

Uitbreiding adviesvraag PFAS: analysemethoden

Referentietaak O&G (VPO)

Kirsten Baken & Guido Vanermen, VITO, mei 2020

Situering

Naar aanleiding van het document met antwoord op de eerder gestelde adviesvraag betreffende Milieuverspreiding van PFAS, werd bijkomende informatie gevraagd over de mogelijke analysemethoden.

1. Beschikbaarheid en betrouwbaarheid van meettechnieken van PFAS in lucht en depositiestalen.
2. Zijn deze meettechnieken beschikbaar in Vlaanderen en wie kan deze uitvoeren?
3. Zijn de technieken die er zijn voldoende om uitspraken te doen over het belang van blootstelling aan PFAS via lucht/depositie?

In dit document wordt een antwoord geformuleerd op deze bijkomende vragen.

1. Beschikbaarheid en betrouwbaarheid van meettechnieken

Analysemethoden

Een recente review (Nakayama et al., 2019) beschrijft gerapporteerde analysemethoden voor lucht, fijnstof, stof, bodem, sediment en slib. Neutrale PFAS (zoals fluortelomeeralcoholen, FTOH) in lucht en vaste matrices worden bepaald met behulp van gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Geïoniseerde PFAS, maar ook een aantal neutrale PFAS (bv. perfluoralkaansulfonamides) worden bepaald met (ultra)high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry ((U)HPLC-MS/MS). Hiervoor zijn gestandaardiseerde meetmethoden ter beschikking. Voor de analyse van vluchtige PFAS in luchtstalen ontbreken gestandaardiseerde meetmethoden. Hierdoor kunnen precisie en nauwkeurigheid van meetmethoden sterk verschillen tussen laboratoria.

Voor PFAS analyse in bodemstalen zijn gestandaardiseerde methoden beschikbaar. Voor analyse van PFAS in vaste matrices bestaat er wel nog behoefte aan een methode om diverse klassen PFAS te extraheren (zie o.a. Munoz et al., 2018), en aan een analysemethode om vluchtige en niet-vluchtige PFAS in huisstof te analyseren (Nakayama et al., 2019).

Verder is het van belang dat bij staalname specifieke voorschriften gehanteerd worden om contaminatie tegen te gaan. Het Nederlandse Expertisecentrum PFAS heeft bijvoorbeeld een bemonsteringsprotocol voor PFAS ontwikkeld om veldwerkers te instrueren (Expertisecentrum PFAS, 2018b). Gebrek aan gestandaardiseerde methoden voor staalname (meestal m.b.v. 'passive samplers' voor monitoring van buitenlucht en solid phase extraction (SPE) materialen voor binnenlucht) bemoeilijkt op dit moment de analyse van PFAS in lucht (Nakayama et al., 2019).

Te detecteren PFAS

Elke analysemethode meet slechts een specifieke selectie van de duizenden bestaande geperfluoreerde en gepolyfluoreerde verbindingen. Neutrale en anion PFAS in lucht kunnen momenteel bijvoorbeeld niet gelijktijdig geanalyseerd worden (Nakayama et al., 2019). Bij commercieel gangbare analysemethoden worden voornamelijk de meest voorkomende PFCA's en PFSA's gemeten, en enkele precursors. Voor individuele PFAS (zoals nieuwere 'substitutes') en analyse van een breed palet aan precursors moeten specifieke aanvullende analyses worden ontwikkeld en/of uitgevoerd.

Er bestaan verschillende methoden (die geen deel uit maken van standaard analysepakketten) om een breed spectrum van precursoren tegelijkertijd in beeld te brengen. Deze zijn ofwel gebaseerd op omzetting van alle precursoren naar bekende, persistente perfluorverbindingen (voornamelijk perfluorcarbonzuren):

- Total Oxidizable Precursors Assay (TOPA of TOP-analyse), een zeer gevoelige methode die gebruik maakt van (relatief dure) LC-MS/MS analyse voor analyse van individuele componenten – de methode werd ontwikkeld voor water maar wordt nu ook toegepast op bodemstalen;

ofwel op analyse van totaal organisch gebonden fluor als somparameter:

- Adsorbable, Extractable of Total Organofluorine (AOF, EOF, TOF) analyse waarbij de organisch gebonden fluor bestanddelen worden geëxtraheerd waarna de totale hoeveelheid F wordt bepaald met combustion ion chromatography (CIC). Hierbij worden alle organofluorverbindingen in fluoride omgezet. Het betreft een snelle methode die minder kostbaar is dan TOP analyse en geen specialistische apparatuur behoeft, maar ook minder gevoelig is en de exacte fluoride bron blijft onbekend. Deze techniek wordt met name toegepast op water en sediment.
- Particle-induced gamma emission (PIGE) spectroscopy, een snelle, specifieke en niet-destructieve methode waarbij organisch gebonden fluor bestanddelen worden geëxtraheerd door solid phase extraction (SPE), waarna de totale hoeveelheid ¹⁹F spectroscopisch wordt bepaald. Deze methode heeft een relatief hoge detectielimiet, wordt nog voornamelijk in academisch onderzoek gebruikt, behoeft gespecialiseerde techniekers en is slechts beperkt commercieel beschikbaar. De methode kan worden toegepast op vaste deeltjes in lucht.

Deze methoden zijn vrij recent ontwikkeld en analytische standaarden, ringtesten en protocollen voor kwaliteitscontrole en data analyse zijn daarom nog nauwelijks beschikbaar (Cousins, 2020; Expertisecentrum PFAS, 2018a, 2018b; Impellitteri, 2020; Kärrman, 2020; Peaslee, 2020).

Daarnaast kunnen (nieuwe) PFAS aangetoond worden middels non-targeted screening waarbij bekende en onbekende componenten in beeld kunnen worden gebracht, bv. in fijnstof (Yu et al., 2018). Verdere ontwikkeling van non-targeted meetmethoden en identificatie en kwantificatie van gedetecteerde PFAS is echter nog nodig.

2. Zijn deze meettechnieken beschikbaar in Vlaanderen en wie kan deze uitvoeren?

Tabel 1 bevat het resultaat van een verkenning van analysemogelijkheden voor PFAS in lucht, depositie en bodem in Vlaanderen. Voor zover bekend zijn er geen laboratoria in Vlaanderen die fluortelomeeralcoholen (GC-MS) bepalen; sommige andere precursoren worden wel door enkele laboratoria bepaald met behulp van LC-MS.

3. Zijn de technieken die er zijn voldoende om uitspraken te doen over het belang van blootstelling aan PFAS via lucht/depositie?

Voor het opzetten van een geschikte monitoringstrategie is inzicht nodig in welke PFAS het meest van belang zijn m.b.t. voorkomen in/verspreiding via het luchtcompartiment, humane blootstelling en toxiciteit.

Meest voorkomende PFAS

Neutrale, vluchtige precursors zoals FTOHs zijn de voornaamste PFAS in omgevingslucht (ITRC, 2018). Geïoniseerde PFAS zoals PFOS en PFOA hebben een lage vluchtigheid en zijn de belangrijkste stoffen die worden aangetroffen in fijnstof, waarbij PFOA is gebonden aan ultrafijn stof terwijl PFOS gewoonlijk geassocieerd is met grotere deeltjes. Van PFAS in aerosolen en geadsorbeerd aan deeltjes vindt normaliter natte en droge depositie op de bodem of oppervlaktewater dichtbij de bron plaats binnen dagen tot weken, terwijl vluchtige PFAS over een langere afstand kunnen worden verspreid en dan ook (na fotooxidatie) via depositie kunnen neerslaan (ATSDR, 2018; ITRC, 2018). PFAS in huisstof en binnenlucht komen daar waarschijnlijk terecht via (degradatie van) geïmpregneerd textiel, tapijt en papier (ATSDR, 2018; ITRC, 2017). Voor zover bekend zijn meetgegevens voor PFAS in lucht in Vlaanderen niet beschikbaar.

In de Vlaamse biomonitoringscampagne FLEHS IV werden in de periode 2016-2020 PFOS en PFOA werden in het bloed van alle deelnemende jongeren aangetroffen, gevolgd door PFHxS (97%), PFNA (82%) en PFDA (48%). Alle andere gemeten PFAS werden in < 3% van de deelnemers gedetecteerd. Ook in eerdere FLEHS studies werden PFOS, PFOA, PFHxS en PFNA aangetroffen in bloed van pasgeborenen, adolescenten en volwassenen, terwijl PFBS in de meeste gevallen niet aantoonbaar was (Colles et al., 2020). EFSA stelt in haar recente rapport t.a.v. gezondheidsrisico's van PFAS in voedingsmiddelen dat ongeveer de helft van de geschatte blootstelling aan PFAS waarvoor gehalten in voedingsmiddelen aanwezig zijn, bestaat uit PFOS, PFOA, PFHxS en PFNA. De overige blootstelling betreft met name PFBA en PFHxA (EFSA CONTAM Panel, 2020).

Meest toxische PFAS

EFSA baseerde de risicobeoordeling voor PFAS in voedingsmiddelen op de som van PFOA, PFNA, PFHxS en PFOS, omdat deze componenten het meest werden aangetroffen in humaan serum, een vergelijkbare toxicokinetiek, bioaccumulatie en halfwaardetijd vertonen en vergelijkbare effecten lieten zien in dierstudies. Andere PFAS zoals PFBA en PFHxA dragen eveneens significant bij aan de PFAS blootstelling, maar hebben aanzienlijk kortere halfwaardetijden in de mens en geven dus een lagere interne blootstelling bij vergelijkbare externe blootstellingsniveaus. EFSA concludeerde dat het op basis van de beschikbare informatie niet mogelijk is om de relatieve toxische potentie van PFOA, PFNA, PFHxS en PFOS aan te duiden, hoewel verschillen in toxiciteit waarschijnlijk wel bestaan. De reden hiervoor is dat de werkingsmechanismen achter verschillende toxische effecten van PFAS (zoals levertoxiciteit en effecten op het immuunsysteem en ontwikkeling van borstklierweefsel) nog onvoldoende zijn opgehelderd en er verschillen bestaan in kinetiek tussen diersoorten, seksen en individuele PFAS (EFSA CONTAM Panel, 2020). RIVM leidde wel Relative Potency Factors (RPF) voor levertoxiciteit af, waarbij de blootstelling aan een PFAS-mengsel uitgedrukt werd in een vergelijkbare hoeveelheid PFOA. PFOS, PFNA, PFUnDA en PFDoDA waren volgens RIVM toxischer dan PFOA (RIVM, 2018).

Tabel 1: Verkennend overzicht van analysemogelijkheden voor PFAS in lucht, depositie en bodem in Vlaanderen

Referentie	Matrix	Gerapporteerde methoden	Componenten	Vlaamse laboratoria
Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet (https://esites.vito.be/sites/reflabos/2019/Online%20documenten/CMA_3_D.pdf)	Bodem, sediment, slib, baggerspecie	CMA/3/D (Extractie, opzuivering, LC-MS/MS)	Perfluorcarbons (PFCA's) en sulfonaten (PFSAs) (zie procedure voor oplijsting van individuele componenten), detectielimiet en bepalingslimiet resp. 0.1 en 0.2 µg/kg	VITO
Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet (https://esites.vito.be/sites/reflabos/2019/Online%20documenten/CMA_3_D.pdf)	Depositie	CMA/3/D met aanpassingen voor particulate matter aangezogen op glas/kwartsvezel filter (evt. in combinatie met adsorbentia)	Perfluorcarbons (PFCA's) en sulfonaten (PFSAs) (zie procedure voor oplijsting van individuele componenten), detectielimiet en bepalingslimiet resp. 0.1 en 0.2 µg/kg	VITO
	Lucht	Momenteel geen gevalideerde methode operationeel; op aanvraag te ontwikkelen voor specifieke componenten		VITO
Onderzoek naar aanwezigheid van PFAS in grondwater, bodem en waterbodem ter hoogte van risicoactiviteiten in Vlaanderen (OVAM, 2018)	Bodem en waterbodem	• Protocol staalname bodem en waterbodem • Grondmonsters: hoge druk vloeistof chromatografie met electrospray ionisatie tandem massa spectroscopie (LC-ESI-MS/MS)	• Geperfluoreerde carbonzuren • Perfluoralkaansulfonamides • Geperfluoreerde sulfonaten • Fluortelomeer sulfonaten (zie rapport voor individuele componenten en rapportagegrenzen)	SGS Antwerpen (IAC - Institute of Applied Chromatography)
Afleiden van streefwaarden voor perfluorverbindingen en enkele andere 'emerging contaminants' (OVAM 2020)	Bodem	Extractie, ultra-performance liquid chromatography coupled tandem ES(-) mass spectrometry	Perfluorcarbons Perfluorsulfonaten Perfluorsulfonamides en perfluorsulfonamidoazijnzuren Fluortelomeersulfonaten Fluortelomeerfosfaatesters Perfluorethercarbonzuren	VITO
Influence of soil physicochemical properties on the depth profiles of perfluoroalkylated acids (PFAAs) in soil	Bodem	Extractie, ultra-performance liquid chromatography coupled tandem ES(-) mass spectrometry	4 geperfluoreerde sulfonaten (PFSAs) en 11 perfluorcarboxylzuren (PFCA's)	Universiteit Antwerpen

along a distance gradient from a
fluorochemical plant and associations
with soil microbial parameters (Groffen
et al., 2019)

Referenties

- ATSDR. (2018). *Toxicological profile for Perfluoroalkyls (Draft for Public Comment)*. Retrieved from Atlanta, GA, USA:
- Colles, A., Bruckers, L., Den Hond, E., Govarts, E., Morrens, B., Schettgen, T., . . . van Larebeke, N. (2020). Perfluorinated substances in the Flemish population (Belgium): Levels and determinants of variability in exposure. *Chemosphere*, 242, 125250. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125250>
- Cousins, I. T. (2020). *PFAS pollution, from the arctic to the equator. Integrated approaches on characterisation and remediation strategies*. Paper presented at the European Commission Workshop on the Monitoring of PFAS in Water and other Media, January 13-14, 2020
- EFSA CONTAM Panel. (2020). Public consultation on the draft scientific opinion on the risks to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food.
- Expertisecentrum PFAS. (2018a). *Een handelingskader voor PFAS. Mogelijkheden voor het omgaan met PFAS in grond en grondwater*. Retrieved from
- Expertisecentrum PFAS. (2018b). *Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS). Kennisdocument over stofeigenschappen, gebruik, toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond en grondwater*.
- Groffen, T., Rijnders, J., Verbrugghe, N., Verbruggen, E., Prinsen, E., Eens, M., & Bervoets, L. (2019). Influence of soil physicochemical properties on the depth profiles of perfluoroalkylated acids (PFAAs) in soil along a distance gradient from a fluorochemical plant and associations with soil microbial parameters. *Chemosphere*, 236, 124407. doi:[10.1016/j.chemosphere.2019.124407](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124407)
- Impellitteri, C. A. (2020). *Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Monitoring and Management in the United States of America*. Paper presented at the European Commission Workshop on the Monitoring of PFAS in Water and other Media, January 13-14, 2020
- ITRC. (2017). *History and Use of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)*. Retrieved from Washington DC, USA:
- ITRC. (2018). *Environmental Fate and Transport for Per- and Polyfluoroalkyl Substances*. Retrieved from Washington DC, USA:
- Kärrman, A. (2020). *Characterization of PFAS in surface water, groundwater, and drinking water*. Paper presented at the European Commission Workshop on the Monitoring of PFAS in Water and other Media, January 13-14, 2020
- Munoz G., Ray P., Mejia-Avendaño S., Vo Duy S., Tien Do D., Liu J. & Sauvé S. (2018) Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils. *Anal. Chim. Acta*, 1034, 74-84
- Nakayama, S. F., Yoshikane, M., Onoda, Y., Nishihama, Y., Iwai-Shimada, M., Takagi, M., . . . Isobe, T. (2019). Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, 115410. doi:<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.011>
- OVAM. (2018). *Onderzoek naar aanwezigheid van PFAS in grondwater, bodem en waterbodem ter hoogte van risicoactiviteiten in Vlaanderen*.
- Peaslee, G. F. (2020). *The role of total fluorine measurements in monitoring PFAS*. Paper presented at the European Commission Workshop on the Monitoring of PFAS in Water and other Media, January 13-14, 2020
- RIVM. (2018). *Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. RIVM Report 2018-0070*.
- Yu, N., Guo, H., Yang, J., Jin, L., Wang, X., Shi, W., . . . Wei, S. (2018). Non-Target and Suspect Screening of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Airborne Particulate Matter in China. *Environ Sci Technol*, 52(15), 8205-8214. doi:[10.1021/acs.est.8b02492](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02492)