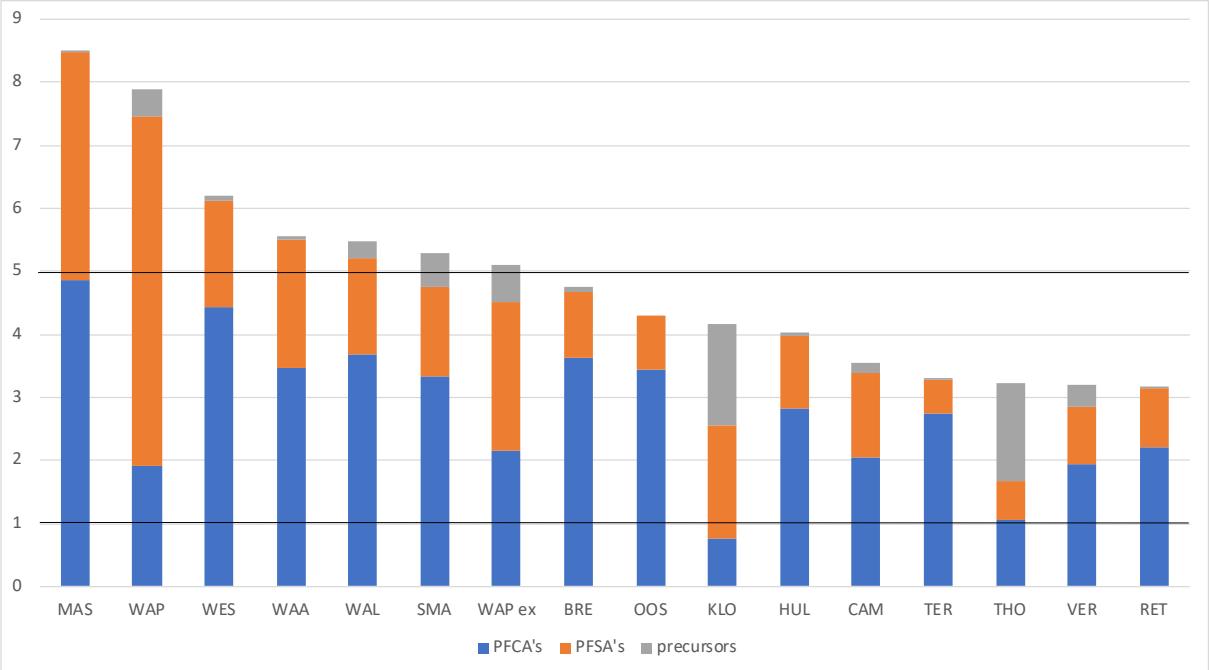
Figuur 8 Vracht (g/jaar) per individuele stof. WAP ex betreft de vracht exclusief de dagen met hoge piekconcentraties.



Figuur 9 Vracht (g/jaar) per hoofdgroep. Van hoog naar laag gesorteerd op vracht. WAP ex betreft de vracht exclusief de dagen met hoge piekconcentraties.



Figuur 10 Emissiefactor (mg/IE150 per jaar) per individuele stof. Van hoog naar laag gesorteerd op basis van emissiefactor. WAP ex betreft de vracht exclusief de dagen met hoge piekconcentraties.



Figuur 11 Emissiefactor (mg/IE150 per jaar) per hoofdgroep. WAP ex betreft de vracht exclusief de dagen met hoge piekconcentraties. De onderste lijn geeft de emissiefactor voor laag met PFAS belaste rwzi's weer, de bovenste lijn voor matig met PFAS belaste rwzi's (uit Derksen & Baltussen, 2021).

6 Duiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten nader geduid. Allereerst wordt ingegaan op de representativiteit van de resultaten. Vervolgens worden de concentraties geduid onder andere door ze vergelijken met oppervlaktewaternormen en om te rekenen naar PFOA equivalenten. De vrachten en emissiefactoren worden geduid door ze te vergelijken met andere rwzi's en de landelijke vrachten. Ook wordt de rol van PFAS precursors nader toegelicht. Tenslotte wordt aangegeven bij welke van de onderzochte nader onderzoek naar de bronnen van PFAS naar de riolering zinvol is.

6.1 Representativiteit resultaten

Bemonstering

Er is in dit onderzoek voor gekozen om alle rwzi's van waterschap Scheldestromen gedurende zeven aaneengesloten dagen te bemonsteren. Zo wordt een idee verkregen van de fluctuatie van PFAS concentraties in de tijd. Voor industriële bronnen kan deze fluctuatie groot zijn. Het zeven dagen aaneengesloten monsteren voor vrijwel alle rwzi's gelukt, alleen bij rwzi Mastgat is één dag vervallen en bij rwzi De Verseput zijn wel zeven dagen bemonsterd maar was de bemonsteringsperiode niet aaneengesloten. Daarnaast is er voor gekozen om de bemonstering van PFAS bij regenweer voort te zetten in verband met mogelijke afspoeling, natte depositie en/of uitspoeling van PFAS. Dit kan een route naar het riool zijn bij met PFAS verontreinigde terreinen. Alleen bij een extreme, niet representatieve situatie is de bemonstering afgebroken en is opnieuw bemonsterd.
Punt van aandacht is dat de er in Zeeland veel toerisme is, wat tot seizoensfluctuaties in de aangevoerde vuilvracht kan leiden. Deze fluctuaties zijn het grootst bij rwzi Retranchement en Westerschouwen maar ook bij de andere rwzi's is er variatie in de aanvoer van vuilvracht. Gedurende de monsterperiode in april was de belasting bij rwzi Retranchement en Westerschouwen rond de gemiddelde jaarbelasting.
Met de gevolgde bemonsteringswijze wordt verwacht dat er een redelijk representatief beeld is verkregen van de gemiddelde situatie.

Gemeten stoffen

Duidelijk is dat maar een heel klein deel van alle PFAS wordt gemeten en gemeten kán worden (<1%). In dit onderzoek zijn 30 PFAS gemeten. Sommige andere laboratoria hebben een iets uitgebreider analysepakket (tot 45 PFAS), maar vaak ook een hogere rapportagegrens. Verschillen in analysepakketten zitten vooral in precursors en vervangers van PFOA en PFOS die wel of niet worden gemeten. Alle laboratoria meten PFCA's en PFSA's. Deze subgroepen omvatten de bekende PFAS zoals PFOS en PFOA. PFOS en PFOA zijn de PFAS die het meest frequent in het milieu worden aangetroffen (maar ook het meest worden onderzocht). Het zijn volledig gefluoreerde verbindingen, die zeer stabiel zijn. Bij afbraak van precursors van PFAS worden met name de PFCA's met korte ketens (C4-C8) gevormd als stabiele eindproducten. Vanwege hun hoge stabiliteit zijn PFCA's en PFSA's zeer relevante subgroepen om te onderzoeken. Onderzoek naar bekende én onbekende precursors verdient meer aandacht. Meetmethoden die screenen op adsorbeerbaar organisch fluor (AOF), extraheerbaar organisch fluor (EOF), totaal oxideerbare precursors (TOP) en/of een brede screening op individuele PFAS kunnen daarbij in potentie nuttig zijn. In het huidige onderzoek zijn TOP analyses en AOF analyses niet nuttig gebleken: vanwege de hoge rapportagegrenzen konden niet of nauwelijks PFAS of absorbeerbaar organisch fluor worden aangetoond. Lagere rapportagegrenzen lijken wel mogelijk (Amato &Vughs, 2023). Wellicht is hiervoor aanpassing van de methode nodig.

Rapportagegrenzen

Zoals uit tabel 3 blijkt spelen verhoogde rapportagegrenzen in een groot aantal gevallen een rol bij het wel of niet aantreffen van stoffen. Ondanks dat bij de selectie van een laboratorium nadrukkelijk is gelet op de mogelijkheid om lage rapportagegrenzen te behalen blijkt de praktijk weerbarstig en zijn rapportagegrenzen soms verhoogd door bijvoorbeeld matrixstoring. Dit betekent dat het aantreffen van individuele PFAS wel met zekerheid kan worden vastgesteld, maar dat bij het niet aantreffen in sommige gevallen een verhoogde rapportagegrens een rol kan spelen.

6.2 Duiding concentraties

6.2.1 Variaties in concentraties

Variaties in effluentconcentraties in de tijd kunnen verschillende redenen hebben:

- Verschillen in aanvoer van stoffen in de tijd, bijvoorbeeld door industriële activiteiten.
  Op basis van de fingerprints (paragraaf 4.2) en verhoogde concentraties ten opzichte van andere rwzi's (paragraaf 4.3) is er bij een groot deel van de onderzochte rwzi's sprake van specifieke bronnen, bijvoorbeeld voor 6:2 FTS bij rwzi Kloosterzande en rwzi Tholen en voor PFOS bij rwzi Willem Annapolder.

- Variaties in de aangevoerde hoeveelheid water, dat wil zeggen regenweeraanvoer. Regenweeraanvoer kan enerzijds voor verdunning zorgen (bij gelijkblijvende vracht). Anderzijds is het ook mogelijk dat met afstromend hemelwater extra PFAS worden aangevoerd, bijvoorbeeld door afspoeling van terreinen waar PFAS-houdend blusschuim is toegepast. De invloed van variaties in regenweeraanvoer op de PFAS concentraties is niet in detail beschouwd. Op het eerste gezicht is geen invloed zichtbaar.
- Variaties in het zuiveringsrendement. Omdat alleen in effluent is gemeten kan hier geen uitspraak over gedaan worden. In z'n algemeenheid kan wel gesteld worden dat PFAS niet of nauwelijks verwijderd worden in rwzi's (Derksen & Baltussen, 2021).

6.2.2 Concentraties in PFOA-equivalenten

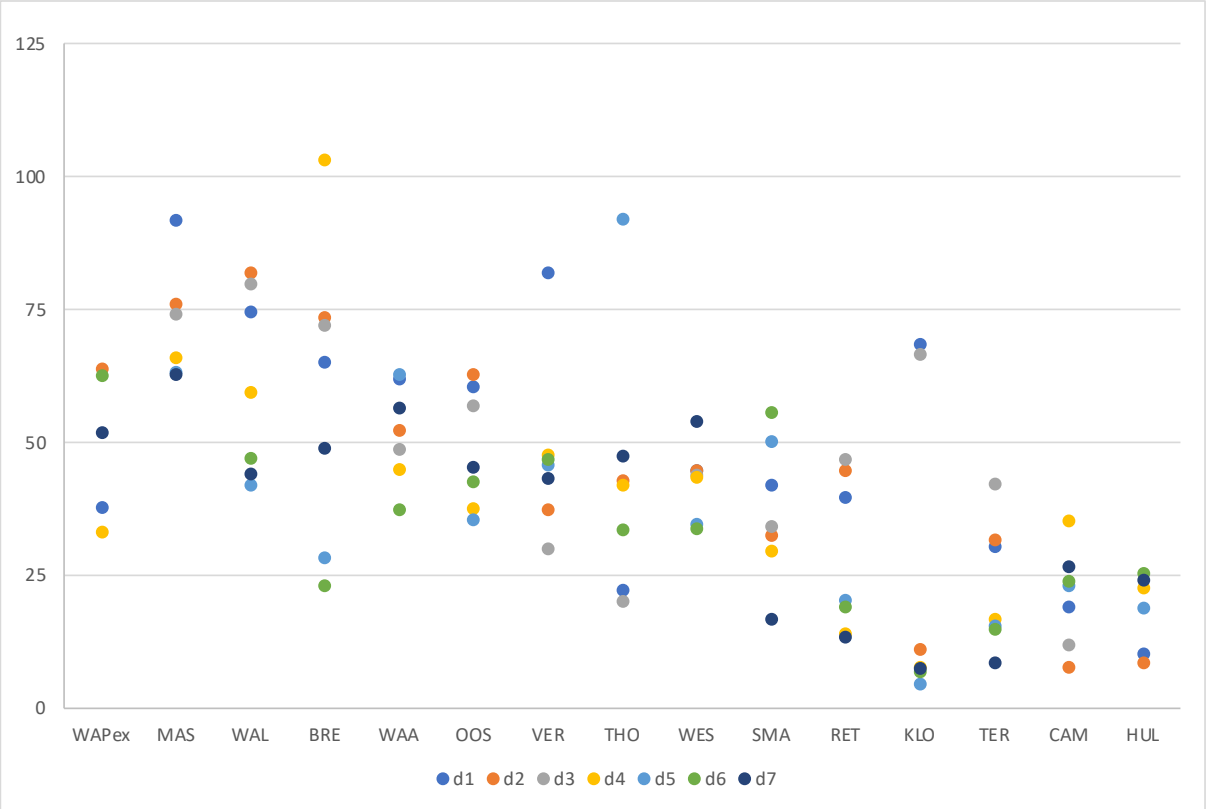
In risicobeoordelingen worden PFAS meer en meer als groep beschouwd en minder als individuele stoffen. Met behulp van deze Relatieve Potentie Factoren kan de toxiciteit van een mengsel van PFAS worden uitgedrukt in equivalenten van de toxiciteit van PFOA. Dit is vergelijkbaar met de Toxische Equivalent (TEQ) benadering die voor dioxines wordt gebruikt. Door Zeilmakers et al. (2018), Bil et al. (2021), Bil et al. (2022) en Smit & Verbruggen (2022) zijn voor verschillende PFAS Relatieve Potentie Factoren (RPF's) afgeleid op basis van semi-chronische levertoxiciteit in mannelijke ratten. Voor enkele stoffen was onvoldoende experimentele toxiciteitsdata beschikbaar. Voor deze stoffen zijn de RPF-waarden afgeleid door middel van read across, d.w.z. op basis van vergelijking met stoffen waarvoor de RPF wel bekend is.

De RPF-waarden voor stoffen die in dit onderzoek zijn aangetroffen staan in tabel 5. De volledige lijst met beschikbare RPF-waarden staat in bijlage 8. Een hogere RPF betekent een hoger milieurisico. Afhankelijk van de stof is deze 1000 keer minder toxisch (PFBS) tot 10 keer meer toxisch dan PFOA (PFNA en PFDA).

Tabel 5 Relatieve potentie factoren (RPF) voor PFAS, d.w.z. de potentie uitgedrukt ten opzichte van PFOA (Smit & Verbruggen, 2022). Alleen de RPF voor de stoffen die in dit onderzoek zijn aangetroffen zijn vermeld. Cn = aantal koolstofatomen in de gefluoreerde koolstofketen.

Stofnaam	Cn	Afkorting VU	CAS-nr	Relatieve Potentie Factor
Perfluoroalkyl carboxylzuren (PFCAs)				
Perfluorbutaanzuur	C4	PFBA	375-22-4	**0,05**
Perfluorpentaanzuur	C5	PFPeA	2706-90-3	*0,05*
Perfluorhexaanzuur	C6	PFHxA	307-24-4	**0,01**
Perfluorheptaanzuur	C7	PFHpA	375-85-9	*1*
Perfluoroctaanzuur, lineair	C8	l-PFOA	335-67-1	**1**
Perfluoroctaanzuur, vertakt	C8	br-PFOA	NVT	**1**
Perfluornonaanzuur	C9	PFNA	375-95-1	**10**
Perfluordecaanzuur	C10	PFDA	335-76-2	*10*
Perfluorundecaanzuur	C11	PFUnDA	2058-94-8	**4**
Perfluorhexadecaanzuur	C16	PFHxDA	67905-19-5	**0,02**
Perfluoroctadecaanzuur	C18	PFODA	16517-11-6	**0,02**
Perfluoroalkyl sulfonzuren (PFSAs)				
Perfluorbutaansulfonaat	C4	PFBS	375-73-5	**0,001**
Perfluorpentaansulfonaat	C5	PFPeS	2706-91-4	*0,6*
Perfluorhexaansulfonaat	C6	PFHxS	355-46-4	**0,6**
Perfluorheptaansulfonaat	C7	PFHpS	375-92-8	*2*
Perfluoroctaansulfonaat, lineair	C8	l-PFOS	1763-23-1	**2**
Perfluoroctaansulfonaat, vertakt	C8	br-PFOS	NVT	**2**
Precursors				
6:2 Fluorotelomeer sulfonaat		6:2 FTS	27619-97-2	**1**
Perfluoroctaansulfonamide		PFOSA	754-91-6	**2**
N-methylperfluoroctaan sulfonamidoazijnzuur		N-MeFOSAA	2355-31-9	**2**
N-ethylperfluoroctaan sulfonamidoazijnzuur		N-EtFOSAA	2991-50-6	**2**
8:2 Fluortelomeerfosfaatdiester		8:2 diPAP	678-41-1	-

Met behulp van de RPF-waarden zijn de concentraties in het effluent uitgedrukt in concentraties in PFOA equivalenten. De resultaten van deze berekeningen staan in bijlage 8 en figuur 12. De concentraties in ng PEQ/l lopen uiteen van 4,6 tot meer dan 100, met een uitschieter naar 419 ng PEQ/l.



Figuur 12 Gemeten concentraties omgerekend naar ng PFOA equivalenten per liter op de verschillende monsterdagen, exclusief twee hoge uitschieters bij rwzi Willem Annapolder (322 en 419 ng PFOA eq/l op d3 resp. d5). Gesorteerd op volgorde van de gemiddelde concentratie in ng PFOA eq/liter.

6.2.3 Vergelijking met normen

Vergelijking van concentraties met normen is een manier om de hoogte van de aangetroffen concentraties te duiden. Echter, er zijn in Nederland geen normen voor PFAS in afvalwater. Er zijn wel normen voor PFAS in oppervlaktewater en (bronnen voor) drinkwater. Deze normen zijn niet bedoeld voor afvalwater. Bij gebrek aan beter worden ze hier toch gebruikt om de gevonden concentraties te duiden en in perspectief te plaatsen.

Er zijn de laatste jaren diverse nieuwe (ad hoc) normen voor PFAS bij gekomen. Het RIVM heeft, mede op verzoek van een aantal waterschappen, een overzicht gemaakt van de reeds beschikbare methodieken om de risico's van PFAS te beoordelen voor een aantal belangrijke gebruiksfuncties van oppervlaktewater (Smit et al., 2023). Waar relevant is onderscheid gemaakt tussen risicobeoordelingen op basis van de huidige beleidsmatige of wettelijke normen en de beschikbare wetenschappelijke risicogrenzen. Deze risicogrenzen hebben (nog) geen formele status, maar zijn in de praktijk wel al bruikbaar om een schatting van de risico's te maken. Ook zijn recente ontwikkelingen benoemd waarmee op afzienbare termijn een aanpassing van de huidige methodiek of een nieuwe methodiek beschikbaar komt.

In dit rapport worden alleen de gebruiksfuncties 'waterkwaliteit algemeen (inclusief ecologie)' en 'drinkwater (inclusief bescherming van drinkwaterbronnen)' beschouwd. Risicobeoordelingen voor andere functies zoals zwemmen, drenken van vee, visconsumptie en irrigatie zijn buiten beschouwing gelaten. In tabel 6 worden de normen en richtwaarden behorende bij deze gebruiksfuncties samengevat. Voor het berekenen van de PFOA-equivalenten worden Relatieve Potentie Factoren (RPF's) gebruikt (zie paragraaf 6.2.2).

Tabel 6 Samenvatting van normen en richtwaarden voor de gebruiksfuncties 'waterkwaliteit algemeen (inclusief ecologie)' en 'drinkwater' (Smit et al., 2023). PEQ = PFOA equivalenten. HFPO-DA ('GenX') is in het huidige onderzoek niet geanalyseerd maar wordt voor de volledigheid wel vermeld.

Gebruiksfunctie	Scenario	Werkwijze/tool	Waarde	Status	Bron	Opmerkingen
Waterkwaliteit algemeen (inclusief ecologie)	Drie routes: directe blootstelling van waterorganismen (ecotoxiciteit), indirecte blootstelling van mensen (humane visconsumptie) en indirecte blootstelling vogels en zoogdieren (doorvergiftiging)	Vergelijking van concentraties in water met waterkwaliteits-normen	PFOS: 0,65 ng/l	Europees vastgestelde norm voor PFOS geïmplementeerd via het Besluit kwaliteit leefomgeving (Bkl) onder de Omgevingswet	Bijlage III Bkl	Humane visconsumptie is als meest gevoelige route bepalend voor de norm. RIVM heeft nieuwe risicogrenzen voor PFAS berekend met de gezondheidskundige grenswaarde van EFSA[15] als uitgangspunt (0,3 ng PEQ/l) en aangeboden aan IenW als advies voor herziene waterkwaliteitsnormen (Smit en Verbruggen, 2022). In de concept herziene Richtlijn Prioritaire Stoffen (onder de Europese Kader Richtlijn Water) is een AA-EQS (norm voor jaargemiddelde) van 4,4 ng PEQ/l voor de som van 24 PFAS opgenomen. NB: gebaseerd op bescherming van drinkwaterbronnen, niet beschermend voor humane visconsumptie
			PFOA: 48 ng/l HFPO-DA: 118 ng/l	Beleidsmatig vastgestelde normen voor PFOA en HFPO-DA ('GenX')	Website Risico's van stoffen (rvs.rivm.nl)	
Drinkwater (inclusief bronnen voor drinkwater)	Mensen drinken levenslang 2 liter water per dag	Wettelijke drink-waterkwaliteitseis som PFAS (per 12 januari 2026)	100 ng/l voor de som van 20 PFAS	Gepubliceerd in het Drinkwaterbesluit en toegepast	Van der Aa et al. (2022)	De somnorm komt voort uit de Europese Drinkwaterrichtlijn. De somnorm van 500 ng/l voor totaal-PFAS is niet overgenomen in het Drinkwaterbesluit. De minister van IenW wil de drinkwaterrichtwaarde in de toekomst opnemen als wettelijke waterkwaliteitseis in het Drinkwaterbesluit en bij beoordeling van lozingen (om drinkwaterinnamepunten te beschermen).
		Som-PEQ vergelijken met drinkwaterrichtwaarde	4,4 ng PEQ/l	Drinkwaterrichtwaarde gepubliceerd (niet wettelijke kwaliteitseis), toetswijze in ontwikkeling (Hartmann et al., 2023)	Schepens et al. (2023)	

[15] In 2020 heeft EFSA de gezondheidskundige grenswaarde voor PFAS herzien en een Toelaatbare Wekelijkse Inname (TWI) berekend van 4,4 ng/kg lichaamsgewicht per week voor de som van vier PFAS (PFOS, PFOA, PFNA en PFHxS).

Uit de vergelijking van de aangetroffen concentraties in het effluent met de normen en richtwaarden in oppervlaktewater en (bronnen voor) drinkwater blijkt het volgende:

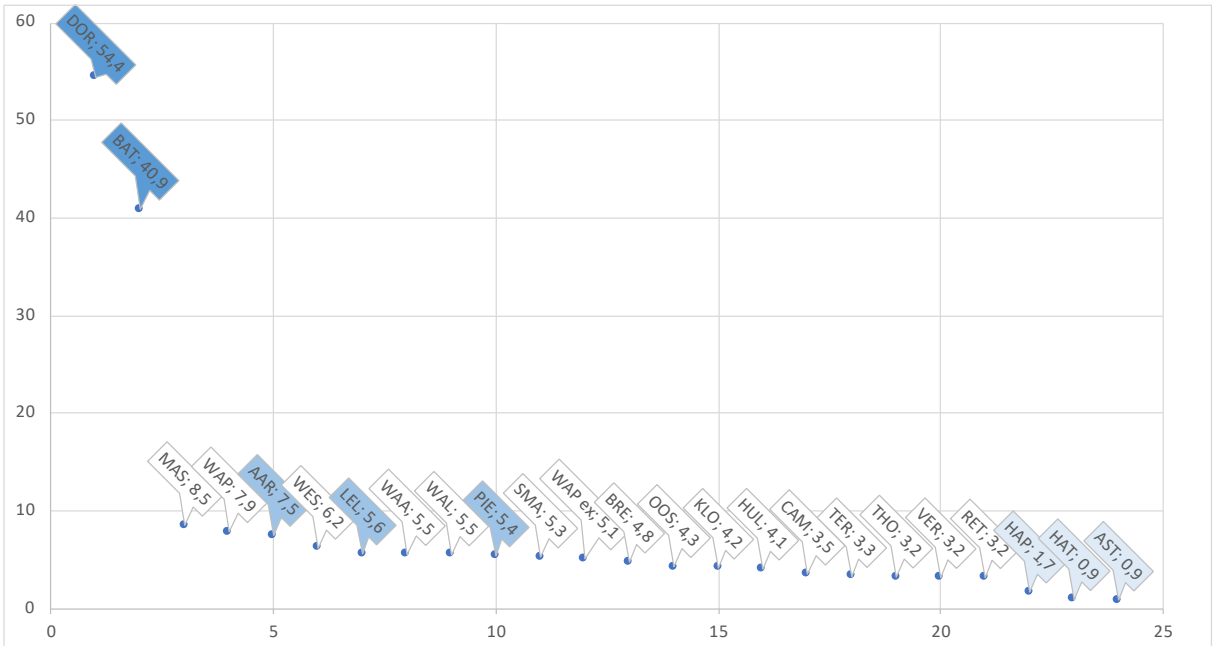
- De norm voor PFOA (48 ng/l) wordt niet overschreden.
- De norm voor PFOS is zeer laag (0,65 ng/l). Zodra PFOS wordt aangetoond is de concentratie hoger dan deze norm voor oppervlaktewater. Dit is voor alle effluenten het geval.
- De nieuwe risicogrenswaarden uit Smit & Verbruggen (2022) en de concept herziening Richtlijn Prioritaire Stoffen zijn zeer laag (0,3 ng PEQ/l reps. 4,4 ng PEQ/l). Deze waarden worden in alle effluenten overschreden.
- De norm voor de som van 20 PFAS (100 ng/l) wordt overschreden bij rwzi Waarde (1 dag) en rwzi Willem Annapolder (2 dagen).
- De drinkwaterrichtwaarde van 4,4 ng PEQ/l wordt in alle effluenten overschreden.

Bij lozing van rwzi-effluent op oppervlaktewater vindt verdunning plaats. De mate van verdunning verschilt per rwzi, van nagenoeg geen verdunning tot sterke verdunning (aandeel effluent minder dan 1%). Het hangt dus van de lokale situatie af of een effluentlozing tot overschrijding van de PFOS-norm in oppervlaktewater zal leiden.

6.3 Duiding vrachten en emissiefactoren

6.3.1 Vergelijking met landelijke emissiefactoren

In figuur 13 worden de emissiefactoren van de onderzochte rwzi's vergeleken met de emissiefactoren van de rwzi's die in Derksen & Baltussen (2021) zijn onderzocht. In dat onderzoek zijn de rwzi's ingedeeld in hoog (meer dan 20 mg PFAS/IE150 per jaar), matig (circa 5 mg PFAS/IE150 per jaar) en laag (circa 1 mg PFAS/IE150 per jaar) met PFAS belast. Uit figuur 13 blijkt dat de onderzochte rwzi's allemaal matig met PFAS belast zijn. Van de onderzochte rwzi's is de hoogst belaste rwzi ongeveer drie keer hoger belast dan de laagste.



Figuur 13 Emissiefactoren van de onderzochte rwzi's (wit) vergeleken met de rwzi's uit Derksen & Baltussen (2021). De rwzi's uit Derksen & Baltussen (2021) zijn ingedeeld in hoog met PFAS belast (donkerblauw), matig met PFAS belast (blauw) en laag met PFAS belast (lichtblauw).

6.3.2 Vergelijking met landelijke vracht

De vracht vanuit de onderzochte rwzi's varieert van 0,03 – 0,93 kg/jaar. Dit valt binnen de range van 0,04 – 2,1 kg/jaar per rwzi die in Derksen & Baltussen (2021) is berekend, hotspotlocaties Dordrecht en Bath uitgezonderd. De vracht was voor deze hotspotlocaties respectievelijk 21 kg/jaar en 13 kg/jaar. De variatie in vracht hangt zowel voor Zeeland als landelijk voor een belangrijk deel samen met verschillen in grootte van de rwzi's.

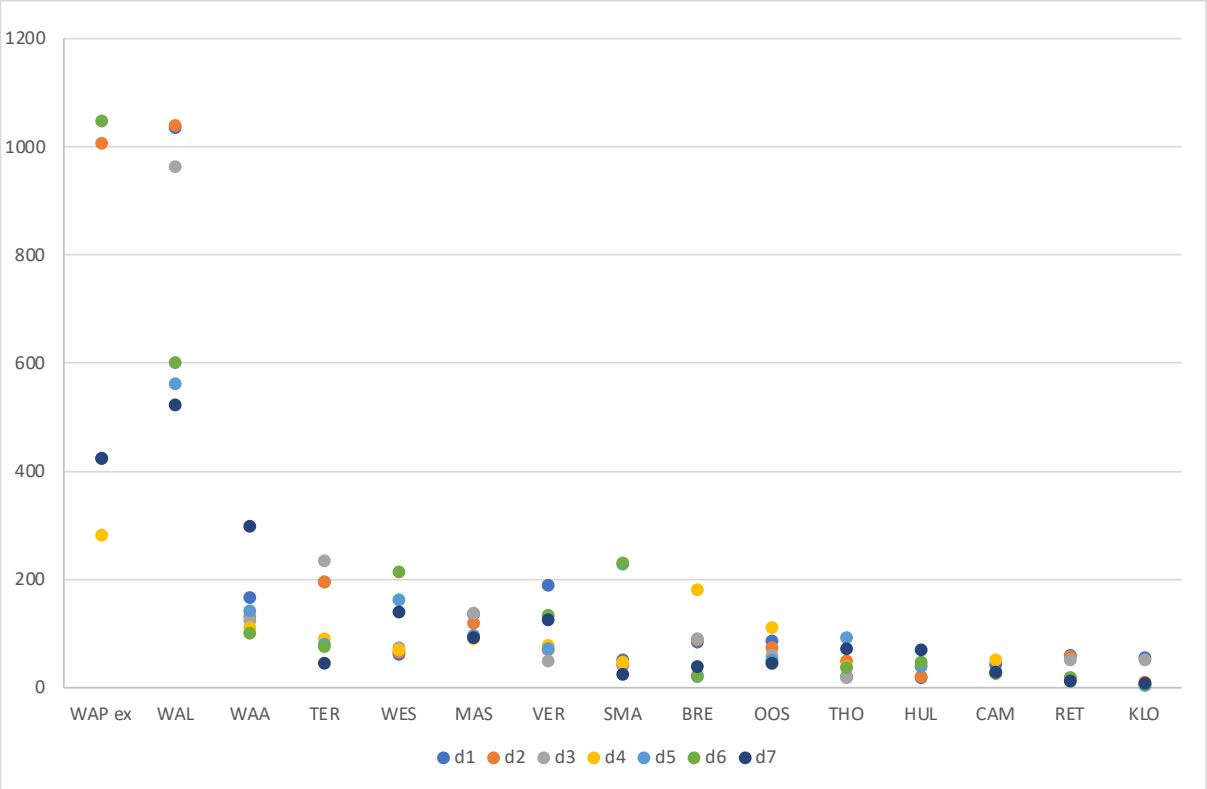
De totale vracht vanuit alle rwzi's die door Scheldestromen worden beheerd tezamen wordt op basis van de metingen geschat op 2,7 tot 3,2 kg/jaar. Deze range wordt bepaald door uit te gaan van de gemiddelde vracht

zonder en met de piekconcentraties. De jaarlijkse emissie van PFAS via het effluent van de Nederlandse rwzi's wordt door Derksen & Baltussen op circa 65 – 180 kg/jaar geschat. Het aandeel van de rwzi's die door Scheldestromen worden beheerd is ongeveer 2,5% van deze landelijke vracht. Dit komt overeen met de verhouding in behandelde vuillast.

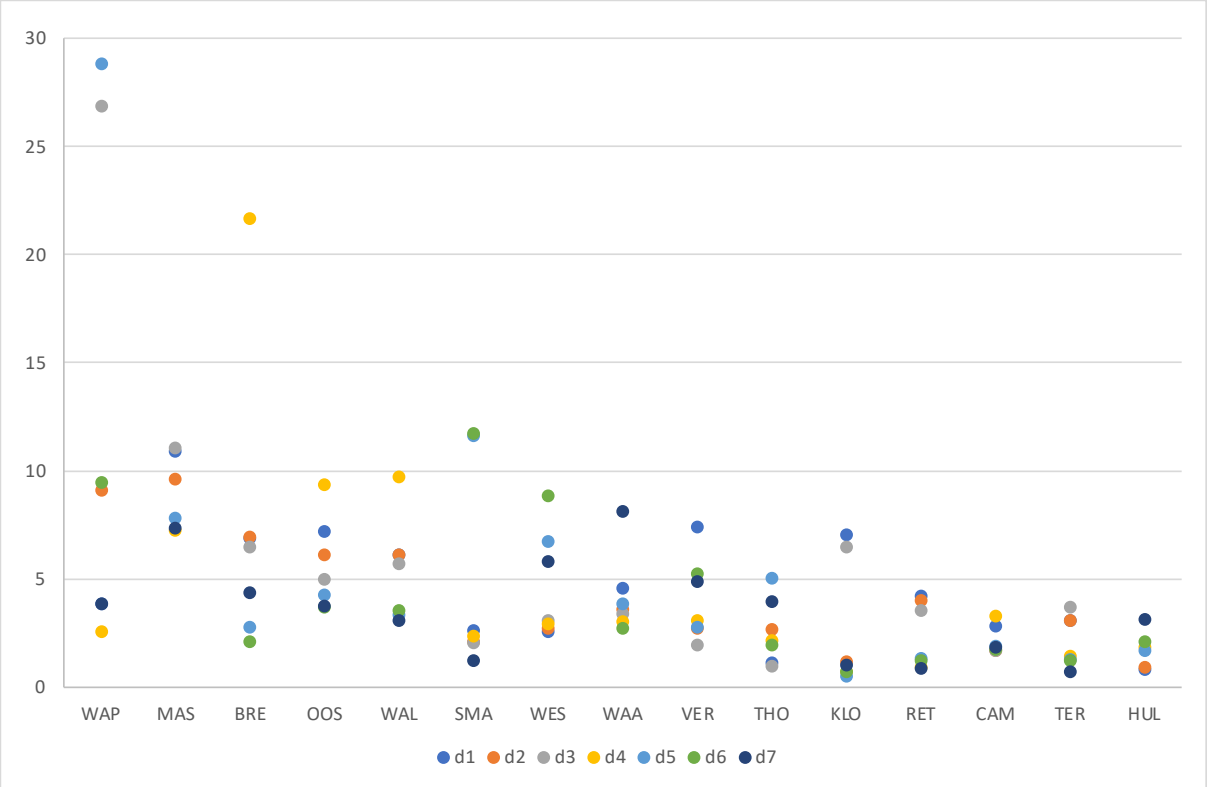
Bij al deze vrachtberekeningen en vergelijking moet de kanttekening geplaatst worden dat ze gebaseerd zijn op de groep van geanalyseerde PFAS, terwijl er vele duizenden PFAS zijn. De werkelijke vrachten PFAS liggen dus hoger. De analysepakketten waren nagenoeg gelijk.

6.3.3 Vrachten en emissies in PFOA equivalenten

De dagvrachten en dagelijkse emissiefactoren zijn omgerekend naar PFOA equivalenten, vergelijkbaar met de omrekening van de concentraties in paragraaf 6.2.2. De resultaten staan in bijlage 8 en in figuur 14 en 15.
Op basis van de vrachten scoren met name rwzi Willem Annapolder maar ook rwzi Walcheren hoog. Op basis van de emissiefactoren scoren rwzi Willem Annapolder en rwzi Mastgat hoog. Bij rwzi Mastgat is de vracht niet erg hoog, maar er is wel sprake van een relatief hoge belasting met PFAS.



Figuur 14 Dagvrachten omgerekend naar g PFOA equivalenten per jaar, exclusief twee hoge uitschieters bij rwzi Willem Annapolder (2971 en 3189 g PFOA eq/jaar op d3 resp. d5). Gesorteerd op volgorde van de gemiddelde dagvracht in g PFOA eq/jaar.



Figuur 15 Emissiefactoren omgerekend naar mg PFOA equivalenten/IE150 per jaar op de verschillende monsterdagen. Gesorteerd op volgorde van de gemiddelde emissiefactor in mg PFOA equivalenten/IE150 per jaar.

6.4 Rol precursors

Uit onder andere Derksen & Baltussen (2021) is gebleken dat PFAS precursors een belangrijke rol kunnen spelen in rwzi's: door omzetting van bekende en onbekende precursors in het influent kunnen gehalten van andere precursors en stabiele PFAS in het effluent toenemen. In het huidige onderzoek is alleen in effluent gemeten. Er kan daarom geen uitspraak worden gedaan over het al dan niet toenemen van precursors en/of stabiele PFAS in de rwzi.
Toch zegt de fingerprint wel iets over de mogelijke rol van PFAS-precursors: zo kunnen hoge (piek)concentraties van stabiele PFAS en/of de aanwezigheid van de precursor 6:2 FTS en verschillende FOSA's in het effluent duiden op de aanwezigheid van PFAS precursors in het influent. In het huidige onderzoek wordt vermoed dat precursors mogelijk een rol spelen bij rwzi Kloosterzande en Tholen (op basis van aanwezigheid van 6:2 FTS). Voor wat betreft stabiele PFAS spelen in veel gevallen ook verhoogde rapportagegrenzen een rol bij het wel of niet aantreffen (zie tabel 3) zodat geen betrouwbare uitspraak over kan worden gedaan over de rol van precursors bij het wel of niet gevormd worden in de rwzi.

Om meer inzicht te krijgen in de aanwezigheid van precursors in het effluent zijn AOF metingen en TOP-analyses uitgevoerd op mengmonsters van het effluent. Door hoge rapportagegrenzen hebben deze metingen in het huidige onderzoek echter geen aanvullende informatie opgeleverd.

6.5 Waar is nader bronnenonderzoek zinvol?

In deze studie is per rwzi zowel gekeken naar concentraties in het effluent, vrachten als emissiefactoren. Elk op zich kunnen een reden zijn om nader onderzoek naar de voorliggende bronnen van PFAS te doen.

In tabel 7 worden de concentraties, vrachten en emissiefactoren samengevat en ten opzichte van elkaar gesorteerd (licht = laag, donker = hoog). Ook zijn de naar PFOA equivalenten omgerekende concentraties, vrachten en emissiefactoren opgenomen. Deze zijn meer risicogebaseerd en kunnen in theorie tot een andere prioritering leiden. In het huidige onderzoek is dit niet het geval. In de tabel is aangegeven voor welke rwzi's nader onderzoek het meest zinvol lijkt en wat daarvoor de reden is.

Uit tabel 7 komt naar voren dat, op basis van de concentratie in effluent, de vracht en de emissiefactor, onderzoek naar de voorliggende bronnen van PFAS op de riolering bij rwzi Willem Annapolder, rwzi Walcheren

en rwzi Mastgat de hoogste prioriteit heeft. Bij rwzi Waarde, Westerschouwen, Sint Maartensdijk, Tholen, Breskens, Oostbrug en Kloosterzande zijn op basis van de ‘fingerprint’ specifieke bronnen van PFAS waarschijnlijk. Bronnenonderzoek krijgt bij deze rwzi’s echter een lagere prioriteit omdat de concentraties, vrachten en emissiefactoren minder hoog zijn.

Welke specifieke bronnen aannemelijk zijn is op basis van de ‘fingerprint’ niet eenvoudig te zeggen: de aangetroffen PFAS kennen een groot aantal toepassingen danwel kunnen een afbraakproduct van vele verschillende PFAS-precursors zijn.

Tabel 7 Samenvatting concentraties, vrachten en emissiefactoren en indicatieve prioritering voor nader onderzoek naar bronnen voor PFAS op de riolering. Tevens is aangegeven of specifieke bron(nen) voor PFAS waarschijnlijk zijn. De kleurcodering geeft de volgorde ten opzichte van elkaar aan (licht = laag, donker = hoog). PEQ = PFOA equivalenten.

Rwzi	Code	Werkelijk belasting (IE150)	Concentratie (ng PFAS totaal/l)	Concentratie (ng PEQ/l)	Vracht (g/jaar)	Vracht (g PEQ/jaar)	Emissiefactor (mg PFAS per IE150 per jaar)	Emissiefactor (mg PEQ per IE150 per jaar)	Specifieke bron(nen) waarschijnlijk	Prioritering onderzoek naar bronnen	Onderbouwing
Walcheren	WAL	175.895	62,7	61,3	933,4	909,2	5,5	5,4	+	++	Hoge vracht, relatief hoge concentratie en emissiefactor; specifieke bron(nen)?
Willem Annapolder	WAP	106.736	79,1	141,6	872,6	1.334,6	7,9	12,1	+	+++	Hoge concentratie, vracht en emissiefactor; piekconcentraties; specifieke bron(nen)?
Terneuzen	TER	56.826	37,4	22,9	206,9	130,5	3,3	2,1	-	0	Vracht relatief hoog, maar concentratie en emissiefactor beperkt
Waarde	WAA	35.770	69,7	52,2	202,8	153,0	5,5	4,2	+	+	Concentratie, vracht en emissiefactor relatief hoog; specifieke bron(nen)?
Verseput	VER	26.597	38,8	47,6	81,8	102,5	3,2	4,0	-	0	Concentratie en emissiefactor relatief laag
Westerschouwen	WES	24.330	53,0	42,8	148,7	112,1	6,2	4,7	+	+	Concentratie, vracht en emissiefactor relatief hoog; specifieke bron(nen)?
Sint Maartensdijk	SMA	20.564	47,6	37,4	104,2	94,7	5,3	4,8	+	+	Concentratie, vracht en emissiefactor relatief hoog; specifieke bron(nen)?
Hulst	HUL	20.425	44,2	18,4	90,5	38,9	4,1	1,7	-	0	Concentratie en emissiefactor relatief laag
Tholen	THO	18.610	56,0	43,0	59,3	46,5	3,2	2,5	+	+	Concentratie relatief hoog; specfieke bron(nen) precursors?
Retranchement	RET	15.727	42,1	28,3	45,3	32,7	3,2	2,3	-	0	Concentratie, vracht en emissiefactor relatief laag
Breskens	BRE	15.652	43,0	59,2	75,0	75,0	4,8	7,3	+	+	Concentratie in PEQ relatief hoog; vracht in PEQ hoog; specifieke bron(nen)?
Camperlandpolder	CAM	15.415	30,2	21,1	54,3	32,7	3,5	2,1	-	-	Concentratie, vracht en emissiefactor laag
Oostburg	OOS	13.180	35,8	48,8	51,4	67,1	4,3	5,6	+	+	Concentratie, vracht en emissiefactor relatief laag; specifieke bron PFOA?
Mastgat	MAS	12.811	58,1	72,3	106,1	111,7	8,5	9,0	+	++	Concentratie en vracht relatief hoog; hoge emissiefactor duidt op specifieke bron
Kloosterzande	KLO	6.800	38,9	24,7	32,9	19,9	4,2	2,5	+	+	Concentratie en vracht relatief laag maar specfieke bron(nen) precursors?

7 Nadere beschouwing bronnen en routes

In dit hoofdstuk wordt – in algemene zin – ingegaan op mogelijke bronnen en routes van PFAS naar rwzi's. PFAS kent vele toepassingen. Dit maakt het aantal potentiële bronnen en routes groot. In bijlage 9 worden indicatieve schattingen van de emissie van PFAS in Nederland via verschillende routes en producten samengevat. Recent is bekend geworden dat ook sea spray aerosolen voor verspreiding van PFAS kunnen zorgen. Deze route is nog niet opgenomen in de bijlage 9. In deze paragraaf worden een aantal mogelijke bronnen en routes bronnen die kunnen bijdragen aan de emissie van PFAS via rwzi's nader beschouwd:

- *Achtergrondbelasting uit huishoudens*
- *Drinkwater*
- *Sea spray*
- *Blusschuim*
- *Stortplaatsen*
- *3M en Indaver*

Waar mogelijk is de beschouwing toegespitst op de situatie binnen het beheergebied van Scheldestromen. Deze beschouwing geeft inzicht in het belang van verschillende bronnen en routes en vormt – samen met de tabel in bijlage 9 en het verontreinigingspatroon per rwzi (de 'fingerprint') - het startpunt voor nader onderzoek naar de bronnen van PFAS naar de riolering van de onderzochte rwzi's.

7.1 Achtergrondbelasting

In Derksen & Baltussen (2021) is een algemene schatting gemaakt van de achtergrondbelasting vanuit huishoudens op basis van de drie rwzi's met de laagste emissie (rwzi Hattem, Asten en Hapert). Voor deze drie rwzi's loopt de emissie uiteen van 0,88 tot 1,7 mg/IE150/jaar. Uit figuur 13 (paragraaf 6.3.1) blijkt dat alle onderzochte rwzi's met een emissiefactor van 3,2 tot 8,5 mg/IE150/jaar ruim boven dit achtergrondniveau uitkomen. Er is dus – naast de emissie vanuit huishoudens - sprake van andere bronnen.

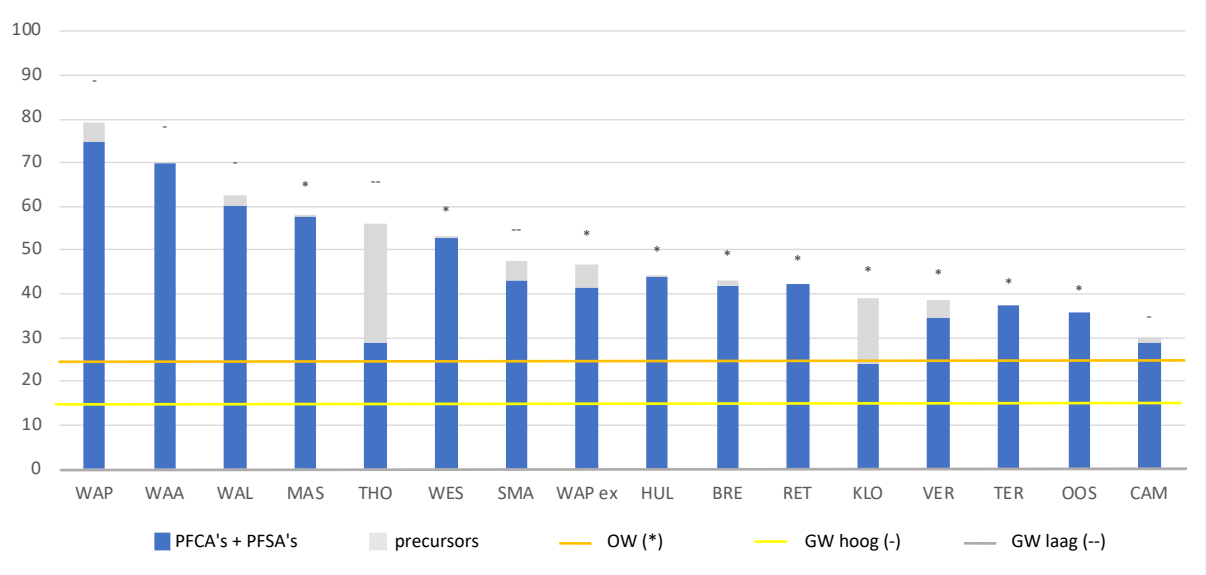
7.2 Drinkwater

Drinkwater vormt een belangrijke 'basis' voor afvalwater. De PFAS die al in drinkwater aanwezig zijn bepalend voor een deel de achtergrondbelasting van rwzi's. Het is bekend dat de PFAS gehalten in drinkwater kunnen variëren al naar gelang de gebruikte bron: de PFAS gehalten in drinkwater bereid uit oppervlaktewater zijn wat hoger dan drinkwater bereid uit grondwater.

In bijlage 10 worden de gehaltes in drinkwater uit verschillende Zeeuwse drinkwaterbronnen samengevat. Het betreft hier de som van de 20 PFAS die in de Europese Drinkwater Richtlijn worden genoemd, wat overeenkomt met de som van de gemeten PFCAs en PFSAs. In drinkwater bereid uit oppervlaktewater is het gemiddelde gehalte van deze som 24 ng/l, bij drinkwater bereid uit grondwater <1 ng/l (niet of nauwelijks aantoonbaar) of 15 ng/l, afhankelijk van de winning.

In figuur 16 worden de in effluent aangetroffen gemiddelde gehalten PFAS (PFCAs + PFSAs) vergeleken met de gemiddelde gehalten in drinkwater. Daarbij is elke rwzi gekoppeld aan een type winning (zie bijlage 10 voor details)[16]. Voor de volledigheid is ook de som van de precursors weergegeven. Uit figuur 16 blijkt dat alleen bij rwzi Kloosterzande de concentratie PFCAs + PFSAs verklaard kan worden door wat al in drinkwater aanwezig is[17]. Bij alle overige rwzi's worden meer PFAS aangetroffen dan al in het drinkwater aanwezig waren. Overigens wordt in het effluent van rwzi Kloosterzande naast PFCAs en PFSAs ook precursors aangetroffen. Er kan dan ook geconcludeerd worden dat de PFAS die in drinkwater aanwezig zijn een deel van de achtergrondbelasting van PFAS in effluenten kunnen verklaren, maar dat er bij alle rwzi's sprake is van andere bronnen van PFAS.

[16] Voor het verzorgingsgebied Noord-Beveland, Zuid-Beveland en Walcheren is onduidelijk hoeveel water uit de winning Ossendrecht en hoeveel uit de winning Huijbergen komt. Bij de indeling van de rwzi's is uitgegaan van worst case.
[17] Aanname hierbij is dat deze PFAS niet verwijderd worden in de rwzi, een aanname die op basis van Derksen & Baltussen (2021) gerechtvaardigd is.



Figuur 16 Gemiddelde concentratie PFCAs + PFSAs (= som van de 20 PFAS uit de Europese Drinkwater Richtlijn; blauwe kolommen) in effluent (in ng/l) vergeleken met de gemiddelde concentraties in drinkwater uit de verschillende Zeeuwse winningen. OW (oranje lijn) = gemiddelde concentratie in drinkwater bereid uit oppervlaktewater, hoort bij rwzi's met een *; GW hoog (gele lijn) = gemiddelde concentratie in drinkwater bereid uit grondwater uit winning Ossendrecht, hoort bij rwzi's met een – (zie ook voetnoot 16); GW laag (grijze lijn) = overig drinkwater bereid uit grondwater, geen PFAS aangetroffen, hoort bij rwzi's met een –.

7.3 Sea spray

Achtergrond

Er zijn verschillende signalen dat PFAS concentraties aan de kust verhoogd zijn. PFAS worden consequent aangetroffen in luchtmonsters en houden verband met sea spray aerosolen (SSA) (Amato et al., 2023). SSA zijn (zeer) kleine druppeltjes die ontstaan bij het breken van golven. In deze druppeltjes vindt verrijking van PFAS plaats. Hoe dit kan wordt in detail uitgelegd door Oldenkamp et al. (2022).

SSA-deeltjes kunnen grote afstanden afleggen in de atmosfeer voordat ze weer neerslaan op het aardoppervlak. Grote deeltjes slaan snel neer, kleinere SSA-deeltjes kunnen honderden tot duizenden kilometers afleggen. Voor deze kleinere deeltjes is droge depositie, dat wil zeggen het neerslaan onder invloed van zwaartekracht, van ondergeschikt belang. Voor deze kleinere deeltjes is natte depositie, dat wil zeggen regenval, de dominante route (Oldenkamp et al., 2022).

De route via SSA is niet voor elke PFAS even relevant. Volgens Amato et al (2023) en VITO (2023) worden PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFHxS en PFOS mogelijk via SSA verspreid. Voor meer details wordt verwezen naar bijlage 11.

Invloed sea spray in Zeeland

Zeeland ligt nabij de zee. Dit betekent dat natte en droge depositie van sea spray aerosolen mogelijk een rol spelen bij de belasting van de rwzi's. In bijlage 11 zijn de effluentconcentraties van de genoemde stoffen die een relatie met SSA hebben nader beschouwd. Er lijkt geen verband tussen het voorkomen van de betreffende PFAS in het rwzi effluent en de afstand tot de kust. Wat hier mogelijk meespeelt is dat in Zeeland met de Westerschelde en Oosterschelde meer grote watergebieden zijn waar aerosolen kunnen ontstaan.

7.4 Blusschuim

De toepassing van PFAS-houdend blusschuim is een bekende en significante bron van PFAS naar het milieu. De toepassing wordt uitgefaseerd (ECHA, 2022), maar er zijn nog steeds terreinen waar PFAS-houdend blusschuim is toegepast en tot verontreiniging van de omgeving leidt. Denk aan brandweerterreinen, oefenterreinen, vliegvelden en chemische industrieterreinen. Ook de verwerking van oude PFAS-houdende brandblussers is een belangrijke route naar het milieu.

De functie van de PFAS in blusschuim is die van fluorhoudende oppervlakteactieve stof: de PFAS vormen een film over het oppervlak van een brandende vloeistof om te voorkomen dat brandbare gassen ontsnappen en om

opnieuw ontbranden te voorkomen. Vanwege hun eigenschappen worden PFAS-houdende blusschuimen gebruikt voor het blussen van brandbare vloeistoffen zoals benzine, diesel of olie. Dit worden Klasse B branden genoemd. Het aandeel fluorhoudende schuimvormers in een formulering is 1,5 – 6,5%. Concentraties van individuele PFAS variëren van µg/l tot g/l. Het schuim wordt gemaakt door het schuimconcentraat te mengen met water tot een schuimoplossing. Deze waterige oplossing wordt dan bij toepassing in het aanzuigmondstuk van de blusser gemengd met lucht.

Naast PFAS bevat blusschuim ook andere oppervlakteactieve stoffen, oplosmiddelen en addivitieven. Elke formulering is uniek: deze verschillen tussen de verschillende merken, maar ook binnen hetzelfde merk in de tijd.

Er kunnen zeer veel verschillende PFAS worden toegepast in blusschuim. In het verleden zijn in blusschuim vooral C8 PFAS gebruikt zoals PFOS en PFOA. Deze C8 PFAS zijn uitgefaseerd en veelal vervangen door C6 PFAS, zoals PFHxS, PFHxA en gerelateerde stoffen. De PFAS die in het verleden of nog steeds in blusschuim worden toegepast zijn heel divers. Door ECHA (2022) en Wood et al. (2020) worden meer dan 60 individuele PFAS genoemd, waaronder stabiele PFAS uit de PFOS en PFOA groep, maar ook fluortelomeren (zoals 6:2 FTS) en anderen. In veel gevallen betreft het precursors die niet kunnen worden gemeten in reguliere analysepakketten, maar uiteindelijk wel kunnen afbreken tot stabiele PFAS, vooral PFHxS en PFHxA. Barzen-Hanson et al. (2017) hebben met een brede chemische screeningsmethode meer dan 240 verschillende PFAS aangetoond in PFAS houdend blusschuim, verdeeld over 57 groepen.

7.5 Stortplaatsen

In Jans & Berbee (2020) is het percolaatwater van stortplaatsen als een belangrijke potentiële bron van PFAS emissie aangemerkt. De emissie hangt sterk af van hetgeen aan PFAS-houdend afval is gestort, hoe groot te stortplaats is en hoe met het drainagewater wordt omgegaan. In Derksen & Baltussen (2021) is PFAS gemeten in het drainagewater van een stortplaats in Dordrecht. In dit water werden hoge concentraties van verschillende PFAS aangetroffen (ordegrootte µg PFAS totaal/l). Schattingen van de vrachten van (een beperkt aantal) stortplaatsen liggen in de ordegrootte van 1-2 kg/jaar (Jans & Berbee, 2020; Derksen & Baltussen, 2021).

7.6 3M en Indaver in Antwerpen

In het havengebied van Antwerpen bevinden zich twee bedrijven waarvan bekend is dat ze PFAS uitstoten: het Amerikaanse chemieconcern 3M en de afvalverbrandingsinstallatie van Indaver.

Bij 3M worden diverse PFAS geproduceerd, waaronder PFOS en ADONA. ADONA is niet geanalyseerd in deze meetcampagne. De omgeving van 3M, waaronder de Westerschelde, is verontreinigd met PFAS. 3M heeft aangekondigd alle PFAS productie te beëindigen tegen eind 2025 (https://nl.pfas.3m.com/pfas_uses).

Indaver is een afvalverbrandingsinstallatie (AVI) in het havengebied van Antwerpen. Bij dit bedrijf wordt PFAS-houdend afval uit onder andere België en Nederland verbrand. De installatie werkt volgens de richtlijnen van de BREF, een Europees referentiedocument dat de Best Beschikbare Technieken voorschrijft voor verbrandingsinstallaties. De temperatuur van de AVI van Indaver is hoger dan het wettelijk vereiste minimum van 850˚C. Indaver zelf geeft aan dat de verbrandingstemperatuur tussen de1000 en 1100˚C ligt (www.indaver.com), het RIVM houdt het op 950˚C (RIVM, 2022). Volgens een advies van het RIVM is het niet uit te sluiten dat bij AVI's, inclusief die van Indaver, er PFAS vrijkomen via de rookgassen (RIVM, 2022).

Het afvalwater van 3M en Indaver wordt niet op een Nederlandse rwzi geloosd. Echter, emissies via de lucht kunnen mogelijk leiden tot verhoogde gehalten in afstromend hemelwater dat op een rwzi die door Scheldestromen wordt beheerd terecht komt. Vermoed wordt dat de overheersende windrichting uit zuidwest is en dat de pluim van de rookgassen zich vooral in noordoostelijke richting uitstrekt (naar analogie met de Chemours fabriek in Dordrecht (Wintersen et al., 2020)). Dit zou betekenen dat de pluim zich vooral richting Noord-Brabant uitstrekt en niet richting Zeeland.

7.7 Indaver IWS

In de haven van Terneuzen ligt het bedrijf Indaver IWS (Industrial Waste Services). Dit bedrijf biedt een totaalservice voor tankreiniging en reiniging van procesapparatuur (https://indaver.com/nl/diensten/tank-and-industrial-equipment-cleaning#c2229). Hier worden onder andere tanks gereinigd die PFAS-houdend afval hebben vervoerd. Het afvalwater van Indaver IWS wordt geloosd op rwzi Terneuzen. Indaver is voornemens om via hun afvalwaterzuiveringsinstallatie (AWZI) uit te breiden met een Reverse Osmose installatie en te gaan lozen op de Westerschelde. Hiervoor is wel nog een vergunning nodig van RWS.

8 Conclusies en aanbevelingen

8.1 Conclusies

Aanpak

In deze meetcampagne zijn de effluenten van alle 15 rwzi's in het beheergebied van Waterschap Scheldestromen gedurende een week dagelijks bemonsterd en geanalyseerd op PFAS. Het betreft een mix van kleine, middelgrote en grotere rwzi's. Door deze rwzi's in het voorjaar gedurende een week dagelijks te bemonsteren, is de inschatting dat een redelijk representatief gemiddeld beeld is verkregen.

De effluenten zijn geanalyseerd op een pakket van 30 stoffen uit verschillende groepen van PFAS. Uit eerder onderzoek is gebleken dat PFAS precursors een belangrijk rol kunnen spelen in rwzi's. In veel gevallen lijkt er een toename te zijn van PFAS in het zuiveringsproces maar daar is geen sprake van. Het gaat slechts om omzetting van niet geanalyseerde (onbekende) precursors naar wel geanalyseerde (bekende) precursors en stabiele PFAS. In het standaard analysepakket wordt slechts een beperkt aantal PFAS-precursors gemeten. Om een indicatie te krijgen van de omvang van de onbekend PFAS precursors zijn aanvullend twee screeningsmethoden ingezet.

Resultaten

Ondanks dat bij de selectie van het laboratorium nadrukkelijk is gelet op lage rapportagegrenzen blijkt de praktijk weerbarstig en zijn rapportagegrenzen soms verhoogd door bijvoorbeeld matrixstoring. Dit betekent dat het aantreffen van individuele PFAS wel met zekerheid kan worden vastgesteld, maar bij een hoge rapportagegrens kan niet met zekerheid worden vastgesteld dat PFAS niet aanwezig zijn. Van de 30 onderzochte PFAS zijn er 20 tenminste eenmaal in effluent aangetroffen. In alle onderzochte effluenten zijn PFAS aangetroffen, het aantal individuele stoffen verschilt van 3 tot 15. Conform verwachting worden vooral stabiele PFAS met kortere koolstofketens uit de 'PFOA-groep' en de 'PFOS-groep' aangetroffen, met daarnaast met enige regelmaat enkele PFAS precursors. De totaal concentraties PFAS in effluent verschillen per dag en per rwzi, en lopen uiteen van 12,3 tot 229 nanogram PFAS totaal per liter. Dit valt binnen normale waarden bij andere rwzi's. De hoge concentraties betreffen uitschieters (vooral bij rwzi Willem Annapolder), van de totaalconcentraties ligt 95% onder de 100 ng/l. De aangetroffen concentraties overschrijden normen en risicogrenswaarden voor PFOS, PFOA en PFAS totaal in oppervlaktewater.

De screeningsmethoden naar precursors hebben in dit onderzoek geen aanvullende informatie opgeleverd. Een aantal individuele PFAS zijn bij diverse rwzi's consequent verhoogd ten opzichte van andere rwzi's. Dit duidt op mogelijk specifieke bronnen. Er is niet in detail gekeken naar een relatie tussen de concentratie van individuele PFAS en de dag van de week. Een dergelijke relatie zou kunnen duiden op een samenhang met bepaalde bedrijfsactiviteiten. Op het eerste gezicht lijkt een dergelijke relatie er niet te zijn.

De hoeveelheid PFAS die vanuit de onderzochte rwzi's met het gezuiverde afvalwater op het oppervlaktewater wordt geloosd (de vracht) varieert van 0,03 – 0,93 kg PFAS totaal per jaar per rwzi. Ook dit is vergelijkbaar met waardes die in andere studies zijn gevonden. De variatie in vracht hangt zowel voor Zeeland als landelijk voor een belangrijk deel samen met verschillen in grootte van de rwzi's. Het aandeel van de rwzi's die door Scheldestromen worden beheerd is ongeveer 2,5% van de landelijke vracht. Dit komt overeen met de verhouding in behandelde hoeveelheid afvalwater.

Rwzi's kunnen worden ingedeeld in hoog, matig en laag belast met PFAS. Geen van de 15 onderzochte rwzi's blijkt hoog of laag belast, ze worden allen op basis van de emissiefactoren ingedeeld als matig belast met PFAS (emissiefactor van 3,2 tot 8,5 mg PFAS totaal per inwonerequivalent per jaar). Binnen deze 15 rwzi's is de hoogst belaste rwzi is drie keer meer belast met PFAS dan de laagst belaste rwzi. Bij alle matig belaste rwzi's moet er sprake zijn van specifieke bronnen. De mate van belasting komt immers boven het achtergrondniveau uit.

Bij alle resultaten moet de kanttekening geplaatst worden dat ze gebaseerd zijn op de slechts de groep van geanalyseerde PFAS, terwijl er vele duizenden PFAS zijn. De werkelijke totaal concentraties, vrachten en mate van belasting met PFAS liggen dus hoger.

Waar is nader bronnenonderzoek zinvol?

Op basis van de concentratie in effluent, de vracht en de mate van belasting met PFAS, heeft onderzoek naar de voorliggende bronnen bij rwzi Willem Annapolder, rwzi Walcheren en rwzi Mastgat de hoogste prioriteit. Daarnaast zijn bij rwzi Waarde, Westerschouwen, Sint Maartensdijk, Tholen, Breskens, Oostbrug en

Kloosterzande op basis van het verontreinigingspatroon (de 'fingerprint') specifieke bronnen waarschijnlijk. Het bronnenonderzoek bij deze rwzi's krijgt echter een lagere prioriteit omdat concentraties, vrachten of mate van belasting met PFAS minder hoog zijn.

Mogelijke bronnen
In het rapport zijn diverse mogelijke bronnen en routes van PFAS via de riolering naar de rwzi nader beschouwd. Deze beschouwing geeft inzicht in het belang van verschillende bronnen en routes en vormen – samen met kennis over bronnen van PFAS uit landelijke onderzoeken en het verontreinigingspatroon per rwzi (de 'fingerprint') - het startpunt voor een nader onderzoek naar de bronnen van PFAS naar de riolering binnen het beheergebied van Scheldstromen.

Welke specifieke bronnen aannemelijk zijn is op basis van de 'fingerprint' niet eenvoudig te zeggen: de aangetroffen PFAS kennen een groot aantal toepassingen danwel kunnen een afbraakproduct zijn van vele verschillende afbreekbare PFAS (zogeheten PFAS-precursors). Een deel van het door de riolering aangevoerde afvalwater bestaat uit gebruikt drinkwater. De PFAS die in drinkwater aanwezig zijn kunnen een deel van de achtergrondbelasting met PFAS verklaren, maar bij alle rwzi's is daarnaast sprake van andere bronnen van PFAS. Een van deze mogelijke bronnen is verrijking van PFAS in sea spray aerosolen. De omvang en relevantie van deze diffuse bron voor de Zeeuwse situatie is lastig in beeld te brengen. Andere relevante bronnen voor de Zeeuwse situatie zijn locaties waar PFAS-houdend blusschuim is toegepast of wordt verwerkt, stortplaatsen en/of afvalverwerkers.

8.2 Aanbevelingen

Het waterschap heeft geen directe invloed op de achtergrondbelasting door PFAS in drinkwater of sea spray aerosolen. Aanbevolen wordt om samen met de provincie, gemeentes en omgevingsdienst op te trekken om de overige mogelijke relevante bronnen en routes in beeld te brengen. Te beginnen met de rwzi's met de hoogste prioriteit: rwzi Willem Annapolder, rwzi Walcheren en rwzi Mastgat. Idealiter worden daarbij ook de andere rwzi's, waarbij op basis van de fingerprint specifieke bronnen waarschijnlijk zijn, meegenomen. Dit zijn rwzi Waarde, Westerschouwen, Sint Maartensdijk, Tholen, Breskens, Oostbrug en Kloosterzande.

Aanbevolen wordt om voor deze rwzi's de ligging van mogelijke locaties waar PFAS kunnen vrijkomen in beeld te brengen:

- Terreinen waar PFAS-houdend blusschuim is toegepast, ofwel terreinen waar branden met brandbare vloeistoffen zoals benzine, diesel of olie zijn geblust. Denk aan brandweerterreinen, brandweeroefenterreinen, vliegvelden en chemische industrieterreinen.
- Stortplaatsen binnen het beheergebied van waterschap Scheldestromen. Voor deze locaties nagaan hoe met het drainagewater wordt omgegaan. Met het oog op PFAS zijn vooral stortplaatsen waar bedrijfsafval is gestort interessant.
- Locaties waar afval wordt verwerkt.

Om een beter beeld te krijgen van de invloed van specifieke bronnen op het afvalwater van bepaalde rwzi's, kan het zinvol zijn om de resultaten eerst te verifiëren door de meetcampagne met dezelfde opzet nogmaals te herhalen. Dit geldt met name voor rwzi's waar hoge piekconcentraties zijn gemeten, zoals bij rwzi Willem Annapolder. Hoge pieken hebben een grote invloed op de vracht naar het oppervlaktewater en kunnen tot piekconcentraties in het ontvangende water leiden met mogelijke ecologische effecten tot gevolg.

Er is niet in detail gekeken naar een relatie tussen de concentratie van individuele PFAS en de dag van de week. Een dergelijke relatie zou kunnen duiden op een samenhang met bepaalde bedrijfsactiviteiten. Op het eerste gezicht lijkt een dergelijke relatie er niet te zijn. Voor het goed kunnen vaststellen van een weekpatroon is het echter noodzakelijk om langdurig (meerdere weken) te meten. Dit lijkt niet erg kosteneffectief.

Als alternatief kan gedacht worden aan een aanpak zoals momenteel wordt uitgewerkt voor rwzi Lelystad[18]. In dit project wordt een methodiek ontwikkeld om de bron van PFAS en PFAS precursors in het influent van een rwzi op te sporen. Deze methodiek is inzetbaar op rwzi's met verhoogde PFAS-belasting waar de potentiële bron niet direct duidelijk is. Door stapsgewijs stroomopwaarts in het systeem te monsteren en deze bevindingen te combineren met gebiedskennis over de activiteiten die plaatsvinden wordt het zoekgebied naar de bron stapsgewijs verkleind. In dit project worden passive samplers gebruikt die gedurende langere tijd in het riool worden uitgehangen en daar PFAS opnemen. Op deze wijze worden ook pieken in concentraties ondervangen.

[18] Https://www.stowa.nl/onderwerpen/waterkwaliteit/nieuwe-stoffen/bronnen-van-pfas-precursors-het-influent-van-rwzi

9 Literatuur

Amato, E. & D. Vughs (2023). Brief literature review on the use of the TOP and the AOF method for the assessment of total PFAS. Differences between methodologies. KWR report 2023.106. Commissioned by Rijkswaterstaat. KWR, Nieuwegein.

Amato, E., F. Béen & D. Vughs (2023). PFAS in sea-spray aerosols. BTO report 2023.047, June 2023. KWR, Nieuwegein.

Baresel, C., A. Palm Counsin, M. Hörsing, M. Ek, H. Ejhed, A.-S. Allard, J. Magnér, K. Westling, C. Wahlberg, U. Fortkamp & S. Söhr (2015). Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants. Review on concentrations, quantification, behaviour, and removal options. Swedisch Environmental Research Institute (IVL). IVL-rapport B 2226.

BuRO (2020). Screening PFAS in voedselcontactmaterialen van papier en karton. SIGNAAL Handhaven NVWA 20-10. Bureau Risicobeoordeling & onderzoek (BuRO).

De Kort, M.J., C. J. de Jong, J. E. E. Ng-A-Tham, J. K. Verhoeven, P. E. Boon en A. J. Verschoor (2019). Verspreiding van GenX-stoffen in het milieu. Metingen in Nederland - 2013 – 2018. RIVM Rapport 2019-0083. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.

DCMR (2021). Beschikking project Aquarius. BESLUIT van Gedeputeerde Staten van Zuid-Holland. D.d. 2 juni 2021.

Derksen, A. & J. Baltussen (2021). PFAS in influent, effluent en zuiveringsslib. Resultaten van een meetcampagne op acht rwzi's. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA rapportnummer 2021-46.

Glüge, J., M. Scheringer, I.T. Cousins, J.C. DeWitt, G. Goldenman & D. Herzke (2020). An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Environmental Science: Processes & Impacts 12: 2345-2373.

Held, T. & M. Reinhard (2020). Remediation management for local and wide-spread PFAS contaminations. Umweltbundesamt (UBA), Dessau- Roßlau. UBA-Texte 205/2020.

ITRC (2020). History and use of per- and polyfluoralkyl substances (PFAS). Https://pfas-1.itrcweb.org/factsheetspage/PFASFactSheetHistoryandUseApril2020.pdf.

Jans, A. & R. Berbee, R. (2020). Bronnen van PFAS voor het Nederlandse oppervlaktewater. Onderzoek uitgevoerd in opdracht van IenW DGWB voor de Werkgroep Aanpak Opkomende Stoffen. Rijkswaterstaat-WVL.

Jonker, M.T.O. (2021). Poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS) in de Rijkswateren. Concentraties in water en biota tussen 2008 en 2020. Institute for Risk Assessment Sciences, Universiteit Utrecht (IRAS-UU). In opdracht van RWS-WVL.

Li, F., Q. Su, Z. Zhou, X. Liao, J. Zou, B. Yuan & W. Sun (2018). Anaerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer alcohol in anaerobic activated sludge: Metabolic products and pathways. Chemosphere 200: 124-132,

Mulder, Mirabella, Ellen van Voorthuizen & Jeroen Langeveld (2020). Verwijdering van organische microverontreinigingen. Handvatten voor de keuze van behandelingstechniek in combinatie met de benodigde hydraulische capaciteit. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA rapportnummer 2020-06.

Oldenkamp, Rik, Jacob de Boer & Ike van der Veen (2022). PFAS in sea spray. Vrije Universiteit Amsterdam. Rapport R22/007/E&H. In opdracht van Provincie Noord-Holland, Sector Omgevingsbeleid, Team Leefbaarheid.

Pancras, T, H. Slenders & L. Vredenborg (2021). PFAS in products and waste streams in The Netherlands. Arcadis, 's-Hertogenbosch.

RIVM (2022). Emissie en verspreiding van PFAS van afvalverbrandingsinstallatie Indaver. Advies over PFAS afvalverwerking en PFAS emissies. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven. Kenmerk 2022-0073/VLH/HdW/MVS/MB, 30 november 2022.

Schepens, M.A.A., J.D. te Biesebeek, J. Hartmann, N.G.F.M. van der Aa, R. Zijlstra & P.E. Boon (2023). Risk assessment of exposure to PFAS through food and drinking water in the Netherlands. RIVM report 2023-0011. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.

Sha, B., J.H. Johansson, P. Tunved, P. Bohlin-Nizzetto, I.T. Cousins & M.E. Salter (2022). Sea Spray Aerosol (SSA) as a Source of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) to the Atmosphere: Field Evidence from Long-Term Air Monitoring. Environmental Science & Technology 56, 228-238.

Smit, C.E. en E.M.J. Verbruggen (2022). Risicogrenzen voor PFAS in oppervlaktewater. Doorvertaling van de gezondheidskundige grenswaarde van EFSA naar concentraties in water. RIVM- briefrapport 2022-0074

Straková, J., Schneider, J., Cingotti, N. et al. (2021). Throwaway Packaging, Forever Chemicals: European wide survey of PFAS in disposable food packaging and tableware. Https://www.tegengif.nl/wp-content/uploads/2021/05/pfas_fcm_study_web.pdf.

Van der Aa, N.G.F.M., J. Hartmann & C.E. Smit (2022). PFAS in Nederlands drinkwater vergeleken met de nieuwe Europese Drinkwaterrichtlijn en relatie met gezondheidskundige grenswaarde van EFSA. RIVM-briefrapport 2022-0149. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.

Van Gijn, K., B. Ooms & A. van der Enden (2021). Literatuuronderzoek naar bronnen en gedrag van PFAS in afvalwater. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA rapportnummer 2021-47.

VITO (2023). PFAS Vlaanderen. Overzicht van PFAS metingen in zwevend stof en deposities aan de kust. VITO, Mol. Studie uitgevoerd in opdracht van: Departement Omgeving. Referentie: 2023/HEALTH/R/2948.

Wintersen A., J. Spijker, P. van Breemen & H. van Wijnen (2020). Achtergrondwaarden perfluoralkylstoffen (PFAS) in de Nederlandse landbodem. RIVM-briefrapport 2020-0100. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.

Xiao, F. (2017). Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. Water Research, 124, 482–495.

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

Bijlagen

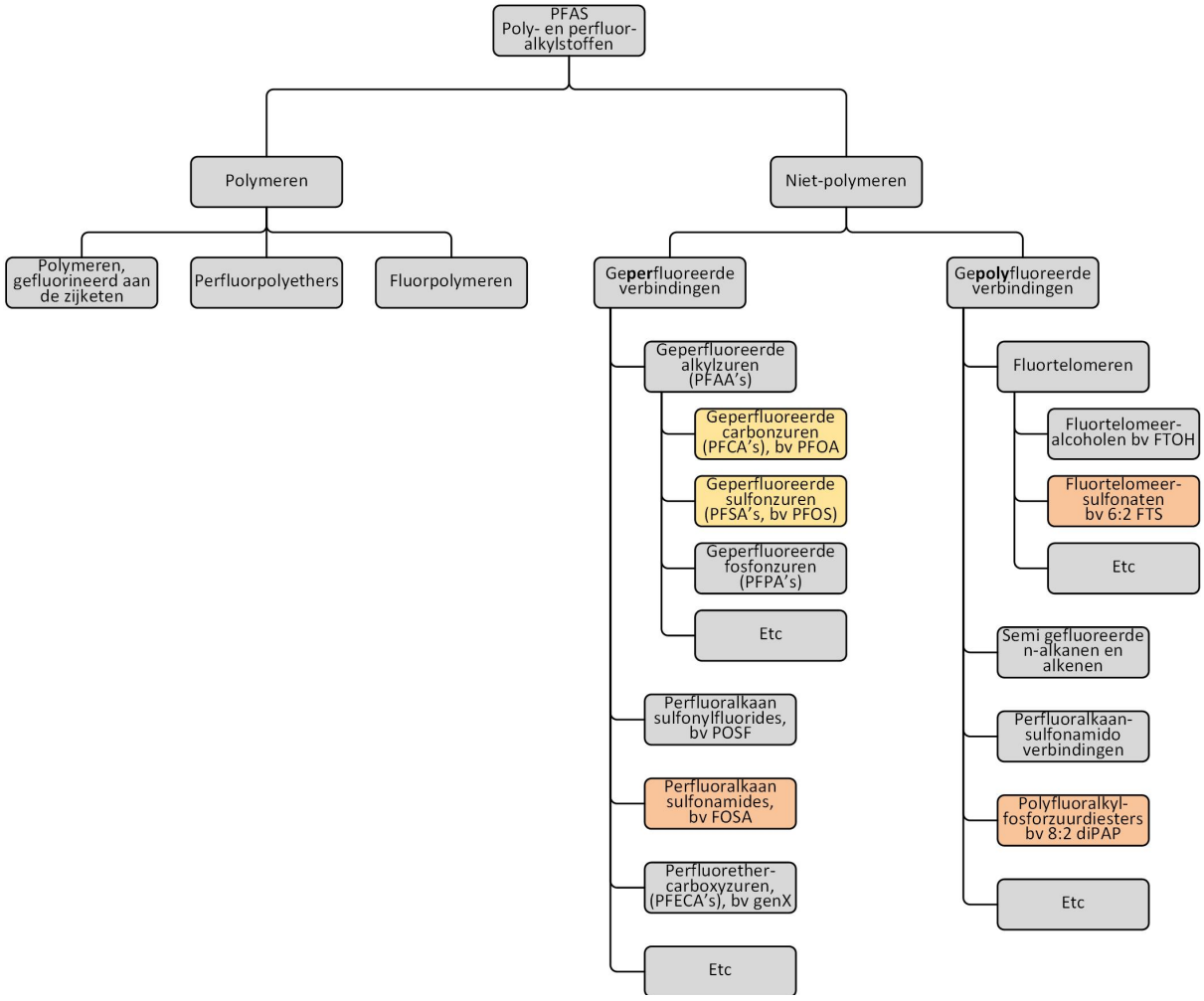
Bijlage 1 Gebruikte afkortingen en termen

4:2 FTS	2-(perfluorbutyl)ethaan-1-sulfonzuur (4:2 fluortelomeersulfonzuur)
6:2 FTS	2-(perfluorhexyl)ethaan-1-sulfonzuur (6:2 fluortelomeersulfonzuur)
8:2 diPAP	8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester
8:2 FTS	2-(perfluoroctyl)ethaan-1-sulfonzuur (8:2 fluortelomeersulfonzuur)
10:2 FTS	2-(perfluordecyl)ethaan-1-sulfonzuur (10:2 fluortelomeersulfonzuur)
AOF	Analyse op Adsorbeerbaar Organisch Fluor
ADONA	Ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur
AFFF	Aqueous Film Forming Foam; een type brandblusschuim dat gebruikt wordt voor vloeistofbranden
Awzi	Afvalwaterzuiveringsinstallatie
BrPFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur (vertakt)
BrPFOS	Perfluoroctaansulfonzuur (vertakt)
Cx	Aanduiding voor het aantal koolstofatomen in de gefluoreerde keten
DONA	4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur
Debietsproportioneel	Het verzamelde monster is representatief voor optredende fluctuatie in de geloosde stroom effluent dat de rioolwaterzuiveringsinstallatie verlaat
EOF	Analyse op Extraheerbaar Organisch Fluor
EtFOSA	N-ethyl perfluoroctaansulfonamide
EtFOSAA	N-ethyl-perfluoroctaan sulfonamidoazijnzuur
Fingerprint	De verdeling over de verschillende individuele PFAS en de onderlinge verhouding daarin
IE	Inwonerequivalent (IE). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de capaciteit en de belasting van een rwzi uit te drukken. Er zijn verschillende soorten IE. De belasting (of vuillast) kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water.
IE150	Inwonerequivalent gebaseerd op een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per dag.
LPFBS	perfluorbutaansulfonzuur (lineair)
LPFDS	perfluordecaansulfonzuur (lineair)
LPFHpS	perfluorheptaansulfonzuur (lineair)
LPFHxS	perfluorhexaansulfonzuur (lineair)
LPFOS	perfluoroctaansulfonzuur (lineair)
LPFPeS	perfluorpentaansulfonzuur (lineair)
MinIenW	Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat
ng/l	Nanogram per liter, oftewel een miljardste gram per liter
N-MeFOSAA	N-methylperfluoroctaansulfonamidoazijnzuur
NVWA	Nederlandse Voedsel- en Warenautoriteit
PFAS	Per- en polyfluoralkylstoffen
PFAS(x)	Gebruikt wanneer PFAS-concentraties zijn gesommeerd; x geeft het aantal PFAS-verbindingen aan dat is meegenomen in de sommatie
PFBA	Perfluorbutaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFCA	Perfluoroalkyl carboxylic acid; perfluoralkylcarbonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFDoA	Perfluordodecaanzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur
PFHpA	Perfluorheptaanzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFOA	Perfluoroctaanzuur
PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPeS	Perfluorpentaansulfonzuur
PFSA	Perfluoralkyl sulfonic acid; perfluoralkylsulfonzuur
PFTDA	Perfluortridecaanzuur
PFUdA	Perfluorundecaanzuur

Read across	Methode waarbij een ontbrekende waarde voor een stofeigenschap (bijvoorbeeld toxiciteit) wordt afgeleid op basis van vergelijking met stoffen waarvoor deze stofeigenschappen wel bekend is
Rwzi	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
TOP	Analyse op Total Oxidizable Precursors (Totaal Oxideerbare Precursors)
µg/l	Microgram per liter, oftewel een miljoenste gram per liter
Verontreinigingspatroon	De verdeling over verschillende individuele PFAS en de onderlinge verhouding daarin

Bijlage 2 Toelichting op onderzochte PFAS en gedrag in de waterzuivering

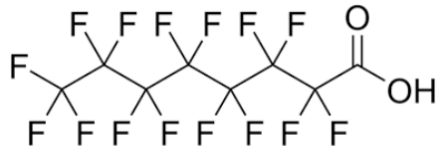
De in de meetcampagne onderzochte groepen van PFAS en hun gedrag in de waterzuivering worden in deze bijlage kort toegelicht. De volledige lijst met geanalyseerde individuele PFAS is terug te vinden in bijlage 4. Voor de motivatie voor selectie van dit analysepakket zie paragraaf 3.4. De toelichting op de groepen van PFAS is grotendeels overgenomen uit Pancras et al. (2018).



Figuur 1 Groepen van PFAS. Overgenomen uit Derksen & Baltussen (2021). De in deze meetcampagne onderzochte stofgroepen zijn geel (stabiele PFAS) of oranje (PFAS-precursors) weergegeven en worden in paragraaf 2.2 kort toegelicht.

Onderzochte groepen van PFAS

PFCA's: PFOA-gerelateerde stoffen
Geperfluoreerde carbonzuren (PFCA's) zijn stoffen die bestaan uit een geperfluoreerde koolstofketen met een lengte tussen de 2 en 16 koolstofatomen, met op het einde een carbonzuur als functionele groep. Het aantal koolstofatomen (C) wordt gebruikt om de lengte van de koolstofketen aan te duiden. Perfluoroctaanzuur (PFOA, ook wel C8 genoemd) is de meest aangetroffen PFCA. PFOA is veel gebruikt als hulpstof voor de productie van fluorpolymeren met name PTFE, zoals bij de productie van Teflon door DuPont (tegenwoordig Chemours) in Dordrecht. In 2012 heeft DuPont het gebruik van PFOA in de productieprocessen beëindigd en vervangen door de GenX-technologie (Zeilmaker et al., 2016).
PFOA heeft 8 koolstofatomen, bestaande uit zeven geperfluoreerde koolstofatomen en een carbonzuur groep met daarin het achtste koolstofatoom (zie figuur 2 voor de structuur van PFOA).



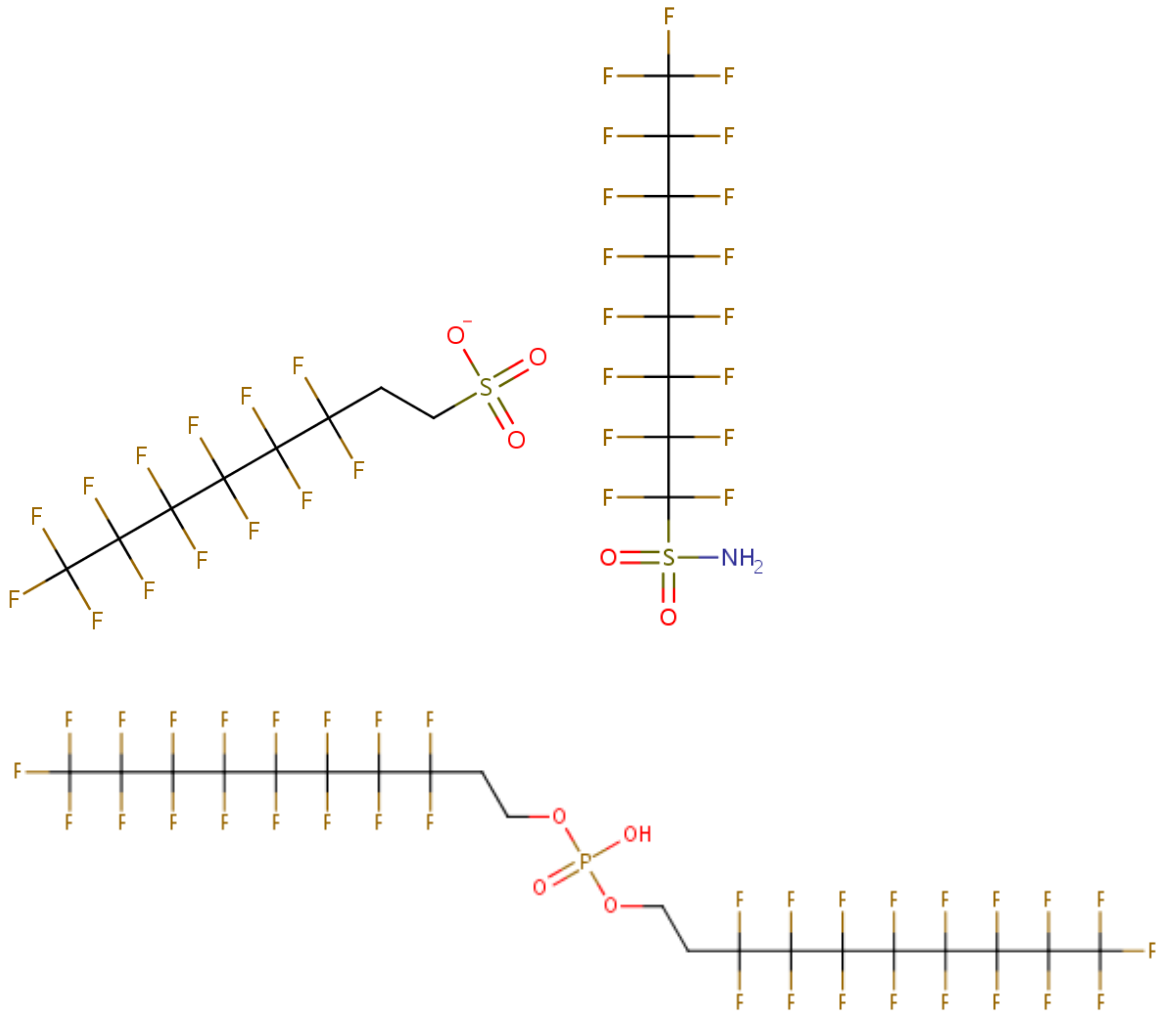
Figuur 2 Chemische structuur van PFOA.

PFSA's: PFOS-gerelateerde stoffen
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. 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 perfluoroctaansulfonzuur, bestaat uit een keten van acht volledig gefluoreerde koolstofatomen met een sulfonaat groep als functionele groep aan het laatste koolstofatoom (zie figuur 3 voor de structuur van PFOS). PFOS is het meest bekende perfluoralkylsulfonzuur. In toenemende mate worden PFSA's met korte ketens gebruikt als vervanger van PFOS, bijvoorbeeld PFBS (perfluorbutaansulfonzuur, een C4 PFSA).

Figuur 3 Chemische structuur van PFOS.

Fluortelomeersulfonaten, polyfluoralkylfosforzuurdiesters en perfluoralkaansulfonamides: precursors
Precursors zijn PFAS die kunnen worden afgebroken tot stabiele PFCA's of PFSA's. Dit kunnen fluortelomeer afgeleide stoffen zijn, maar ook gefluoreerde polymeren met een of meer poly- of pergefluoreerde zijketens (OECD, 2018). Er zijn zeer veel mogelijke precursors. Door OECD (2018) zijn er meer dan 1000 geïdentificeerd. In reguliere PFAS-analyses worden en kunnen slechts een beperkt aantal precursors gemeten worden. In deze meetcampagne zijn precursors uit drie groepen onderzocht (zie figuur 4):

1. Fluortelomeersulfonaten
   Een voorbeeld van deze stofgroep is 6:2 fluortelomeer sulfonaat (6:2 FTS). 6:2 FTS bestaat uit 6 volledig gefluoreerde koolstofatomen, 2 niet gefluoreerde koolstofatomen en een sulfonaatgroep. Het is een voorbeeld van een PFCA-precursor. 6:2 FTS wordt voor verschillende doeleinden als vervanger van PFOS gebruikt, onder andere in brandblusschuim en als oppervlakte-actieve stof bij industriële toepassingen.
2. Polyfluoralkylfosforzuurdiesters
   Een voorbeeld van deze stofgroep is 8:2 fluortelomeer fosfaatdiester (8:2 diPAP). PAP's worden onder andere gebruikt in de papierindustrie.
3. Perfluoralkaansulfonamides
   Een voorbeeld van deze stofgroep is perfluoroctaansulfonamide (PFOSA). Dit is een voorbeeld van een precursor die kan afbreken tot PFOS.



Figuur 4 Chemische structuur van 6:2 FTS (linksboven), 8:2 diPAP (onder) en PFOSA (rechtsboven). Bron: www.comptox.epa.gov.

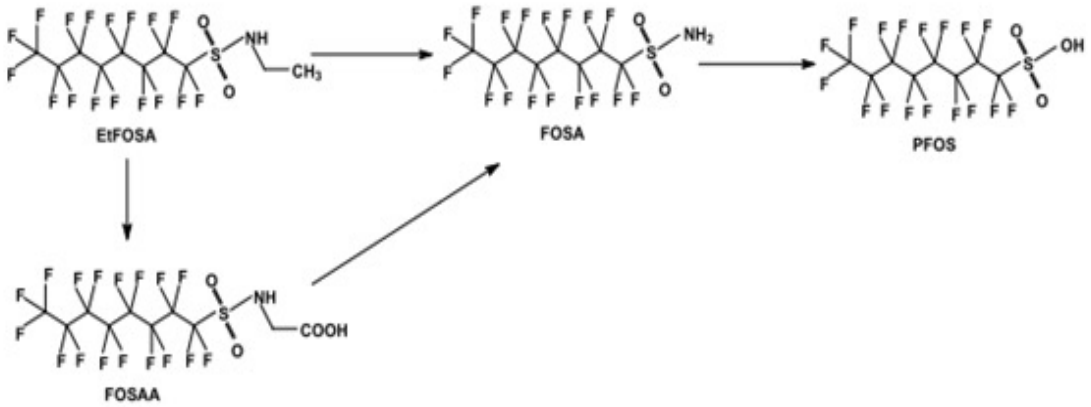
Gedrag van PFAS in de waterzuivering

Afbraak

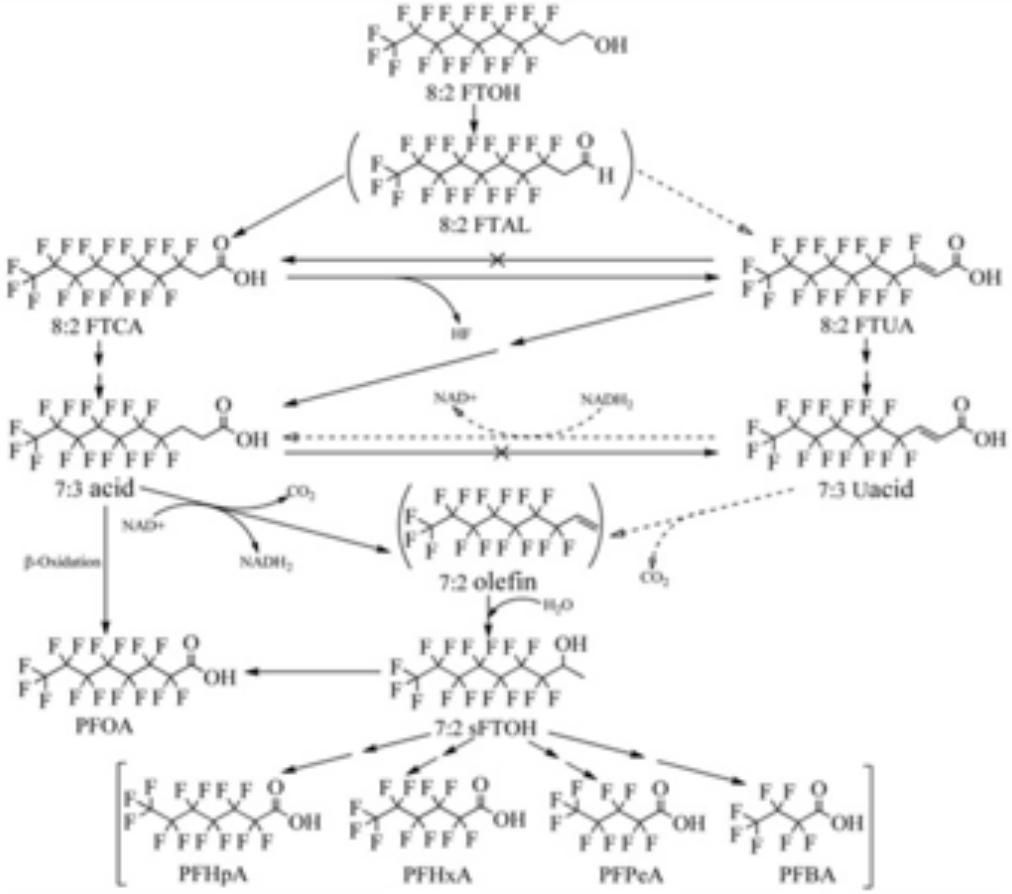
Precursors kunnen afbreken tot stabielere PFAS zoals PFOA, PFOS of andere PFAS met kortere koolstofketens. Precursors krijgen om die reden steeds meer aandacht. Maar over de toepassingen, het gedrag, de afbraakroutes en de eindproducten van de afbraak is nog veel onbekend. In Van Gijn et al. (2021) worden een groot aantal afbraakroutes toegelicht. In veel gevallen worden andere precursors als tussenstap in het afbraakproces gevormd. Figuur 5, 6 en 7 geven enkele voorbeelden van afbraakroutes van precursors. In alle gevallen worden als eindproduct stabiele PFAS met een ketenlengte van C4 tot en met C8 gevormd.

Op basis van literatuur en de meetcampagne van Derksen & Baltussen (2021), concluderen Van Gijn et al. (2021) dat de gehalten van de meeste perfluorverbindingen (zoals PFOS en PFOA gerelateerde stofgroepen) toenemen in de rwzi, hetgeen verklaard kan worden door vorming van deze stoffen uit precursors. Een aantal subgroepen binnen de polyfluorverbindingen nemen over het algemeen af in de rwzi, maar deze afnames zijn niet genoeg om de toenames in perfluorverbindingen te verklaren. Dit betekent dat er nog onbekende precursors in het water zitten. Andere subgroepen binnen de polyfluorverbindingen, met name met een sulfonaat of carbonzuurgroep, nemen niet altijd duidelijk af. Deze subgroepen zijn stabieler in rwzi's dan de andere subgroepen binnen de polyfluorverbindingen.

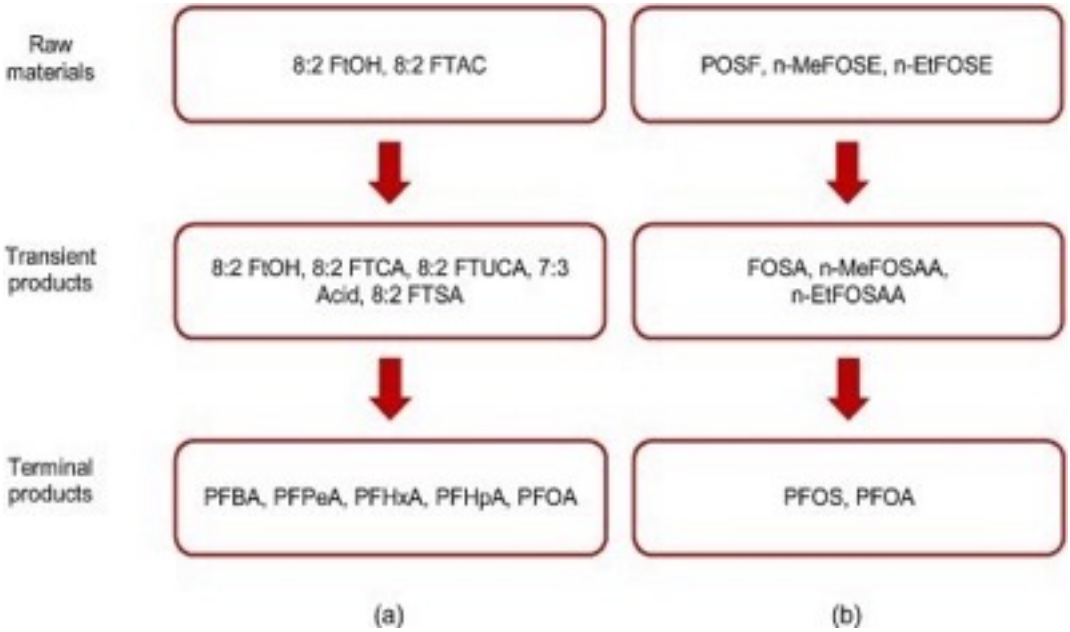
Precursors lijken in aanwezigheid van zuurstof (dat wil zeggen onder aerobe omstandigheden) beter af te breken dan onder zuurstofloze (anaerobe) omstandigheden (Eggen et al., 2019).



Figuur 5 Een voorbeeld van afbraak van perfluoroctaansulfonamides (Zabaleta et al., 2018).



Figuur 6 Een voorbeeld van de afbraak van de perfluortelomeeralcohol 8:2 FTOH (Li et al., 2018).



Figuur 7 Een voorbeeld van de afbraak van enkele perfluortelomeer verbindingen (a) en perfluorsulfonamides (b).

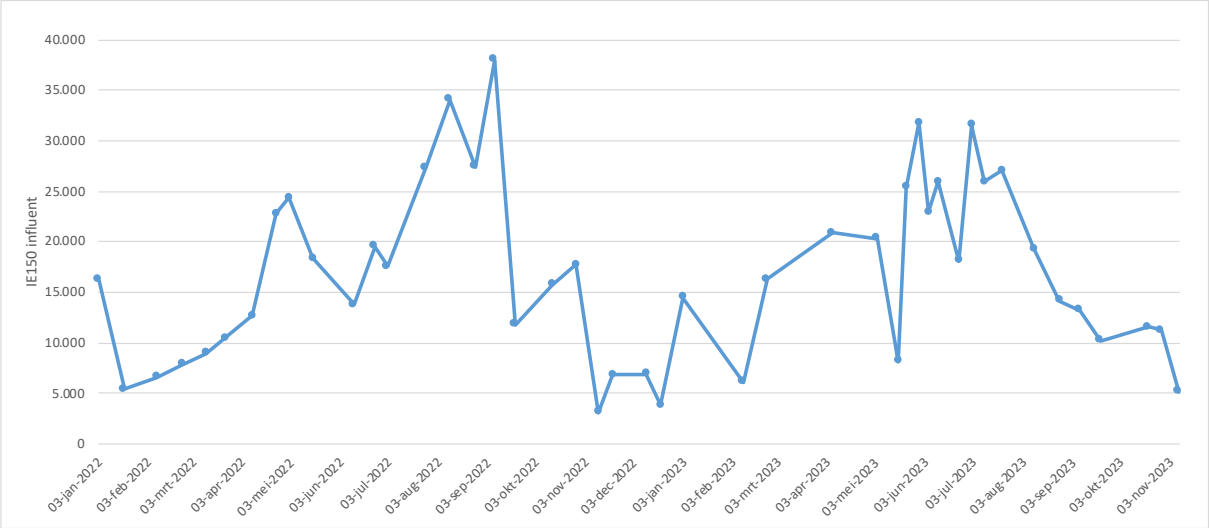
Sorptie
Normaliter worden verdelingscoëfficiënten gebruikt om de verdeling van een stof tussen de vaste fase en water te beschrijven. Het sorptiegedrag van PFAS verschilt echter van 'traditionele' verontreinigingen, omdat PFAS de neiging hebben om aan celmembranen en eiwitten te binden in plaats van vet (Baresel et al., 2015).

In z'n algemeenheid kan gesteld worden dat PFAS met korte ketens vooral in de waterfase worden gevonden en PFAS met lange ketens meer aan het slib binden. PFSA's (zoals PFOS) binden sterker aan slib dan PFCA's (zoals PFOA). Ook veel precursors binden aan slib (Xiao, 2017).

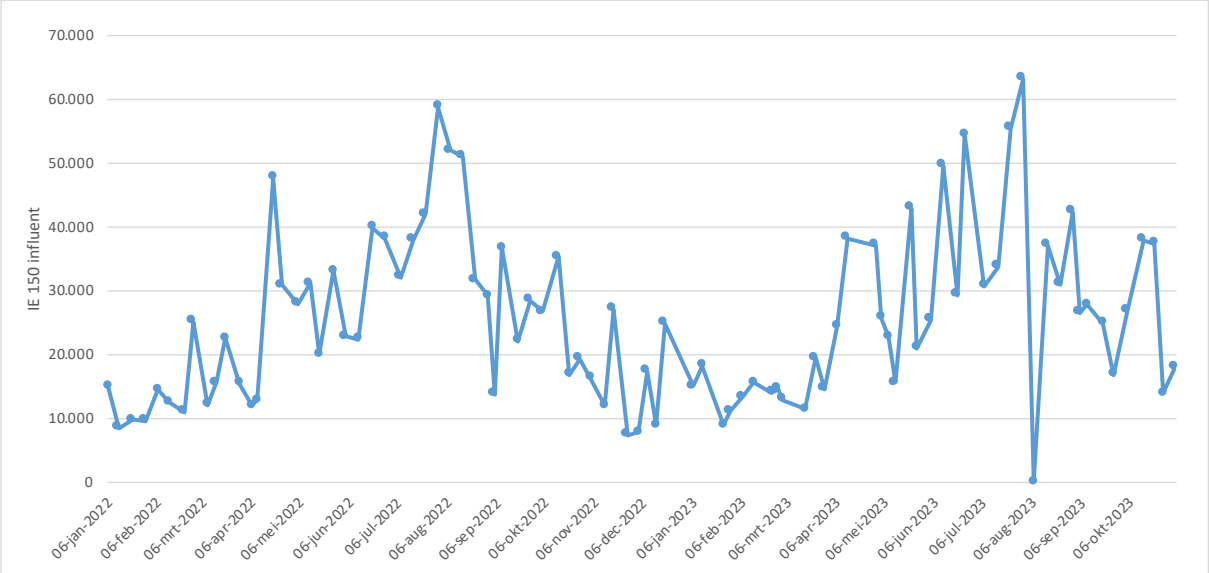
Vervluchtiging
De meeste PFAS hebben een verwaarloosbare vluchtigheid. Echter, een groot aantal precursors, zoals fluortelomeeralcoholen en perfluoralkaansulfonamide ethanolen zijn wel vluchtig (Baresel et al., 2015). In hoeverre vervluchtiging van deze stofgroepen in rwzi's een rol speelt is niet duidelijk.

Bijlage 3 Aanvoer vuillast in de tijd

In Zeeland is veel toerisme, met name in het zomerseizoen. Dit leidt tot verschillen in de aangevoerde vuillast en daarmee de belasting van de zuivering. In deze bijlage is dit voor rwzi Retranchement en rwzi Westerschouwen weergegeven. Dit zijn de twee rwzi's met de duidelijkste invloed van het toerismeseizoen.



Figuur 1 Belasting van het influent van rwzi Retranchement gedurende het jaar, uitgedrukt in een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per inwoner per dag (IE150).



Figuur 2 Belasting van het influent van rwzi Westerschouwen gedurende het jaar, uitgedrukt wordt in een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per inwoner per dag (IE150).

Bijlage 4 Analysepakket en rapportagegrenzen

Standaardpakket PFAS
Cx = aantal koolstofatomen, Q = geaccrediteerd, I = indicatief, RG = rapportagegrens

Stofnaam	Afkorting	Cx	Q/I	RG [ng/l]
Perfluorcarbonzuren (PFCA's)				
Perfluorbutaan zuur	PFBA	C4	Q	0,5/1/20
Perfluorpentaan zuur	PFPeA	C5	Q	0,5/20
Perfluorhexaan zuur	PFHxA	C6	Q	0,5/6
Perfluorheptaan zuur	PFHpA	C7	Q	0,5/20
Perfluoroctaan zuur lineair	PFOA lin	C8	Q	9
Perfluoroctaan zuur vertakt	PFOA br	C8	Q	0,5/1/9
Perfluornonaan zuur	PFNA	C9	Q	0,5/1
Perfluordecaan zuur	PFDA	C10	Q	0,5/1/20
Perfluorundecaan zuur	PFUnDA	C11	Q	0,5/1/20
Perfluordodecaan zuur	PFDoDA	C12	Q	0,5/20
Perfluortridecaan zuur	PFTrDA	C13	I	0,5/1/20/40
Perfluorotetradecaan zuur	PFTeDA	C14	Q	0,5/20
Perfluorhexadecaan zuur	PFHxDA	C16	Q	0,5/20
Perfluoroctadecaan zuur	PFODA	C18	I	0,5/1/20/200
Perfluorsulfonzuren (PFSA's)				
Perfluorbutaan sulfonzuur	PFBS	C4	Q	0,5/2/6/20
Perfluoropentaan sulfonzuur	PFPS	C5	Q	0,5/1/20
Perfluorhexaan sulfonzuur	PFHxS	C6	Q	0,5/1/9/20
Perfluoroheptaan sulfonzuur	PFHpS	C7	Q	0,5/1/20
Perfluoroctaan sulfonzuur lineair	PFOS lin	C8	Q	0,5/1/20
Perfluoroctaan sulfonzuur vertakt	PFOS br	C8	Q	0,5/1/20
Perfluordecaan sulfonzuur	PFDS	C10	Q	0,5/1/20
PFAS-precursors				
4:2 Fluorotelomeersulfonzuur	4:2 FTS		Q	0,5/1/20
6:2 Fluorotelomeersulfon zuur	6:2 FTS		Q	0,5/1/20/40
8:2 Fluorotelomeersulfonzuur	8:2 FTS		Q	0,5/1/20
10:2 Fluorotelomeersulfonzuur	10:2 FTS		I	0,5/1/20
Perfluoroctaansulfonamide	PFOSA	C8	Q	0,5/1/20
N-methylperfluorooctaan sulfonamide	MeFOSA		Q	0,5/20
N-methylperfluorooctaan sulfonamidoazijnzuur	MeFOSAA		Q	0,5/1/20
N-ethylperfluorooctaan sulfonamidoazijnzuur	EtFOSAA		Q	0,5/1/20
8:2 Fluorotelomeerfosfaat diester	8:2 DiPAP		Q	0,5/20

Bijlage 5 Toelichting AOF meting en TOP analyse

AOF meting
De AOF (adsorbeerbaar organisch fluor) meting is een methode om totaal fluor te meten. AOF wordt gebruikt voor waterige monsters. Hierbij worden organische verbindingen, waaronder PFAS, geadsorbeerd met aktief kool. Na extractie worden de fluorhoudende verbinding omgezet door verbranding en wordt de fluorideconcentratie bepaald met ion chromatografie (combustion ion chromatography of CIC methode).

Totaal Oxideerbare Precursors (TOP) analyse
Bepaling van 14 PFAS-verbindingen (9 PFCA's en 5 PFSA's) in water na oxidatie met een sterk oxidatiemiddel (kaliumpersulfaat). Door deze oxidatie worden (bekende en onbekende) PFAS-precursors omgezet in bekende stabiele PFAS (PFCA's en PFSA's). NB PFAS-precursors die niet tot PFCA's en PFSA's worden omgezet worden gemist met deze methode.

Q = geaccrediteerd, I = indicatief

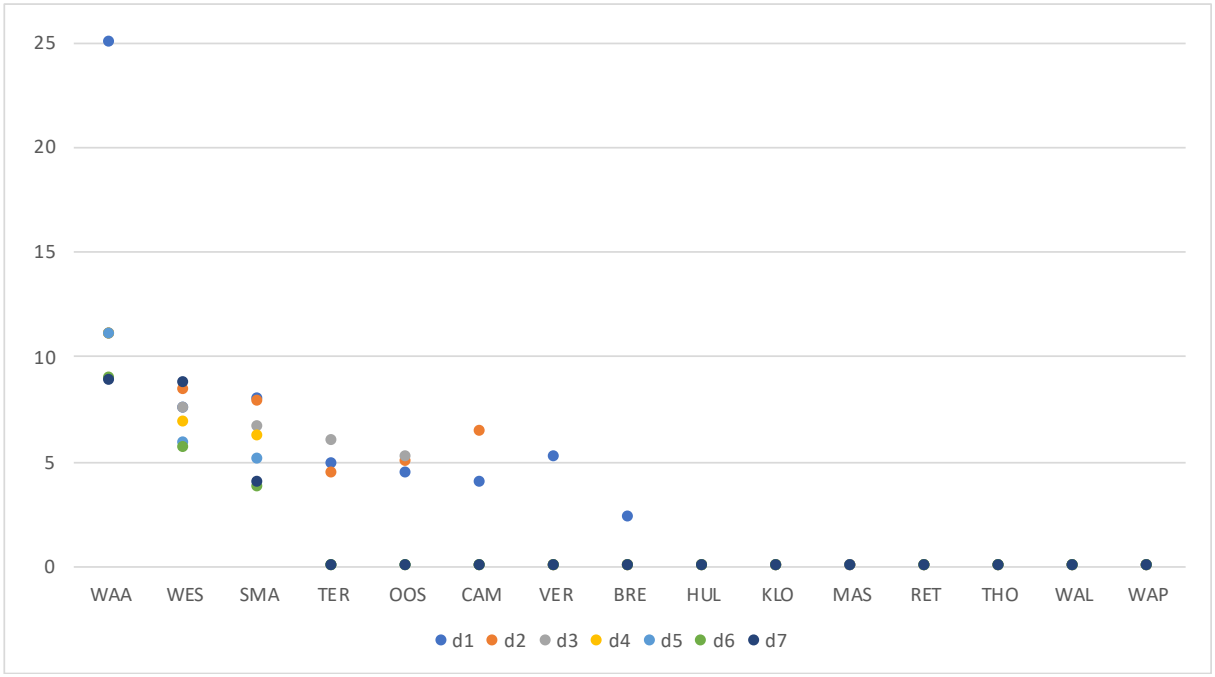
Stofnaam	**Afkorting**	**Cx**	**Q/I**	**RG [ng/l]**
Perfluorcarbonzuren (PFCA)				
Perfluorbutaan zuur	PFBA	C4	Q	100
Perfluorpentaan zuur	PFPeA	C5	Q	100
Perfluorhexaan zuur	PFHxA	C6	Q	100
Perfluorheptaan zuur	PFHpA	C7	Q	100
Perfluoroctaan zuur	PFOA	C8	Q	100
Perfluornonaan zuur	PFNA	C9	Q	100
Perfluordecaan zuur	PFDA	C10	Q	100
Perfluorundecaan zuur	PFUnDA	C11	Q	100
Perfluordodecaan zuur	PFDoDA	C12	Q	100
Perfluorsulfonzuren (PFSA)				
Perfluorbutaan sulfonzuur	PFBS	C4	Q	100
Perfluoropentaan sulfonzuur	PFPeS	C5	Q	100
Perfluorhexaan sulfonzuur	PFHxS	C6	Q	100
Perfluoroheptaan sulfonzuur	PFHpS	C7	Q	100
Perfluoroctaan sulfonzuur	PFOS	C8	Q	100

Bijlage 6 Analyseresultaten

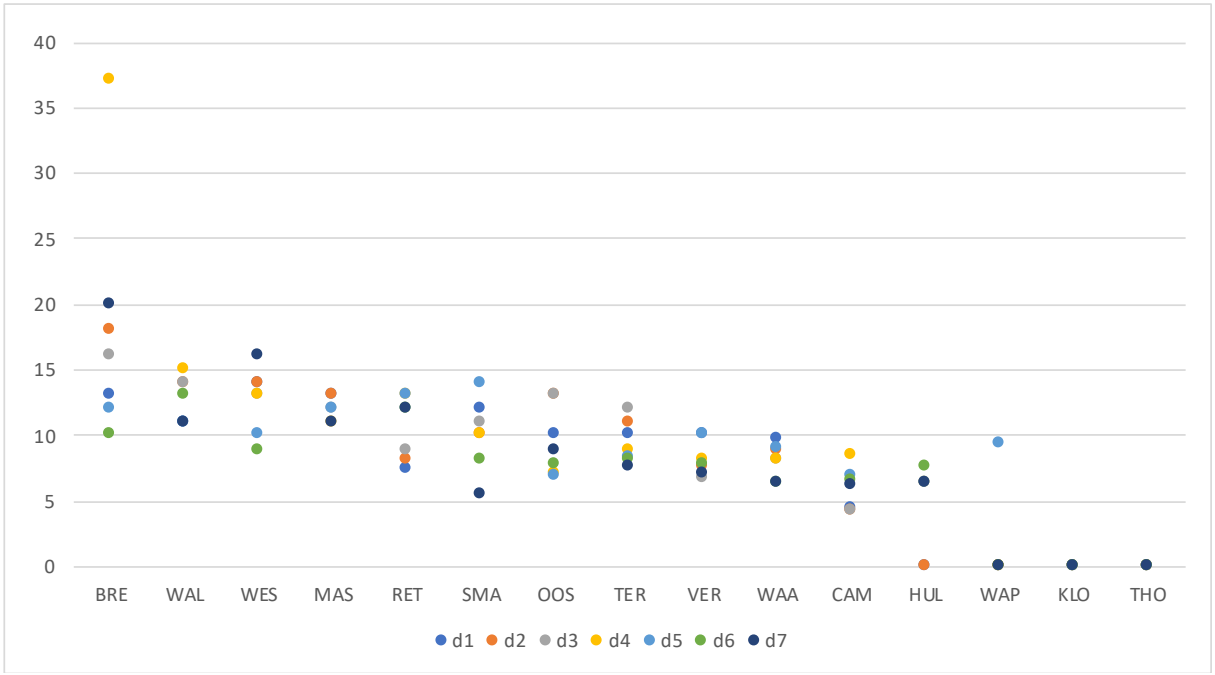
Voor deze bijlage wordt verwezen naar het Excelbestand ‘PFAS rwzi’s Scheldestromen_bijlage 6 en 8.xlsx’.

Bijlage 7 Variatie in concentraties in de tijd

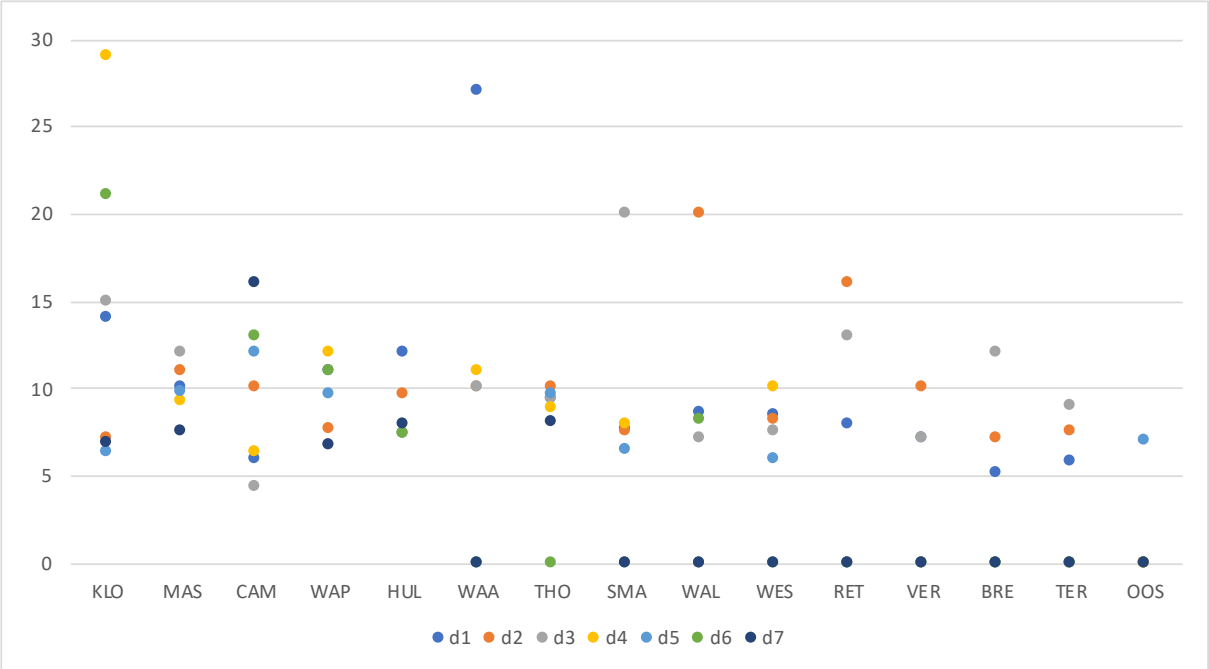
In deze bijlage wordt van enkele PFAS de variatie van concentraties in de tijd grafisch weergegeven. Het betreft de stoffen die bij sommige rwzi's in consequent verhoogde concentraties worden aangetroffen ten opzichte van andere rwzi's (PFBA, PFOA linieair, PFBS, PFHxS, PFOS lineair en 6:2 FTS).



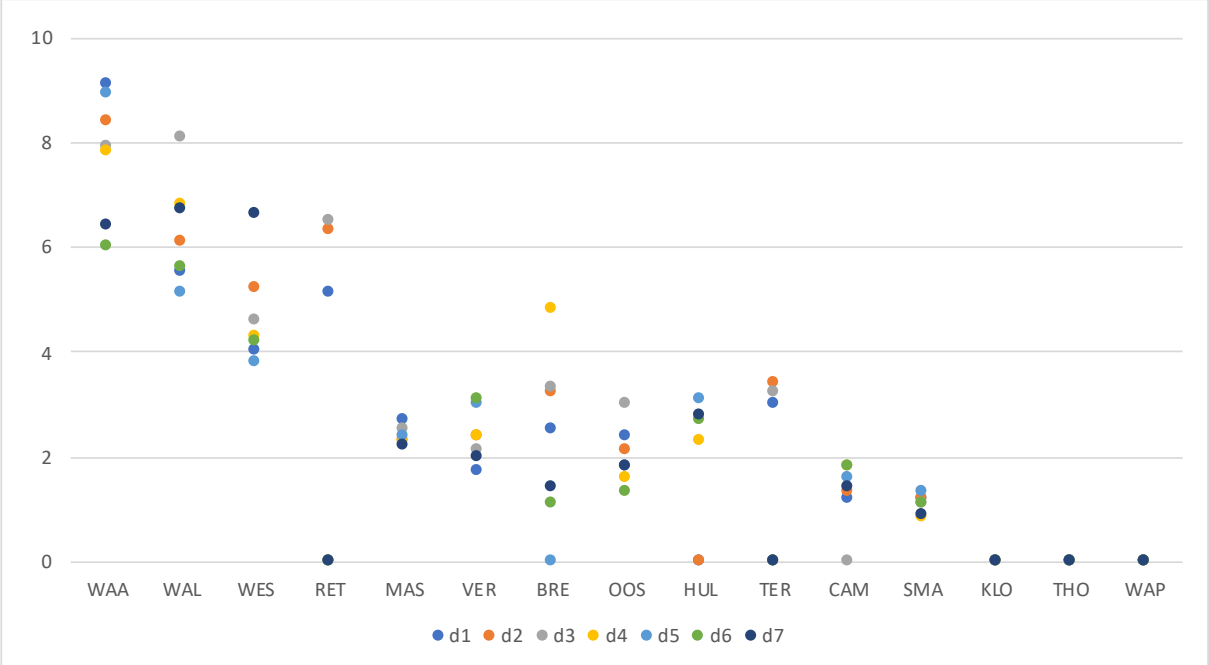
Figuur A Variatie in concentratie PFBA (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.



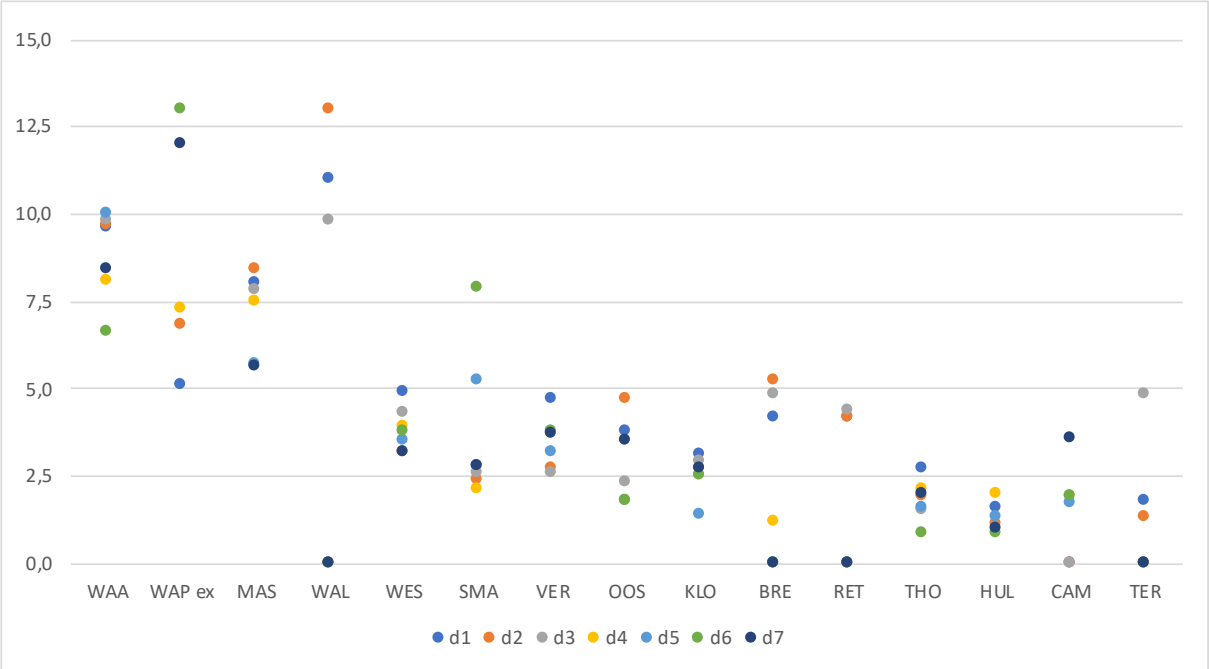
Figuur B Variatie in concentratie PFOA lineair (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.



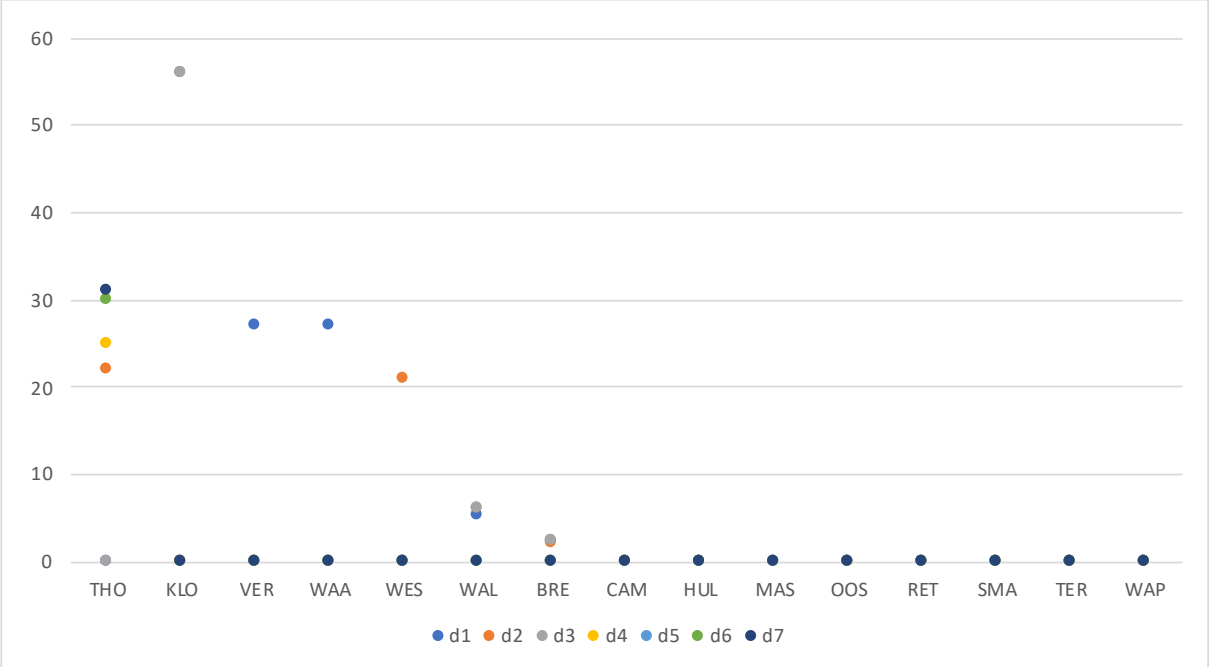
Figuur C Variatie in concentratie PFBS (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.



Figuur D Variatie in concentratie PFHxS (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.



Figuur E Variatie in concentratie PFOS lineair (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Extreme waarden bij rwzi Willem Annapolder zijn buiten beschouwing gelaten (140 ng/l op d3 en 170 ng/l op d5). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.



Figuur F Variatie in concentratie 6:2 FTS (in ng/l) over de verschillende meetdagen, van hoog naar laag gesorteerd (op basis van gemiddelde concentratie). Waarden onder de rapportagegrens zijn als nul weergegeven. Soms vallen de stippen van meerdere dagen over elkaar.

Bijlage 8 Omrekening naar PFOA equivalenten

Voor deze bijlage wordt verwezen naar het Excelbestand ‘PFAS rwzi’s Scheldestromen_bijlage 6 en 8.xlsx’.

Bijlage 9 Indicatieve schattingen emissies van PFAS via verschillende routes en producten

Overgenomen uit Derksen & Baltussen (2021).

PFAS kennen vele toepassingen. Glüge et al. (2020) hebben meer dan 200 toepassingen in 64 categorieën geïdentificeerd voor meer dan 1.400 individuele PFAS. PFAS worden onder andere toegepast in elektronische producten (printplaten, LCD schermen, mobiele telefoons), verven en coatings, cosmetica, persoonlijke verzorgingsmiddelen, farmaceutische middelen, printerinkt, lijmen en kitten, airconditioningssystemen, munitie, medische apparatuur en medische middelen, pesticiden, windmolens, zonnecollectoren, batterijen, boorvloeistof voor de olie- en gasindustrie en in de auto-industrie. Hoewel het aantal op dit moment bekende toepassingen zeer uitgebreid is, is het werkelijke aantal hoogstwaarschijnlijk nog veel hoger. Er zijn dan ook vele potentiële bronnen voor PFAS in het milieu. Belangrijke bronnen van PFAS zijn verder geprioriteerd door Pancras et al. (2021), Jans & Berbee (2020) en Pancras et al. (2018).

In onderstaande tabel worden de indicatieve schattingen van de emissie van PFAS in Nederland via verschillende routes en producten samengevat. Deze schattingen zijn onder andere gemaakt op basis van bovengenoemde bronnenonderzoeken. Het is goed te realiseren dat deze schattingen in de meeste gevallen op slechts een zeer beperkt aantal monsters zijn gebaseerd, en daarom als eerste indicatie moeten worden beschouwd. Daarnaast verschilt het analysepakket waarop de vrachtberekeningen zijn gebaseerd per onderzoek, en daarmee ook welke stoffen worden meegenomen in de vrachtberekeningen. Ook worden zoals eerder opgemerkt slechts een beperkt aantal PFAS gemeten. De werkelijke vrachten zullen dus hoger liggen.

Uit de tabel komen enkele relevante routes van emissie van PFAS naar het milieu naar voren: rwzi's, awzi's, afvalwater van bepaalde bedrijven, afvalwater van stortplaatsen waar PFAS-houdend afval is gestort en papierindustrie (vermoedelijk vooral papierrecycling). Het betreft zowel directe lozers (naar het oppervlaktewater) als indirecte lozers (via een rwzi). Voor al deze routes kan de bijdrage per locatie oplopen tot enkele kg/jaar. De bijdrage van de onderzochte hotspot rwzi's is enkele tientallen kg/jaar. De totale hoeveelheid die via effluent van rwzi's wordt geloosd wordt geschat op 65 – 180 kg/jaar, terwijl de afvoer via zuiveringsslib wordt geschat op 15 – 45 kg/jaar. Via de grote rivieren, vooral via de Rijn, komen aanzienlijke hoeveelheden PFAS Nederland binnen.

Er zijn een aantal routes waarvoor de omvang niet goed in beeld is, te weten brandblusschuim (ook na toepassing bij vliegvelden), transport van PFAS via de lucht gevolgd door depositie via neerslag en toepassing in voedselcontactmaterialen. Bij al deze routes lijken bekende en onbekende precursors een belangrijke rol te spelen (Held & Reinhard, 2020; Pancras et al., 2021; Straková et al., 2021).

Een andere route waarvan de omvang niet goed in beeld is, is de invloed van historische belasting. Afhankelijk van de lokale situatie kan stedelijk afvalwater voor een deel bestaan uit afstromend hemelwater en (bij lekke riolen) instromend grondwater. Bij een historische belasting van de omgeving kunnen PFAS ook via deze routes in het stedelijk afvalwater terecht komen.

Op basis van onderzoek naar producten (Pancras et al., 2021) zijn er een aantal productgroepen en industrieën geïdentificeerd met een relevante emissie naar het milieu. Het gaat om water- en vuilafstotende producten, waaronder behandeld textiel, tapijt en leer, papierrecycling, schoonmaakmiddelen, fluorelastomeer producten (fluorrubbers), bestrijdingsmiddelen, fluorpolymeer producten en vuurwerk. Daarnaast worden door Pancras et al. (2021) diverse andere producten en industrieën genoemd waarvan de emissie naar het milieu als relevant wordt ingeschat, maar waarvan de omvang niet kon worden bepaald. Het gaat onder andere om de galvanische industrie, diverse producten voor auto's, halfgeleiders, en producten die in de gezondheidszorg worden gebruikt.

Tabel Indicatieve schattingen van de emissie van PFAS in Nederland via verschillende routes en producten. NB Het analysepakket waarop de vrachtberekeningen zijn gebaseerd verschilt per onderzoek.

Route	Vracht	Toelichting	Referentie
Rwzi's			
Rwzi-effluent	65 – 180 kg/jaar voor heel NL, waarvan: - Hotspots (Dordrecht en Bath): 33 kg/jaar - Achtergrondbelasting: 25 – 50 kg/jaar	Op basis van meting bij acht wzi's	Deze studie
Rwzi-effluent	Hotspots: 13 – 21 kg/jaar per rwzi: Overige rwzi's: 0,04 – 2,4 kg/jaar per rwzi	Op basis van meting bij acht rwzi's	Deze studie
Rwzi's	0,11 – 7,0 kg/jaar per rwzi	Indicatieve berekening op basis van metingen bij vier rwzi's	Jans & Berbee (2020)
Rwzi-effluent	Niet goed te berekenen	Niet goed te berekenen omdat in de emissiefactoren alleen waarnemingen boven de rapportagegrens worden meegenomen. Dit geeft een zware overschatting.	Watsondatabase (2021)
Zuiveringsslib	15 - 45 kg/jaar voor heel NL	Op basis van meting bij acht rwzi's	Deze studie
Zuiveringsslib	17 - 54 kg/jaar voor heel NL	Schatting op basis van gegevens slibeindverwerkers	Berekening in bijlage 14
Zuiveringsslib	10 – 100 kg/jaar voor heel NL	Ruwe schatting op basis van analyses bij vier rwzi's	Arcadis (2021)
Industrieel afvalwater / niet huishoudelijk afvalwater			
Awzi's	0,14 kg/jaar (per awzi, o.b.v. 2 awzi's); 5,5 kg/jaar (per awzi, o.b.v 1 awzi)	Indicatieve berekening op basis van metingen bij drie awzi's; Hoge vracht betreft een awzi waar afvalwater van verschillende bedrijven, waaronder chemicaliënproducenten en levensmiddelenbedrijven, centraal wordt gezuiverd	Jans & Berbee (2020)
Papierindustrie	0,03 – 3,5 kg/jaar per bedrijf	Indicatieve berekening op basis van metingen bij vier bedrijven; Hoge vracht lijkt met papierrecycling samen te hangen	Jans & Berbee (2020)
Stortplaatsen	1,6 – 1,8 kg/jaar per stortplaats	Indicatieve berekening op basis van metingen bij twee stortplaatsen	Jans & Berbee (2020)
Vuilstort (met PFAS houdend afval)	1,25 kg/jaar	Op basis van metingen: Betreft het gezuiverde drainagewater van de voormalige stort Crayenstein Dordrecht.	Deze studie
Afvalwater Chemours	0,005 kg/jaar (laag); 1,7 kg/jaar (hoog) (o.b.v. gemiddelde 1,1 kg/jaar)	Op basis van metingen; Voor PFAS(35); Er is onderscheid gemaakt in de periode met lage concentraties en de periode met hoge concentraties (zie paragraaf 4.2)	Deze studie
Afvalwater Chemours	0,33 kg HPFO-DA/jaar (2019) 0,12 kg HPFO-DA/jaar (2020)	Eigen schatting Chemours	Berekening in bijlage 7
Afvalwater Chemours	Max 2 kg/jaar (indirect via afvalwater op riool)	Op basis van vergunning. Heeft betrekking op HFPO-DA.	DCMR (2021)

Tabel VERVOLG Indicatieve schattingen van de emissie van PFAS via verschillende routes en producten op basis van Nederlandse studies. NB Het analysepakket waarop de vrachtberekeningen zijn gebaseerd verschilt per onderzoek.

Route	Vracht	Toelichting	Referentie
Industrieel afvalwater / niet huishoudelijk afvalwater			
Kunstvezelproductie, productie wasmiddelen en oppervlakte-actieve stoffen, productie waterafstotend textiel, tankcleaning en concentraat van omgekeerde osmose	Concentraat omgekeerde osmose 1,0 kg/jaar, rest onbekend wegens ontbreken debieten	Mogelijk relevant, meer onderzoek noodzakelijk; Concentraat omgekeerde osmose: indicatieve berekening op basis van één meting	Jans & Berbee (2020)
Verwerkers van bouw-, sloop- en bedrijfsafval	Onbekend	Relevante route op basis van metingen bij twee bedrijven, berekening vracht niet mogelijk	Jans & Berbee (2020)
Slibverbrandingsinstallatie	0,02 kg/jaar	Op basis van metingen	Deze studie
Verbrandingsinstallatie huishoudelijk en ziekenhuisafval	0,004 kg/jaar	Op basis van metingen	Deze studie
Afvalverbrandingsinstallatie, betonindustrie, metaalindustrie, een kabelproducent, een bandenproducent, een carwash, run-off van snelwegen, een stomerij, extractiewater van anti-aanbakpannen en regenwater	Metaal <0,001 – 0,013 kg/jaar per bedrijf; overige bedrijven <0,001 kg/jaar of niet te berekenen wegens ontbreken debieten	Lijken o.b.v. verkennend onderzoek minder relevant, andere sectoren verdienen meer prioriteit	Jans & Berbee (2020)

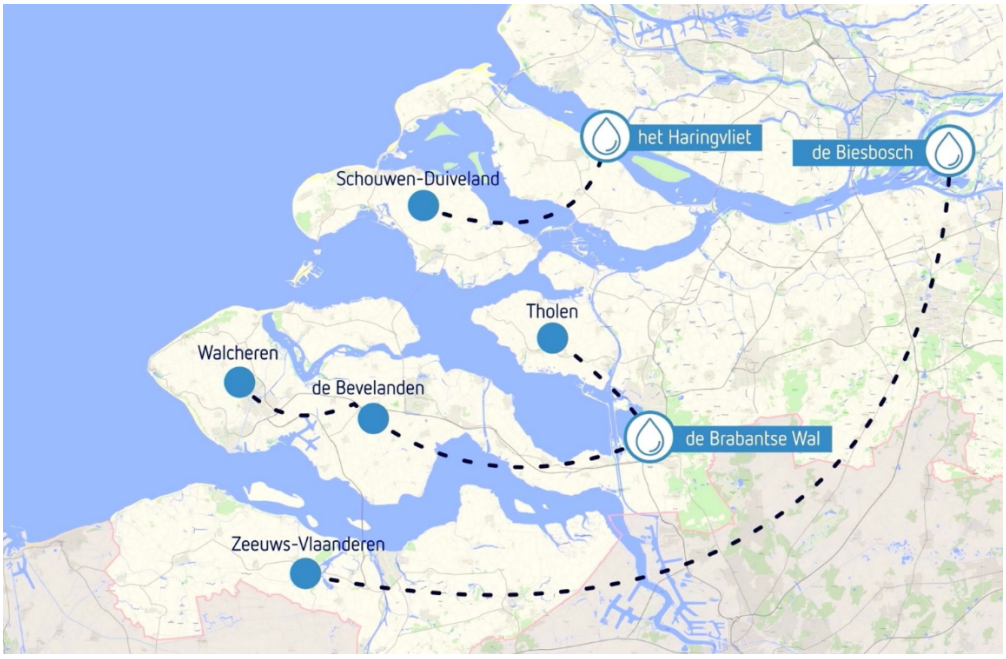
Tabel VERVOLG Indicatieve schattingen van de emissie van PFAS via verschillende routes en producten op basis van Nederlandse studies. NB Het analysepakket waarop de vrachtberekeningen zijn gebaseerd verschilt per onderzoek.

Route	Vracht	Toelichting	Referentie
Overig routes			
PFAS-houdend brandblusschuim (AFFF's)	Onbekend	Bekende significante bron van PFAS in het milieu; Zeer hoge concentraties in puur product gemeten; Voor oefeningen wordt geen De brandweer gebruikt voor oefeningen geen PFAS houdend blusschuim meer en zoek naar vervanging van PFAS-houdend blusschuim bij branden; Restanten van blusschuim in het milieu zorgen ook na toepassing voor emissie van PFAS	Jans & Berbee (2020)
Vliegvelden	Onbekend	Relevante route van PFAS naar het milieu, door toepassing van PFAS-houdend brandblusschuim in het verleden	Pancras et al. (2018)
Lucht	Onbekend	Relevante route getuige wereldwijde verspreiding van PFAS, verhoogde achtergrondconcentraties en verhoogde concentraties rondom productielocaties; Veronderstelde route is via transport van vluchtige fluorotelomer alcoholen, die in de lucht worden omgezet naar stabiele PFCA's	Held & Reinhard (2020); Pancras et al. (2021)
Regenwater	Onbekend	Relevante route voor pluimen van puntbronnen, daarbuiten waarschijnlijk minder relevant; In Duitsland is de depositie via neerslag voor PFAS totaal (n=34) geschat op 2 - 91 ng per m^2 per dag	De Kort et al. (2019); Wintersen et al. (2020); Jans & Berbee (2020); LUBW (2016)
Uit buitenland via grote rivieren	1591 kg/jaar (Rijn); 177 kg/jaar (Maas); 614 kg/jaar (Schelde)	Gebaseerd op metingen in 2019 bij Lobith (Rijn), Eijsden (Maas) en Schaar van Ouden Doel (Schelde)	Jonker (2021)
Producten			
Water en vuil afstotende producten, o.a. behandeld textiel, tapijt en leer	>100 kg/jaar	Zeer relevant voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Papier recycling	>100 kg/jaar	Zeer relevant voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Schoonmaakmiddelen	10- 100 kg/jaar	Gematigde relevantie voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Fluorelastomeer producten (fluorrubbers)	10- 100 kg/jaar	Gematigde relevantie voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Bestrijdingsmiddelen	10- 100 kg/jaar	Gematigde relevantie voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Fluorpolymeer producten	<10 kg/jaar	Lage relevantie voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Vuurwerk	<10 kg/jaar	Lage relevantie voor emissie van PFAS naar het milieu	Pancras et al. (2021)
Voedselcontactmateriaal	Onbekend	Screeningsonderzoek geeft aan dat slecht enkele PFAS in significante gehaltes worden aangetroffen in papier en karton voor voedselcontact; Verder onderzoek loopt nog; In een Europese studie werden meerdere PFAS, voornamelijk precursors, aangetroffen in fastfoodverpakkingsmaterialen	BuRO (2020); Straková et al. (2021)

Bijlage 10 PFAS in drinkwater uit Zeeuwse winningen

Overzicht van concentraties PFAS (ng/l voor de som van de 20 PFAS uit de Europese Drinkwater Richtlijn) in drinkwater uit Zeeuwse drinkwaterwinningen en welke rwzi's aan deze drinkwaterwinningen gelinkt zijn.
Voor het verzorgingsgebied Noord-Beveland, Zuid-Beveland en Walcheren is onduidelijk hoeveel water uit de winning Ossendrecht en hoeveel uit de winning Huijbergen komt. Bij de indeling van de rwzi's is uitgegaan van worst case.
Bron: Evides.

Winning	Bron	Verzorgingsgebied	Min	Gem	Max	Rwzi's
Oppervlaktewater						
Braakman	Ruwwater Maas (voorzuivering in Biesbosch)	Zeeuws-Vlaanderen	15,1	24,2	31,7	BRE HUL KLO OOS RET TER
Ouddorp	Haringvliet (duininfiltratie)	Schouwen-Duiveland	18,8	24,4	34,1	MAS VER WES
Grondwater						
Halsteren	Brabantse wal	Tholen	0,0	0,0	0,0	SMA THO
Ossendrecht	Brabantse wal	Noord-Beveland, Zuid-Beveland, Walcheren	13,1	14,8	16,9	CAM WAA WAL WAP
Huijbergen	Brabantse wal	Noord-Beveland, Zuid-Beveland, Walcheren	0,1	0,5	1,6	



Figuur Ligging van de Zeeuwse drinkwaterwinningen en hun verzorgingsgebied.

Bijlage 11 Sea spray aerosolen

Achtergrond
Er zijn verschillende signalen dat PFAS concentraties aan de kust verhoogd zijn. PFAS worden consequent aangetroffen in luchtmonsters en houden verband met sea-spray aerosolen (SSA) (Amato et al., 2023). SSA zijn (zeer) kleine druppeltjes die ontstaan bij het breken van golven. In deze druppeltjes vindt verrijking van PFAS plaats. Hoe dit kan wordt in detail uitgelegd door Oldenkamp et al. (2022).

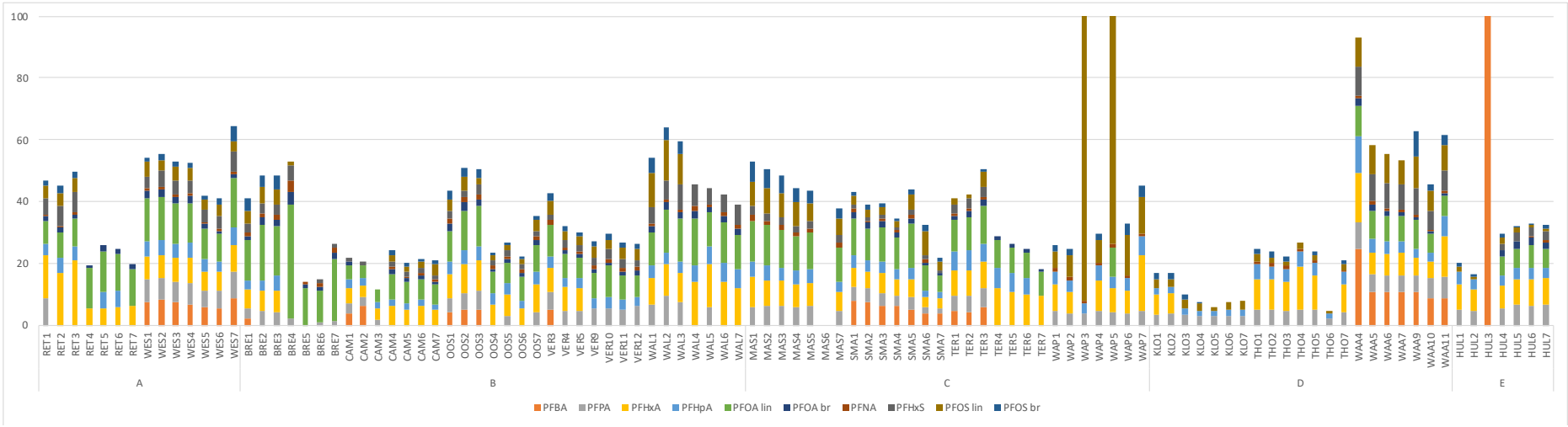
SSA-deeltjes kunnen grote afstanden afleggen in de atmosfeer voordat ze weer neerslaan op het aardoppervlak. Grote deeltjes slaan snel neer, kleinere SSA-deeltjes kunnen honderden tot duizenden kilometers afleggen. Voor deze kleinere deeltjes is droge depositie, dat wil zeggen het neerslaan onder invloed van zwaartekracht, van ondergeschikt belang. Voor deze deeltjes is natte depositie, dat wil zeggen regenval, de dominante route (Oldenkamp et al., 2022).

Amato et al (2023) deden onderzoek naar sea spray op twee kustlocaties (Wijk aan Zee en Ameland). De samenstelling van PFAS in de verzamelde luchtmonsters was over het algemeen zeer consistent, ongeacht de bemonsteringslocatie en het seizoen, wat suggereert dat een vergelijkbare bron van PFAS deze locaties heeft beïnvloed. PFOA en PFOS waren de meest voorkomende PFAS en kwamen doorgaans voor in concentraties die driemaal zo hoog waren als die van andere PFAS. Ook 6:2 FTS kwam af en toe in een vergelijkbare concentratie voor. Wintermonsters uit Wijk aan Zee bevatten hogere concentraties (typisch 2 tot 7 keer, afhankelijk van de verbinding) dan zomermonsters, wat wijst op mogelijke seizoen dynamiek. Er werd een verband gevonden tussen PFAS- en Na^+-concentraties in luchtmonsters, wat suggereert dat de PFAS-verontreiniging in de lucht verband hield met SSA. Er werden ook statistisch significante verbanden gevonden tussen de PFAS-concentraties en de windsnelheid (een mogelijk gevolg van een verhoogde SSA-productie). De windrichting leek geen invloed te hebben op de PFAS-concentraties in de lucht. Schattingen van verrijkingsfactoren laten zien dat de PFAS-belasting in SSA tussen ~20 en ~4000 maal groter kan zijn dan die in zeewater, wat erop wijst dat PFAS zeer efficiënt van zeewater naar lucht worden overgebracht. Andere onderzoekers vonden verrijkingsfactoren in dezelfde ordegrootte of hoger (Casas et al., 2020; Johansson et al., 2019).

Er zijn verschillende signalen dat PFAS concentraties aan de kust verhoogd zijn. Zo werden in een onderzoek naar PFAS in de bodem in de kuststrook van Noord Holland hogere gehalten PFAS gemeten dan landinwaarts (Hollander, 2019). Door VITO (2023) zijn aan kustlocaties in Vlaanderen PFAS-verbindingen gemeten in zwevend stof (actieve bemonstering) en natte en droge depositie (passieve bemonstering). De aangetroffen concentraties waren aan de kust significant verhoogd ten opzichte van het achtergrondniveau. In het zwevend stof waren de concentraties aan de kust sterker verhoogd ten opzichte van de landelijke en stedelijke achtergrondconcentraties dan in de natte en droge depositie. Sha et al. (2022) vonden een relatie tussen de hoeveelheid sea spray en afstand tot de kust, wat suggereert dat SSA een belangrijke rol speelt bij de hogere gehalten aan de kust. Een literatuurreview laat echter zien dat het voorkomen van zeezout (dat nauw samenhangt met SSA) in de lucht niet beperkt blijft tot kustgebieden zodat depositie van PFAS uit SSA voor het hele land relevant kan zijn (Oldenkamp et al., 2022).

De route via SSA is niet voor elke PFAS even relevant. Door gegevens te combineren van PFAS die op alle locaties en in alle bemonsteringsperioden werden aangetroffen, werden door Armato et al. (2023) statistisch significante verbanden gevonden met Na^+ voor PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFHxS en PFOS, terwijl geen significante relaties werden gevonden voor PFBS, PFDA and 6:2 FTS. In het onderzoek van VITO (2023) leek de “fingerprint” van de meest voorkomende PFAS in zwevend stof voor de kustlocaties sterk op elkaar, waarbij PFBA, PFOA, PFOS, PFHxA en PFHpA de meest voorkomende stoffen waren. Dit geldt ook voor de depositie, met dat verschil dat bij de meest voorkomende stoffen PFHpA vervangen is door PFPeA.
Door Oldenkamp et al. (2022) wordt gesuggereerd dat met name PFOS dicht bij de kust in verhoogde concentraties voorkomt.

Invloed SSA in Zeeland
Zeeland ligt nabij de zee. Dit betekent dat natte en droge depositie van sea spray aerosolen mogelijk een rol spelen bij de belasting van de rwzi’s. In figuur 1 zijn de effluentconcentraties van de genoemde stoffen die een relatie met SSA hebben weergegeven. Hierbij zijn de rwzi’s ingedeeld in groepen met min of meer gelijk afstanden tot de kust: A is hierbij dicht bij de kust, E het verste weg. In figuur 1 is de volgorde van de rwzi’s van links naar rechts min of meer gelijk met de afstand tot de kust. Uit figuur 1 lijkt er geen verband tussen het voorkomen van de betreffende PFAS in het rwzi effluent en de afstand tot de kust. Wat hier mogelijk meespeelt is dat in Zeeland met de Westerschelde en Oosterschelde meer grote watergebieden zijn waar aerosolen kunnen ontstaan. Gedetailleerdere uitwerking valt buiten de reikwijdte van de huidige studie.



Figuur 1 Concentratie (in ng/l) van stoffen die een relatie hebben met sea spray aerosolen. De rwzi's zijn ingedeeld in groepen met min of meer gelijk afstanden tot de kust: A is dicht bij de kust, E het verste weg. NB Het ontbreken van PFOA bij rwzi Willem Annapolder, Kloosterzande en Tholen komt door een verhoogde rapportagegrens