

Literatuurstudie PFAS: Bronnen, Meetmethoden & Thermische Destructie

Jelle Hofman, Patrick Berghmans, Gert Otten

Studie uitgevoerd in opdracht van: Dep Omgeving

2022/HEALTH/R/2710

Maart 2022



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

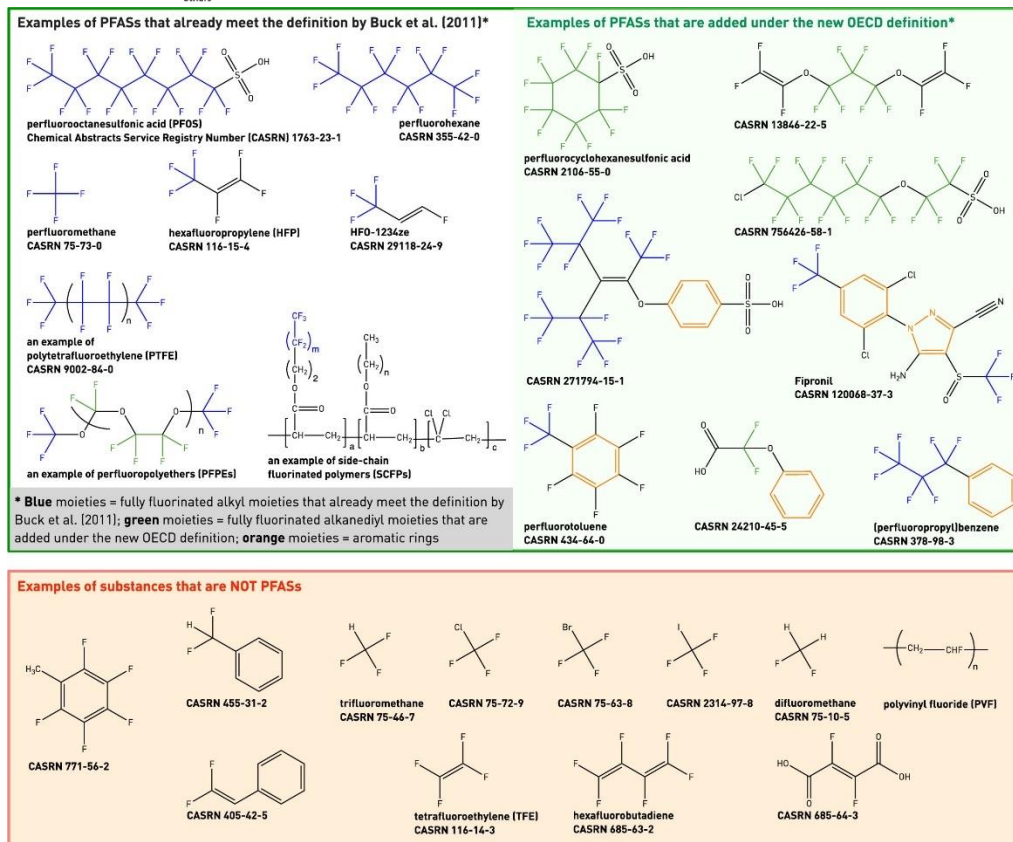
Deze literatuurstudie geeft een overzicht van de nomenclatuur, eigenschappen en het algemeen voorkomen van PFAS (HOOFDSTUK 1), gekende bronnen en gemeten concentratieniveaus van PFAS in onze omgeving (HOOFDSTUK 2), beschikbare meetmethoden voor het bepalen van PFAS in de omgevingslucht (HOOFDSTUK 3) en de huidige kennis met betrekking tot thermische destructie van PFAS (HOOFDSTUK 4). HOOFDSTUK 4 vormt een uitbreiding op een eerdere literatuurstudie naar de verbranding van PFAS (Hofman, 2021), met een specifieke focus op industriële emissies van korteketen PFAS, PFAS precursoren en CF₄.

PFAS zijn een grote groep van >4000 individuele poly (gedeeltelijk)- of per (volledig)- gefluoreerde synthetische alkylverbindingen die, omwille van hun specifieke water- en vuilafstotende eigenschappen, breed worden toegepast in consumentenproducten, industriële toepassingen en processen. Als gevolg zijn deze verbindingen vandaag dan ook alomtegenwoordig in zowel water, bodem als lucht en is er nood aan inventarisatie van de gebruikte PFAS componenten, opvolging van de concentratieniveaus in verschillende media en potentiële gezondheidseffecten.

Aangezien veel gebruiksproducten en vervuilde afvalstromen in de afvalverwerking terechtkomen is er specifiek bezorgdheid over de destructie-efficiëntie van PFAS in verbrandingsinstallaties. Door het beperkt aantal veldstudies uitgevoerd op full-scale verbrandingsinstallaties en de impact van specifieke procesparameters op de afbraak en vorming van restproducten, kan de effectieve bijdrage van bestaande installaties enkel worden gekwantificeerd door middel van on-site emissiemetingen (Hofman, 2021).

HOOFDSTUK 1. PFAS

Perfluorverbindingen zijn een grote groep van >4000 individuele poly (gedeeltelijk)- of per (volledig)-gefluoreerde synthetische alkylverbindingen (PFAS) die sinds 1940 door de mens worden geproduceerd (EEA, 2019; EPA, 2020c; OECD, 2018). Een eerste structurele classificatie van >200 PFAS gebeurde op basis van een definitie van Buck et al. (2011). Het OECD publiceerde in 2018 een uitgebreide inventarisatie van 4730 PFAS verbindingen (<http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/global-database-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances.xlsx>) (OECD, 2018), die niet altijd de definitie van Buck volgden (Wang et al., 2021). In 2021 definieerde OECD een bredere PFAS definitie als verbindingen met ten minste één volledig gefluoreerd methyl- (CF_3) of methyleen (CF_2) koolstofatoom (OECD, 2021) zoals weergegeven in Figuur 1. PFAS worden vaak onderverdeeld op basis van hun ketenlengte; met ultra-korte-keten ($\text{C} = 1\text{-}3$), korte-keten ($\text{C} = 4\text{-}7$) als lange-keten ($\text{C} > 7$) verbindingen (Ateia et al., 2019), waarvan de bekendste PFOA, PFOS en GenX chemicaliën zijn.



Figuur 1 Een overzicht van de verschillende PFAS groepen, op basis van de meest recente nomenclatuur (OECD, 2021; Wang et al., 2021).

PFAS verbindingen bestaan uit een hydrofobe alkylketen en vaak hydrofiele functionele groep (carboxylaat, sulfonaat, sulfaat, fosfaat, amine,...) en vinden vele toepassingen omdat ze zowel

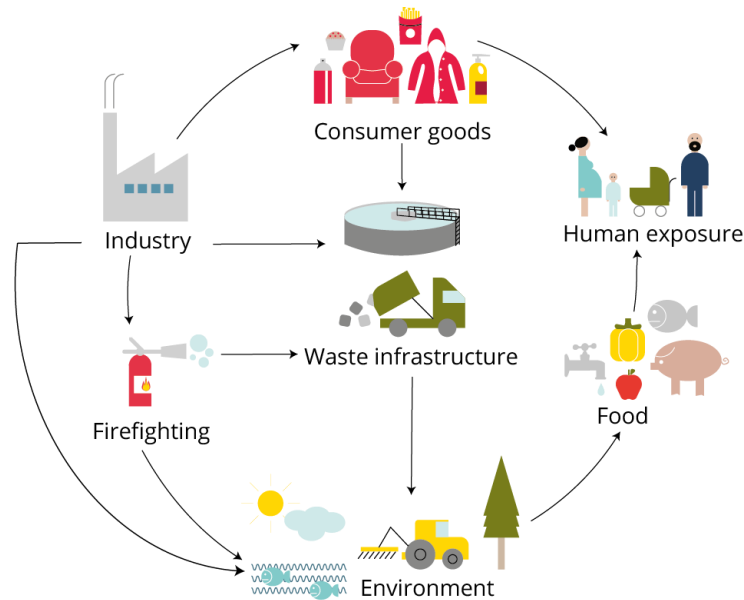
water- als vetafstotend zijn. Ze breken moeilijk af waardoor ze verschillende jaren in het leefmilieu aanwezig kunnen blijven en kunnen bioaccumuleren in voedselketens. Door hun water-, vuil- en vetafstotende eigenschappen en door hun bestendigheid tegen hoge temperaturen, worden perfluorverbindingen in vele industriële toepassingen en consumentenproducten gebruikt (M&G, 2021). De voornaamste toepassingen en voorkomen omvatten:

- Industrie:
 - Galvanisatie (verchromen): PFOS wordt hier toegevoegd zodat minder chroom vrijkomt.
 - Brandblusschuim: wegens filmvormende eigenschappen en resistentie tegen hoge temperatuur
 - Afvalverbranding: vrijkomen vluchtige en stofgebonden PFAS afkomstig uit de PFAS-gecontamineerde afvalstromen.
 - Waterzuivering: afvalwaterzuiveringsinstallaties (AWZI's) zijn momenteel onvoldoende uitgerust om PFAS volledig te verwijderen uit afvalwater.
- Consumentenproducten:
 - Textiel: water- en vuilafstotende coatings of sprays voor kledij (vb. Gore-Tex), tapijten tentzeilen, paraplu's, meubels,...
 - Kookgerij met anti-aanbaklagen (Teflon)
 - Cosmetica: waterafstotend maken van crèmes (zonnebrandcrème) en oplos- of bewaarmiddel
 - Huishoudproducten: schoonmaakmiddelen, smeermiddelen, verf, lakken, wax, bestrijdingsmiddelen,...

Via gebruik van deze toepassingen, maar ook door emissies tijdens productie- en verwerkingsprocessen en calamiteiten, worden PFAS aangetroffen in de verschillende milieucompartimenten (bodem, lucht, sediment, grond- en oppervlaktewater) en kunnen mensen blootgesteld worden aan perfluorverbindingen. Mensen worden aan PFAS blootgesteld via drinkwater, voedsel, consumentenproducten, bodem en via de lucht (vluchtige en deeltjesvormige PFAS). Perfluorverbindingen verspreiden zich na opname over het hele lichaam, met de hoogste gehalten in de lever, nieren en in het bloed (ATSDR, 2018).

1.1 PFAS en gezondheid

PFAS kregen vanaf de late jaren '90 meer publieke belangstelling, toen de gevaren en het alomtegenwoordig voorkomen van PFOA en PFOS in toenemende mate werden gerapporteerd en erkend (Buck et al., 2011; Giesy & Kannan, 2001; Moody & Field, 2000; OECD, 2021; Olsen et al., 1999). Bekende rechtszaken zijn deze over de PFOA (productie van Teflon) vervuiling door Dupont in 2001 (*DuPont lawsuits (re PFOA pollution in USA)* - Business & Human Rights Resource Centre, 2022) en PFAS vervuiling door 3M in 2017. De voornaamste menselijke PFAS blootstelling vindt plaats via het drinkwater, voedsel, consumentenproducten en stof (EEA, 2019). Industrie, afvalverwerking en blusschuim worden gezien als belangrijke PFAS bronnen naar de omgeving (Figuur 2).

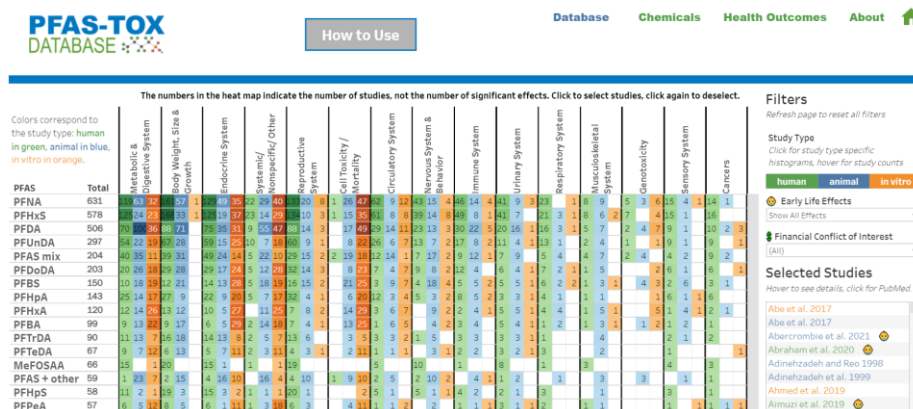


Figuur 2 Typische PFAS blootstellingsroutes (EEA, 2019)

Door de chemische diversiteit aan PFAS kan, afhankelijk van het type PFAS, de werking van verschillende weefsels en organen worden beïnvloed (M&G, 2021). Perfluorverbindingen werden reeds in verband gebracht met:

- Verstoring hormoonbalans
- Verhoogd cholesterolgehalte
- Verstoring leverwerking
- Vermindering geboortegewicht
- Vermindering kans om zwanger te worden
- Verhoogd risico op hoge bloeddruk tijdens de zwangerschap en pre-eclampsie ('zwangerschapsvergiftiging')
- Invloed op groei, leercapaciteit en gedrag van kinderen
- Invloed op het afweersysteem van het lichaam
- Verhogen van het kankerrisico

Een lopend initiatief, PFAS-Tox database (<https://pfastoxdatabase.org/>), tracht de snelgroeiende hoeveelheid literatuur over toxicologische data en gezondheidsstudies (dierlijk, menselijk en in vitro) met betrekking tot 29 opkomende PFAS componenten te organiseren in een zogenaamde "systematische evidence map" (Pelch et al., 2019).



Het Europese biomonitoring initiatief (HBM4EU; <https://www.hbm4eu.eu/the-substances/per-polyfluorinatedcompounds/>) categoriseerde dan weer verschillende PFAS groepen (A-E) op basis van hun bewezen (en verwachte) menselijke gezondheidslast:

- **Cat A:** PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFU(n)DA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxS, FOSA, PFOSA, n-MeFOSA, N-Et-FOSAA, Et-PFOSA-AcOH, Et-FOSAA, N-EtFOSA, SULFLURAMID, N-EtFOSE, N-MeFOSE, 8:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP, 8:2 monoPAP
- **Cat B:** PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHpS, PFDS, N-Me-PFOSA-AcOH, Me-FOSAA, 6:2 FTSA, H4PFOS, THPFOS, 8:2 FTSA, PFODA, PfHxDA
- **Cat C:** PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHpS, PFDS, N-Me-PFOSA-AcOH, Me-FOSAA, 6:2 FTSA, H4PFOS, THPFOS, 8:2 FTSA, PFODA, PfHxDA
- **Cat D:** HFPO, PFCHS, 6:2/8:2 diPAP, 8:2 monoPAP, PFOPA, Perfluorinated Siloxane, FL16.119
- **Cat E:** 6:2 FTCA, 8:2 FTCA, 10:2 FTCA, PFECA, FBASA, MeFBSE, 6:2 PAP, 6:2 diPAP, PFHxPA, PFDPA, C8/C10 PFPIA, Denum SH, Krytox, Fomblin Z-DIAC, C3; C15-C20 PFCA, C3, C15-C20 PFSA, TFEE-5, polymers: PTFE, PVDF, PVF, TFE, HFP

Daarnaast geven ze aan dat de focus van toekomstige biomonitoringstudies moet liggen op PFOS en PFOA alternatieven die in grote volumes worden geproduceerd, wijdverspreid worden gebruikt of vermoedelijk gevaarlijke eigenschappen hebben en hiermee in aanmerking komen als zeer zorgwekkende stoffen (REACH).

1.2 Fysisch-chemische eigenschappen

Zoals aangegeven in Figuur 1 omvatten PFAS diverse moleculaire structuren die variëren qua functionele groep (-COOH, -SO₃H,...), ketenlengte, lineair vs vertakt, lading (neutral, anionisch, kationisch), voorkomen aromatische ring, polymeer vs non-polymeer en moleculair gewicht wat resulteert in diverse fysische, chemische en biologische eigenschappen (vluchtigheid, wateroplosbaarheid, reactiviteit, potentieel voor bioaccumulatie) (OECD, 2021). Volgens Pancras en co-auteurs (2021) kunnen PFAS gecatalogeerd worden als:

- Individuele moleculen (niet-polymeren), op zich onderverdeeld in:
 - **perfluoralkylzuren (PFAA's)**, waaronder verschillende zuren zoals;
 - perfluoralkyl sulfonzuren (PFSA's): vb PFOS, PFHxS, PFBS, ...
 - perfluoralkyl carboxylzuren (PFCA's): vb. PFOA, PFHxA, PFBA,...
 - **PFAS precursoren:** componenten die kunnen degraderen tot respectievelijk PFSA's of PFCA's, waaronder 6:2 FTS, 8:2 diPaP (Tabel 1)
 - Perfluoroethers, waaronder GenX
- Polymeren, op zich onderverdeeld in:
 - **Fluoropolymeren:** polymeren met geperfluoreerde alkylketen
 - Polymeren met een organische alkylketen en **gefluoreerde zijketens**. Deze zijketens kunnen degraderen tot PFCA's.
 - Andere polymeren met **gefluoreerde componenten in de alkylketen**

Tabel 1 PFSA en PFCA precursoren uit Strandberg et al. (2021)

PFSA Precursor	Perfluorooctane sulfonamide	FOSA
	6:2 fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTSA
	8:2 fluorotelomer sulfonic acid	8:2 FTSA
	N-methyl perfluorooctane sulfonamide acetate	MeFOSAA
	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide acetate	EtFOSAA
PFCA Precursor	Hexafluoropropylene oxide	Gen-X
	6:2 polyfluoroalkyl phosphate monoester	6:2 PAP
	8:2 polyfluoroalkyl phosphate monoester	8:2 PAP
	6:2 polyfluoroalkyl phosphate di-ester	6:2 diPAP
	8:2 polyfluoroalkyl phosphate di-ester	8:2 diPAP

De eigenschappen, gedrag en de verspreiding in het milieu hangen in hoge mate samen met de ketenlengte (Tabel 2). Onder vergelijkbare milieumomstandigheden ligt de overgang tussen slecht of goed uitloogbaar, oplosbaar, bio-beschikbaar, etc. bij de sulfonzuren (zoals PFOS) bij een ketenlengte van 6 koolstofatomen, en bij de carbozuren (zoals PFOA) bij een ketenlengte van 8 koolstofatomen. Naast het gedrag en de verspreiding in het milieu bepaalt de ketenlengte vervolgens de routes waarlangs en de mate waarin planten, dieren en de mens PFAS opnemen. Opname verschilt bijgevolg tussen alle PFAS. Kortere PFAS ketens zijn mobieler in water en bodem waardoor deze makkelijker opgenomen worden door planten. Hierdoor is het aandeel van drinkwater en plantopname tot de totale blootstelling hoger voor kortere ketens. De binding op serumeiwitten is hoger voor deze verbindingen, maar hun halfwaardetijd in het serum is lager dan in vergelijking met de langere ketens. Langere ketens accumuleren in hogere mate in dierlijke producten (OECD, 2013; ITRC, 2017; Expertisecentrum PFAS, 2018; Health Canada, 2018; OVAM, 2018). Eerste studies rapporteerden hoge PFOS waarden in zowel bloed, met gemiddeld 2.19 ppm in 2015 en 1.75 ppm in 2017, bij productiewerkers van 3M Alabama en Antwerpen (Olsen et al., 1999), als gecontamineerd grondwater op een brandweersite (Moody & Field, 2000) en algemeen voorkomen van PFOS in verschillende diersoorten (plasma 3-370 µg/l) rond de wereld (Giesy & Kannan, 2001). Een overzicht van frequent gerapporteerde PFAS verbindingen, met bijhorend acroniem en structuurformule kan worden teruggevonden in Tabel 2.

Tabel 2 Frequent gerapporteerde PFAS verbindingen met bijhorend acroniem en structuurformule (uit Jahnke et al 2009)).

Trivial name	Acronym	Structure
Perfluoroalkane sulfonates (PFASs)		
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3^-$
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_3^-$
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3^-$
Other sulfonates and sulfonates		
x:2 Fluorotelomer sulfonate	x:2 FTS	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
Perfluorohexane sulfinate	PFHxSi	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2^-$
Perfluorooctane sulfinate	PFOSi	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2^-$
Perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs)		
Perfluorobutanoate	PFBA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$
Perfluoropentanoate	PFPeA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$
Perfluorohexanoate	PFHxA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}^-$
Perfluoroheptanoate	PFHpA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO}^-$
Perfluorooctanoate	PFOA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$
Perfluorononanoate	PFNA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$
Perfluorodecanoate	PFDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COO}^-$
Perfluoroundecanoate	PFUnA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-$
Perfluorododecanoate	PFDoA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COO}^-$
Perfluorotridecanoate	PFTtA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COO}^-$
Perfluorotetradecanoate	PFTtA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{COO}^-$
Perfluoropentadecanoate	PFpDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}\text{COO}^-$
Fluorotelomer carboxylates		
x:2 Fluorotelomer carboxylate	x:2 FTCA	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{COO}^-$
x:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylate	x:2 FTUCA	$\text{C}_x-1\text{F}_{2x-1}\text{CF}=\text{CHCOO}^-$
Neutral PFAS		
x:2 Fluorotelomer olefin	x:2 FTOlefin	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}=\text{CH}_2$
x:2 Fluorotelomer alcohol	x:2 FTOH	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
x:2 Fluorotelomer aldehyde	x:2 FTAL	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CHO}$
C ₂ Perfluorinated aldehyde	C ₂ PFAL	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CHO}$
N-Methyl fluorobutane sulfonamide	NMeFBSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Methyl fluorobutane sulfonamidoethanol	NMeFBSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Methyl fluorooctane sulfonamide	NMeFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Ethyl fluorooctane sulfonamide	NEtFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Methyl fluorooctane sulfonamidoethanol	NMeFOSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Ethyl fluorooctane sulfonamidoethanol	NEtFOSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Perfluorobutane sulfonamide	PFBSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}_2$
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{NH}_2$

For fluorotelomer compounds, x is typically an even number between 4 and 12.

1.3 PFAS Wetgeving

Vandaag worden verschillende lange-keten PFAA's beschouwd als zeer zorgwekkende polluenten. Zo werden PFOS, PFOA en hun zouten als Persistent Organische Polluenten (POPs) in het verdrag van Stockholm (resp. 2009 en 2015) opgenomen, terwijl ook PFHxS, PFSA, hun zouten en afgeleiden alvast zullen worden beschouwd op de volgende Conventie (OECD, 2021). Daarnaast werden PFOS, PFOA, PFNA, PFDA, PFHxS toegevoegd aan de REACH kandidaatlijst van zeer zorgwekkende stoffen, waardoor productie en gebruik van deze verbindingen moeten herbekeken worden. In de komende jaren voorziet de EU om toepassingen van PFOS en PFOA nog verder te beperken. Als reactie op deze acties heeft er een industriële transitie plaatsgevonden om PFAA's met lange keten te vervangen door alternatieve chemicaliën, waarvan vele nog steeds PFAS zijn, waaronder PFAA's met korte keten en hun precursoren, evenals op perfluoralkylether gebaseerde stoffen. In Vlaanderen werden PFAS toetsingswaarden gedefinieerd in zowel lucht (voorlopig toetsingskader), bodem als grondwater (

Tabel 3).

Tabel 3 Overzicht toetsingswaarden in lucht en bodemsaneringsnormen voor bodem (bestemmingstype III en V) en water

	PFAS	Toetsingswaarde	Opmerking	Bron
Lucht	Som PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS	0.4 -2.2 ng/m ³	Voorlopig toetsingskader Indien 20-100% allocatie via lucht	VITO 2021/HEALTH/R/2592
Bodem	PFOS PFOA PFNA PFOA	18 µg/kg droge stof 1949 µg/kg droge stof 89 µg/kg droge stof 643 µg/kg droge stof	Bestemmingstype III (wonen) Bestemmingstype V (industrie) Bestemmingstype III (wonen) Bestemmingstype V (industrie)	OVAM
Grondwater	PFOS PFOA	120 ng/l 120 ng/l		OVAM
Drinkwater	PFAS totaal	500 ng/l 100 ng/l	PFAS totaal 20 PFAS	Europese Drinkwaterrichtlijn 2020
Bloedplasma	PFOS PFOA	5 µg/l 2 µg/l	HBMI-I waarde HBMI-I waarde	Duitse Humane Biomonitoring Commissie
Externe inname	Som PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS	4 ng/kg/week		EFSA, 2020

Momenteel zijn PFAS nog niet genormeerd in de Vlaamse drinkwaterwetgeving (VMM, 2021). Op 16 december 2020 werd de nieuwe Europese drinkwaterrichtlijn (2020) goedgekeurd. In deze richtlijn zijn parameterwaarden voor PFAS opgenomen m.n. voor de parameters 'PFAS-totaal' en 'som van PFAS' :

- De parameterwaarde voor 'PFAS-totaal' bedraagt 0,5 microgram per liter (= 500 nanogram per liter) en is het totaal van alle per- en polyfluoralkylstoffen.
- Daarnaast is in bijlage III van de Europese Drinkwaterrichtlijn een lijst met 20 PFAS opgenomen die als risicovol worden geacht voor drinkwater. Voor de 'som van deze PFAS' is een parameterwaarde van 0,1 µg/l (= 100 nanogram per liter) opgenomen. Deze richtlijn moet tegen eind 2022 worden omgezet in Vlaamse wetgeving.

"PFOS and their derivatives are included as a priority hazardous substance under the EU Water Framework Directive (EU, 2013), with a much lower Environmental Quality Standard (AA-EQS) limit value of 0.65 ng/L (0.00065 µg/L) in inland surface waters and 0.13 ng/L in seawater. Member States are due to report on compliance with the PFOS EQS by 2021. Samples taken in 2013 in Northern Europe exceeded this EQS in 27 % of river sites and 94 % of Baltic Sea and Kattegat seawater (Nguyen et al., 2017)."

HOOFDSTUK 2. BRONNEN VAN PFAS

Zoals eerder aangehaald zijn de voornaamste bronnen van PFAS allerhande **consumentenproducten** en specifieke **industriële processen**. Een recente screeningstudie in Nederland (Pancras, 2021) op 129 monsters afkomstig van verschillende type bronnen (producten, stof, processen, papier gerecycleerd materiaal en afval), toonde aan dat de meeste monsters PFAS bevatten, met uiteenlopende concentraties. Hoogste concentraties en ingeschatte omgevingsbijdrage werd ingeschat voor water- en vuilafstotende sprays, behandelingsproducten (vb textiel, tapijt, leder) en papierrecyclage. Bovendien werd in meer dan 90% van de producten PFAS teruggevonden (screening) die maar voor 10% konden verklaard worden door de target (42 componenten) analyses, wat aantoont dat we maar beperkte kennis hebben over de PFAS componenten die in omloop zijn. Hoewel beperkt qua omgevingsbijdrage, werden PTFE (Teflon) of cosmetica als mogelijke risico voor de mens ingeschat door een directe blootstelling via respectievelijk voeding of huid (Pancras, 2021).

2.1. CONSUMENTENPRODUCTEN

D.m.v. diffuse emissies van PFAS uit water- en vuilafstotende coatings in **textiel, tapijt en leder** (UNEP-POPs, 2017). Gore-tex® bijvoorbeeld bestaat uit: (1) PTFE polymeer in ademende laag. PTFE wordt beschouwd als inert, maar vrijstelling van PTFE monomeren tijdens productie, slijtage en tijdens de afvalverwerking kunnen niet worden uitgesloten (2) laag met fluoropolymeren (fluorhoudende zijketens) als beschermende buitenlaag. Deze zijketens kunnen tijdens het dragen, slijtage en wassen als non-polymeric PFAS worden vrijgesteld. De lederindustrie gebruikte voor de impregnatie EtFOSE polymeren (tot 15% wt) waarin PFOS (tot 2% wt) kon voorkomen als verontreiniging (Kissa, 2001; UNEP-POPs, 2017). Vandaag worden kortere keten (C4) alternatieven gebruikt zoals PFBS polymeren (De Groot, 2013). Voor textiel, tapijt en leder wordt ingeschat dat de voornaamste PFAS emissies plaatsvinden tijdens productie en gebruik (Pancras, 2021).

Naast textiel bevat **voedselverpakking** (olie- en vetbestendig) ook PFAS, met name pizzadozen, popcorn papier en andere fastfood-verpakking. Daarnaast ook vouwkarton, afplakpapier, gerecycleerd papier... (Pancras, 2021; UNEP-POPs, 2017).

Keukengerei met anti-aanbaklagen (vb. pannen, folies, bakvormen, ... bevat vaak PTFE (Teflon). Deze wordt beschouwd als inert tot een temperatuur van 260°C en produceert op zich geen monomeren, maar tijdens de productie worden vaak PFOA en GenX toegepast gedurende het polymerisatie proces. Hoewel PFOA zijn uitgefaseerd in Europa, worden deze nog steeds gebruikt in andere landen.

Schoonmaakmiddelen en industriële reinigingsmiddelen en ontvetters kunnen ook PFAS bevatten, wat resulteert in een betere werking en snellere afvoer van spoelingsmiddelen (Kissa, 2001; Pancras, 2021), met toepassingen in carwashproducten, vloercoatings en mistwerende coatings op glas zoals serres, spiegels, ... (Kissa, 2001).

PFAS worden toegepast in **cosmetica** (vb water resistente mascara), maar ook in zonnecrème, lippenstift, schuimen en conditioner, terwijl PTFE wordt gebruikt in tandflos (Pancras, 2021).

Dankzij de nivellerende eigenschappen werden PFAS ook gebruikt in **inkten en verven**, hoewel deze bijdrage als beperkt wordt ingeschat aangezien er goedkopere alternatieven bestaan (Kissa, 2001; Pancras, 2021).

2.2. BLUSSCHUIM

Dankzij de filmvormde eigenschappen en hitteresistentie werd PFOS lange tijd toegepast in blusschuim (aqueous film forming foam). Door de uitfasering van PFOS worden nu hoofdzakelijk (C6) fluorotelomeren (bevatten C₂H₄ groep; vb 6:2 FTS, 8:2 FTOH) gebruikt. Deze worden echter beschouwd als PFAA precursoren die in het milieu kunnen biotransformeren tot vb. PFHxS en PFOA (Pancras, 2021). Daarom is er recent ook een transitie naar [volledig fluor-vrij blusschuim](#) (F3-foam) ingezet.

Hoe blusschuim momenteel wordt verwerkt is niet altijd duidelijk (verbrandingsinstallaties op voldoende hoge temperatuur of door waterzuiveringsstation?) (Pancras, 2021).

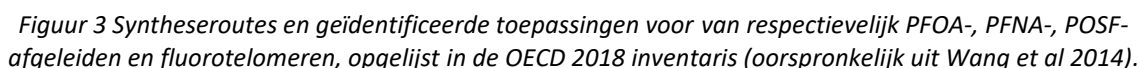
2.3. INDUSTRIËLE TOEPASSINGEN

De jaarlijkse **productie van fluoropolymeren** in Europa wordt geschat op 52 000 ton, met voornaamste (70%) component polytetrafluoroethyleen (PTFE), gevolgd door gefluoreerde ethyleen propyleen (FEP) en polyvinylidendifluoride (PVDF) (Gardiner, 2015). Zoals eerder aangehaald worden andere PFAS (vb PFOA, GenX) gebruikt tijdens het productieproces (polymerisatie).

PFOS, maar ook andere PFAS, werden toegepast bij het **galvaniseren van metalen** en voorkomt slijtage en corrosie (Kissa, 2001). In de **auto- en vliegindustrie** worden PFAS toegepast in **rubbers**, banden, afdichtingen, o-ringen en kleppen. In **elektronica- en halfgeleiderindustrie** worden fluoropolymeren toegepast voor coatings, vlamvertragers, krasresistentie,... Daarnaast komen PFAS voor in lithium **batterijen en brandstofcellen** of als anti-mist agent op vb zonnepanelen (Pancras, 2021). PFOSA werd vroeger gebruikt in **pesticiden**, terwijl andere PFAS werden gebruikt als dispergeermiddelen of hulpstoffen (Kissa, 2001) maar de huidige bijdrage is vrij onduidelijk (Pancras, 2021).

Skiwax bevat ook vaak PFAS om de glijeigenschappen te verbeteren en werd vanaf 2020-2021 verboden door de Internationale Ski Federatie (<https://chemicalwatch.com/85665/international-ski-federation-to-ban-pfass-in-ski-waxes>).

Gekende syntheseroutes en geïdentificeerde toepassingen van respectievelijk PFOA-, PFNA-, POSF-afgeleiden en fluorotelomeren, opgelijst in de OECD 2018 inventaris (oorspronkelijk uit Wang et al (2014)), worden in *Figuur 3* weergegeven.



Aangezien PFAS vele toepassingen kennen in consumentenproducten krijgen we een accumulatie van deze componenten in end-of-life processen zoals **afval (textiel, leder, tapijt, meubels,...), afvalwater en slib uit waterzuiveringsstations, afvalverwerkingsinstallaties en stortplaatsen**. Tapijt wordt bovendien herbruikt in de cement- (brandstof, additief), auto-industrie, wegenbouw en textielindustrie, terwijl papier tot 7x kan worden herbruikt (Pancras, 2021).

In Nederland werden volgende PFAS hotspot gebieden geprioriteerd; trainingssites van brandweer waar blusschuim wordt ingezet, Teflon productie sites (vb. Chemours, Dordrecht), terwijl stortplaatsen, chemische en metaalindustrie sites worden gezien als potentiële hotspot locaties (Pancras, 2018). Daarnaast worden in stedelijke gebieden vaak hogere bodemconcentraties gedetecteerd in vergelijking met rurale gebieden (Pancras, 2021).

Qua bronanalyse voor PFAS maken Pancras en co-auteurs (2021) de volgende bedenkingen:

- Gebruikte hoeveelheden en concentraties zijn enkel transparant aan de productiezijde, maar verder in de distributieketen worden effectieve concentraties zelden of niet weergegeven in de product datasheets of afgedaan als “geheime” bedrijfsinformatie. Vaak worden concentraties <0.1% (1 g/kg) niet opgenomen in de *material safety data sheet* (MSDS).
- Huishoudelijk stof lijkt een belangrijke blootstellingsbron, na inname via voedsel of water en kan gezien worden als collectief monster van verschillende bijdragende bronnen.
- Naast primaire PFAS bronnen zoals productiesites of brandweerposten kunnen afvalwerkingsinstallaties, waterzuiveringsinstallaties of huishoudelijk stof beschouwd worden als secundaire bron.
- We staan via onze consumentenproducten bloot aan verschillende diffuse bronnen van PFAS. Vb verf, smeermiddelen en banden zijn alomtegenwoordig en banden vertonen slijtage en produceren stof.

In functie van de blootstelling, gerapporteerde hoeveelheden en emissierisco's naar de omgeving, werden volgende PFAS producten, stof en afvalstromen als hoog relevant beschouwd door Pancras en co-auteurs (2021):

- Textiel
 - Tapijt
 - Outdoor textiel
 - Water- en vuilafstotende sprays
 - Lederen meubels
- Papierindustrie
 - Vet-, olieresistent papier
- Coatings & wax
 - Carwash
 - Vloer polish
 - Waterafstotende coatings
- Blusschuim
- Andere industriële toepassingen
 - PTFE productie
 - Fluroelastomeer toepassingen (rubbers)
 - Fluoropolymeer toepassingen (vb PTFE, ETFE, FEP)
 - Malvloeistof voor autobanden
 - Malvloeistof voor kunststof industrie
- Cosmetica
 - Waterproof mascara
 - Basismake-up
 - Zonnecrème
 - Poeder

- Afval & recyclage
 - Afvalverwerking
 - Recyclage tapijt
- Huishoudelijk/kantoorstof

Daarnaast werden nog ander stromen/producten (in totaal 129) bemonsterd en geanalyseerd voor:

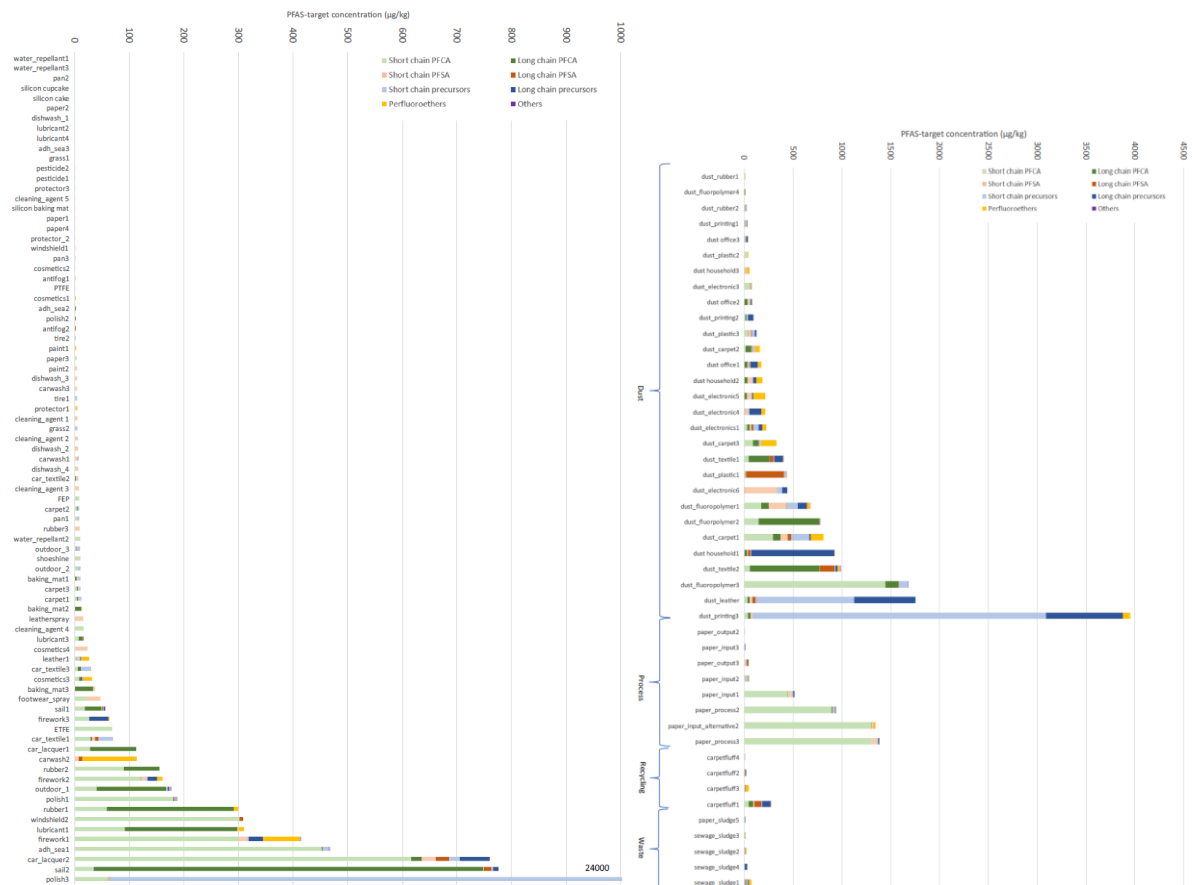
- Screening: Totaal Organisch Fluor (TOF, of Extractable Organic Fluor (EOF)) met combustion ion chromatography (CIC). Dit wordt beschouwd als goede en kost-effectieve screeningsmethode voor een brede range aan PFAS en PFAS precursoren. Detectielimiet is vrij hoog en ligt rond de 100 µg/kg (afh. van de matrix).
- Target: extensieve lijst van 45 PFAS verbindingen (PFSA's, PFCA's, FTS, PaP, perfluorethers en enkele andere precursoren) geanalyseerd via LC-MS-MS.
- TOP analyse (Total Oxidizable Precursor): wanneer vele onbekende componenten uit de screening komen (niet gedetecteerd in de target analyse (vb. FTOH)) is het van belang om te weten of deze componenten:
 - (bio)transformeren in persistente PFAA eindproducten?
 - en/of lange- of korte-keten verbindingen zijn?

Daarom bevat de TOP analyse een oxidatieve digestie (biotransformatie) waarbij de PFAA's voor en na de oxidatieve digestie worden opgemeten via LC-MS-MS.

De EOF analyse resulteerde in detecteerbare (>100 µg/kg) PFAS concentraties in 52 van de 83 (63%) consumentenproducten. Hoogste concentraties werden gedetecteerd in water- en vuilafstotende sprays, vloer wax en gefluoreerde rubbers (rubbers, afdichtingen, slangen, o-ringen en klepverpakkingen). Daarnaast valt op dat in de meeste gevallen de target analyse minder dan 10% van de EOF verklaart.

Op basis van de target analyse (Figuur 4) zien Pancras en co-auteurs dat 23 van de 83 consumentenproducten (28%) concentraties boven 25 µg/kg vertoont en 14 producten (17%) concentraties hoger dan 100 µg/kg, voornamelijk korte- en lange-keten PFCA's. De vloerwax bevat de hoogste target concentratie met vooral korte-keten precursoren 6:2 PaP en diPaP verbindingen. In bijna alle stofmonsters werd PFOA teruggevonden. In papierpulp en vuurwerk werden verhoogde bijdragen (tot 1300 µg/kg) PFPrA (C3) teruggevonden. IN coatings en waxen werden hoge concentraties PFAS teruggevonden, waaronder 6:2 diPaP en korte-keten (C4-C6) PFAS precursoren.

In waterzuiveringsslib werden ook PFAS gedetecteerd (100-200 µg/kg) die bijna volledig konden verklaard worden door de target analyse.



Figuur 4 Verkregen target concentraties (45 componenten) voor de 129 monsters uit consumentenproducten (links), stof, afval en recyclageproducten (rechts)

De TOP analyse (oxidatie precursoren) wees uit dat 12 van de 20 monsters PFAS precursoren bevatten. Voor de consumentenproducten ging het vaak over kortere-keten PFAS zoals PFPeA (C5) en PFHxA (C6).

Gebaseerd op de gemeten concentraties en de ingeschatte gebruikte hoeveelheden (ton/jaar), werden hoogste EOF bijdragen (>100 kg/jaar) ingeschat voor **water- en vuilafstotende producten, papier (recyclageproces, afvalwater en slib)** gevolgd (10-100 kg/jaar) door **schoonmaakproducten, fluorelastomeren (rubbers), pesticiden en zuiveringsslib** (Tabel 4).

Wanneer we enkel de EFSA componenten (PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA) beschouwen, waarvoor een maximale dagelijkse inname van 4,4 ng/kg/dag werd gedefinieerd (EFSA), liggen de concentraties vrij hoog (>25 µg/kg) voor stofmonsters, gerecycleerd tapijtvezels, outdoor textiel, bakmat (in direct contact met voedsel) en gefluoreerde rubbers (Pancras, 2021).

Tabel 4 Inschatte relevantie van verschillende industrieën in functie van PFAS lozingshoeveelheden (kg/jaar) naar het milieu (uit Pancras et al (2021))

Description industry	Total estimated load (kg/year)	Expected relevance for release into the environment	Comments
Textile, leather and carpet industry (including water and stain repellents)	>100	High	Mainly water and stain repellent applications. This can also include clothing. PFAS end up in dust and recycled materials.
Paper (including recycling)	>100	High	Highest PFAS load in recycled paper
Food related	See fluoropolymers	Low (relevant for human)	Low relevance for the environment but possible exposure for human
Cleaning agents	10-100	Moderate	Possible load present, cause elevated EOF not clear
Coatings and polishes	Unknown	Moderate	High concentrations in stain and water repellent applications. Total load unknown, some included in category water and stain repellents. Relevance estimated to be moderate
AFFF	Estimated to be >100 kg/year	High	Not tested in this investigation. Relevance for release into the environment is high due to direct application into the environment and known use of PFAS-precursors
Other industries			
- Fluoropolymer-chemical industry (PTFE etc)	<10 kg	Low	Based on this investigation
- Aerospace/aircrafts	Unknown	Low-moderate	Not investigated in this research. Likely use in hydraulic fluids
- Galvanic industry	Unknown	Moderate	Not investigated in this research. Known use
- Automotive	Unknown	Moderate	PFAS present in several applications, sprays, textiles, windshield and car wash/wax/paint
- Rubber including fluoroelastomers	10-100	Moderate	Fluoroelastomers might indicate a moderate significant source to the environment. In other rubber samples (tyres) no significant concentrations detected. Dust indicates some PFAS use.
- Plastic	Unknown	Low	Dust indicates some PFAS use. Amount unknown. Expected to be low based on likely use of polymers (solids)
- Electronics	Unknown	Low-moderate	Dust indicates some PFAS use. Amount unknown. Likely use of polymers (solids, less leaching to the environment), and indication of use of non-polymers in electronics industry (possible source to the environment)

Description industry	Total estimated load (kg/year)	Expected relevance for release into the environment	Comments
- Energy	Unknown	Unknown	Not tested
- Oil and gas	Unknown	Unknown	Not tested
- Semiconductors	Unknown	Moderate	Not tested, but known use
- Healthcare and hospitals	Unknown	Moderate	Not tested, likely used for stain and water repellence
Miscellaneous			
- Pesticides/herbicides	10-100	Moderate	Pesticides/herbicides often contain organofluorine. Whether this is PFAS depends on the definition of PFAS
- Cosmetics	Unknown	Low (relevant for human exposure)	The measured concentrations in cosmetics are relatively low, but might be relevant for human exposure
- Artificial grass	Unknown	Low	Low concentrations detected
- Fireworks	<10	Low	Significant amounts detected but the total load is relatively low
End of life industries	10-100	Moderate	Sewage sludge is a sink for PFAS

Naast de consumentenproducten uit Pancras et al. , wees een recente studie van Consumer Reports aan dat PFAS vandaag nog in veel fastfood voedselverpakkingen voorkomen (ConsumerReports, 2022). Dit is zorgwekkend aangezien een recente review nog aantoonde dat PFAS vanuit de verpakking in het voedsel kunnen migreren (Carnero et al., 2021).

De RIVM heeft binnen de ZZS-navigatie een online inventaris van specifieke PFAS componenten die per industriële sector tot emissies naar de lucht kunnen leiden <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/ZzsNavigator/stof/5217/lucht>. We stellen echter vast dat voor de meeste componenten “emissie mogelijk” wordt aangegeven.

HOOFDSTUK 3. MEETMETHODEN

PFAS komen in lage concentraties (ppb) in verschillende media (bodem, water, lucht) voor. Hier trachten we een overzicht te geven van toegepaste meetmethoden om PFAS in lucht te bemonsteren. Hierbij moet rekening gehouden worden met:

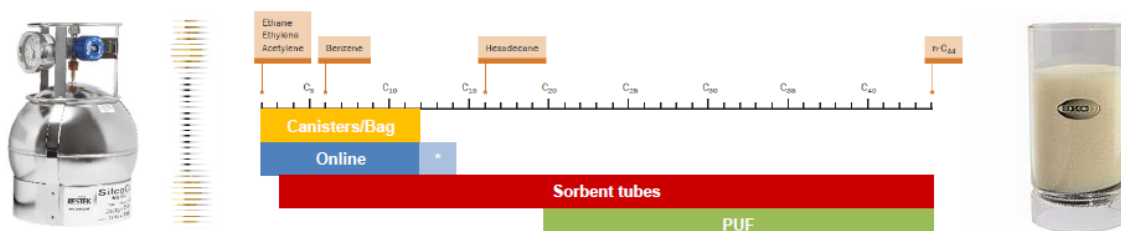
- De vluchtigheid van de PFAS verbindingen (vluchtig, semi-vluchtig, deeltjesgeboden)
- Ketenlengte
- Screening of target analyse
- Focus op korte-termijn fluctuaties of opvolging gemiddelde concentratie

Momenteel is nog geen standaard methodologie beschikbaar voor het bemonsteren van PFAS in de lucht. Het EPA verrichtte reeds uitvoerig onderzoek naar analyse- en meetmethoden: <https://www.epa.gov/water-research/pfas-analytical-methods-development-and-sampling-research>

3.1. IMISSIEMETINGEN

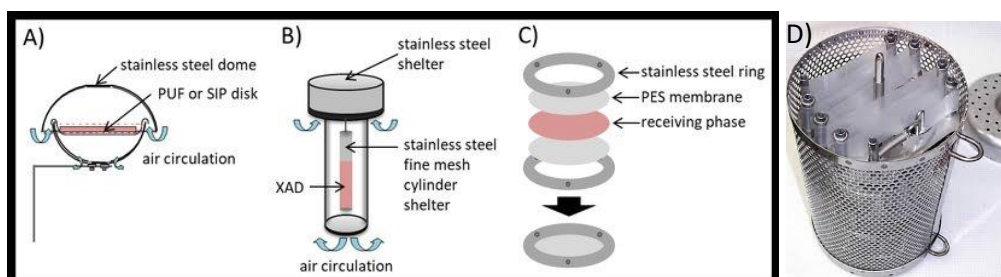
3.1.1. MONSTERNAME

Om PFAS in de omgevingslucht te meten, kan gebruik worden gemaakt van passieve of actieve meetmethoden. De mate waarin deze best worden toegepast hangt af van de onderzoeksvraag en de beoogde PFAS componenten:



Passieve sampling (PAS):

- Polyurethaan schuim: PUF-PAS (A)
- Sorbent geïmpregneerde PUF (XAD-4): SIP-PAS (A)
- XAD-PAS (B)
- polaire organo-chemische integratie sampler: POCIS (C)
- Semi-permeabele membraan devices: SPMD (D)



Deze PAS meetmethoden zijn gemakkelijk voor te bereiden en in het veld te plaatsen, hebben geen elektriciteit nodig en leveren tijd-geïntegreerde informatie (enkele maanden) op die een beeld geeft van de gemiddelde concentratie van zowel gas- als deeltjesgebonden PFAS.

Voor passieve bemonstering moet de sampling rate precies gekalibreerd worden. Dit kan gedaan worden door vergelijking met actieve bemonstering als:

$$R_p = \frac{N_p}{C_{high\ vol} \times t}$$

Met R_p de sampling rate (m^3/dag), $C_{\text{high vol}}$ de concentratie bepaald met hoge volume bemonstering (pg/m^3), t de bemonsteringsduur (dagen), N_p de hoeveelheid PFC in de passieve sampler (pg). Het opnameprofiel van PAS evolueert echter doorheen de tijd van lineair, over curvi-lineair naar equilibrium. De verstreken tijd totdat een equilibrium wordt bereikt varieert echter van component tot component:

- FTOHs na ~10 dagen (1.4-4.6 m³/dag) (Shoeib et al 2008)
- FTOHs linear gedurende 3 weken (Shoeib et al 2008)
- FOSA/Es linear voor >83 dagen (1.4-4.6 m³/dag)
- FOSAs equilibrium na ~56 days (1.8-2.6 m³/dag)
- FOSEs equilibrium na ~120 days (1.8-2.6 m³/dag)

Er is dan ook een grote variatie in gerapporteerde R waarden (Lai et al., 2019):

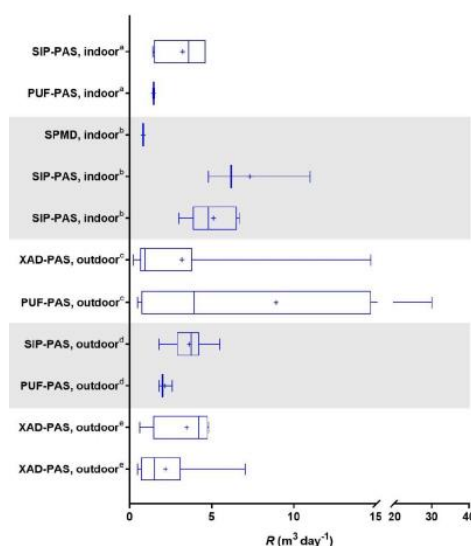


Table 1: Calibration data for air sampling									
Sample type	Substrate	Compound	In-Out device air	Conditions	Deployment time	R_{rel}^a (%)	$\text{Log } R_{\text{rel}}^a$	Ref.	
PCUP-PAS	PCUP	9 FPAHs: 6:2 FPAH, 8:2 FPAH, 10:2 FPAH, 12:2 FPAH, 14:2 FPAH, 16:2 FPAH, 18:2 FPAH, 20:2 FPAH, 22:2 FPAH, 24:2 FPAH, 26:2 FPAH, 28:2 FPAH, 30:2 FPAH, 32:2 FPAH, 34:2 FPAH, 36:2 FPAH, 38:2 FPAH, 40:2 FPAH, 42:2 FPAH, 44:2 FPAH, 46:2 FPAH, 48:2 FPAH, 50:2 FPAH, 52:2 FPAH, 54:2 FPAH, 56:2 FPAH, 58:2 FPAH, 60:2 FPAH, 62:2 FPAH, 64:2 FPAH, 66:2 FPAH, 68:2 FPAH, 70:2 FPAH, 72:2 FPAH, 74:2 FPAH, 76:2 FPAH, 78:2 FPAH, 80:2 FPAH, 82:2 FPAH, 84:2 FPAH, 86:2 FPAH, 88:2 FPAH, 90:2 FPAH, 92:2 FPAH, 94:2 FPAH, 96:2 FPAH, 98:2 FPAH, 100:2 FPAH, 102:2 FPAH, 104:2 FPAH, 106:2 FPAH, 108:2 FPAH, 110:2 FPAH, 112:2 FPAH, 114:2 FPAH, 116:2 FPAH, 118:2 FPAH, 120:2 FPAH, 122:2 FPAH, 124:2 FPAH, 126:2 FPAH, 128:2 FPAH, 130:2 FPAH, 132:2 FPAH, 134:2 FPAH, 136:2 FPAH, 138:2 FPAH, 140:2 FPAH, 142:2 FPAH, 144:2 FPAH, 146:2 FPAH, 148:2 FPAH, 150:2 FPAH, 152:2 FPAH, 154:2 FPAH, 156:2 FPAH, 158:2 FPAH, 160:2 FPAH, 162:2 FPAH, 164:2 FPAH, 166:2 FPAH, 168:2 FPAH, 170:2 FPAH, 172:2 FPAH, 174:2 FPAH, 176:2 FPAH, 178:2 FPAH, 180:2 FPAH, 182:2 FPAH, 184:2 FPAH, 186:2 FPAH, 188:2 FPAH, 190:2 FPAH, 192:2 FPAH, 194:2 FPAH, 196:2 FPAH, 198:2 FPAH, 200:2 FPAH, 202:2 FPAH, 204:2 FPAH, 206:2 FPAH, 208:2 FPAH, 210:2 FPAH, 212:2 FPAH, 214:2 FPAH, 216:2 FPAH, 218:2 FPAH, 220:2 FPAH, 222:2 FPAH, 224:2 FPAH, 226:2 FPAH, 228:2 FPAH, 230:2 FPAH, 232:2 FPAH, 234:2 FPAH, 236:2 FPAH, 238:2 FPAH, 240:2 FPAH, 242:2 FPAH, 244:2 FPAH, 246:2 FPAH, 248:2 FPAH, 250:2 FPAH, 252:2 FPAH, 254:2 FPAH, 256:2 FPAH, 258:2 FPAH, 260:2 FPAH, 262:2 FPAH, 264:2 FPAH, 266:2 FPAH, 268:2 FPAH, 270:2 FPAH, 272:2 FPAH, 274:2 FPAH, 276:2 FPAH, 278:2 FPAH, 280:2 FPAH, 282:2 FPAH, 284:2 FPAH, 286:2 FPAH, 288:2 FPAH, 290:2 FPAH, 292:2 FPAH, 294:2 FPAH, 296:2 FPAH, 298:2 FPAH, 300:2 FPAH, 302:2 FPAH, 304:2 FPAH, 306:2 FPAH, 308:2 FPAH, 310:2 FPAH, 312:2 FPAH, 314:2 FPAH, 316:2 FPAH, 318:2 FPAH, 320:2 FPAH, 322:2 FPAH, 324:2 FPAH, 326:2 FPAH, 328:2 FPAH, 330:2 FPAH, 332:2 FPAH, 334:2 FPAH, 336:2 FPAH, 338:2 FPAH, 340:2 FPAH, 342:2 FPAH, 344:2 FPAH, 346:2 FPAH, 348:2 FPAH, 350:2 FPAH, 352:2 FPAH, 354:2 FPAH, 356:2 FPAH, 358:2 FPAH, 360:2 FPAH, 362:2 FPAH, 364:2 FPAH, 366:2 FPAH, 368:2 FPAH, 370:2 FPAH, 372:2 FPAH, 374:2 FPAH, 376:2 FPAH, 378:2 FPAH, 380:2 FPAH, 382:2 FPAH, 384:2 FPAH, 386:2 FPAH, 388:2 FPAH, 390:2 FPAH, 392:2 FPAH, 394:2 FPAH, 396:2 FPAH, 398:2 FPAH, 400:2 FPAH, 402:2 FPAH, 404:2 FPAH, 406:2 FPAH, 408:2 FPAH, 410:2 FPAH, 412:2 FPAH, 414:2 FPAH, 416:2 FPAH, 418:2 FPAH, 420:2 FPAH, 422:2 FPAH, 424:2 FPAH, 426:2 FPAH, 428:2 FPAH, 430:2 FPAH, 432:2 FPAH, 434:2 FPAH, 436:2 FPAH, 438:2 FPAH, 440:2 FPAH, 442:2 FPAH, 444:2 FPAH, 446:2 FPAH, 448:2 FPAH, 450:2 FPAH, 452:2 FPAH, 454:2 FPAH, 456:2 FPAH, 458:2 FPAH, 460:2 FPAH, 462:2 FPAH, 464:2 FPAH, 466:2 FPAH, 468:2 FPAH, 470:2 FPAH, 472:2 FPAH, 474:2 FPAH, 476:2 FPAH, 478:2 FPAH, 480:2 FPAH, 482:2 FPAH, 484:2 FPAH, 486:2 FPAH, 488:2 FPAH, 490:2 FPAH, 492:2 FPAH, 494:2 FPAH, 496:2 FPAH, 498:2 FPAH, 500:2 FPAH, 502:2 FPAH, 504:2 FPAH, 506:2 FPAH, 508:2 FPAH, 510:2 FPAH, 512:2 FPAH, 514:2 FPAH, 516:2 FPAH, 518:2 FPAH, 520:2 FPAH, 522:2 FPAH, 524:2 FPAH, 526:2 FPAH, 528:2 FPAH, 530:2 FPAH, 532:2 FPAH, 534:2 FPAH, 536:2 FPAH, 538:2 FPAH, 540:2 FPAH, 542:2 FPAH, 544:2 FPAH, 546:2 FPAH, 548:2 FPAH, 550:2 FPAH, 552:2 FPAH, 554:2 FPAH, 556:2 FPAH, 558:2 FPAH, 560:2 FPAH, 562:2 FPAH, 564:2 FPAH, 566:2 FPAH, 568:2 FPAH, 570:2 FPAH, 572:2 FPAH, 574:2 FPAH, 576:2 FPAH, 578:2 FPAH, 580:2 FPAH, 582:2 FPAH, 584:2 FPAH, 586:2 FPAH, 588:2 FPAH, 590:2 FPAH, 592:2 FPAH, 594:2 FPAH, 596:2 FPAH, 598:2 FPAH, 600:2 FPAH, 602:2 FPAH, 604:2 FPAH, 606:2 FPAH, 608:2 FPAH, 610:2 FPAH, 612:2 FPAH, 614:2 FPAH, 616:2 FPAH, 618:2 FPAH, 620:2 FPAH, 622:2 FPAH, 624:2 FPAH, 626:2 FPAH, 628:2 FPAH, 630:2 FPAH, 632:2 FPAH, 634:2 FPAH, 636:2 FPAH, 638:2 FPAH, 640:2 FPAH, 642:2 FPAH, 644:2 FPAH, 646:2 FPAH, 648:2 FPAH, 650:2 FPAH, 652:2 FPAH, 654:2 FPAH, 656:2 FPAH, 658:2 FPAH, 660:2 FPAH, 662:2 FPAH, 664:2 FPAH, 666:2 FPAH, 668:2 FPAH, 670:2 FPAH, 672:2 FPAH, 674:2 FPAH, 676:2 FPAH, 678:2 FPAH, 680:2 FPAH, 682:2 FPAH, 684:2 FPAH, 686:2 FPAH, 688:2 FPAH, 690:2 FPAH, 692:2 FPAH, 694:2 FPAH, 696:2 FPAH, 698:2 FPAH, 700:2 FPAH, 702:2 FPAH, 704:2 FPAH, 706:2 FPAH, 708:2 FPAH, 710:2 FPAH, 712:2 FPAH, 714:2 FPAH, 716:2 FPAH, 718:2 FPAH, 720:2 FPAH, 722:2 FPAH, 724:2 FPAH, 726:2 FPAH, 728:2 FPAH, 730:2 FPAH, 732:2 FPAH, 734:2 FPAH, 736:2 FPAH, 738:2 FPAH, 740:2 FPAH, 742:2 FPAH, 744:2 FPAH, 746:2 FPAH, 748:2 FPAH, 750:2 FPAH, 752:2 FPAH, 754:2 FPAH, 756:2 FPAH, 758:2 FPAH, 760:2 FPAH, 762:2 FPAH, 764:2 FPAH, 766:2 FPAH, 768:2 FPAH, 770:2 FPAH, 772:2 FPAH, 774:2 FPAH, 776:2 FPAH, 778:2 FPAH, 780:2 FPAH, 782:2 FPAH, 784:2 FPAH, 786:2 FPAH, 788:2 FPAH, 790:2 FPAH, 792:2 FPAH, 794:2 FPAH, 796:2 FPAH, 798:2 FPAH, 800:2 FPAH, 802:2 FPAH, 804:2 FPAH, 806:2 FPAH, 808:2 FPAH, 810:2 FPAH, 812:2 FPAH, 814:2 FPAH, 816:2 FPAH, 818:2 FPAH, 820:2 FPAH, 822:2 FPAH, 824:2 FPAH, 826:2 FPAH, 828:2 FPAH, 830:2 FPAH, 832:2 FPAH, 834:2 FPAH, 836:2 FPAH, 838:2 FPAH, 840:2 FPAH, 842:2 FPAH, 844:2 FPAH, 846:2 FPAH, 848:2 FPAH, 850:2 FPAH, 852:2 FPAH, 854:2 FPAH, 856:2 FPAH, 858:2 FPAH, 860:2 FPAH, 862:2 FPAH, 864:2 FPAH, 866:2 FPAH, 868:2 FPAH, 870:2 FPAH, 872:2 FPAH, 874:2 FPAH, 876:2 FPAH, 878:2 FPAH, 880:2 FPAH, 882:2 FPAH, 884:2 FPAH, 886:2 FPAH, 888:2 FPAH, 890:2 FPAH, 892:2 FPAH, 894:2 FPAH, 896:2 FPAH, 898:2 FPAH, 900:2 FPAH, 902:2 FPAH, 904:2 FPAH, 906:2 FPAH, 908:2 FPAH, 910:2 FPAH, 912:2 FPAH, 914:2 FPAH, 916:2 FPAH, 918:2 FPAH, 920:2 FPAH, 922:2 FPAH, 924:2 FPAH, 926:2 FPAH, 928:2 FPAH, 930:2 FPAH, 932:2 FPAH, 934:2 FPAH, 936:2 FPAH, 938:2 FPAH, 940:2 FPAH, 942:2 FPAH, 944:2 FPAH, 946:2 FPAH, 948:2 FPAH, 950:2 FPAH, 952:2 FPAH, 954:2 FPAH, 956:2 FPAH, 958:2 FPAH, 960:2 FPAH, 962:2 FPAH, 964:2 FPAH, 966:2 FPAH, 968:2 FPAH, 970:2 FPAH, 972:2 FPAH, 974:2 FPAH, 976:2 FPAH, 978:2 FPAH, 980:2 FPAH, 982:2 FPAH, 984:2 FPAH, 986:2 FPAH, 988:2 FPAH, 990:2 FPAH, 992:2 FPAH, 994:2 FPAH, 996:2 FPAH, 998:2 FPAH, 1000:2 FPAH, 1002:2 FPAH, 1004:2 FPAH, 1006:2 FPAH, 1008:2 FPAH, 1010:2 FPAH, 1012:2 FPAH, 1014:2 FPAH, 1016:2 FPAH, 1018:2 FPAH, 1020:2 FPAH, 1022:2 FPAH, 1024:2 FPAH, 1026:2 FPAH, 1028:2 FPAH, 1030:2 FPAH, 1032:2 FPAH, 1034:2 FPAH, 1036:2 FPAH, 1038:2 FPAH, 1040:2 FPAH, 1042:2 FPAH, 1044:2 FPAH, 1046:2 FPAH, 1048:2 FPAH, 1050:2 FPAH, 1052:2 FPAH, 1054:2 FPAH, 1056:2 FPAH, 1058:2 FPAH, 1060:2 FPAH, 1062:2 FPAH, 1064:2 FPAH, 1066:2 FPAH, 1068:2 FPAH, 1070:2 FPAH, 1072:2 FPAH, 1074:2 FPAH, 1076:2 FPAH, 1078:2 FPAH, 1080:2 FPAH, 1082:2 FPAH, 1084:2 FPAH, 1086:2 FPAH, 1088:2 FPAH, 1090:2 FPAH, 1092:2 FPAH, 1094:2 FPAH, 1096:2 FPAH, 1098:2 FPAH, 1100:2 FPAH, 1102:2 FPAH, 1104:2 FPAH, 1106:2 FPAH, 1108:2 FPAH, 1110:2 FPAH, 1112:2 FPAH, 1114:2 FPAH, 1116:2 FPAH, 1118:2 FPAH, 1120:2 FPAH, 1122:2 FPAH, 1124:2 FPAH, 1126:2 FPAH, 1128:2 FPAH, 1130:2 FPAH, 1132:2 FPAH, 1134:2 FPAH, 1136:2 FPAH, 1138:2 FPAH, 1140:2 FPAH, 1142:2 FPAH, 1144:2 FPAH, 1146:2 FPAH, 1148:2 FPAH, 1150:2 FPAH, 1152:2 FPAH, 1154:2 FPAH, 1156:2 FPAH, 1158:2 FPAH, 1160:2 FPAH, 1162:2 FPAH, 1164:2 FPAH, 1166:2 FPAH, 1168:2 FPAH, 1170:2 FPAH, 1172:2 FPAH, 1174:2 FPAH, 1176:2 FPAH, 1178:2 FPAH, 1180:2 FPAH, 1182:2 FPAH, 1184:2 FPAH, 1186:2 FPAH, 1188:2 FPAH, 1190:2 FPAH, 1192:2 FPAH, 1194:2 FPAH, 1196:2 FPAH, 1198:2 FPAH, 1200:2 FPAH, 1202:2 FPAH, 1204:2 FPAH, 1206:2 FPAH, 1208:2 FPAH, 1210:2 FPAH, 1212:2 FPAH, 1214:2 FPAH, 1216:2 FPAH, 1218:2 FPAH, 1220:2 FPAH, 1222:2 FPAH, 1224:2 FPAH, 1226:2 FPAH, 1228:2 FPAH, 1230:2 FPAH, 1232:2 FPAH, 1234:2 FPAH, 1236:2 FPAH, 1238:2 FPAH, 1240:2 FPAH, 1242:2 FPAH, 1244:2 FPAH, 1246:2 FPAH, 1248:2 FPAH, 1250:2 FPAH, 1252:2 FPAH, 1254:2 FPAH, 1256:2 FPAH, 1258:2 FPAH, 1260:2 FPAH, 1262:2 FPAH, 1264:2 FPAH, 1266:2 FPAH, 1268:2 FPAH, 1270:2 FPAH, 1272:2 FPAH, 1274:2 FPAH, 1276:2 FPAH, 1278:2 FPAH, 1280:2 FPAH, 1282:2 FPAH, 1284:2 FPAH, 1286:2 FPAH, 1288:2 FPAH, 1290:2 FPAH, 1292:2 FPAH, 1294:2 FPAH, 1296:2 FPAH, 1298:2 FPAH, 1300:2 FPAH, 1302:2 FPAH, 1304:2 FPAH, 1306:2 FPAH, 1308:2 FPAH, 1310:2 FPAH, 1312:2 FPAH, 1314:2 FPAH, 1316:2 FPAH, 1318:2 FPAH, 1320:2 FPAH, 1322:2 FPAH, 1324:2 FPAH, 1326:2 FPAH, 1328:2 FPAH, 1330:2 FPAH, 1332:2 FPAH, 1334:2 FPAH, 1336:2 FPAH, 1338:2 FPAH, 1340:2 FPAH, 1342:2 FPAH, 1344:2 FPAH, 1346:2 FPAH, 1348:2 FPAH, 1350:2 FPAH, 1352:2 FPAH, 1354:2 FPAH, 1356:2 FPAH, 1358:2 FPAH, 1360:2 FPAH, 1362:2 FPAH, 1364:2 FPAH, 1366:2 FPAH, 1368:2 FPAH, 1370:2 FPAH, 1372:2 FPAH, 1374:2 FPAH, 1376:2 FPAH, 1378:2 FPAH, 1380:2 FPAH, 1382:2 FPAH, 1384:2 FPAH, 1386:2 FPAH, 1388:2 FPAH, 1390:2 FPAH, 1392:2 FPAH, 1394:2 FPAH, 1396:2 FPAH, 1398:2 FPAH, 1400:2 FPAH, 1402:2 FPAH, 1404:2 FPAH, 1406:2 FPAH, 1408:2 FPAH, 1410:2 FPAH, 1412:2 FPAH, 1414:2 FPAH, 1416:2 FPAH, 1418:2 FPAH, 1420:2 FPAH, 1422:2 FPAH, 1424:2 FPAH, 1426:2 FPAH, 1428:2 FPAH, 1430:2 FPAH, 1432:2 FPAH, 1434:2 FPAH, 1436:2 FPAH, 1438:2 FPAH, 1440:2 FPAH, 1442:2 FPAH, 1444:2 FPAH, 1446:2 FPAH, 1448:2 FPAH, 1450:2 FPAH, 1452:2 FPAH, 1454:2 FPAH, 1456:2 FPAH, 1458:2 FPAH, 1460:2 FPAH, 1462:2 FPAH, 1464:2 FPAH, 1466:2 FPAH, 1468:2 FPAH, 1470:2 FPAH, 1472:2 FPAH, 1474:2 FPAH, 1476:2 FPAH, 1478:2 FPAH, 1480:2 FPAH, 1482:2 FPAH, 1484:2 FPAH, 1486:2 FPAH, 1488:2 FPAH, 1490:2 FPAH, 1492:2 FPAH, 1494:2 FPAH, 1496:2 FPAH, 1498:2 FPAH, 1500:2 FPAH, 1502:2 FPAH, 1504:2 FPAH, 1506:2 FPAH, 1508:2 FPAH, 1510:2 FPAH, 1512:2 FPAH, 1514:2 FPAH, 1516:2 FPAH, 1518:2 FPAH, 1520:2 FPAH, 1522:2 FPAH, 1524:2 FPAH, 1526:2 FPAH, 1528:2 FPAH, 1530:2 FPAH, 1532:2 FPAH, 1534:2 FPAH, 1536:2 FPAH, 1538:2 FPAH, 1540:2 FPAH, 1542:2 FPAH, 1544:2 FPAH, 1546:2 FPAH, 1548:2 FPAH, 1550:2 FPAH, 1552:2 FPAH, 1554:2 FPAH, 1556:2 FPAH, 1558:2 FPAH, 1560:2 FPAH, 1562:2 FPAH, 1564:2 FPAH, 1566:2 FPAH, 1568:2 FPAH, 1570:2 FPAH, 1572:2 FPAH, 1574:2 FPAH, 1576:2 FPAH, 1578:2 FPAH, 1580:2 FPAH, 1582:2 FPAH, 1584:2 FPAH, 1586:2 FPAH, 1588:2 FPAH, 1590:2 FPAH, 1592:2 FPAH, 1594:2 FPAH, 1596:2 FPAH, 1598:2 FPAH, 1600:2 FPAH, 1602:2 FPAH, 1604:2 FPAH, 1606:2 FPAH, 1608:2 FPAH, 1610:2 FPAH, 1612:2 FPAH, 1614:2 FPAH, 1616:2 FPAH, 1618:2 FPAH, 1620:2 FPAH, 1622:2 FPAH, 1624:2 FPAH, 1626:2 FPAH, 1628:2 FPAH, 1630:2 FPAH, 1632:2 FPAH, 1634:2 FPAH, 1636:2 FPAH, 1638:2 FPAH, 1640:2 FPAH, 1642:2 FPAH, 1644:2 FPAH, 1646:2 FPAH, 1648:2 FPAH, 1650:2 FPAH, 1652:2 FPAH, 1654:2 FPAH, 1656:2 FPAH, 1658:2 FPAH, 1660:2 FPAH, 1662:2 FPAH, 1664:2 FPAH, 1666:2 FPAH, 1668:2 FPAH, 1670:2 FPAH, 1672:2 FPAH, 1674:2 FPAH, 1676:2 FPAH, 1678:2 FPAH, 1680:2 FPAH, 1682:2 FPAH, 1684:2 FPAH, 1686:2 FPAH, 1688:2 FPAH, 1690:2 FPAH, 1692:2 FPAH, 1694:2 FPAH, 1696:2 FPAH, 1698:2 FPAH, 1700:2 FPAH, 1702:2 FPAH, 1704:2 FPAH, 1706:2 FPAH, 1708:2 FPAH, 1710:2 FPAH, 1712:2 FPAH, 1714:2 FPAH, 1716:2 FPAH, 1718:2 FPAH, 1720:2 FPAH, 1722:2 FPAH, 1724:2 FPAH, 1726:2 FPAH, 1728:2 FPAH, 1730:2 FPAH, 1732:2 FPAH, 1734:2 FPAH, 1736:2 FPAH, 1738:2 FPAH, 1740:2 FPAH, 1742:2 FPAH, 1744:2 FPAH, 1746:2 FPAH, 1748:2 FPAH, 1750:2 FPAH, 1752:2 FPAH, 1754:2 FPAH, 1756:2 FPAH, 1758:2 FPAH, 1760:2 FPAH, 1762:2 FPAH, 1764:2 FPAH, 1766:2 FPAH, 1768:2 FPAH, 1770:2 FPAH, 1772:2 FPAH, 1774:2 FPAH, 1776:2 FPAH, 1778:2 FPAH, 1780:2 FPAH, 1782:2 FPAH, 1784:2 FPAH, 1786:2 FPAH, 1788:2 FPAH, 1790:2 FPAH, 1792:2 FPAH, 1794:2 FPAH, 1796:2 FPAH, 1798:2 FPAH, 1800:2 FPAH, 1802:2 FPAH, 1804:2 FPAH, 1806:2 FPAH, 1808:2 FPAH, 1810:2 FPAH, 1812:2 FPAH, 1814:2 FPAH, 1816:2 FPAH, 1818:2 FPAH, 1820:2 FPAH, 1822:2 FPAH, 1824:2 FPAH, 1826:2 FPAH, 1828:2 FPAH, 1830:2 FPAH, 1832:2 FPAH, 1834:2 FPAH, 1836:2 FPAH, 1838:2 FPAH, 1840:2 FPAH, 1842:2 FPAH, 1844:2 FPAH, 1846:2 FPAH, 1848:2 FPAH, 1850:2 FPAH, 1852:2 FPAH, 1854:2 FPAH, 1856:2 FPAH, 1858:2 FPAH, 1860:2 FPAH, 1862:2 FPAH, 1864:2 FPAH, 1866:2 FPAH, 1868:2 FPAH, 1870:2 FPAH, 1872:2 FPAH, 1874:2 FPAH, 1876:2 FPAH, 1878:2 FPAH, 1880:2 FPAH, 1882:2 FPAH, 1884:2 FPAH, 1886:2 FPAH, 1888:2 FPAH, 1890:2 FPAH, 1892:2 FPAH, 1894:2 FPAH, 1896:2 FPAH, 1898:2 FPAH, 1900:2 FPAH, 1902:2 FPAH, 1904:2 FPAH, 1906:2 FPAH, 1908:2 FPAH, 1910:2 FPAH, 1912:2 FPAH, 1914:2 FPAH, 1916:2 FPAH, 1918:2 FPAH, 1920:2 FPAH, 1922:2 FPAH, 1924:2 FPAH, 1926:2 FPAH, 1928:2 FPAH, 1930:2 FPAH, 1932:2 FPAH, 1934:2 FPAH, 1936:2 FPAH, 1938:2 FPAH, 1940:2 FPAH, 1942:2 FPAH, 1944:2 FPAH, 1946:2 FPAH, 1948:2 FPAH, 1950:2 FPAH, 1952:2 FPAH, 1954:2 FPAH, 1956:2 FPAH, 1958:2 FPAH, 1960:2 FPAH, 1962:2 FPAH, 1964:2 FPAH, 1966:2 FPAH, 1968:2 FPAH, 1970:2 FPAH, 1972:2 FPAH, 1974:2 FPAH, 1976:2 FPAH, 1978:2 FPAH, 1980:2 FPAH, 1982:2 FPAH, 1984:2 FPAH, 1986:2 FPAH, 1988:2 FPAH, 1990:2 FPAH, 1992:2 FPAH, 1994:2 FPAH, 1996:2 FPAH, 1998:2 FPAH, 2000:2 FPAH, 2002:2 FPAH, 2004:2 FPAH, 2006:2 FPAH, 2008:2 FPAH, 2010:2 FPAH, 2012:2 FPAH, 2014:2 FPAH, 2016:2 FPAH, 2018:2 FPAH, 2020:2 FPAH, 2022:2 FPAH, 2024:2 FPAH, 2026:2 FPAH, 2028:2 FPAH, 2030:2 FPAH, 2032:2 FPAH, 2034:2 FPAH, 2036:2 FPAH, 2038:2 FPAH, 2040:2 FPAH, 2042:2 FPAH, 2044:2 FPAH, 2046:2 FPAH, 2048:2 FPAH, 2050:2 FPAH, 2052:2 FPAH, 2054:2 FPAH, 2056:2 FPAH, 2058:2 FPAH, 2060:2 FPAH, 2062:2 FPAH, 2064:2 FPAH, 2066:2 FPAH, 2068:2 FPAH, 2070:2 FPAH, 2072:2 FPAH, 2074:2 FPAH, 2076:2 FPAH, 2078:2 FPAH, 2080:2 FPAH, 2082:2 FPAH, 2084:2 FPAH, 2086:2 FPAH, 2088:2 FPAH, 2090:2 FPAH, 2092:2 FPAH, 2094:2 FPAH, 2096:2 FPAH, 2098:2 FPAH, 2100:2 FPAH, 2102:2 FPAH, 2104:2 FPAH, 2106:2 FPAH, 2108:2 FPAH, 2110:2 FPAH, 2112:2 FPAH, 2114:2 FPAH, 2116:2 FPAH, 2118:2 FPAH, 2120:2 FPAH, 2122:2 FPAH, 2124:2 FPAH, 2126:2 FPAH, 2128:2 FPAH, 2130:2 FPAH, 2132:2 FPAH, 2134:2 FPAH, 2136:2 FPAH, 2138:2 FPAH, 2140:2 FPAH, 2142:2 FPAH, 2144:2 FPAH, 2146:2 FPAH, 2148:2 FPAH, 2150:2 FPAH, 2152:2 FPAH, 2154:2 FPAH, 2156:2 FPAH, 2158:2 FPAH, 2160:2 FPAH, 2162:2 FPAH, 2164:2 FPAH, 2166:2 FPAH, 2168:2 FPAH, 2170:2 FPAH, 2172:2 FPAH, 2174:2 FPAH, 2176:2 FPAH, 2178:2 FPAH, 2180:2 FPAH, 2182:2 FPAH, 2184:2 FPAH, 2186:2 FPAH, 2188:2 FPAH, 2190:2 FPAH, 2192:2 FPAH, 2194:2 FPAH, 2196:2 FPAH, 2198:2 FPAH, 2200:2 FPAH, 2202:2 FPAH, 2204:2 FPAH, 2206:2 FPAH, 2208:2 FPAH, 2210:2 FPAH, 2212:2 FPAH, 2214:2 FPAH, 2216:2 FPAH, 2218:2 FPAH, 2220:2 FPAH, 2222:2 FPAH, 2224:2 FPAH, 2226:2 FPAH, 2228:2 FPAH, 2230:2 FPAH, 2232:2 FPAH, 2234:2 FPAH, 2236:2 FPAH, 2238:2 FPAH, 2240:2 FPAH, 2242:2 FPAH, 2244:2 FPAH, 2246:2 FPAH, 2248:2 FPAH, 2250:2 FPAH, 2252:2 FPAH, 2254:2 FPAH, 2256:2 FPAH, 2258:2 FPAH, 2260:2 FPAH, 2262:2 FPAH, 2264:2 FPAH, 2266:2 FPAH, 2268:2 FPAH, 2270:2 FPAH, 2272:2 FPAH, 2274:2 FPAH, 2276:2 FPAH, 2278:2 FPAH, 2280:2 FPAH, 2282:2 FPAH, 2284:2 FPAH, 2286:2 FPAH, 2288:2 FPAH, 2290:2 FPAH, 2292:2 FPAH, 2294:2 FPAH, 2296:2 FPAH, 2298:2 FPAH, 2300:2 FPAH, 2302:2 FPAH, 2304:2 FPAH, 2306:2 FPAH, 2308:2 FPAH, 2310:2 FPAH, 2312:2 FPAH, 2314:2 FPAH, 2316:2 FPAH, 2318:2 FPAH, 2320:2 FPAH, 2322:2 FPAH, 2324:2 FPAH, 2326:2 FPAH, 2328:2 FPAH, 2330:							

Verschillende PAS methoden worden in de tabel hieronder vergeleken:

Table 5: Comparisons between different samplers for monitoring PFASs in air and water.

Catalogues	Advantages	Disadvantages	Conclusions
<i>Air passive samplers</i>			
PUF-PAS	• Easy to prepare and deploy.	• Forms rapid equilibration for FTOHs. • Uptake results differ between calibration studies.	• Not suitable for PAS of PFASs.
SIP-PAS	• Easy to prepare and deploy. • Increased uptake capacity over PUF-PAS.	• Higher detection limits than active sampling methods.	• Preferred method for PAS of PFASs.
XAD-PAS	• Easy to prepare and deploy. • Potential for improved MDLs over SIP-PAS (longer deployment times).	• Only calibrated for nPFASs with mixed results.	• Calibration studies needed to determine suitability for PAS of wide range of PFAS.
SPMD	• Easy to prepare and deploy.	• Only investigated for nPFASs. • Very low sampling rate.	• Not suitable for PAS of PFASs.

Bron; Lai et al. (2019)

SIP-PAS hebben een verhoogde opnamecapaciteit in vergelijking met de PUF-PAS. XAD-PAS hebben een tragere opname dan PUF-PAS waardoor ze een langere blootstellingstijd nodig hebben (2-3 maanden). Van deze methoden is de SIP-PAS de geprefereerde methode voor de bemonstering van PFAS uit de omgevingslucht (Lai et al., 2019).

Actieve sampling (AAS): combinatie van filter (deeltjesgebonden PFAS) + PUF/XAD (vluchtige PFAS)

- high volume (HV-AAS) vs low volume (LV-AAS)
- +XAD-2 Sorbent (EPA Methode TO-13A PAHs)
- +PUF/XAD-2 "Sandwich"

AAS resulteert in een hogere temporele meetresolutie (opvolging korte-termijn fluctuaties), komt minder vaak in de problemen met detectielimieten (hoger bemonsterd volume), en levert specifieke informatie over zowel de gasvormige als deeltjesgebonden PFAS fracties.

Voor de actieve PFAS bemonstering wordt vaak de EPA compendium methode TO13-A toegepast, oorspronkelijk ontwikkeld voor poly-aromatische koolwaterstoffen (PAKs). Hierbij wordt een high-volume (HV) sampler (vb Digitel; 12,5 m³/u) gebruikt met een glas of kwartsvezel filter (deeltjesgebonden componenten) en sorbent (PUF) patroon voor de gasvormige componenten. Analyse gebeurt via GC-MS. Dezelfde techniek kan ook worden toegepast met low-volume (LV) samplers (vb Leckel; 2,3 m³/u) maar heeft dan meer bemonsteringstijd of pooling van monsters nodig om voor bepaalde componenten boven de detectielimiet uit te komen.

VITO had reeds ervaring met deze AAS technieken voor PAK metingen en heeft het voorbije jaar specifieke ervaring opgebouwd voor de bemonstering van PFAS.

3.1.2. MONSTERBEHANDELING

De lage omgevingsconcentraties en het algemeen voorkomen van PFAS, maakt dat contaminatie tijdens monsternamen, wassen/pre-conditioneren, opslag en transport, een belangrijk risico vormt. Het meenemen van zowel veld- als laboblanco's is dan ook belangrijk om mogelijke contaminatie uit te sluiten.

De PUF/XAD's worden vaak gewassen voor gebruik en eventuele contaminanten verwijderd via Soxhlet extractie met organische solventen. Solid Phase Extraction (SPE) patronen worden gewassen met methanol of ethyl acetaat en gedroogd met N₂ gas.

Na monsternamen worden de monsters gewoonlijk in polypropyleen (PP) containers of aluminiumfolie verpakt en bewaard op -20°C tot de analyse (Martin, 2002; van Leeuwen, 2007; Padilla-Sanchez, 2017; Yao, 2018).

3.1.3. ANALYSE

De PAS monsters worden gewoonlijk gespiked met interne standaarden (<100 componenten commercieel beschikbaar), geconditioneerd met methanol en geëxtraheerd via Solid Phase Extraction (SPE), en vervolgens geanalyseerd via (HP)LC-MS, (HP)LC-MS-MS of ToF-HR-MS. Electrospray ionisatie is de geprefereerde methode voor de ionisatie van PFAAs (PFSA, PFCA).

3.2. EMISSIEMETINGEN

3.2.1. MONSTERNAME

Voor de monitoring van 50 PFAS componenten in geleide emissies (vb schouwen), werd in 2021 de OTM-45 methode voorgesteld door EPA (EPA, 2021). Semi-vluchtige (kookpunt boven 100°C) en deeltjesgebonden PFAS worden isokinetisch bemonsterd met een probe, over een glas- of kwartsvezelfilter (deeltjesgebonden PFAS) gestuurd, vervolgens via een condensor door een sorbent (XAD2) patroon geleid, gevolgd door een serie impingers en een 2^e sorbent (XAD2) patroon (Figuur 5). Het 2^e sorbent patroon wordt hierbij gebruikt om eventuele breakthrough van het 1^e patroon voor specifieke PFAS componenten te detecteren. De OTM-45 trein resulteert in 7 monsters die geëxtraheerd en geanalyseerd worden als 4 analytische fracties via LC-MS-MS.

Om inzichten te verkrijgen enkele de vluchtige PFAS componenten (vb. FTOHs) of gevormde bijproducten (gesatureerd: CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, niet-gesatureerd: C₂F₄, C₃F₆, C₄F₈) kunnen SUMMA canisters worden bemonsterd die dan via GC-MS geanalyseerd worden. Deze procedure wordt beschreven in de TO-15 methode, en kan ook gecombineerd worden met de OTM-45 trein.

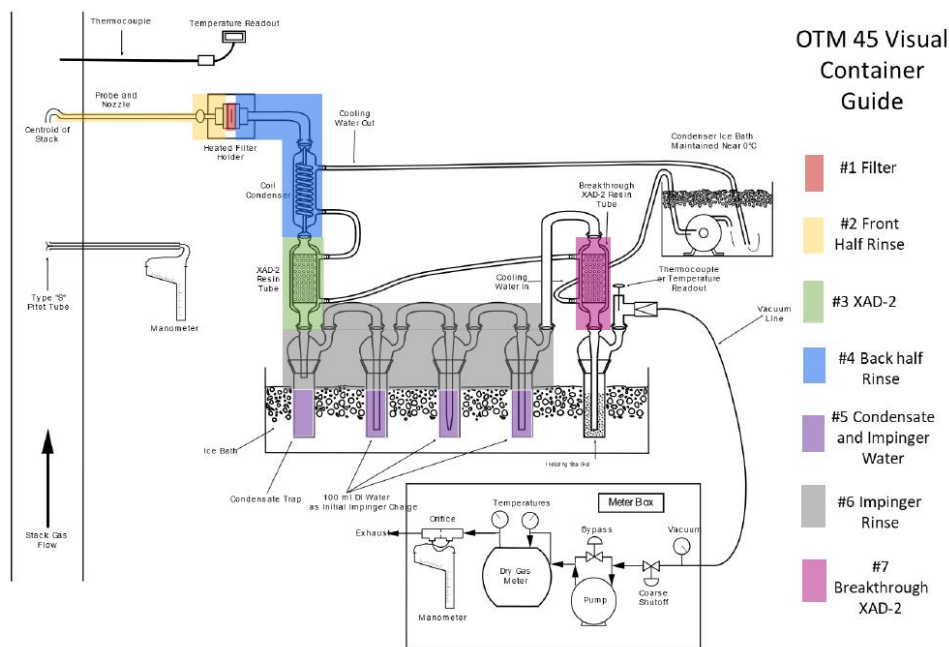
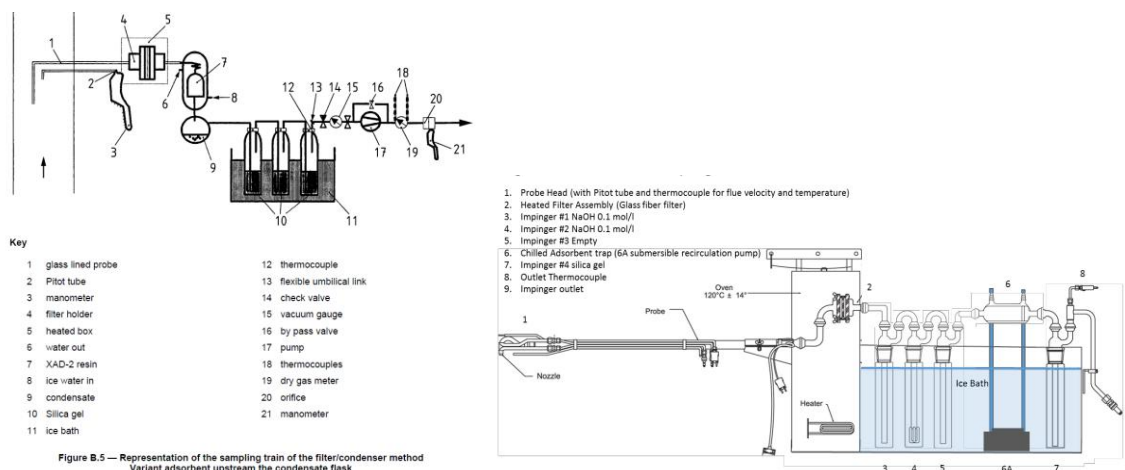


Figure OTM-45-1. Sampling Train

Figuur 5 Schematische voorstelling van de EPA OTM-45 methode (EPA, 2021).

Een alternatieve methode voor de OTM-45 methode, is de EN 1948-1:2006, ontwikkeld in 2006 voor PCDDs/PCDFs (dioxines/furanen). Deze methode bestaat ook uit isokinetische bemonstering, gevolgd door condensor en impingers met de mogelijkheid tot het toevoegen van een sorbent (XAD) patroon (Figuur 6). Extractie via soxhlet (filter, sorbent) of liquid (impinger vloeistof), gevolgd door analyse via LC-MS-MS. Een ander alternatief is de KIT-gemodificeerde OTM-45 methode met isokinetische bemonstering, filter en impingertrein met een enkel sorbent patroon na de 3^e impinger

en analyse via HPLC-MS-MS (Figuur 6). Tot slot zou CEN/TS 13649 ook vluchtige en semi-vluchtige PFAS kwantificeren, maar hier is nog geen data over gerapporteerd.



Figuur 6 Schematische voorstelling van de EN 1948-1:2006 (links) en KIT-gemodificeerde OTM-45 methode (rechts)

3.2.2. MONSTERBEHANDELING

De monstername- en opslagcondities van alle monsters worden in de OTM-45 gedefinieerd:

Table 45- 4 Sample Storage Conditions^a and Laboratory Hold Times

Stage	Type	Storage Conditions	Laboratory Holding time
Field collection	Particulate Filter	$\leq 20 \pm 3$ °C, 68 ± 5 °F Store cool but NOT on ice	N/A
	All other Field samples	Store on Ice (4°C)	
Shipping/Transport	Particulate Filter	Ship unrefrigerated.	N/A
	All other Field samples	Ship on Ice (4°C). Follow procedures in ASTM D6911-15	
Laboratory Storage: Before Extraction	All Sampling train Rinses and Particulate Filter Samples	≤ 6 °C (43°F)	≤ 28 days from date of collection; Extract within 28 days of collection
	Adsorbent samples (XAD-2)	≤ 6 °C (43°F)	≤ 1 year from received date; Extract within 28 days of collection
Laboratory Storage: After Extraction (archived)	All archived extracted samples	at ≤ 6 °C (43°F)	≤ 1 year

^a All samples must be stored in the dark after collection.

3.2.3. ANALYSE

Analyse van de OTM-45 (en alternatieve of afgeleide methoden) extracten gebeurt via LC-MS-MS, terwijl canisters direct kunnen worden geïnjecteerd in een GC-MS of ToF-CIMS. De 50 PFAS componenten (incl CAS nummers) die worden meegenomen in de OTM-45 methode worden opgelijst in Tabel 5.

Tabel 5 PFAS target componenten (50), met afkorting en CAS nummer, geanalyseerd in de EPA OTM-45 methode (EPA, 2021).

Common Name ^a	Abbreviated Name	CAS ^b Registry Number	Isotopic Pre-Extraction Pair
Perfluoroalkylcarboxylic acids (PFCAs)			
Perfluorobutanoic acid ^{1,3,4}	PFBA	375-22-4	¹² C ₄ -PFBA
Perfluoropentanoic acid ^{1,3,4}	PFPeA	2706-90-3	¹² C ₅ -PFPeA
Perfluorohexanoic acid ^{1,3,4}	PFHxA	307-24-4	¹² C ₆ -PFHxA
Perfluoroheptanoic acid ^{1,3,4}	PFHpA	375-85-9	¹² C ₇ -PFHpA
Perfluorooctanoic acid ^{1,3,4}	PFOA	335-67-1	¹² C ₈ -PFOA
Perfluorononanoic acid ^{1,3,4}	PFNA	375-95-1	¹² C ₉ -PFNA
Perfluorodecanoic acid ^{1,3,4}	PFDA	335-76-2	¹² C ₁₀ -PFDA
Perfluoroundecanoic acid ^{1,3,4}	PFUnDA	2058-94-8	¹² C ₁₁ -PFUnDA
Perfluorododecanoic acid ^{1,3,4}	PFDoA	307-55-1	¹² C ₁₂ -PFDoA
Perfluorotridecanoic acid ^{1,3,4}	PFTriDA	72629-94-8	¹² C ₁₃ -PFDoA
Perfluorotetradecanoic acid ^{1,3,4}	PFTeDA	376-06-7	¹² C ₁₄ -PFTeDA
Perfluoro-n-hexadecanoic acid	PFHxDA	67905-19-5	¹² C ₁₆ -PFHxDA
Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFODA	16517-11-6	¹² C ₁₈ -PFDoA
Perfluorinated sulfonic acids (PFSA)			
Perfluoro-1-butanedisulfonic acid ^{1,2,3,4}	PFBS	375-73-5	¹² C ₄ -PFBS
Perfluoro-1-pentadisulfonic acid ^{1,3}	PFPeS	2706-91-4	¹² C ₅ -PFHxS Or ¹² C ₅ -PFBS
Perfluoro-1-hexadisulfonic acid ^{1,2,3,4}	PFHxS	355-46-4	¹⁸ O ₂ -PFHxS or ¹² C ₆ -PFHxS
Perfluoro-1-heptadisulfonic acid ^{1,3}	PFHpS	375-92-8	¹² C ₇ -PFHpA
Perfluoro-1-octadisulfonic acid ^{1,2,3,4}	PFOS	1763-23-1	¹² C ₈ -PFOS
Perfluoro-1-nonadisulfonic acid ²	PFNS	68259-12-1	¹² C ₉ -PFOS
Perfluoro-1-decadisulfonic acid ²	PFDS	335-77-3	¹² C ₁₀ -PFOS
Perfluorododecane sulfonate	PFDoS	79780-39-5	¹² C ₁₂ -PFOS
Perfluorinated sulfonamides (FOSAs)			
Perfluoro-1-octanesulfonamide ^{1,5}	FOSA	754-91-6	¹² C ₈ -FOSA
N-Methylperfluorooctanesulfonamide ⁵	MeFOSA	31506-32-8	d3-MeFOSA
N-ethylperfluorooctanesulfonamide ⁵	EFOSA	4151-50-2	d5-EFOSA
Perfluorinated sulfonamide ethanolols (FOSEs)			
2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol ⁵	N-MeFOSE	24448-09-7	d7-N-MeFOSE
2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol ⁵	N-EFOSE	1691-99-2	d9-N-EFOSE
Perfluorinated sulfonamidoacetic acids (FOSAA)			
N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid ^{1,2}	MeFOSAA	2355-31-9	d3-MeFOSAA
N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid ^{1,2}	EFOSAA	2991-50-6	d5-EFOSAA

Fluorotelomer sulfonates (FTS)			
1H,1H,2H,2H-Perfluorohexane sulfonic acid ^{1,3}	4:2 FTS	757124-72-4	M2-4:2 FTS
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctane sulfonic acid ^{1,3}	6:2 FTS	27619-97-2	M2-6:2 FTS
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecane sulfonic acid ^{1,3}	8:2 FTS	39108-34-4	M2-8:2 FTS
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecane sulfonate (10:2)	10:2 FTS	120226-60-0	M2-10:2 FTS
Fluorinated Replacement Chemicals			
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA ¹	919005-14-4	¹² C ₉ -PFOS
Hexafluoropropylene Oxide Dimer Acid	HFPO-DA (GenX) ¹	13252-13-6	¹² C ₇ -HFPO-DA
9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS (F-53B Major) ¹	756426-58-1	¹² C ₉ -PFOS
11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid OR 11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate ^a	11Cl-PF3OLAS (F-53B Minor) ¹	763051-92-9	¹² C ₉ -PFOS
Additional Targets			
Nonafluoro-3,6-dioxahexanoic acid ^{1,5}	NFDHA	151775-58-6	¹² C ₉ -PFHxA
Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid ^{1,5}	PFEESA	113507-82-7	¹² C ₉ -PFBS
Sodium perfluoro-1-dodecanesulfonate ⁵	PFDS	1260224-54-1	¹² C ₁₂ -PFOS
Perfluoro-4-methoxybutanoic acid ^{1,5}	PFMBA	863090-89-5	¹² C ₆ -PFPeA
Perfluoro-3-methoxypropanoic acid ^{1,5}	PFMPA	377-73-1	¹² C ₆ -PFBA
Decafluoro-4-(pentafluoroethyl)cyclohexanesulfonate ¹	PFecHS	67584-42-3	¹⁸ O ₂ -PFHxS
2H-perfluoro-2-decenoic acid ⁴	8:2 FTUCA or FOUEA	70887-84-2	¹² C ₁₀ -FOUEA
2-perfluorodecyl ethanoic acid ⁴	10:2 FDEA	53826-13-4	¹² C ₁₀ -FDEA
2-perfluorooctyl ethanoic acid ⁴	8:2 FTA or FOEA	27854-31-5	¹² C ₈ -FOEA
2H-perfluoro-2-octenoic acid ⁴	6:2 FHUEA	70887-88-6	¹² C ₈ -FHUEA
2-perfluorohexyl ethanoic acid ⁴	6:2 FTCA or 6:2 FHEA	53826-12-3	¹² C ₆ -FHEA
3,3-Fluorotelomer carboxylic acid ³	3:3 FTCA	356-02-5	¹² C ₃ -FHEA
5,3-Fluorotelomer carboxylic acid ³	5:3 FTCA	914637-49-3	¹² C ₅ -FHEA
7,3-Fluorotelomer carboxylic acid or 3-perfluorophenyl propanoic acid ^{4,5}	7:3 FTCA or FHPA	812-70-4	¹² C ₇ -FOEA

^a Some PFAS are commercially available as ammonium, sodium, and potassium salts. This method measures all forms of the analytes as anions while the identity of the counterion is inconsequential. Analytes may be purchased as acids or as any of the corresponding salts.

^b Chemical Abstract Service.

¹ Compound targeted in EPA Method 533.

² Compound targeted in EPA Method 537.1.

³ Compound targeted in EPA Method 8327.

⁴ Compound targeted in ASTM Method D7968.

⁵ Compound targeted in DoD Isotope Dilution Method.

HOOFDSTUK 4. THERMISCHE DESTRUCTIE PFAS

Op basis van een literatuurstudie naar thermische destructie en bijhorende expertenrondvraag, werden eerste inzichten gebundeld in Hofman et al. (2021).

De conclusies van deze literatuurstudie worden hier ook weergegeven en uitgebreid met de meest recente inzichten omtrent:

- Emissies van kort-keten PFAS en PFAS precursoren uit verbrandingsinstallaties
- Emissies van CF₄ uit verbrandingsinstallaties

4.1. DESTRUCTIE PFAS

4.1.1. THERMISCHE DESTRUCTIE

Door hun algemeen voorkomen en mobiliteit, persistentie, vluchtigheid en oplosbaarheid volgen PFAS diverse routes in onze gebruiks/afvalstromen, wat resulteert in een breed scala aan gecontamineerde media (schouwemissies, afval, afvalwater, bodem, grondwater, percolaat van landfills, slib,...) en uitdagingen voor een efficiënte verwijdering en vernietiging (EPA, 2020a; Riedel et al., 2021). Momenteel worden dan ook diverse destructietechnologieën toegepast waaronder;

- Thermisch: chemische afbraak onder hoge temperaturen. Naar analogie van de PCBs en ODSs en qua effectiviteit bepaald door (1) verbrandingstemperatuur en (2) verblijftijd, typisch variërend tussen 600-1000°C en 2-4 seconden (EPA, 2020b).
- Plasma
- Elektrochemische behandeling
- Sonolyse

Onder thermische destructie van PFAS zijn er bovendien verschillende technieken beschikbaar, met name verbranding, pyrolyse/thermolyse en smeulen ("smoldering") (EPA, 2020b). Van al deze technieken wordt incineratie/verbranding beschouwd als het meest efficiënte destructieproces, maar ook meest intensieve qua energie (Horst et al., 2020). Door de hoge elektronegativiteit, bindingsenergie (C-F: 565 kJ/mol vs C-H: 414 kJ/mol (Olsavsky et al., 2020)) en chemische stabiliteit van PFAS verbindingen zijn dan ook hoge verbrandingstemperaturen benodigd om PFAS te degraderen. Gebaseerd op de bindingsenergie ("bond dissociation energy" (BDE)) van de terminale groepen (Tabel 6), verkrijgen we theoretisch volgende rangschikking qua thermische stabiliteit (Bakker et al., 2021):

PFCs > PFCAs > N-alkyl FASAs > PFSAs > PFASAs > PFIs

Gebaseerd op experimentele data zien we volgende rangschikking (Bakker et al., 2021):

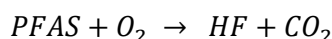
PFCs > PFSAs > PFCAs > PFECAs > FTOHs > PFASAs

Tabel 6 Overzicht van de bindingsenergie van verschillende functionele groepen van verschillende types gefluoreerde verbindingen en bijhorende decompositietemperatuur (start/99%) indien beschikbaar (bron: Bakker en co-auteurs (2021))

Bond	BDE (kcal·mol ⁻¹)	Reference	T _{deg start} [*]	T _{deg 99} [^]
CF ₃ -F	131	1	1100	1380
CF ₃ -OH	115	1		
CF ₃ -H	106	1		
CF ₃ -CF ₃	99	1	750	930
CF ₃ -COOH	89	1		
FCI ₂ C-F	80	2		790
C ₈ F ₁₇ -C(O)OH	~79	&	200	~350
CF ₃ -SO ₂ NHCH ₃	78	4		
CF ₃ -SO ₂ OH; C ₂ F ₅ -SO ₂ OH	72.8; 70.7	3		
Cl ₃ C-Cl	71	2		670
CF ₃ -SO ₂ NH ₂	68	4		
C ₈ F ₁₇ -SO ₂ OH; C ₃ F ₇ -SO ₂ OH	64	4	450	600
CF ₃ -I	54	1		
C ₄ F ₉ -I	49	1		

1) Luo (2007); 2) Taylor and Dellinger (1987); 3) Khan et al. (2019); 4) Dixon (2001). * T_{deg,start} is the temperature in °C at which decomposition starts. T_{deg,99} is the temperature in °C at which 99% of the substance is decomposed at 2 seconds residence time. & own assessment.

Er zijn terechte bezorgdheden of verbrandingstemperaturen in afvalverbranders voldoende zijn om PFAS (volledig) af te breken (Hogue, 2021). Gasificatie start rond 200°C bij PFOA en 400-600°C voor PFOS. Bij complete destructie (mineralisatie) wordt de volledige PFAS molecule (alkylketen en functionele groep) gedefluorideerd en omgezet naar HF en CO/CO₂ (EPA, 2020b; Horst et al., 2020).

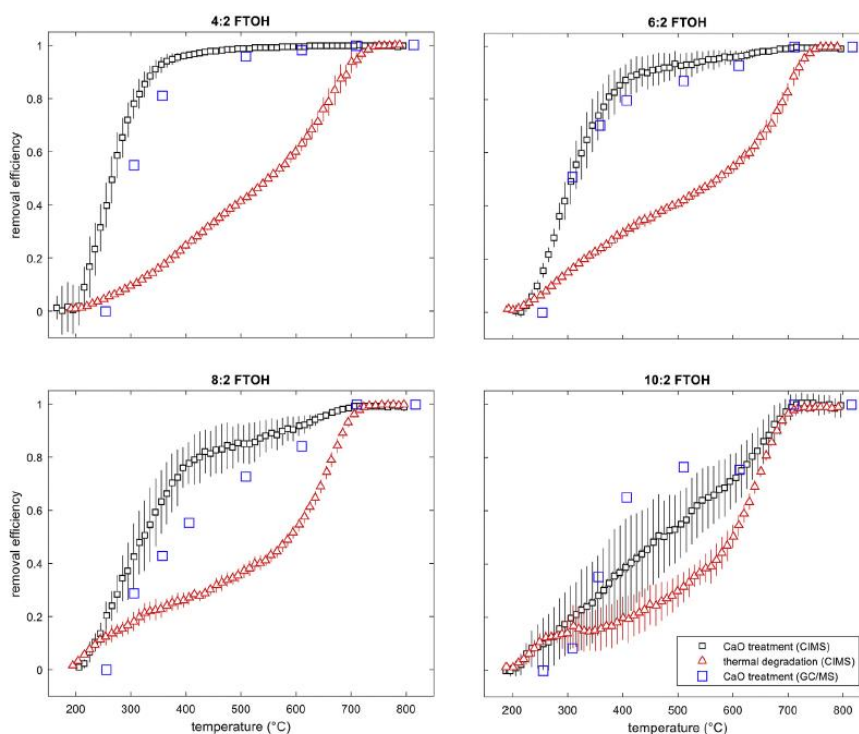


Het gevormde HF is een corrosief gas en wordt vaak via een nabehandeling met base (vb kalkmelk of Ca(OH)₂, NaOH, KOH,...) geneutraliseerd. Verder bestaat rookgasbehandeling vaak uit CO₂ scrubbers. Thermische destructie van halogeenverbindingen gebeurt typisch via unimoleculaire decompositie (breken C-C en C-F bindingen) en radicaal reacties (EPA, 2020a). Hoewel radicaal reacties optreden bij chloorverbindingen (lagere bindingsenergie), is dit minder waarschijnlijk voor fluorverbindingen aangezien eventueel gevormde radicalen snel zullen door reageren met andere radicaalverbindingen (geen vrije radicalen). De moeilijkst afbreekbare organische fluorverbinding is CF₄, die pas afbreekt bij temperaturen hoger dan 1440°C (TSANG et al., 1998).

Voor wat betreft smeulen ("smoldering") wordt de gecontamineerde matrix eerst gemixt met een brandstof (granulair geactiveerde koolstof (GAC)) voor de effectieve destructie, wat energie-efficiënter is dan verbranding. Bovendien lijkt deze techniek ook veelbelovende resultaten op te leveren voor de destructie van verschillende PFAS (PFOA, PFOS en PFHxS) bij temperaturen van >900°C, waar PFAS na behandeling onder de detectielimiet viel en HF als restproduct (31% van totale fluoride gedetecteerd in emissie) werd gevormd (Major, 2021). Ook hier kunnen dus nog bij-/restproducten worden verwacht.

Recent onderzoek (Riedel et al., 2021) toonde aan dat lagere temperaturen kunnen gebruikt worden bij de thermische destructie van FTOH's als calciumoxide (CaO) wordt toegevoegd (Figuur 7). Onder 600°C werden nog steeds kortere-keten PFAS bijproducten gevormd, terwijl geen bijproducten meer gevormd werden boven 600°C (600-800°C) in nabijheid van CaO (Riedel et al., 2021). Door

toevoeging van calcium wordt het vrijgekomen fluor gemineraliseerd naar calcium fluoride (CaF_2) wat een vrij inert mineraal is, en waarbij 66 maal minder HF wordt gevormd (Riedel et al., 2021). Eerder werden ook al CaO , Ca(OH)_2 en CaO_3 gebruikt om PFAS te destrueren bij lagere ($<600^\circ\text{C}$) temperaturen (Wang et al., 2019). Daarnaast rapporteerden Watanabe en co-auteurs (2015) een verhoogde mineralisatie (destructie) van PFOA, PFOS en PFHxA bij 700°C wanneer geadsorbeerd op granulair geactiveerde koolstof (GAC) en in bijzijn van NaOH. De hoeveelheid gemineraliseerd fluor na behandeling van PFOA, PFOS en PFHxA bestond respectievelijk uit 30, 46 en 72% bij gewone verbranding, 51, 74 en 70% wanneer geadsorbeerd op GAC en 74, 91 en 90% wanneer ook nog NaOH werd toegediend. **Volgens de auteurs voorkomt het GAC de vervluchtiging van PFAS, terwijl het NaOH de destructie faciliteert en het gemineraliseerd fluor op het GAC oppervlak vastzet (Watanabe et al., 2015).**



Figuur 7 Effect toevoeging CaO op thermische destructie-efficiëntie van 4:2, 6:2, 8:2 en 10:2 FTOH gemeten door een hoge resolutie time-of-flight chemische ionisatie massaspectrometer (CIMS) en thermische desorptie gas chromatograaf/massa spectrometer TD-GC/MS (bron: Riedel et al. (2021)).

4.1.2. VORMING BIJPRODUCTEN

Onvolledige destructie kan leiden tot de vorming van zogenaamde PFAS bijproducten, zogenaamde “Products of Incomplete Combustion” (PIC’s; CF_4 , CHF_2 , C_2F_6 , CF_3 , CF_3COOH , CH_2F ,...) bestaande uit kortere-keten PFAS, dewelke vaak nog niet bestudeerd werden en mogelijks ook gezondheidseffecten vertonen (EPA, 2020a; Horst et al., 2020):

- Gesatureerde bijproducten: CF_4 (1440°C , 1 sec), C_2F_6 (930°C , 1 sec), C_3F_8 , C_4F_{10}
- Niet-gesatureerde bijproducten: C_2F_4 , C_3F_6 , C_4F_8 (vaak veel reactiever)

Type en concentratie aan gevormde PIC’s is afhankelijk van de temperatuur, zuurstofbeschikbaarheid, verblijftijd, fysieke staat van het product, katalyst, ... (EPA, 2020b). Hoe hoger de verbrandingstemperatuur, hoe lager de concentraties aan gevormde bijproducten (Bakker et al., 2021). Aangezien deze bijproducten vaak kortere alkylketens hebben, zijn ze vluchtiger dan hun originele PFAS wat resulteert in een grotere verspreiding via de lucht (Riedel et al., 2021; TSANG

et al., 1998). Er is weinig geweten over de vorming van deze bijproducten en intermediären tijdens PFAS verbranding (Winchell et al., 2020). Zo rapporteerde Garcia en co-auteurs (2007) dat PTFE kan degraderen naar C_2F_4 , en C_3F_4 onder reducerende omstandigheden (vb. pyrolyse), terwijl C_2F_6 , C_3F_6 en CF_4 gevormd worden onder oxidatieve omstandigheden (verbranding).

Bijproducten en PIC's kunnen worden gedetecteerd door middel van hoge-resolutie (HR) en time-of-flight (ToF) massaspectroscopie, maar voor een effectieve kwantificatie zijn analytische standaarden vereist (EPA, 2020b). Momenteel zijn er <100 analytische PFAS standaarden commercieel beschikbaar (<https://well-labs.com/wellingtoncatalogue1618.html> en <https://well-labs.com/wellingtoncatalogue1618.html>). Een overzicht van gerapporteerde bijproducten werd opgesteld door Winchell et al. (2020) en kan teruggevonden in Tabel 7. Er kan een massabalans worden opgesteld van de hoeveelheid kwantificeerbaar PFAS en HF om de mineralisatie naar een kwantificeerbare hoeveelheid fluoride (EOF) te bepalen (Horst et al., 2020; Winchell et al., 2021).

Tabel 7 Overzicht gerapporteerde PFAS bijproducten (uit Winchell et al. (2020))

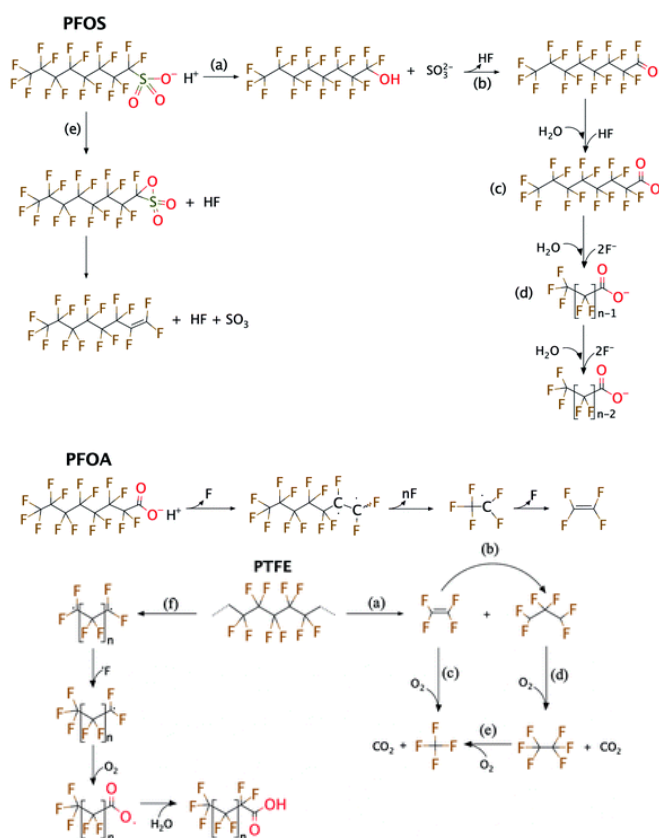
REFERENCE	PARENT PFAS	TREATMENT TEMPERATURE	ATMOSPHERE	FLUORINATED BY-PRODUCTS NOTED ^A
NRC Alaska (2019)	PFOA and PFOA (measured in contaminated soil sample)	425–815°C (kiln) 980–1,200°C (secondary combustion)	Oxidizing	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA, PFTeA, PFBS, FOSA, PFUnA, PFHxS, PFOS, NMeFOSAA, NMeFOSAA, 6:2 FTS
Major (2019)	PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA, PFBS, and PFHpA	1,000°C	Oxidizing	PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA
Watanabe et al. (2018)	PFOA, PFHxA, PFOS (on GAC)	700°C	Reducing	Incomplete balance suggests volatile organo-fluoro compounds
Watanabe et al. (2016)	PFOA, PFHxA (on GAC)	800°C 900°C 1,000°C	Reducing	PFPeA, PFBA PFBA None None
García et al. (2007)	PFOS (on GAC) PTFE	700–1,000°C 750°C 850°C 950°C 1,050°C	Oxidizing	CF_4 , C_2F_6 , benzoyl fluoride CF_4 , C_2F_6 CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , benzenepentafluoro CF_4 , C_2F_6 , benzenepentafluoro
Yamada et al. (2005)	Fluorotelomer-based acrylic polymer ($C_{13}H_{11}O_{0.04}F_{0.95}Cl_{0.04}$)	600°C 1,000°C	Oxidizing	Fluorobenzene, difluorobenzene, CF_3 , $-CF_2CH=CH_2$, $-CF_3$, $-CF_2CH=CH_2$, $-CF_3$
Krusic et al. (2005)	Treated polyester fiber (2% F by weight) PFOA	725°C 307°C 355–385°C	Vacuum	Perfluoro-1-heptene 1-H-perfluorobutane, perfluoro-1-heptene
Krusic and Roe (2004)	Ammonium PFOA	196–234°C	Vacuum	1-H-perfluorobutane
Ellis et al. (2003)	PTFE	550°C	Oxidizing	fluoroacids
Taylor and Yamada (2003)	PFOS	600°C 900°C	Oxidizing	CF_4 or C_2F_6 (postulated), 1,1-difluoroethene CF_4 or C_2F_6 (postulated)
Ellis et al. (2001)	PTFE	500°C	Oxidizing	Tetrafluoroethene, hexafluoropropene, trifluoroacetate, cyclo-octafluorobutane, $CF_3(CF_2)_2COOH$, $CF_3O(CF_2)_mCOOH$, monofluoroacetic acid, difluoroacetic acid
Conesa and Font (2001)	PTFE	700°C	Oxidizing	C_2F_2 , C_2F_4 , CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_6 , CF_3O , CH_2F_2 , cyclo- C_8F_{18} , C_3F_8
Simon and Kaminsky (1998)	PTFE	500–600°C	Reducing Reducing	same Trifluoroethylene, hexafluoropropene, cyclo-octafluorobutane

Eerdere studies toonden de vorming van halogeenzuren aan en polyfluoro-(C13-C14) bij 500°C (Ellis et al., 2001), C_2F_6 en CF_4 bij 850°C (García et al., 2007), en kortere (C2, C3) perfluorocarboxylzuren (PFCAs) (Feng et al., 2015; Kempisty et al., 2018). Een andere studie van Aleksandrov et al (2019) evalueerde door middel van LC-MS/MS, 31 potentiële PFAS bijproducten bij de verbranding van PTFE-gecontamineerd afval bij 850-1000°C en vond dan weer geen kwantificeerbare PFAS bijproducten die te wijten waren aan de PFAS verbranding (Aleksandrov et al., 2019). Naast de gefluorineerde bijproducten kunnen er bovendien andere bijproducten gevormd worden door reactie van gevormde hydroxylradicalen ($OH^\cdot$) met natuurlijk aanwezige componenten in de matrix

(vb. Br, Cl, Cr...) tot bromaat (BrO_3), perchloraat (ClO_4), chroomtrioxide (CrO_3) aan dewelke ook gezondheidseffecten (vb carcinogeniteit) werden toegeschreven (Horst et al., 2020).

Op labo-schaal resulteerde verbranding van PTFE bij temperaturen van 700-1050°C in CF_4 (PFC-14), CHF_3 (HFC-23), C_2F_6 (PFC-116), C_2F_4 (TFE) en C_3F_8 (HFP) als voornaamste bijproducten, waarbij de samenstelling afhing van de verbrandingscondities (temperatuur, vochtigheid, zuurstof, katalysatoren,...) en de verblijftijd (Huber et al., 2021). Een overzicht van enkele fluorverbindingen en gevormde bijproducten onder verschillende temperaturen, werd opgemaakt door Huber et al. en weergegeven in Tabel 8. Onder hoge temperaturen (>800°C) lijken vooral de ultrakorte en korte fluorverbindingen in verschillende studies terug te komen: CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_2F_4 en C_3F_8 (Tabel 8). Deze korte-keten bijproducten hebben een hogere verbrandingstemperatuur nodig om afgebroken te worden en resulteren dus in een lagere PFAS destructie-efficiëntie (DE). Figuur 8 toont enkele thermische destructieroutes, met gevormde bijproducten, voor PFOS, PFOA en PTFE.

Modelberekeningen en metingen (FTIR-spectroscopie) op een EPA pilootschaal verbrander (1000-1400°C) toonden aan dat vooral CF_4 (enkel C-F binding) moeilijk te destrueren zijn met DEs van ~60-95%, terwijl CHF_3 en C_2F_6 (ook C-H en C-C binding) vrij goed gedestruerd (>99% DE) werden. De auteurs gaven echter wel aan dat uit CHF_3 en C_2F_6 alsnog CF_2 en CF_3 radicalen kunnen gevormd worden en dus PICs overblijven (Krug et al., 2022).



Figuur 8 Thermische destructieroutes voor PFOS (alkaliene omgeving (a-d)), PFOA en PTFE (op 850°C (a-e) en 500°C (f)) met gevormde bijproducten (uit Longendyke et al. (2021)).

Toekomstige veldstudies met karakterisatie van PFAS destructieproducten en PICs zijn nodig om meer inzicht te krijgen in de complexe verbrandingschemie en de beste managementstrategie te ontwikkelen om de milieu-impact van PFAS emissies te beperken (Longendyke et al., 2021).

Tabel 8 Fluorverbindingen en gevormde degradatieproducten bij verschillende temperaturen (uit Huber et al. (2021)).

Polymer	Temperature	Main products	Reference
PTFE	450°C	COF ₂ HF	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	400-500°C	TFE HFP PFIB	(Waritz, 1975)
	500°C	HFP TFA	(Ellis et al., 2001)
	530°C	CF ₄ (PFC-14) C ₂ F ₆ (PFC-116) TFE HFP c-C ₄ F ₈ (c-OFB) (PFC-318)	(Chen et al., 1991)
	550°C [#]	CF ₂ O C ₆ F ₂ CF ₃ CFO C ₅ F ₄ CF ₃ CF ₂ CFO (CF ₂) ₃ O ₂	(Kitahara, 2009)
	600-700°C	TFE c-C ₄ F ₈ (c-OFB) (PFC-318)	(Bhadury et al., 2007)
	750-800°C	HFP	(Bhadury et al., 2007)
	850-900°C	PFIB	(Bhadury et al., 2007)
	800°C	CF ₄ (PFC-14)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	>900°C	C ₂ F ₆ (PFC-116)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	850°C	HFP TFE	(Garcia et al., 2007)
	750-1050°C	C ₂ F ₆ (PFC-116) CF ₄ (PFC-14)	(Garcia et al., 2007)
ETFE	350°C	COF ₂ PFBE TFE CO	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
ECTFE	500°C	TFA CDFA	(Ellis et al., 2001)
FEP	400°C	COF ₂ CHF ₃ (HFC-23) HFP TFE PFIB	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
PFA	400°C	COF ₂	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
PFEPE	500°C	TFA	(Ellis et al., 2001)
CPTFE/ PCTFE	500°C	CPFP CDFA	(Ellis et al., 2001)
PTFE/PFA + PTFE/FEP	800°C	CH ₄ CHF ₃ (HFC-23) C ₂ F ₆ (PFC-116)	(Clarke et al., 1992)

		TFE HFP	
PTFEMA	600°C	TFEMA [§]	(Lazzari et al., 2009)
PHFIFA	600°C	HFIFA [§]	(Lazzari et al., 2009)
PHFIMA	600°C	HFIMA [§]	(Lazzari et al., 2009)
TFEMA/MA	600°C	TFEMA [§] MA	(Lazzari et al., 2009)
XFDA/BMA	600°C	Butane BMA 1H,1H,2H-perfluorodecene [§] XFDA [§]	(Lazzari et al., 2009)
XDFMA/EHA	600°C	1H,1H,2H-perfluorodecene [§] 2-ethylhexene 2-ethylhexanol XFDMA [§] EHA	(Lazzari et al., 2009)
XDFMA/EMA/MA	600°C	MA 1H,1H,2H-perfluorodecene [§] EMA 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol [§] XFDMA	(Lazzari et al., 2009)
Foraperle* fluorinated acrylic copolymer.	600°C	CO ₂ Butene Butyl methacrylate 2-ethylhexene 2-ethylhexanol 2-ethylhexyl methacrylate 1H,1H,2H-perfluorodecene 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate 1H,2H,2H-perfluorodecanal	(Lazzari et al., 2009)
PFA7	650°C	Monomer Fluorinated alcohol Perfluorocyclohexane C ₆ F ₁₂ Light products [▲]	(Zuev, 2006)
PFMA7	650°C	Monomer Light products [▲]	(Zuev, 2006)

[#] Oxidative pyrolysis, i.e. pyrolysis in air.

^{*} The composition is not known.

[§] Identified through direct interpretation of mass spectra since commercially available electronic libraries did not include these compounds

[▲] Light products include CO₂, H₂O, C₂F₄, C₂F₂H₂.

Gevormde poly- maar vooral perfluor-bijproducten zijn bovendien krachtige broeikasgassen door hun C-F binding, die elektromagnetische straling absorbeert in de 1000-1400 cm⁻¹ golflengte range (Huber et al., 2021). De 'Global Warming Potential (GWP)' van CF₄ en C₂F₆ is, respectievelijk, 5700 en 11900 (TAR, IPCC). Perfluoramines (PFAs) N(C₂F₅)₃, N(C₃F₇)₃, en N(C₄F₉)₃ resulteerden in atmosferische verblijftijden van >3000 jaar en GWPs van, respectievelijk, 9900, 8700, 7800 (Bernard et al., 2020). Ook CHF₃ is een belangrijk bijproduct om op te volgen aangezien het vaak als bijproduct bij hoge verbranding wordt gevormd, erg resistent en ook een sterk broeikasgas is (GWP 12400).

Naast emissies van CF₄, C₂F₆ en C₃F₈ als bijproducten van verbrandingsinstallaties, zijn er ook gekende industriële emissiebronnen zoals de aluminium en halfgeleider industrie waar de globale emissies nog steeds blijven toenemen in Europa (Say et al., 2021) en vooral Oost-Azië (Kim et al., 2022).

4.1.3. PFAS IN AFVALVERBRANDERS

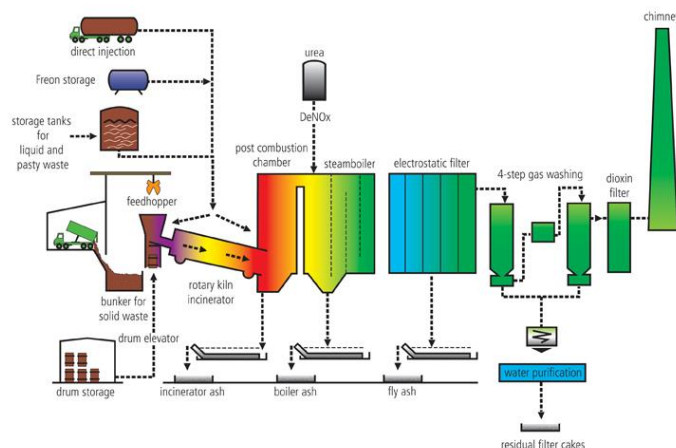
In België zijn er zo'n 18 verbrandingsinstallaties (Tabel 9), waarvan maar enkele gereguleerd zijn om gevaarlijk afval te verbranden. De temperatuur van de verbrandingsgassen van ongevaarlijk

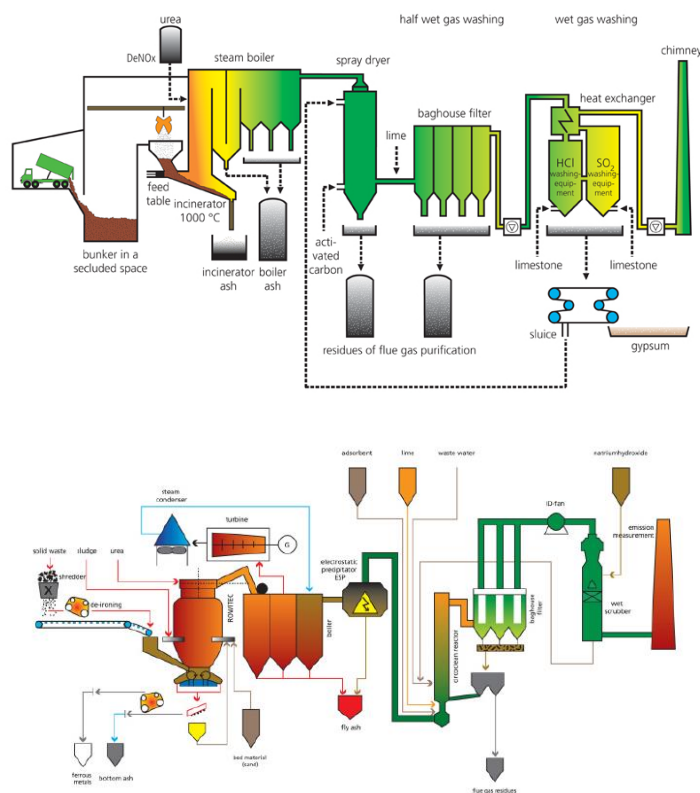
afval bedraagt 850°C (2 sec verblijftijd), terwijl bij gevaarlijk afval de minimum temperatuur verhoogd wordt naar 1100°C (Bakker et al., 2021).

Tabel 9 Overzicht van afvalverbrandingsinstallaties in België met verwerkingscapaciteit en type rookgasreiniging. Bron: Wikipedia (<https://nl.wikipedia.org/wiki/Afvalverbrandingsinstallatie>)

Land	Locatie	Naam	Aantal stromen	Totale verwerkingscapaciteit [ton/dag]	Verwerkingscapaciteit [ton/jaar] (≥8000 uur/jaar)	Inbedrijfstelling (nieuwste lijn of retrofit)	Rookgasreiniging
BE	Antwerpen	Indaver Antwerpen (Industrial and Hazardous Waste)	2	336	112 000		SD, FF, SCR ?
BE	Brugge	IVBO	3	648	223 560	1981	Wet, FF, SCR
BE	Brussel / Bruxelles, (Neder-Over-Heembeek)	L'incinérateur de Neder-Over-Heembeek	3	1 545	515 000	1999	Wet
BE	Doel	Indaver Doel (Beveren)	3	1 200	401 636	1997	SNCR, SD, FF, Wet
BE	Eeklo	IVM ov Balgerhoeke	2	300	100 000	2004	ESP, SD, FF, SCR
BE	Gent	IVAGO, gvba	2	288	100 000	2004	SD, FF, Wet, SCR
BE	Harelbeke	IMOG Harelbeke	2	195	67 870	2000	ESP, Wet, FF, SCR
BE	Herstal	Intradel Herstal	2	1 008	320 000	2009	ESP, SCR, FF
BE	Houthalen-Helchteren	Bionerga	1	270	100 000	1995	ESP, SD, SCR
BE	Oostende	IVOO	2	240	65 000	1998	ESP, SD, SCR
BE	Pont-de-Loup	ICDI Charleroy	3	540	180 000	2005	NO INFO
BE	Roeselare	MIROM Roeselare	2	192	62 000	1998	ESP, FF, SCR
BE	Sint-Niklaas	Intercomm. Huisvuilverwerking Midden-Waasland C.V	0	0	0	gesloten	
BE	Thumaide	Centre de valorisation des déchets de Thumaide	4	931	322 000	2001	SNCR, FF, Wet
BE	Virginal	UVE Virginal	2	348	116 000	2009	ESP, SD, FF, SCR
BE	Westkappelle	Dalkia N.V., HWI Knokke-Heist	2	120	37 000	(1995) gesloten?	SD, FF
BE	Wilrijk	ISVAG	2	432	135 000	1995	ESP, SD, FF, Wet
BE	Doel	Indaver Doel (Beveren) Fluidised beds	3	1 498	585 739	2006	

Verschillende type verbrandingsinstallaties (Figuur 9) hanteren verschillende verbrandingstemperaturen, waarbij de draaitrommeloven (oa voor gevaarlijk afval) bij de hoogste temperatuur (900-1200°C) opereert, gevolgd door de roosterbed-oven (890-1100 °C) en de wervelbedoven (850-950°C). Verbrandingsovens hebben verschillende residuele stromen, met name bodemas, vlieg-as + schouwemissies, gaswassing, actieve kool, ..., dewelke alle potentieel PFAS kunnen bevatten.





Figuur 9 Verschillende types afvalverbranders; draaitrommeloven (boven), roosterbed (midden) en wervelbed (onder) (Bron: Bakker et al (2021))

De verbranding, en gerelateerde afbraak van organische materiaal, hangt af van verschillende procesparameters waaronder verbrandingstemperatuur, verblijftijd, zuurstofgehalte en turbulentie in de verbrandingskamers. Zuivering van de verbrandingsgassen (flue gas) kan bestaan uit verschillende (gecombineerde) processen (Bakker et al., 2021):

- Stoffiltratie (elektrostatisch filters, cyclonen)
- Verzurende componenten (SO_2 , HCl , HF) via scrubbing of wastorens
- Sorptie organische componenten: granulair geactiveerde koolstof (GAC): poeder, AC filter bed, ...
- Katalytische reductie NO_x
- Katalytische oxidatie: dioxinen/furanen

In Nederland werden op basis van de “Risico’s van Stoffen”-inventaris ([Zoeksysteem | Risico's van stoffen \(rivm.nl\)](#)) emissienormen (mg/Nm^3) gedefinieerd voor PFOA, PFOS en HF. PFOA en PFOS zijn zeer zorgwekkende stoffen (ZZS) en vallen respectievelijk onder minimalisatieverplichting (MVP) 2 en 1 volgens bijlage 12a van de Activiteitenregeling milieubeheer ([wetten.nl - Regeling - Activiteitenregeling milieubeheer - BWBR0022830 \(overheid.nl\)](#)).

Tabel 10 Emissienormen voor PFOA, PFOS, HF en emissienormen voor verbrandingsinstallaties (mg/Nm³),
bron: Bakker en co-auteurs (2021)

Table 10 Emission limit values and mass flows of the air emission of PFOA, PFOS, HF and 2,3,7,8-tetrachlorodioxin in the Netherlands and emission limit values for waste incinerators in milligrams per (normalized) cubic metre

Substance	Emission limit ^a value	Mass flow	Substance ^h classification
	milligrams per Nm ³	grams per hour	
PFOA	1	2.5	MVP2
PFOS	0.05	0.15	MVP1
HF	3	15	gA.2
2,3,7,8-TCDD ^b	0.1 ^c	20 ^d	ERS
Emission limit values for waste incinerators ^e			
	half-hour and daily average		
PM	5		
C _x H _y	10		
HCl	8		
HF	1		
SO ₂	40		
NO _x	180		
CO	30		
Hg	0.05		
Sum Cd and Tl	0.05		
Sum Sb, As, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni and V	0.5		
Sum dioxins and furans ^f	0.1 ^g		

a) Source: Risk for Substances (2020).

b) 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxine(TCDD).

c) 2,3,7,8-TCDD has a toxicity equivalence (TEQ) factor of 1, which means that the given value, which should be expressed in nanogram TEQ per Nm³, can also be expressed in nanogram per Nm³.

d) 2,3,7,8-TCDD has a TEQ factor of 1, which means that the given value, which should be expressed in milligram TEQ per year, can be expressed in milligram per year.

e) Source: Infomil, 2020 (Dutch Activity Decree, article 5.19, table 5.19)

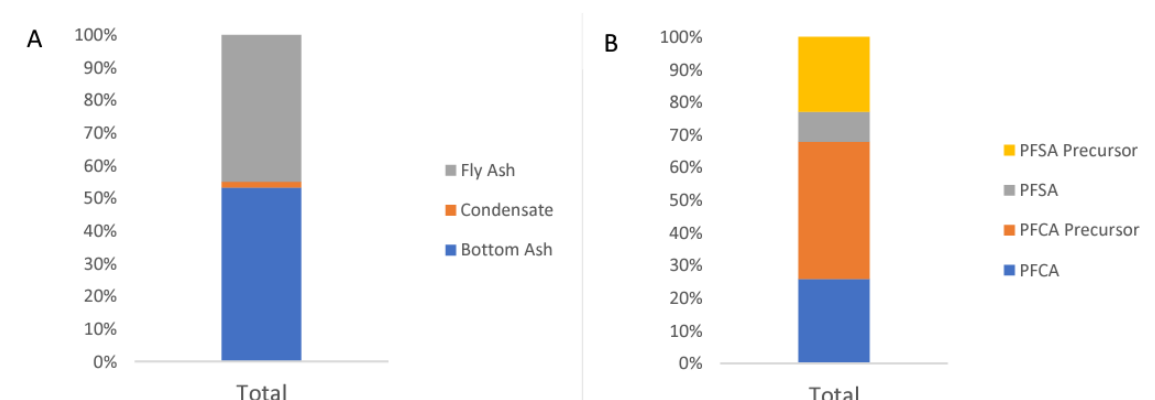
f) The sum of 17 congeners calculated in toxic equivalents to 2,3,7,8-TCDD with the help of the corresponding TEQ per congener.

g) The emission limit value expressed in nanograms TEQ per Nm³

h) The emission values of SVHC are classified in order of increasing hazard: MVP2, MVP1 and ERS. MVP (in Dutch: minimalisatieverplichting) is a substance classification meant to take effort to minimise the emission of SVHC. ERS (in Dutch: extreem risicovolle stof) is the most critical hazard category of SVHC.

Hoewel labo- en veldstudies vaak volledige destructie van de beschouwde primaire PFAS component aantonen, toonde een langdurige AMESA (Adsorption Method for Sampling of Dioxins) campagne van Toxicowatch nabij een afvalverbrandingsinstallatie in Nederland (2015-2018; <https://toxicowatch.wixsite.com/toxicowatch/fluorochemicals>) toch nog lage concentraties van PFOS en PFOA (8,2 en 40 pg/Nm³) in de rookgassen aan, die resulteerden in totale jaarlijkse bijdragen van 40,1 mg PFOA en 4,9 mg PFOS (Arkenbout, 2018).

Naast PFAS emissies in de rookgassen toonde een IVL studie in Zweden detecteerbare PFAS (27) concentraties aan in vliegias (15/31 installaties; 0,18-37,71 µg/kg), bodemas (9/31 installaties; 0,22-12,76 µg/kg) en condensaat (13/31 installaties; 0,28- 182,95 ng/L) van de in totaal 31 bestudeerde verbrandingsinstallaties (Strandberg et al., 2021). Hoewel de PFAS concentratie in het condensaat hoger is, ligt de bijdrage van bodem- en vliegias in de totale emissies hoger door de hogere productievolumes (Figuur 10). PFAS concentraties in de rookgassen werden in deze studie echter niet meegenomen. Emissies van PFAS precursoren waren hoger dan de effectieve PFAAs (PFCA, PFSA) emissies zelf. Bodemas werd gedomineerd door PFCA precursoren zoals 6:2 diPAP, terwijl PFSA's voornamelijk voorkwamen in vliegias en PFCA's voornamelijk werden teruggevonden in het condensaat (Strandberg et al., 2021). De resultaten in bodem- en vliegias zijn vergelijkbaar met concentratieis in waterzuiveringsslib van 3 installaties in Zweden (2012-2015; 5-17 µg/kg), maar de geproduceerde volumes zijn groter (Strandberg et al., 2021).



Figuur 10 A) Relatieve bijdrage van verschillende bestudeerde residuele stromen (bodem- en vliegash en condensaat (rookgassen werden niet beschouwd)). B) relatieve bijdrage van verschillende PFAS categorieën in de totale jaarlijkse emissies van de bestudeerde Zweedse afvalverbranders.

Een Nederlandse studie naar 2 afvalverbranders in Duiven (1050°C; ongevaarlijk; papier pulp) en Rotterdam (Rozenburg; 950°C; gevaarlijk en ongevaarlijk afval) in Nederland vergeleek PFAS concentraties in verschillende residuele stromen (vlieg-/bodemas, filtercake,...). De concentraties in de rookgasemissies waren een factor 5 hoger dan de omgevingsconcentraties. Op basis van deze metingen worden de PFAS emissies van afvalverbrandingsinstallaties ingeschat op **10-20 g per 100 000 ton verbrand afval**. De concentratie aan PFAS in bodem en vliegash ligt een factor 100 hoger dan de concentraties in de rookgassen. Relevante verbrandingsgerelateerde PFAS verbindingen omvatten **Jodium (I)-houdende PFAS, FTOs, PFCs, FTOHs en FTACs, N-MeFOSA, N-MeFOSE en N-EtFOSA** (Bakker et al., 2021).

Tabel 11 Gemeten PFAS concentraties ($\mu\text{g}/\text{kg}$ en ng/Nm^3) gemeten in bodem en vliegassen, filtercake en schouwemissies in AVR afvalverbrandingsinstallaties in Duiven en Rotterdam (Rozenburg). Bron: Bakker en co-auteurs (2021).

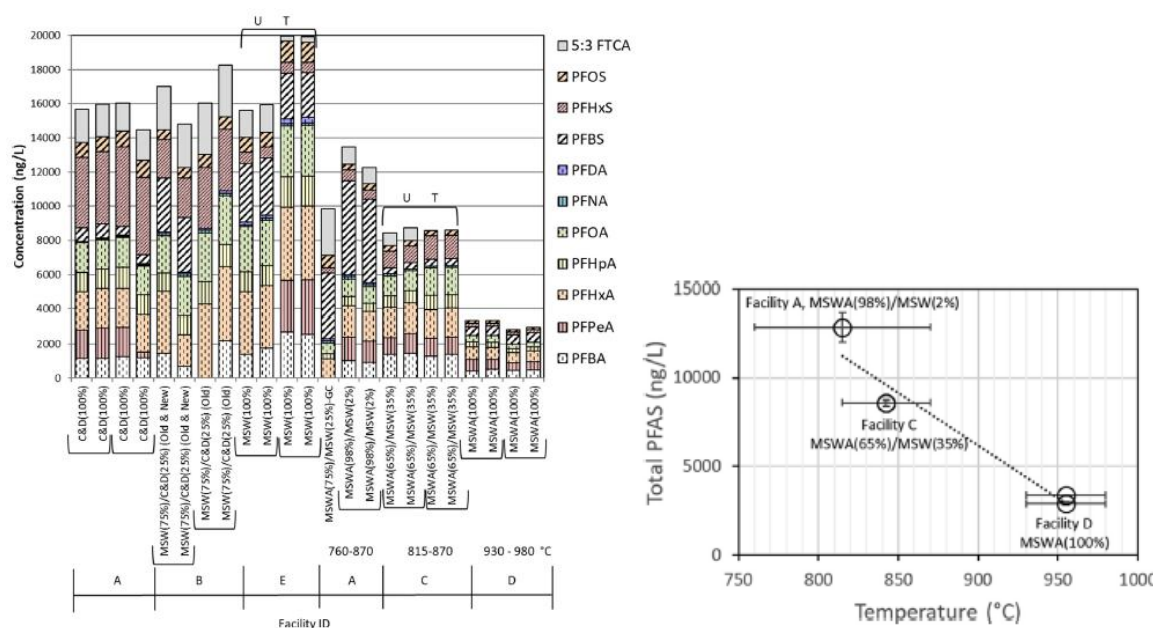
PFAS	Bottom ash Rozenburg (n=2)	Bottom ash Duiven (n=3)	Fly ash Rozenburg (n=1)	Filter cake Rozenburg (n=1)	Emission to air Rozenburg (average) (n=4) ¹	Emission to water Rozenburg (n=2) ²
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	ng/Nm^3	$\mu\text{g}/\text{l}$
PFPeA	< 0.10	0.29 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	nb	< 0.02
PFHxA	< 0.10	1.1 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	2	< 0.02
PFHpA	< 0.10	< 0.1 & < 1.0	< 0.1	< 0.1	0.4	< 0.02
PFOA (linear)	< 0.10	1.3 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	8.2	< 0.01
PFOA (branched)	< 0.10	0.16 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.7	< 0.01
PFNA	< 0.10	0.12 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.02
PFBA	< 0.10	1.2 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	nb	< 0.02
6:2 FTS	9.9	36 & < 0.1	< 0.1	< 0.5	0.3	< 0.05
FRD 903	< 1.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.02
E1	nb	nb	nb	nb	nb	nb
PTFE	nb	nb	nb	nb	nb	nb
PPVE	nb	nb	nb	nb	nb	nb
PFDA	< 0.10	0.42 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	2.9	< 0.02
PFUnDA	< 0.10	0.21 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.02
PFDoDA	< 0.10	0.17 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	1	< 0.02
PFBS	0.59 & < 0.1	3.6 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.06	< 0.02
PFHpS	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.02
PFHxS	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.02
PFPeS	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.02
PFOS (linear)	0.15 & < 0.1	0.56 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.001
PFOS (branched)	< 0.10	0.22 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.05	< 0.001
PFOSA	< 0.10	0.53 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	0.03	< 0.02
PFTeDA	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6	< 0.02
PFTriDA	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.02
PFHxDA	< 0.20	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.24	< 0.02
PFODA	< 2.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.08	< 0.02
PFDS	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.02	< 0.02
4:2 FTS	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.05
8:2 FTS	0.66	2.5 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	1.1	< 0.1
10:2 FTS	< 0.10	0.24 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	2.1	< 0.05
N-MeFOSA	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.04	< 0.02
N-MeFOSAA	< 0.10	0.13 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.05	< 0.02
N-EtFOSAA	< 0.10	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.05	< 0.02
8:2 diPAP	< 0.10	< 0.2 & < 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.05	< 0.1

¹ average of single measurements at four stacks; ² average of two effluents.
Source: Houben and Boerleider (2020; tables 6.4 and 6.5).

Verschillende studies beschrijven effectieve destructie van PFOA met verblijftijden van 2 seconden en verbrandingstemperatuur van 1000°C (Taylor et al., 2014; Yamada et al., 2005), m.a.w. typische verbrandingscondities van verbrandingsovens voor gevaarlijk afval. Winchell en co-auteurs (2020) geven een overzicht van recente literatuur die beschrijft dat efficiënte destructie van PFAS plaatsvindt bij hoge (>1000°C) verbrandingstemperaturen (Tabel 12). Ook Lemieux et al. (2007) beschreef effectieve destructie van PFOA bij verbranding van FTBP-behandeld tapijt onder 952-998°C. Solo- Gabriele en co-auteurs (2020) toonden bovendien aan dat de concentratie aan 11 PFAS componenten (2820 – 19970 ng/l) significant afnam bij verhoogde verbrandingstemperaturen (van 760°C tot 980°C) zoals kan gezien worden op Figuur 1. Daarnaast beschrijven de auteurs dat niet alle 11 componenten in dezelfde proportie worden afgebroken en dat een deel wordt getransformeerd naar kortere-keten PFAS (vb PFBS; hoogste voorkomen bij installatie A in Figuur 11). Dit werd bevestigd door PFBA/PFOA en PFPeA/PFOA ratios te vergelijken voor (<1) en na (>1) het verbrandingsproces (Solo-Gabriele et al., 2020).

Tabel 12 Overzicht van recente literatuur over PFAS destructie boven 1000°C (uit Winchell et al. (2020))

SOURCE	TEMPERATURE NOTED	COMMENTARY
Pancras et al. (2016)	1,000–1,200°C	High-temperature incineration is required for complete PFOS degradation
Kucharzyk et al. (2017)	1,000°C or greater	High-temperature incineration is required to destroy PFAS adsorbed to spent activated carbon
USEPA (2020c)	1,000°C	Studies found PFOA is removed to nondetect levels using laboratory-scale combustion experiments
UNEP (2019a)	1,100°C	Combustion at hazardous waste incineration process parameters (2 s residence time at temperature) is the most appropriate way to handle PFOS waste
Ross et al. (2018)	1,100°C	High temperatures are required for destruction of gas-phase PFAS
ITRC (2020)	1,000°C or greater	PFAS destruction can be achieved at high temperature



Figuur 11 Links: Concentraties (ng/L) van 11 PFAS componenten uit percolaat van 5 stortplaatsen met gemeentelijk- en bouwafval. Terwijl A, B en E onbehandeld afval zijn, bevat A, C en D assen van verwerkingsinstallaties met gemiddelde werkingstemperaturen van 760-870 °C (A), 815-870 °C (C) en 930-980 °C (D). Rechts: Relatie tussen total PFAS concentratie (ng/L) in aspercolaat en verbrandingstemperatuur. Bron: Solo-Gabriele et al. (2020)

Over het algemeen lijkt de “best practice” voor thermische destructie van PFAS dus een hoge verbrandingstemperatuur (1000-1440°C) met verblijftijd van 2 sec in combinatie met Ca voor neutralisatie HF en verlaging benodigde destructietemperatuur (Hofman, 2021). Hoewel efficiënte destructie van PFOS en PFOA bij >1000°C werd aangetoond is deze methode niet volledig destructief en is het:

- **waarschijnlijk** dat er nog steeds lage concentraties aan PFOA en PFOS worden geëmitteerd uit thermische installaties (vb Arkenbout 2018)
- **zeker** dat een deel van het PFOS en PFOA wordt omgezet naar restproducten met kortere ketenlengte, maar vergelijkbare eigenschappen. Het bijkomend opvolgen van korte en ultra-korte PFAS verbindingen (**CF₄**, **CHF₃**, **C₂F₆**, **C₂F₄**, **C₃F₆**, **C₂HF₃O₂**, **CHF₃**) kan inzicht geven in de transformatie/vorming van deze componenten en impact van procesparameters

De beschikbare studies op operationele verbrandingsinstallaties rapporteren de aanwezigheid van PFAS in zowel rookgassen als bodem- en vlieggas en waswater/condensaat (Arkenbout, 2018; Bakker et al., 2021; Strandberg et al., 2021). Aangezien er maar beperkte veldstudies werden uitgevoerd op full-scale installaties en het voorkomen van PFAS componenten sterk wordt beïnvloed door procesparameters, kan de effectieve bijdrage van bestaande installaties enkel worden gekwantificeerd door middel van on-site emissiemetingen (Hofman, 2021).

Literatuur

- Aleksandrov, K., Gehrmann, H.-J., Hauser, M., Mätzing, H., Pigeon, D., Stapf, D., & Wexler, M. (2019). Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas. *Chemosphere*, 226, 898-906. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.191>
- Arkenbout, A. (2018). Long-term sampling emission of PFOS and PFOA of a Waste-to-Energy incinerator. https://www.researchgate.net/publication/327701467_Long-term_sampling_emission_of_PFOS_and_PFOA_of_a_Waste-to-Energy_incinerator
- Ateia, M., Maroli, A., Tharayil, N., & Karanfil, T. (2019). The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere*, 220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>
- Bakker, J., Bokkers, B., & Broekman, M. (2021). Per- and polyfluorinated substances in waste incinerator flue gases [Report]. <https://doi.org/http://hdl.handle.net/10029/625409>
- Bernard, F., Papanastasiou, D. K., Portmann, R. W., Papadimitriou, V. C., & Burkholder, J. B. (2020). Atmospheric lifetimes and global warming potentials of atmospherically persistent N(C. *CPL*, 744, 137089. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cplett.2020.137089>
- Buck, R., Franklin, J., Berger, U., Conder, J., Cousins, I., de Voogt, P., Jensen, A., Kannan, K., Mabury, S., & van Leeuwen, S. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4). <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Carnero, A. R., Lestido-Cardama, A., Loureiro, P. V., Barbosa-Pereira, L., Quirós, A. R. B. d., & Sendón, R. (2021). Presence of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food Contact Materials (FCM) and Its Migration to Food [Review]. *Foods*, 10(7), 1443. <https://doi.org/10.3390/foods10071443>
- ConsumerReports. (2022). *Dangerous PFAS Chemicals Are in Your Food Packaging*. <https://www.consumerreports.org/pfas-food-packaging/dangerous-pfas-chemicals-are-in-your-food-packaging-a3786252074/>
- De Groot, G. M. B., J.; Luit, R.J. (2013). *Ketenanalyse impregneermiddelen* (300003002/2013). RIVM. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/300003002.pdf>
- DuPont lawsuits (re PFOA pollution in USA) - Business & Human Rights Resource Centre. (2022). Business & Human Rights Resource Centre <https://www.business-humanrights.org/en/latest-news/dupont-lawsuits-re-pfoa-pollution-in-usa/>
- EEA. (2019). *Emerging chemical risks in Europe* - 'PFAS'. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe>
- Ellis, D., Mabury, S., Martin, J., & Muir, D. (2001). Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412(6844). <https://doi.org/10.1038/35085548>
- EPA. (2020a). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Incineration to Manage PFAS Waste Streams. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-09/documents/technical_brief_pfas_incineration_ioaa_approved_final_july_2019.pdf

- EPA. (2020b). Thermal Treatment of PFAS in Environmental Media: A review of the state-of-the-science. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=348571&Lab=CESER
- EPA. (2020c). US EPA's Science-Based Approach to Understanding and Managing Environmental Risk from PFAS. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/epa_pfas_rd_overview_complete_2020_09_25.pdf
- EPA. (2021). *Other Test Method 45 (OTM-45) Measurement of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources*. https://www.epa.gov/sites/production/files/2021-01/documents/otm_45_semivolatile_pfas_1-13-21.pdf
- Feng, M., Qu, R., Wei, Z., Wang, L., Sun, P., & Wang, Z. (2015). Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep09859>
- García, Á. N., Viciano, N., & Font, R. (2007). Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. *undefined*. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2007.01.004>
- Gardiner, J. (2015). Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. *Australian Journal of Chemistry*, 68(1), 13-22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1071/CH14165>
- Giesy, J. P., & Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1339-1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- Hofman, J. B., Patrick. (2021). *Literatuurstudie verbranding PFAS (2022/HEALTH/R/2711)*. https://assets.vlaanderen.be/image/upload/v1647439447/PFAS_-_Tweede_rapport_-_Literatuurstudie_thermische_destructie_j9u24w.pdf
- Hogue, C. (2021). *Incinerators may spread, not break down PFAS*. Chemical & Engineering News. <https://cen.acs.org/environment/persistent-pollutants/Incinerators-spread-break-down-PFAS/98/web/2020/04>
- Horst, J., McDonough, J., Ross, I., & Houtz, E. (2020). Understanding and Managing the Potential By-Products of PFAS Destruction - Horst - 2020 - Groundwater Monitoring & Remediation - Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12372>
- Huber, S., Moe, M., Schmidbauer, J., Hansen, G., & Herzke, D. (2021). Emission from Incineration of Fluoropolymer materials: A literature survey. *undefined*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Emission-from-Incineration-of-Fluoropolymer-A-Huber-Moe/bc4a6e446ba13ca11e4df0f8cb3b2b1302653cd6>
- Kempisty, D., Xing, Y., & Racz, L. (2018). *Perfluoroalkyl Substances in the Environment / Theory, Practice, and I*. <https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.1201/9780429487125/perfluoroalkyl-substances-environment-david-kempisty-yun-xing-leeann-racz>
- Kim, J., Thompson, R. L., Park, H., Bogle, S., Mühle, J., Park, M.-K., Kim, Y., Harth, C. M., Salameh, P. K., Schmidt, R., Ottinger, D., Park, S., & Weiss, R. F. (2022). Emissions of Tetrafluoromethane (CF₄) and Hexafluoroethane (C₂F₆) From East Asia: 2008 to 2019 - NILU. <https://www.nilu.com/publication/1947001/>

- Kissa, E. (2001). *Fluorinated Surfactants and Repellents, Second Edition*.
[https://books.google.com/books/about/Fluorinated Surfactants and Repellents_S.html?hl=nl&id=iAmE8v3bFnUC](https://books.google.com/books/about/Fluorinated_Surfactants_and_Repellents_S.html?hl=nl&id=iAmE8v3bFnUC)
- Krug, J. D., Lemieux, P. M., Lee, C.-W., Ryan, J. V., Kariher, P. H., Shields, E. P., Wickersham, L. C., Denison, M. K., Davis, K. A., Swensen, D. A., Burnette, R. P., Wendt, J. O. L., & Linak, W. P. (2022). Combustion of C1 and C2 PFAS: Kinetic modeling and experiments [research-article]. <https://doi.org/10.1080/10962247.2021.2021317>.
<https://doi.org/UAWM-2021-0176.R1>
- Lai, F. Y., Rauert, C., Gobelius, L., & Ahrens, L. (2019). A critical review on passive sampling in air and water for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, 115311.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.009>
- LEMIEUX, P., STRYNAR, M., TABOR, D., WOOD, J., COOKE, M., RAYFIELD, B., & KARIHER, P. (2007). EMISSIONS OF FLUORINATED COMPOUNDS FROM THE COMBUSTION OF CARPETING.
https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NHSRC&dirEntryId=166464
- Longendyke, G. K., Katel, S., & Wang, Y. (2021). PFAS fate and destruction mechanisms during thermal treatment: a comprehensive review.
<https://doi.org/10.1039/D1EM00465D>
- M&G. (2021). *Factsheet Perfluorverbindingen (PFAS)*. Steunpunt Milieu & Gezondheid.
https://omgeving.vlaanderen.be/sites/default/files/atoms/files/factsheet_perfluors_updatejuni2021.pdf
- Major, D. (2021). *PFAS Destruction through Smoldering Combustion (STARx)*. SERDP.
<https://www.serdp-estcp.org/Tools-and-Training/Webinar-Series/11-07-2019>
- Moody, C. A., & Field, J. A. (2000). Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environmental science & technology*, 34(18), 3864-3870. <https://doi.org/10.1021/es991359u>
- OECD. (2018). *TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs):SUMMARY REPORT ON UPDATING THE OECD 2007 LIST OF PERAND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs)*.
<https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO%282018%297&doclanguage=en>
- OECD. (2021). *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance* (OECD Environment, Health and Safety Publications: Series on Risk Management, Issue.
[https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/CBC/MONO\(2021\)25&docLanguage=En](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/CBC/MONO(2021)25&docLanguage=En)
- Olsavsky, N. J., Kearns, V. M., Beckman, C. P., Sheehan, P. L., Burpo, F. J., Bahaghighat, H. D., & Nagelli, E. A. (2020). Research and Regulatory Advancements on Remediation and Degradation of Fluorinated Polymer Compounds [Review]. *Applied Sciences*, 10(19), 6921. <https://doi.org/10.3390/app10196921>
- Olsen, G. W., Burris, J. M., Mandel, J. H., & Zobel, L. R. (1999). Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 41(9), 799-806.
<https://doi.org/10.1097/00043764-199909000-00012>

- Pancras, T. S., Hans L. A.; Vredenburg, Laura; Vermeij, Ilse. (2021). *PFAS IN PRODUCTS AND WASTE STREAMS IN THE NETHERLANDS*. RIVM.
<https://open.overheid.nl/repository/ronl-82c63cd6-574c-4a1d-829e-80b5b5942e0b/1/pdf/Bijlage%203%20PFAS%20in%20Products%20and%20Waste%20streams%20-%20eindconcept%20eindrapport.pdf>
- Pancras, T. v. B., E.; Slenders, H. (2018). *Aanwezigheid van PFAS in Nederland: Deelrapport A PFAS in grondwater en oppervlaktewater*.
<https://www.expertisecentrumpfas.nl/images/Handelingskader/DDT219-1-18-008.233-rapd-Voorkomen PFAS in Nederland - deelrapport A - definitief.pdf>
- Pelch, K., Reade, A., Wolffe, T., & Kwiatkowski, C. (2019). PFAS health effects database: Protocol for a systematic evidence map. *Environment International*, 130.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.045>
- Riedel, T., Wallace, A. G., Shields, E. P., Jeffrey, Ryan, V., Lee, C. W., & Linak, W. P. (2021). *Low temperature thermal treatment of gas-phase fluorotelomer alcohols by calcium oxide*-Web of Science Core Collection.
<https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000635594700073>
- Say, D., Manning, A., Western, L., Young, D., Wisher, A., Rigby, M., Reimann, S., Vollmer, M., Maione, M., Arduini, J., Krummel, P., MÅ¼hle, J., Harth, C., Evans, B., Weiss, R., Prinn, R., & O'Doherty, S. (2021). Global trends and European emissions of tetrafluoromethane (CF₄), hexafluoroethane (C₂F₆) and octafluoropropane (C₃F₈). In *Atmospheric Chemistry & Physics* (Vol. 21, pp. 2149-2164): Copernicus Publications.
- Solo-Gabriele, H. M., Jones, A. S., Lindstrom, A. B., & Lang, J. R. (2020). Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachates. *Waste management (New York, N.Y.)*, 107, 191-200.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.034>
- Strandberg, J., Awad, R., Bolinius, D. J., Yang, J.-J., Sandberg, J., Bello, M. A., Gobelius, L., Egelrud, L., & Härnwall, E.-L. (2021). *PFAS in waste residuals from Swedish incineration plants*.
<https://www.avfallsverige.se/kunskapsbanken/rapporter/rapportera/article/pfas-in-waste-residuals-from-swedish-incineration-plants/>
- Taylor, P. H., Yamada, T., Striebich, R. C., Graham, J. L., & Giraud, R. J. (2014). Investigation of waste incineration of fluorotelomer-based polymers as a potential source of PFOA in the environment. *Chemosphere*, 110, 17-22.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.037>
- TSANG, W., JR., D. R. B., & BABUSHOK, V. (1998). On the Incinerability of Highly Fluorinated Organic Compounds [research-article].
<http://dx.doi.org/10.1080/00102209808952095>. <https://doi.org/COMBUSTION>
SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 139, No. 1, October, 1998: pp. 385–402
- UNEP-POPs. (2017). *Guidance for the inventory of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-NIP-GUID-InventoryPFOS-201701.En.pdf>
- VMM. (2021). *Duidingsdocument i.v.m. oriënterende*

- meetcampagne PFAS in drinkwater – najaar 2018* <https://www.vlaanderen.be/>
- Wang, M., Tan, Q., Liu, L., & Li, J. (2019). A Facile, Environmentally Friendly, and Low-Temperature Approach for Decomposition of Polyvinylidene Fluoride from the Cathode Electrode of Spent Lithium-ion Batteries [research-article]. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01546>
- Wang, Z., Buser, A. M., Cousins, I. T., Demattio, S., Drost, W., Johansson, O., Ohno, K., Patlewicz, G., Richard, A. M., Walker, G. W., White, G. S., & Leinälä, E. (2021). A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Environmental Science & Technology*, 55(23), 15575-15578. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06896>
- Wang, Z., Cousins, I., Scheringer, M., Buck, R., & Hungerbühler, K. (2014). Global emission inventories for C4-C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment International*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.013>
- Watanabe, N., Takata, M., Takemine, S., & Yamamoto, K. (2015). Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere [OriginalPaper]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7200-7205. <https://doi.org/doi:10.1007/s11356-015-5353-2>
- Winchell, L., Ross, J. J., Wells, M. J. M., Norton, J. W., & Bell, K. Y. (2020). Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review. <https://doi.org/10.1002/wer.1483>
- Winchell, L. J., Wells, M. J. M., Ross, J. J., Fonoll, X., Norton, J. W., Kuplicki, S., Khan, M., & Bell, K. Y. (2021). Analyses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through the urban water cycle: Toward achieving an integrated analytical workflow across aqueous, solid, and gaseous matrices in water and wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 774, 145257. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145257>
- Yamada, T., Taylor, P. H., Buck, R. C., Kaiser, M. A., & Giraud, R. J. (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61(7), 974-984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.025>