stowa

VERWIJDERING VAN PFAS BIJ VERGAANDE ZUIVERINGSTECHNIEKEN

RAPPORT 2024 29

stowa

VERWIJDERING VAN PFAS BIJ VERGAANDE ZUIVERINGSTECHNIEKEN

RAPPORT 2024 29

ISBN 978.94.6479.042.9

stowa@stowa.nl www.stowa.nl
TEL 033 460 32 00
Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort
POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u gratis downloaden via www.stowa.nl/publicaties

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Anja Derksen – AD eco advies

BEGELEIDINGSCOMMISSIE
Cora Uijterlinde – STOWA
Mirabella Mulder – Mirabella Mulder Waste Water Management
Ruud Schemen – Waterschap de Dommel
Christa Morgenschweis – Waternet
Maarten Nederlof – Waterschap Rijn en IJssel
Roger Vingerhoeds – Waterschap Brabantse Delta
Wim van der Hulst – Waterschap Aa en Maas
Anouk Koelen – Waterschap Vechtstromen
Andrea Aldas Vargas – Rijkswaterstaat

FOTO OMSLAG iStock
VORMGEVING Buro Vormvast
STOWA STOWA 2024-29
ISBN 978.94.6479.042.9

De inhoud van deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden in de publicatie, of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud ervan.
STOWA spant zich in de rechthebbenden van in de uitgave gebruikte afbeeldingen te respecteren conform het auteursrecht. Indien u desondanks van mening bent dat uw rechten in het geding zijn, dan verzoeken wij u contact met ons op te nemen.

TEN GELEIDE

De meeste vergaande zuiveringstechnieken voor organische microverontreinigingen waaronder geneesmiddelen, verwijderen geen PFAS, of slechts in beperkte mate. Bronaanpak heeft de voorkeur. In dit onderzoek zijn 15 pilots en drie demonstratie installaties voor de verwijdering van microverontreinigingen getest op PFAS verwijdering. Adsorptietechnieken, met name die met niet fossiele adsorptiematerialen, en nanofiltratie met fijne membranen zijn het meest veelbelovend.

Het onderzoek naar PFAS bij vergaande zuiveringstechnieken is uitgevoerd in het kader van het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV). In de periode 2019-2023 zijn binnen het IPMV een aantal innovatieve technieken verkend op haalbaarheid en, indien kansrijk, opgeschaald naar een pilot. In 12 van de in totaal 15 pilot onderzoeken is naast de verwijdering van medicijnresten aanvullend ook de verwijdering van PFAS onderzocht. Ter referentie zijn ook drie demonstratie installaties onderzocht die zijn uitgerust met een (voor medicijnresten) bewezen effectieve vergaande zuiveringstechniek. Omdat het aantal bemonsterde locaties en het aantal herhalingen per techniek beperkt is moeten de resultaten als indicatief beschouwd worden en kunnen slechts met de nodige voorzichtigheid naar andere locaties worden door vertaald.

Uit het onderzoek komt naar voren dat onder de geteste procescondities de bijvangst aan PFAS-verwijdering in de meeste gevallen nihil of beperkt is. Alleen nanofiltratie met de allerfijnste membranen bleek in staat om PFAS voor meer dan 80 procent te verwijderen. De onderzochte adsorptietechnieken met niet fossiele adsorptiematerialen (DEXfilter en AdOx) hebben tijdens het onderzoek niet optimaal gefunctioneerd, maar zijn na verdere optimalisatie mogelijk in staat hogere verwijderingsrendementen te halen.

Bij de keuze voor een techniek voor vergaande zuivering van rwzi-effluent is bijvangst in de vorm van PFAS verwijdering één van de factoren om mee te wegen. Een goed inzicht in de aanwezigheid van PFAS in het influent en effluent van de rwzi is daarbij van belang. Bij de aanwezigheid van PFAS precursors kan er sprake zijn van een ogenschijnlijke toename van PFAS tijdens de zuivering. Dit wordt veroorzaakt door omzetting van PFAS precursors — van niet gemeten onbekende naar wel gemeten bekende PFAS.

Het is belangrijk te realiseren dat de onderzochte adsorptie- en membraanfiltratietechnieken weliswaar PFAS verwijderen uit de te lozen waterstroom maar dat daarmee de PFAS slechts is geconcentreerd of verplaatst naar een andere matrix. Ze vormen daarmee geen eindoplossing. Het beladen adsorptiemateriaal of de geconcentreerde stroom die overblijft zal op dit moment verbrand moeten worden. STOWA onderzoekt de mogelijkheden om met een zogenaamde Ball Mill de geconcentreerde PFAS te vernietigen.

Mark van der Werf
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Aanleiding

PFAS staat voor poly- en perfluoralkylstoffen. Het is een verzamelnaam voor een groep van duizenden door de mens gemaakte gefluoreerde koolstofverbindingen. Onderzoek naar PFAS concentreerde zich tot voor kort vooral op enkele selecte groepen van volledig gefluoreerde PFAS, waaronder de bekende stoffen PFOS en PFOA. Deze PFAS zijn zeer persistent, mobiel en nauwelijks biologisch afbreekbaar, en ze worden overal in het milieu gevonden. Een belangrijke bevinding uit eerder STOWA onderzoek naar PFAS bij rwzi's is dat op de meeste rwzi's er méér stabiele PFAS (zoals PFOS en PFOA) de rwzi uit gaan dan dat er binnenkomen. De verklaring hiervoor is de aanwezigheid van bekende en onbekende afbreekbare PFAS, zogeheten 'precursors', in het influent. Deze (meestal niet geanalyseerde) precursors worden in de rwzi omgezet naar stabiele (wel geanalyseerde) PFAS. Daarnaast werd geconstateerd dat PFAS met een zeer korte ketenlengte, zoals TFA, meer aandacht verdienen in toekomstige meetcampagnes.

In het vijfjarige Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV) zijn een groot aantal innovatieve technieken onderzocht op hun effectiviteit in het verwijderen van medicijnresten. In principe hebben alle onderzochte verwijderingstechnieken afhankelijk van de procescondities de potentie om ook (een deel van de) PFAS en/of PFAS precursors te verwijderen. Of dit in de praktijk ook daadwerkelijk gebeurt is onderzocht door middel van een monitoringcampagne op de diverse pilots van het IPMV en enkele demonstratie installaties met (voor medicijnresten bewezen effectieve) vergaande zuiveringstechnieken. Naast het standaard PFAS analysepakket zijn ook twee relatief nieuwe analysemethoden ingezet: analyse van zeer korte PFAS ketens en een screeningsmethode voor het totaal aan PFAS precursors, de TOP-analyse.

Resultaten indicatief

De resultaten van de meetcampagne moeten als indicatief beschouwd worden en kunnen niet een op een naar andere locaties doorvertaald worden: er zijn maar een beperkt aantal locaties bemonsterd en het aantal herhalingen per techniek en/of instelling is beperkt: de rwzi's zijn 1 tot 10 keer bemonsterd, elke instelling maximaal 2 keer. Elke rwzi verschilt in de mate van belasting met PFAS en welke PFAS binnenkomen. Deze verschillen worden de 'fingerprint' genoemd en zijn van belang om de effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken te kunnen beoordelen en om de conclusies te kunnen doorvertalen naar andere locaties. Wat er niet in komt kan er immers ook niet uitgehaald worden.

Aanwezigheid van PFAS, PFAS precursors en ultrakorte ketens in rwzi effluenten

- De concentraties PFAS totaal lopen uiteen van 12 tot 92 ng PFAS(30)/l in regulier effluent. Het betreft het standaard PFAS analysepakket van 30 stoffen en effluent zonder vergaande zuivering, meestal de afloop van de nabezinktank. Dit valt binnen normale ranges voor rwzi effluent van Nederlandse rwzi's.
- De onderzochte rwzi's blijken allen laag tot matig belast met PFAS (emissiefactor 1,2 tot 6,8 mg PFAS(30) per IE per jaar in het effluent).

- Van de zeer korte ketens werden alleen de allerkortste, trifluorazijnzuur (TFA) en trifluormethaansulfonzuur (TFMS), aangetroffen. De TFA concentraties variëren van 430 tot 2200 ng/l en zijn hiermee fors hoger dan de overige PFAS (maximaal 40 ng/l). De TFMS concentraties variëren van 4,5 tot 46 ng/l.
- Op basis van de emissiefactoren (emissie per inwonerequivalent per jaar) kent TFA andere bronnen dan de PFAS uit het standaard PFAS analysepakket.
- De TOP-analyses geven aan dat er op alle rwzi's precursors aanwezig zijn, maar op sommige meer dan op andere. Met name op rwzi Houten, Hapert, Emmen en Lelystad zijn (veel) precursors aanwezig.

De effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken

- Ná vergaande zuivering zijn de gehalten PFAS totaal 1,5 tot 96 ng PFAS(30)/l. Dit is in dezelfde range als vóór de vergaande zuivering.
- De meeste vergaande zuiveringstechnieken verwijderen onder de in dit onderzoek geteste procescondities geen PFAS, of slechts in beperkte mate.
- Bij sommige technieken nemen de concentraties ogenschijnlijk zelfs toe, vooral als PFAS precursors in het reguliere effluent aanwezig zijn. De verklaring hiervoor is omzetting van niet gemeten PFAS naar wel gemeten PFAS.
- PACAS verwijdert in de gebruikte dosering en bij het gebruikte type actief kool geen PFAS. De gebruikte GAK lijkt in potentie in staat in enige mate PFAS te verwijderen, maar het waargenomen effect is beperkt (0-20% verwijdering). De overige adsorptietechnieken, DEX-filter en de AdOx behandeling, zijn in staat PFAS te verwijderen. Omdat deze pilots echter niet optimaal gefunctioneerd hebben is de mate waarin niet goed te beoordelen.
- Nanofiltratie is in staat PFAS te verwijderen, microfiltratie niet. Hoe fijner het membraan, hoe groter de verwijdering. Bij het fijnste membraan (40 dnf) lijkt verwijdering van rond de 90% mogelijk.
- Bij oxidatieve technieken (ozon en UV/H_2O_2) is het effect niet altijd eenduidig: er is ofwel een afname, geen effect of een toename van de PFAS concentraties. De eventuele toenames of afnames blijven gering.
- De ultrakorte keten (TFA en TFMS) worden door géén van de technieken verwijderd. De behandeling oxidatieve technieken resulteert in de meeste maar niet alle gevallen in een kleine toename in TFA concentratie.
- De bevindingen bevestigen de verwachtingen ten aanzien van de technieken onder de geteste procescondities.
- Bij de demonstratie installaties waar ozon is toegepast (Houten en Wervershoof) is er sprake van een toename van PFAS in de vergaande zuivering. Dit is met name bij Houten het geval en wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een forse hoeveelheid onbekende PFAS precursors in het reguliere effluent.

Toegevoegde waarde TOP analyses

- De TOP analyse is toepasbaar gebleken en heeft nuttige informatie en nieuwe inzichten opgeleverd ten aanzien van de rol van precursors. Op basis van de standaard PFAS analyse wordt de aanwezigheid van PFAS precursors niet altijd zichtbaar. Op basis van de TOP analyse kunnen de resultaten beter en met meer zekerheid verklaard worden.
- Hoewel de TOP analyse aanvullende informatie geeft blijft de interpretatie complex.

Aanbevelingen

- Om de conclusies uit dit onderzoek ten aanzien van positieve of negatieve effecten van zuiveringstechnieken op de verwijdering van PFAS te verifiëren is uitgebreidere monitoring van verschillende technieken wenselijk. Dit geldt met name voor alternatieve adsorptiematerialen (DEX filter en AdOx), nanofiltratie en ozon.
- Aanbevolen wordt om bij de keuze voor een vergaande zuiveringstechniek voor de verwijdering van organische microverontreinigingen naast alle andere factoren ook de aanwezigheid van PFAS én PFAS precursors mee te wegen.
- Daarnaast doen de resultaten vermoeden dat er bij diverse onderzochte rwzi's specifieke bronnen van PFAS, PFAS precursors en/of TFA zijn. Op deze locaties kan nader onderzoek naar de bron van deze groepen van PFAS wenselijk zijn.
- Bij adsorptie- en membraanfiltratietechnieken wordt PFAS geconcentreerd of verplaatst naar een andere matrix. De verdere verwerking van de daarbij ontstane afvalstromen vormen een aandachtspunt.

STOWA IN HET KORT

HOE WE WERKEN

STOWA is het kennis- en innovatiecentrum voor regionale waterbeheerders in Nederland; de waterschappen en provincies. We helpen ze met het verkrijgen van nieuwe kennis en inzichten die nodig zijn om de opgaven van de regionale waterbeheerders beter te kunnen uitvoeren. Dat doen we door kennisvragen te formuleren en te selecteren in programmacommissies. We zetten ons onderzoek uit bij een keur aan experts, adviesbureaus, instituten en universiteiten, die we begeleiden tijdens hun werk. We zorgen voor de beschikbaarstelling en verspreiding van de kennis, inzichten en antwoorden aan de gezamenlijke waterbeheerders. We stimuleren de uitwisseling van kennis en ervaringen, via bijeenkomsten, werkgroepen, excursies, conferenties en communities of practice. We werken samen met onder andere ministeries, Rijkswaterstaat, gemeenten, drinkwaterbedrijven.

WAT WE ONDERZOEKEN

Inhoudelijk richt STOWA zich op alle onderdelen van waterbeheer, van waterkering en stedelijk waterbeheer tot waterzuivering en watersystemen. Belangrijke thema's s daarbij zijn klimaatadaptatie, waterveiligheid, waterkwaliteit en ecologie, energietransitie en circulaire economie.

De kennisvragen die STOWA beantwoordt liggen meestal op technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied. Onze kennis is altijd gericht op de praktijk van regionale waterbeheerders. Dat is waar we voor staan, als Stichting Toegepast Onderzoek WAterbeheer.

WIE WE ZIJN

STOWA is als kennisorganisatie onafhankelijk, onpartijdig en transparant. De afnemers van onze kennis moeten erop kunnen vertrouwen dat de inhoud van onze rapporten objectief en representatief is. Alleen zo kan onze kennis worden ingezet voor beter waterbeheer en innovaties die antwoord geven op de uitdagingen van vandaag en morgen. Het is aan regionale waterbeheerders zelf te bepalen hoe ze de kennis van STOWA in de praktijk gebruiken. STOWA kan daarbij een rol spelen als adviseur, maar is geen uitvoerder of regisseur.

STOWA is een stichting die de richtlijnen volgt voor organisaties zonder winstoogmerk (RJ-640). In ons jaarverslag is daarom naast de cijfermatige jaarrekening onder meer ook een directieverslag over de stichting, haar activiteiten en kentallen opgenomen.

VERWIJDERING VAN PFAS BIJ VERGAANDE ZUIVERINGSTECHNIEKEN

INHOUD

TEN GELEIDE
SAMENVATTING
STOWA IN HET KORT

1 INLEIDING 1
1.1 Aanleiding 1
1.2 Doel en afbakening 2
1.3 Leeswijzer 2

2 OPZET ONDERZOEK 3
2.1 Opzet op hoofdlijnen 3
2.2 Onderzochte demo installaties (referentietechnieken) 4
2.3 Onderzochte pilot installaties 5
2.3.1 Adsorptie aan Poeder Actiefkool (PAK) 5
2.3.2 Adsorptie aan Granulair Actiefkool (GAK) 6
2.3.3 Alternatieve adsorptiematerialen 8
2.3.4 Oxidatieve technieken 10
2.3.5 Filtratietechnieken in combinatie met oxidatie 12
2.4 Bemonstering en logistiek 12
2.5 Analyse 13
2.6 Uitwerking 14

3 PFAS IN REGULIER EFFLUENT 15
3.1 Aantreffen 15
3.2 Totaal concentraties 16
3.3 Individuele PFAS 19
3.4 Ultrakorte ketens 19
3.5 TOP analyses 19
3.6 Vrachten en emissiefactoren 21

4		PRESTATIES ZUIVERINGSTECHNIEKEN	24
	4.1	Adsorptie aan Poeder Actiefkool (PAK)	24
	4.2	Adsorptie aan Granulair Actiefkool (GAK)	26
	4.3	Adsorptie aan overige niet-fossiele materialen	29
	4.4	Oxidatieve technieken	31
	4.5	Filtratietechnieken in combinatie met oxidatie	37
	4.6	Demo installaties	38
5		DISCUSSIE	40
	5.1	Representativiteit resultaten	40
	5.2	Verwijdering van PFAS door vergaande zuiveringstechnieken	41
		5.2.1 Verwachtingen op basis van de literatuur	41
		5.2.2 Verwijdering in deze studie	42
	5.3	Ultrakorte ketens	43
	5.4	Rol van precursors	43
	5.5	Slotopmerkingen	44
6		CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	46
	6.1	Conclusies	46
	6.2	Aanbevelingen	47
7		LITERATUUR	49
BIJLAGE 1		GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN TERMEN	52
BIJLAGE 2		TOELICHTING OP ONDERZOCHTE PFAS EN GEDRAG IN DE WATERZUIVERING	55
BIJLAGE 3		MONSTERDATA	61
BIJLAGE 4		ONDERZOCHTE ULTRAKORTE KETENS	62
BIJLAGE 5		ANALYSEPAKKET EN RAPPORTAGEGRENZEN	64
BIJLAGE 6		ANALYSERESULTATEN	66
BIJLAGE 7		FIGUREN CONCENTRATIES NA TOP ANALYSE IN HET REGULIERE EFFLUENT	67

1

INLEIDING

1.1 AANLEIDING

PFAS staat voor poly- en perfluoralkylstoffen. Het is een verzamelnaam voor een groep van duizenden door de mens gemaakte gefluoreerde verbindingen. Volgens de meest recente definitie zijn er meer dan 10.000 verschillende PFAS. Onderzoek naar PFAS concentreerde zich tot voor kort vooral op enkele selecte groepen van PFAS, waaronder de bekende stoffen PFOS en PFOA. Deze PFAS zijn zeer persistent, mobiel en nauwelijks biologisch afbreekbaar, en ze worden overal in het milieu gevonden. In 2021 is het STOWA onderzoek naar PFAS in influent, effluent en zuiveringsslib van rwzi's gepubliceerd (Derksen & Baltussen, 2021). Een belangrijke bevinding was dat op de meeste rwzi's er méér stabiele PFAS (zoals PFOS en PFOA) de rwzi uit gaan dan dat er binnenkomen. De verklaring hiervoor is de aanwezigheid van bekende en onbekende afbreekbare PFAS, zogeheten 'precursors', in het influent. Deze (meestal niet geanalyseerde) precursors worden in de rwzi omgezet naar stabiele (wel geanalyseerde) PFAS.

In de periode 2019-2023 is binnen het Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV) een aantal zuiveringstechnieken voor de vergaande verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent onderzocht (Clevering-Loeffen et al., 2024). Dit programma had tot doel om snel de weg vrij te maken voor veelbelovende zuiveringstechnieken, of mogelijke verbeteringen van bestaande technieken, zodat waterschappen binnen vijf tot zeven jaar meer beproefde technieken tot hun beschikking hebben. De implementatie van nieuwe technieken van vergaande zuiveringstechnieken voor de verwijdering van microverontreinigingen uit effluent roept de vraag op wat het effect is van deze technieken op het verwijderen van PFAS en PFAS precursors. In principe hebben alle technieken die binnen het IPMV zijn onderzocht afhankelijk van de procescondities de potentie om (een deel van de) PFAS en/of PFAS precursors te verwijderen. Of dit ook daadwerkelijk gebeurt is onderzocht door middel van een monitoringcampagne. Hierbij is aangesloten bij de monitoring ten behoeve van antibioticaresistente bacteriën en genen op de diverse pilots van het IPMV en demonstratie installaties van het Versnellingsprogramma[1] (Leenen et al., 2025). In de periode januari 2022 tot en met augustus 2023 zijn in- en effluent van twaalf pilotinstallaties met innovatieve technieken en van drie demonstratie installaties met meer bewezen technologieën bemonsterd onder verschillende procescondities.

1 Het Versnellingsprogramma Medicijnresten uit rwzi-afvalwater is een initiatief van de Vereniging van Zuiveringbeheerders (VvZB), de STOWA en de Unie van Waterschappen. Hoofddoel van het Versnellingsprogramma is lerend implementeren van reeds bewezen technieken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen, maar die nog niet eerder in de praktijk van de rioolwaterzuivering zijn toegepast. Voor de implementatie geldt een bijdragerege-geling van Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat (MinIenW).

In het eerdere onderzoek naar PFAS in influent en effluent van rwzi's (Derksen & Baltussen, 2021) werd aanbevolen om in toekomstige meetcampagnes ook kortere PFAS ketens mee te nemen en waar mogelijk de TOP-analyse in te zetten om meer zicht te krijgen op PFAS precursors. De TOP-analyse geeft een maat voor de totale hoeveelheid precursors, zonder dat precies bekend is welke het zijn. Aan beide aanbevelingen is invulling gegeven binnen het onderzoek naar de verwijdering van PFAS door vergaande zuiveringstechnieken.

1.2 DOEL EN AFBAKENING

Op nationaal niveau werken diverse overheden en bedrijfsleven binnen het PFAS actieprogramma samen aan handelingsperspectieven om de emissie van PFAS naar het milieu en de mens te verminderen. Bronaanpak heeft daarbij de voorkeur, maar kan het probleem van PFAS die reeds in het milieu zijn niet oplossen. Vergaande zuivering van afvalwater kan een ander aangrijpingspunt zijn om de emissie naar het milieu terug te brengen. Dit onderzoek geeft een verkenning van de kansrijkheid.

Doel van het onderzoek is het vergaren en verbreden van de kennis over:

- De verwijdering van PFAS en PFAS precursors door zuiveringstechnieken voor vergaande verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent
- De aanwezigheid van PFAS en PFAS precursors in rwzi effluenten
- De aanwezigheid van PFAS met zeer korte ketens (<C4) in rwzi effluenten
- De toepasbaarheid van de Totaal Oxideerbare Precursors (TOP) analyses voor het monitoren van (on)bekende PFAS precursors

Dit rapport geeft conclusies en aanbevelingen over de mate waarin de nu bekende (innovatieve) technologieën voor vergaande verwijdering van microverontreinigingen kunnen bijdragen aan de verwijdering van PFAS (precursors) in rwzi-effluent.

Het onderzoek is nadrukkelijk een verkenning naar het effect van zuiveringstechnieken. Uit het onderzoek naar PFAS in rwzi's (Derksen & Baltussen, 2021) is gebleken dat de bronnen van PFAS, en daarmee de concentraties en typen PFAS in het effluent van rwzi's, kunnen verschillen per locatie en in de tijd. De verschillende technieken zijn elk op een beperkt aantal locaties onderzocht en met een beperkt aantal monsters. Generieke conclusies kunnen daarom slechts met de nodige voorzichtigheid en voorbehouden getrokken worden.

1.3 LEESWIJZER

De opzet van het onderzoek wordt beschreven in hoofdstuk 2. In dit hoofdstuk worden tevens de onderzochte pilots kort toegelicht. In hoofdstuk 3 wordt allereerst ingegaan op PFAS in het reguliere effluent omdat dit van belang is voor de interpretatie van de prestaties van de vergaande zuiveringstechnieken. De resultaten van de vergaande zuiveringstechnieken worden uitgewerkt in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 worden de resultaten bediscussieerd. De conclusies en aanbevelingen tenslotte staan in hoofdstuk 6. De gebruikte afkortingen en termen worden verklaard in bijlage 1. Algemene achtergrondinformatie over PFAS en het gedrag van PFAS in het milieu en de rwzi is te vinden in bijlage 2.

2

OPZET ONDERZOEK

2.1 OPZET OP HOOFDLIJNEN

Het onderzoek naar de verwijdering van PFAS bij vergaande zuiveringstechnieken is uitgevoerd bij de pilotinstallaties uit het IPMV-programma. Het IPMV-programma was een 5-jarig programma dat liep van 1 januari 2019 tot en met 31 december 2023. Het doel van het programma was om technologieën voor de verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent te ontwikkelen of bestaande technieken te verbeteren, die ten opzichte van bewezen technieken voor verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (anno 2019) een significante verbetering kunnen geven op het gebied van kosten, CO_2-voetafdruk of effluentkwaliteit. Daarnaast is er aandacht besteed aan de mogelijke bijvangst, zoals een verbetering van de verwijdering van stikstof, fosfaat, PFAS en microplastics, vermindering van antibioticaresistentie en pathogenen en het hergebruik van effluent.

Daarnaast zijn ter referentie drie demo installaties uit het Versnellingsprogramma Medicijnresten uit rwzi-afvalwater onderzocht (MinIenW, 2023). Demo installatie zijn uitgerust met — voor wat betreft de verwijdering van medicijnresten - bewezen technieken. De bewezen technieken betreffen ozon (met een dosering van 0,7 g O_3/g DOC), PACAS (met een dosering van 15 mg PAK/l) en GAK (met een standtijd van 4 maanden). Ten aanzien van ozon en GAK waren alle pilots uit het IPMV-programma gericht op een verlaging van de ozondosering en een verlenging van de standtijd van het GAK. In het onderzoek naar de verwijdering van PFAS zijn drie demo installaties onderzocht: twee met ozon en een met PACAS.

De achtergrond, doelen en opzet van het IPMV-programma zijn in meer detail beschreven in het evaluatierapport van het programma (Clevering-Loeffen et al., 2024). In het kader van het onderzoek naar de verwijdering van PFAS bij vergaande zuiveringstechnieken zijn 10 rwzi's en 15 (combinaties van) technieken onderzocht. Het betreft 12 pilotopstellingen en 3 demo installaties. In tabel 1 is samengevat welke technieken en rwzi's zijn onderzocht. Niet alle pilots uit het IPMV-programma konden onderzocht worden op de verwijdering van PFAS omdat een aantal pilots reeds afgerond was bij aanvang van het PFAS onderzoek. De technieken zijn ingedeeld in een aantal hoofdgroepen. De resultaten van het onderzoek zullen worden besproken aan de hand van deze indeling. Combinatietechnieken zijn in meerdere hoofdgroepen opgenomen en komen dan ook meerdere keren terug in de bespreking.

In paragraaf 2.2 en 2.3 worden de onderzochte demo en pilot installaties kort beschreven.

TABEL 1 **INDELING VAN DE ONDERZOCHTE TECHNIEKEN (CLEVERING-LOEFFEN ET AL., 2024). COMBINATIETECHNIEKEN KOMEN MEERDERE KEREN TERUG**

Subcategorie	Opmerking	Opmerking	Rwzi	PFAS onderzoek?
1. Adsorptie aan Poeder Actiefkool (PAK)				
PAK+doek			Vinkel	nee
PACAS Nereda			Simpelveld	ja
PAK+O_3		ook bij oxidatie	Leiden Noord	ja
2. Adsorptie aan Granulair Actiefkool (GAK)				
O_3-STEP	niet belucht	ook bij oxidatie	Horstermeer	ja
upflow GAK	niet belucht, continu		Hapert	ja
BODAC+O_2	belucht		Emmen	ja
Bio-GAK	belucht, continu		Emmen	ja
BO3	combinatie van oxidatie en biologische afbraak, belucht GAK	ook bij oxidatie	Horstermeer	ja
3. Adsorptie aan overige niet-fossiele materialen				
DEX-filter			Lelystad	ja
AdOx			Leiden Noord	ja
4. Oxidatieve technieken				
ZF+UV/H_2O_2			Aarle Rixtel	nee
O_3+ultrasound			Winterswijk	nee
O_3-STEP	combinatie van oxidatie en actief kool	ook bij GAK	Horstermeer	ja
PAK+O_3	combinatie van oxidatie en actief kool	ook bij PAK	Leiden Noord	ja
Microforce	combinatie van oxidatie en biologische afbraak		Walcheren	ja
BO3	combinatie van oxidatie en biologische afbraak, belucht GAK	ook bij GAK	Horstermeer	ja
NF+UV/H_2O_2	combinatie van oxidatie en nanofiltratie	ook bij filtratie	Asten	ja
O_3+keramische MF	combinatie van oxidatie en microfiltratie	ook bij filtratie	Wervershoof	ja
5. Filtratietechnieken in combinatie met oxidatie				
NF+H_2O_2	combinatie van oxidatie en nanofiltratie	ook bij oxidatie	Asten	ja
O_3+keramische MF	combinatie van oxidatie en microfiltratie	ook bij oxidatie	Wervershoof	ja
Demo installaties				
PACAS			Leiden Noord	ja
Ozon			Houten	ja
Ozon			Wervershoof	ja

2.2 ONDERZOCHTE DEMO INSTALLATIES (REFERENTIETECHNIEKEN)

Om de innovatieve technologieën te kunnen vergelijken met de huidige praktijk, zijn drie technieken als referentietechnieken gesteld (Clevering-Loeffen et al., 2024). Deze zijn reeds op praktijk schaal toegepast in Nederland of in Europa:

- PACAS, ofwel: Powder Activated Carbon in Active Sludge. Hierbij wordt actief kool in poedervorm gedoseerd in de bestaande actief-slibtanks van een rwzi en samen met de daar aan gebonden microverontreinigingen met het slib afgevoerd naar de slibeindverwerking.
- Ozonisatie. Hierbij worden microverontreinigingen afhankelijk van de dosering geheel of gedeeltelijk afgebroken door het doseren van ozon (O_3).
- GAK, ofwel: Granulair Actief Koolfiltratie. Hierbij adsorberen microverontreinigingen aan granulair actief kool in een nageschakeld filter.

Van deze drie technieken zijn alleen PACAS en ozonisatie meegenomen in het onderzoek naar PFAS. Er is namelijk geen full scale of demo schaal GAK in Nederland in bedrijf. Het PACAS proces is onderzocht bij rwzi Leiden Noord. Ozonbehandeling is onderzocht bij rwzi Houten en rwzi Wervershoof.

De PACAS installatie bij rwzi Leiden Noord wordt beschreven in paragraaf 2.3.1.2, waarbij in beide zuiveringstraten poederkool is gedoseerd. De ozoninstallatie bij Wervershoof wordt beschreven in paragraaf 2.3.4.3, waarbij in de demo installatie geen keramische microfiltratie is uitgevoerd. De ozonbehandeling bij rwzi Houten betreft een nageschakelde ozonbehandeling.

2.3 ONDERZOCHTE PILOT INSTALLATIES

In deze paragraaf worden de technieken op hoofdlijnen beschreven. Daarbij zijn ze gegroepeerd op basis van de vijf hoofdgroepen uit tabel 1 (adsorptie aan PAK, GAK en niet fossiele materialen, oxidatieve technieken en filtratie in combinatie met oxidatie). Voor een uitgebreidere beschrijving van de pilots wordt verwezen naar de factsheets in Loeffen-Clevering et al. (2024). De figuren zijn afkomstig uit Loeffen-Clevering et al. (2024)

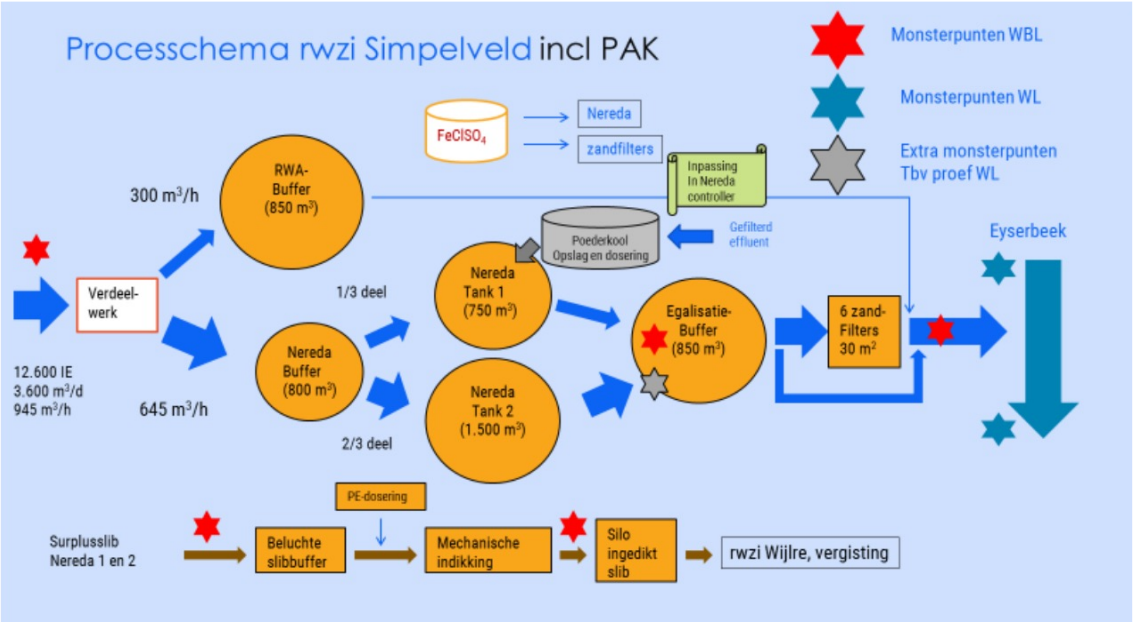
2.3.1 ADSORPTIE AAN POEDER ACTIEFKOOL (PAK)

Actief kool is een beproefde techniek voor de verwijdering van microverontreinigingen. Bij PACAS wordt actief kool in poedervorm gedoseerd in de bestaande actief-slibtanks van een rwzi en samen met de daar aan gebonden microverontreinigingen met het slib afgevoerd naar de slibeindverwerking.

2.3.1.1 PACAS-NEREDA (RWZI SIMPELVELD)

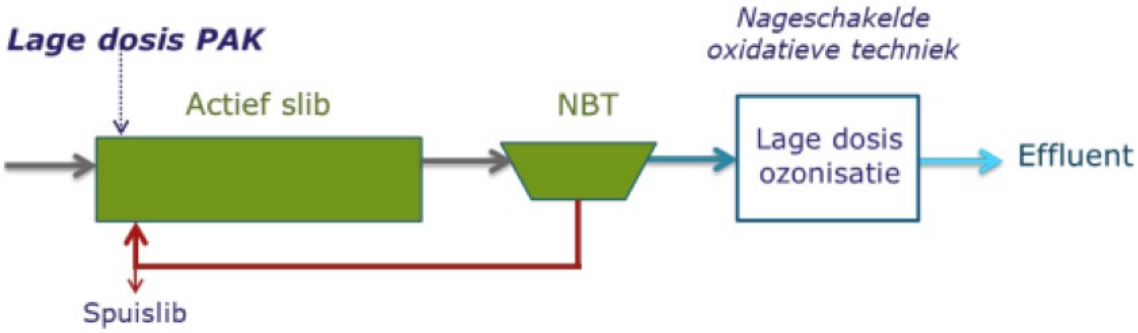
Bij PACAS Nereda wordt poederkool gedoseerd in een korrelslibreactor (Nereda) in plaats van een conventioneel actief slibsysteem. De microverontreinigingen worden gebonden aan de poederkool en worden daarna samen met het spuislib uit de Nereda afgevoerd via de reguliere slibroute (gisting, ontwatering, droging en verbranding). De dosering is 20 mg PAK/l influent.

Om het effect van de PACAS dosering te kunnen vaststellen worden de concentraties in het effluent van de PACAS-Nereda (1/3 van het behandelde debiet) vergeleken met het effluent van de Nereda in de referentiestraat (2/3 van het behandelde debiet). Deze monsterpunten zijn *niet* in het processchema weergegeven.



2.3.1.2 PAK+O_3 (RWZI LEIDEN NOORD)

PAK+O_3 is een technologie waarbij poederactiefkool (PAK) in het actiefslibproces gedoseerd wordt én het effluent met ozon wordt behandeld. Een PACAS met lagere dosering en een nageschakelde ozonisatie met een lage specifieke ozon dosis. Door gebruik te maken van twee reactiemechanismen, adsorptie en oxidatie, kunnen beide mechanismen in minder intensieve vorm worden bedreven dan wanneer deze als individuele technologie (stand-alone) worden toegepast. In deze pilot waren de gebruikte doseringen 7,5 mg PAK/l influent en 0,05 g O_3/g DOC.

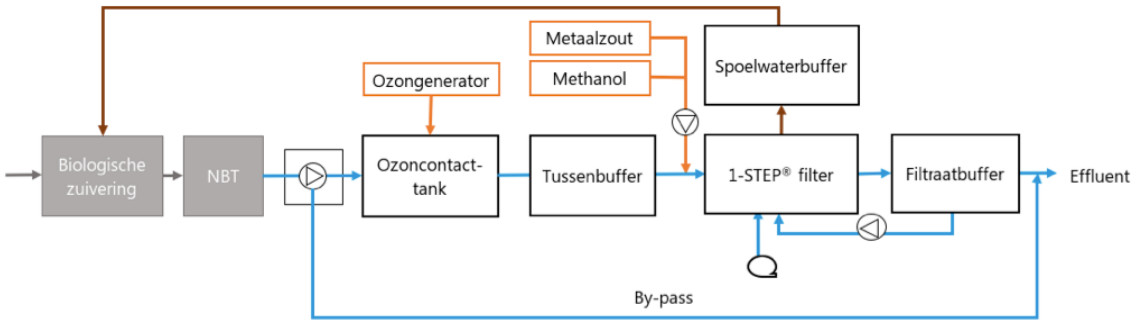


2.3.2 ADSORPTIE AAN GRANULAIR ACTIEFKOOL (GAK)

Granulair actief kool (GAK) bestaat uit korrels die in een koolfilter achter een bestaande zuivering wordt geplaatst voor adsorptie van microverontreinigingen. Het is mogelijk om het verzadigde GAK te regenereren. Daarnaast kunnen op het granulaire kool bacteriën groeien, die mogelijk microverontreinigingen afbreken. Binnen de IPMV zijn verschillende optimalisaties onderzocht, zowel met als zonder beluchting.

2.3.2.1 O_3-STEP (RWZI HORSTERMEER)

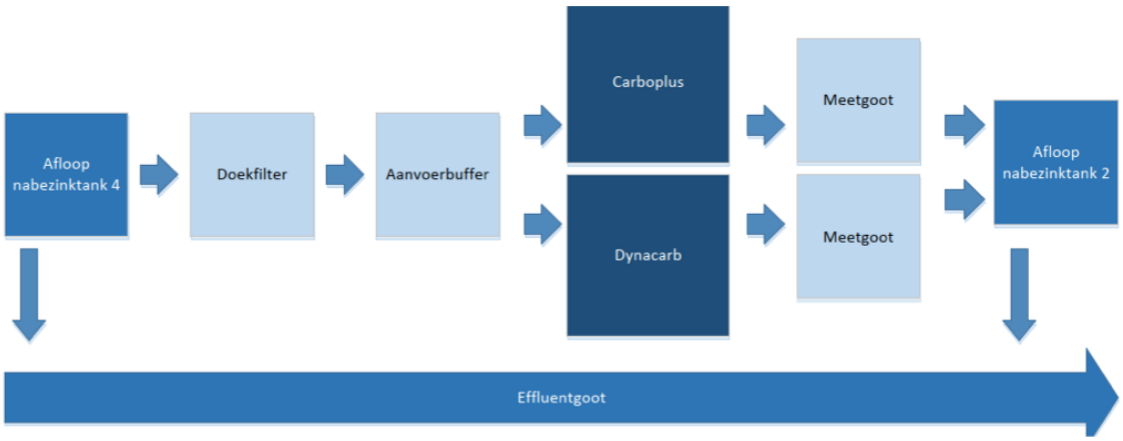
Op rwzi Horstermeer is voor het eerst een full scale granulair actiefkool filter gebouwd, een filter dat in één stap zowel fosfaat, stikstof als microverontreinigingen verwijdert door toevoeging van methanol en metaalzouten. Vandaar de naam '1- STEP filter'. In de praktijk blijkt dat het 1- STEP filter effectief, maar dat de standtijd voor verwijdering van microverontreinigingen kort is. Al na drie maanden neemt het verwijderingsrendement voor microverontreinigingen sterk af, hoewel er nog steeds vergaand nutriënten worden verwijderd. Voor een goede verwijdering van microverontreinigingen moet de kool daarom relatief snel worden geregenereerd. Bij de binnen het IPMV onderzochte O_3-STEP pilot is voorafgaand aan het 1-STEP filter een ozonisatiestap toegevoegd om organische microverontreinigingen gedeeltelijk te oxideren. De beoogde voordelen t.o.v. de referentie zijn onder andere een hoger en breder verwijderingsrendement van microverontreinigingen en een verhoging van de standtijd van het actief kool. De ozondosering bedroeg 0,4 gO_3/gDOC.



2.3.2.2 UPFLOW GAK (RWZI HAPERT)

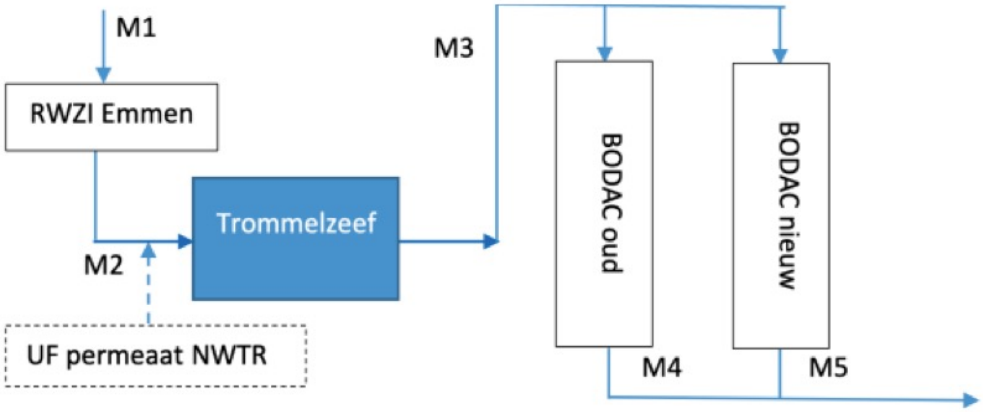
In tegenstelling tot het conventionele GAK-filter wordt het Upflow-GAK-filter van onder naar boven doorstroomd. Door de opwaartse stroming is het actief kool in beweging met als resultaat beter contact tussen actief kool en het water. Hierdoor zou een beter verwijderingsrendement gehaald kunnen worden.

De Carboplus is een gefluïdiseerd bed actief kool filter, waar meerdere malen per week, afhankelijk van de behandelde hoeveelheid (afval)water, vers actief kool wordt toegevoegd en beladen kool wordt onttrokken. Hierdoor kan het filter continu worden bedreven. De Dynacarbon is een moving bed reactor, waar eenmalig actief kool in wordt gebracht dat met een mammoetpomp continu wordt gewassen. Beide pilots werden bedreven met reeds gereactiveerde kool.



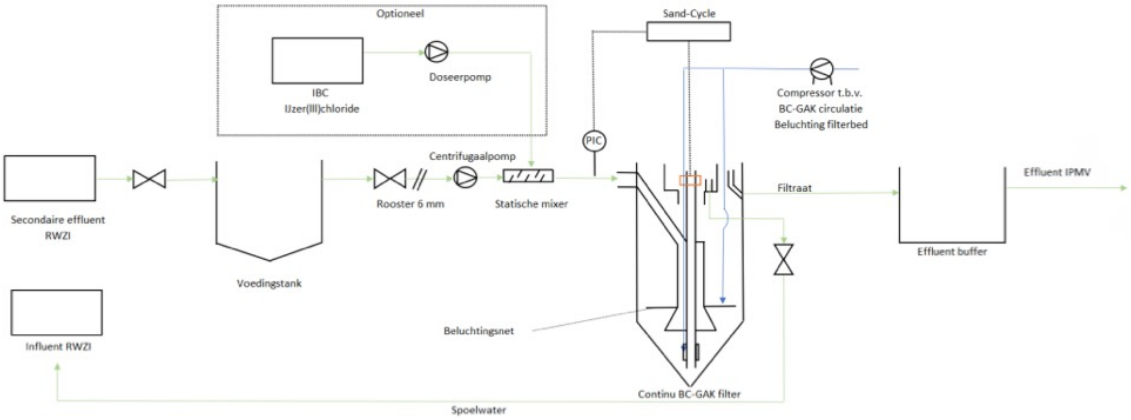
2.3.2.3 BODAC+O_2 (RWZI EMMEN)

BODAC staat voor Biological Oxygen-Dosed Active Carbon. De pilot BODAC-installatie bestaat uit twee parallel opgestelde actief kool filtratiestappen. Het ene filter is gevuld met reeds verzadigde BODAC GAK (BODAC oud), terwijl het andere filter gevuld is met vers GAK. Aan het influent van beide filtratiestappen wordt zuivere zuurstof gedoseerd. Bij biologische actief koolfiltratie ontwikkelt zich een biofilm op het actief kool, waardoor zowel biologische afbraak als adsorptie van microverontreinigingen plaatsvindt. Door biologische afbraak worden geadsorbeerde microverontreinigingen afgebroken wat leidt tot bioregeneratie van de actieve kool. Hierdoor wordt minder GAK verbruikt. Voor het PFAS onderzoek zijn beide GAK filters (oud en nieuw) apart onderzocht.



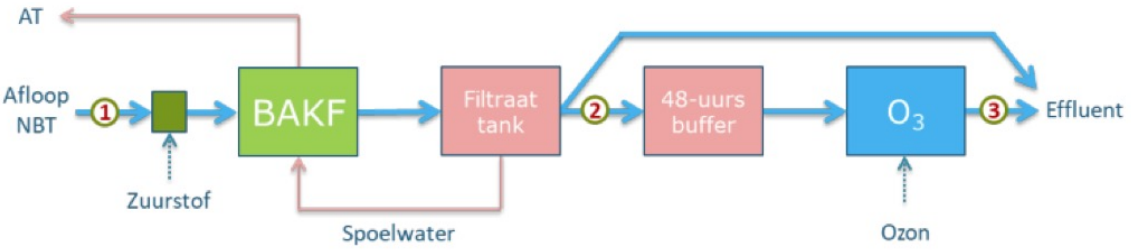
2.3.2.4 BIO-GAK (RWZI EMMEN)

Dit betreft een continue bedreven opwaarts doorstroomt GAK-filter wat actief belucht wordt. In de pilot is het concept van continufiltratie met een filtervulling van vers granulair actief kool onderzocht voor de verwijdering van microverontreinigingen. Door de beluchting wordt de groei van bacteriën op de actief kool bevorderd, wat bij kan dragen aan de verwijdering van microverontreinigingen. Daardoor wordt de standtijd van de actief kool verlengd.



2.3.2.5 BO_3 (RWZI HORSTERMEER)

De BO_3 (ook wel Aurea technologie genoemd) is een tweestapsproces bestaande uit respectievelijk biologische actief- koolfiltratie (een vorm van GAK) en ozon behandeling voor verregaande verwijdering van microverontreinigingen. In de eerste stap worden in een zuurstofrijk milieu organische stoffen biologisch (gedeeltelijk) afgebroken. In de tweede stap wordt ozon gedoseerd. Door de (gedeeltelijke) afbraak in de eerste stap kan worden volstaan met een lage ozondosering. Er zijn drie verschillende ozonbehandelingen getest: 0,1 gO_3/gDOC, 0,2 gO_3/gDOC en 0,4 gO_3/gDOC.



De 48-uurs buffer in de figuur heeft enkel betrekking op de pilot-installatie en is geen onderdeel van een praktijkinstallatie.

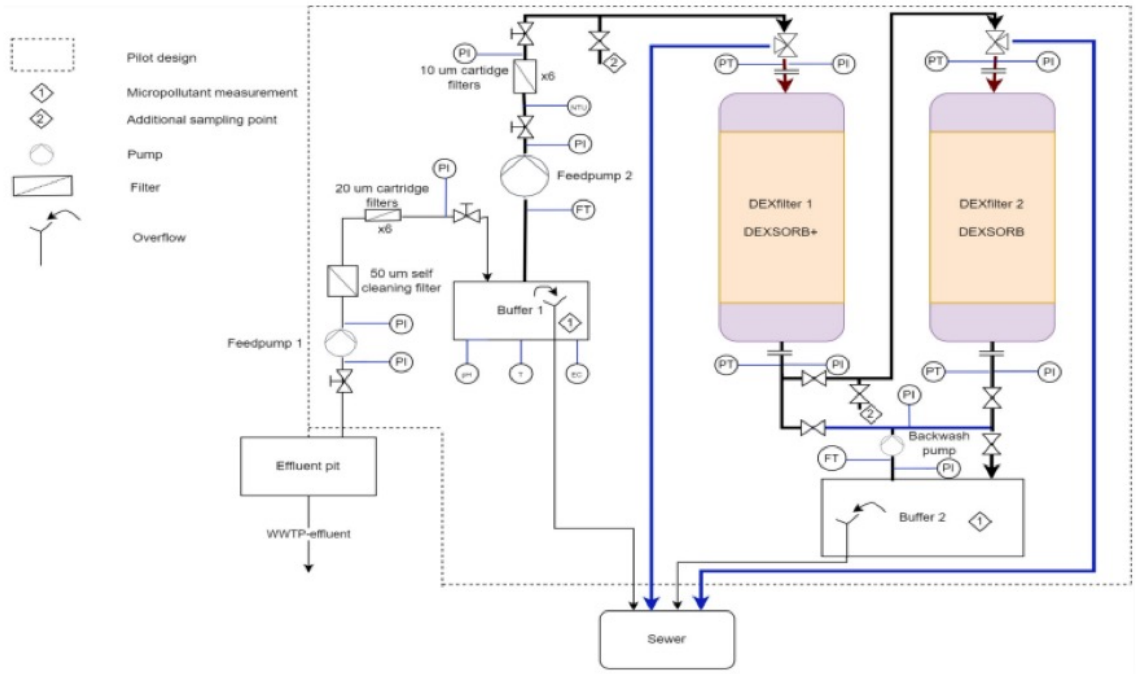
2.3.3 ALTERNATIEVE ADSORPTIEMATERIALEN

Actief kool is doorgaans van fossiele oorsprong (steenkool of bruinkool). De uitdaging is om het actief kool duurzamer te gaan produceren, bijvoorbeeld door actief kool van biologische oorsprong te gebruiken (met een lagere CO_2-voetafdruk), dan wel te vervangen door alternatieve adsorptiemiddelen, zoals cyclodextrines of zeoliet. Beide genoemde alternatieven zijn onderzocht.

2.3.3.1 DEX-FILTER (RWZI LELYSTAD)

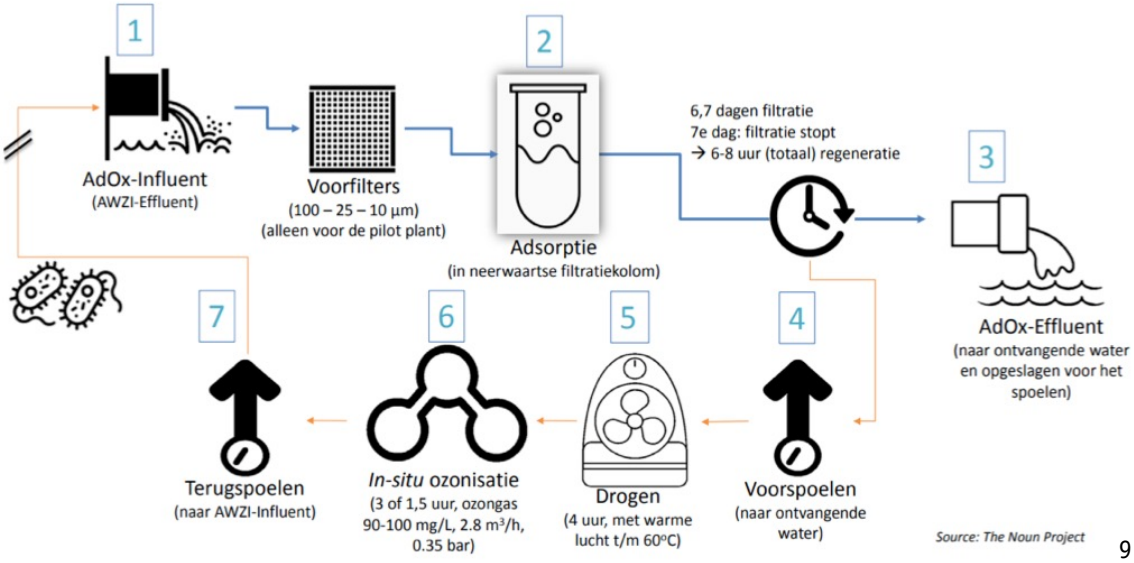
DEXSORB is de merknaam voor cyclodextrines geproduceerd door CycloPure voor toepassing in waterbehandeling. Cyclodextrines zijn ringvormige moleculen, opgebouwd uit suikers. Ze vormen een soort cupjes met een positieve of negatieve lading waar de microveront-

reinigingen aan kunnen adsorberen door een combinatie van elektrostatische-, hydrofobe interacties en een uitsluitingsmechanisme op basis van molecuulgrootte. De adsorbens kan on-site op kamertemperatuur worden geregenereerd met methanol. Volgens de fabrikant heeft DEXSORB een hoge affiniteit voor PFAS.



2.3.3.2 ADOX-FILTER (RWZI LEIDEN NOORD)

AdOx is een adsorptie-oxidatie proces voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. AdOx maakt gebruik van high-silica zeolieten in korrelvorm in een neerwaarts doorstroomde vastbed reactor. In deze adsorptiekolom worden microverontreinigingen uit het afvalwater geadsorbeerd. Na verzadiging van de adsorptiekolom wordt deze in-situ geregenereerd met ozongas. Met dit proces wordt een selectieve verwijdering van microverontreinigingen gerealiseerd, natuurlijk organisch materiaal (NOM) wordt niet geadsorbeerd. De beoogde voordelen van gecombineerde adsorptie met zeolieten en in-situ regeneratie met ozon zijn: geen vorming van bij- en nevenproducten zoals bromaat in het behandelde rwzi-effluent doordat geen ozon gedoseerd wordt in de hoofdstroom en weinig transportbewegingen door in-situ regeneratie. Tevens wordt geen ozon gebruikt voor oxidatie van NOM omdat NOM niet adsorbeert aan de zeolieten. Hiermee is ook het ozon verbruik laag ten opzichte van ozon technieken waarbij ozon ingebracht wordt in het afvalwater.



2.3.4 OXIDATIEVE TECHNIEKEN

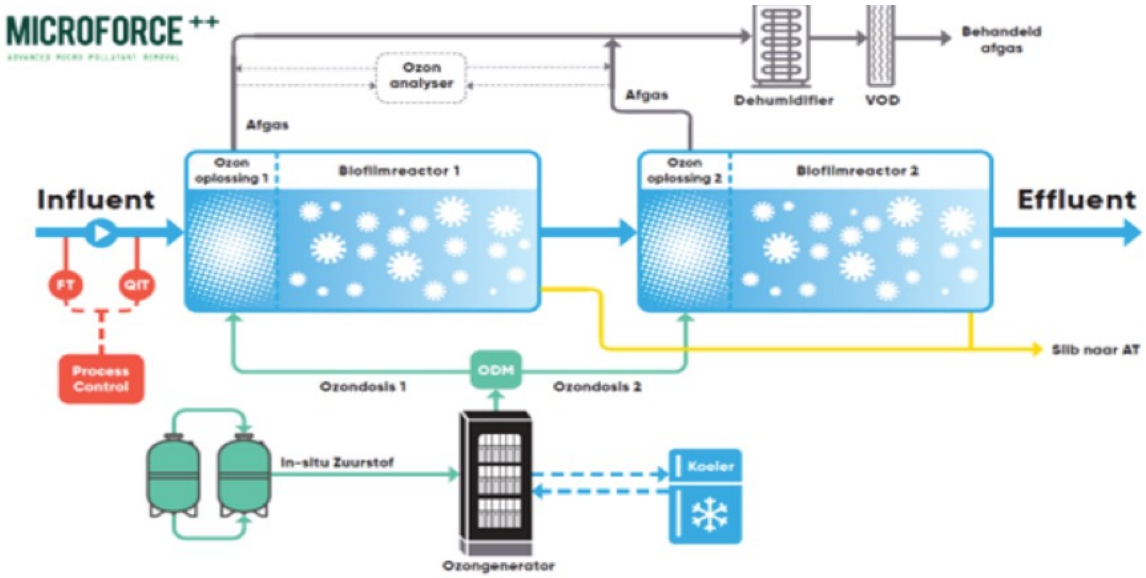
Er bestaat een scala aan zogenoemde oxidatieve zuiveringstechnieken voor de behandeling van rwzi-afvalwater. De microverontreinigingen worden hierbij afgebroken, ze blijven niet intact zoals bij adsorptie- en filtratietechnieken. Deze afbraak vindt geen volledige mineralisatie tot CO_2 plaats, maar worden allerlei afbraakproducten (transformatieproducten) gevormd. Deze zijn vaak, maar niet altijd, minder toxisch dan de microverontreinigingen waaruit ze gevormd zijn. Daarnaast kunnen uit andere organische en anorganische componenten in het rwzi-effluent (de matrix) andere oxidatie nevenproducten worden gevormd. Een voorbeeld daarvan is bromaat.

Ozonisatie (het doseren van O_3) wordt het vaakst toegepast als oxidatieve techniek. Naast ozonisatie kunnen andere technologieën worden toegepast, bijvoorbeeld UV-licht in combinatie met waterstofperoxide.

De combinatietechnologiën O_3-STEP en PAK-O_3 en BO_3 zijn reeds beschreven in paragraaf 2.3.2.1, 2.3.1.2 en 2.3.2.5. De andere oxidatieve technieken (Microforce, nanofiltratie met UV/H_2O_2 en ozon + keramische microfiltratie) worden hier beschreven.

2.3.4.1 MICROFORCE (RWZI WALCHEREN)

MicroForce++ staat voor ozonisatie en biologische oxidatie. Het MicroForce++ proces bestaat uit twee opeenvolgende, in serie geschakelde O_3/Bioreactoren waarbij in elke O_3/Bioreactor een specifieke ozondosis wordt gehanteerd. In iedere reactor wordt het effluent eerst behandeld met ozon in het ozoncompartiment, gevolgd door een biologische reactor met een biofilm-opdrager technologie waar verdere afbraak plaatsvindt. Door de combinatie met een biologische stap is minder ozondosering nodig.
In het onderzoek naar de verwijdering van PFAS is maar één bioreactor onderzocht omdat de tweede bioreactor ten tijde van het onderzoek niet goed functioneerde. De ozondosering bedroeg 0,43 gO_3/gDOC.

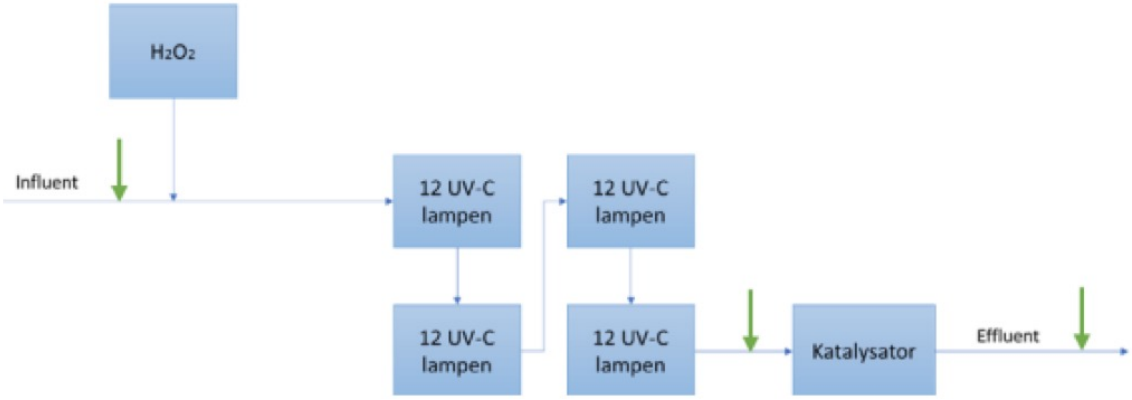


2.3.4.2 NANOFILTRATIE + UV/H_2O_2 (RWZI ASTEN)

Bij deze techniek wordt nanofiltratie gecombineerd met UV/ H_2O_2 behandeling. In deze paragraaf wordt gefocust de UV/ H_2O_2 behandeling. Bij de oxidatieve techniek UV in combinatie met waterstofperoxide (H_2O_2) wordt eerst H_2O_2 (in overmaat) gedoseerd, waarna dit

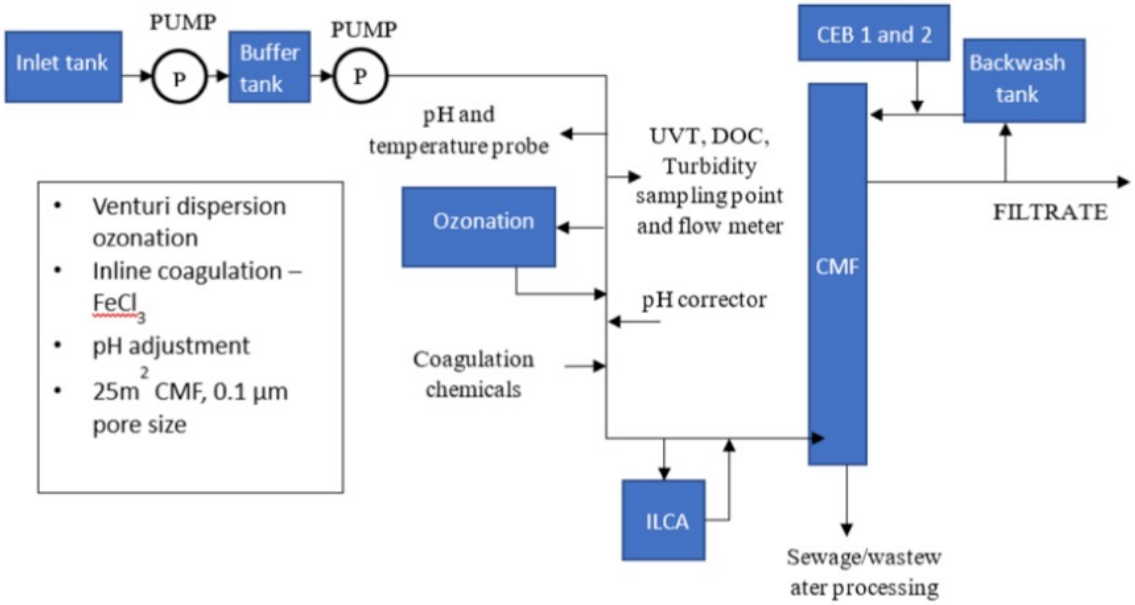
wordt bestraald door UV licht (golflengte 254 nm). Door de bestraling van H_2O_2 worden hydroxylradicalen geproduceerd. Niet alle H_2O_2 wordt verbruikt. Om te voorkomen dat het resterende H_2O_2 met het effluent op het oppervlaktewater wordt geloosd wordt het water door een katalysatorbed gevoerd. Hier wordt het resterende H_2O_2 katalytisch omgezet in H_2O en O_2 (water en zuurstof). Bij deze techniek treden drie reacties op, namelijk (1) fotolyse, (2) oxidatie met hydroxylradicalen en (3) oxidatie met H_2O_2. Hierdoor kan naar verwachting een bredere range aan stoffen worden afgebroken. Doordat de nanofiltratiemembranen de "kleurcomponenten" verwijderen neemt de UV-transmissie van het water aanzienlijk toe, waardoor behandeling met UV efficiënt kan plaatsvinden.

Er zijn vier verschillende UV doseringen onderzocht: 3000, 4000, 8000 en 12000 J/m^2. De H_2O_2 dosering bedroeg 30 mg/l.



2.3.4.3 OZON + KERAMISCHE MICROFILTRATIE (RWZI WERVERSHOOF)

Deze pilot wordt ook wel Waterfabriek Ge(O)zond genoemd. In de eerste stap vindt een nageschakelde ozonisatiestap plaats, waarbij microverontreinigingen worden afgebroken. Na ozonbehandeling wordt een coagulant (ijzerchloride) toegevoegd (ILCA in de figuur) en wordt het water gefiltreerd over een keramisch microfilter. Deze keramische microfiltratie heeft als doel om gesuspendeerde deeltjes, microplastics en bacteriën/virussen te verwijderen.
De gebruikte ozondosering bedroeg 0,6 gO_3/gDOC (meting 1 en 2) of 1,0 – 1,1 gO_3/gDOC (meting 3 en 4). Het keramische microfilter heeft een poriegrootte van 0,1 µm.



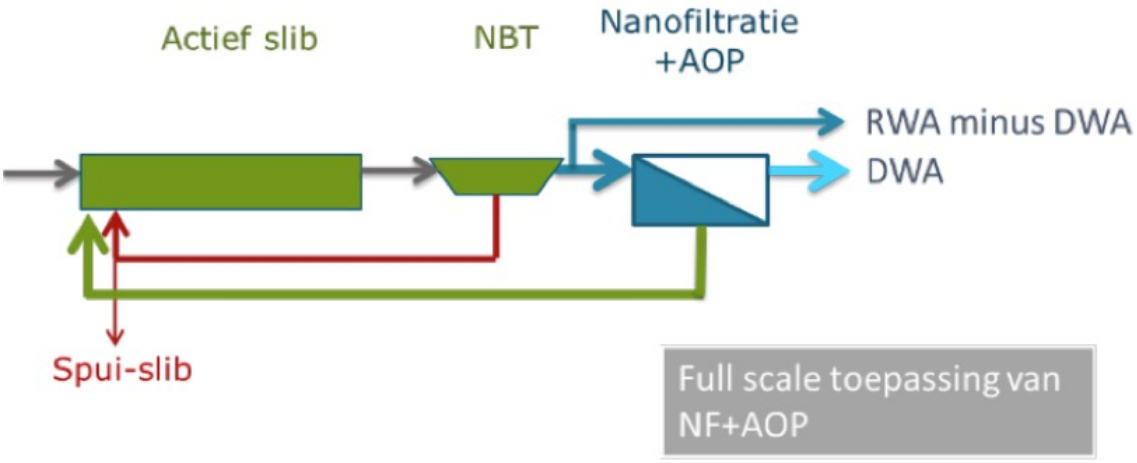
2.3.5 FILTRATIETECHNIEKEN IN COMBINATIE MET OXIDATIE

Er zijn twee pilots onderzocht die filtratie combineren met oxidatie.

2.3.5.1 NANOFILTRATIE + UV/H_2O_2 (RWZI ASTEN)

Bij deze techniek wordt nanofiltratie gecombineerd met UV/H_2O_2 behandeling. In deze paragraaf wordt gefocust de nanofiltratie. Nanofiltratie is een scheidingstechniek. Nanofiltratiemembranen zijn fysieke barrières met openingen in het bereik van 1 — 10 nm. Pathogenen en zwevende stof kunnen daarmee nagenoeg volledig worden afgescheiden van water. Grotere, opgeloste moleculen worden ook nagenoeg volledig afgescheiden, waaronder humuszuren en een deel van de microverontreinigingen, maar ook fosfaat en nitraat. Ammonium wordt niet verwijderd. De afgescheiden stoffen belanden in een concentraatstroom, die eventueel kan worden nabehandeld. In vergelijking met de referentietechnieken heeft nanofiltratie een grote bijvangst. Om het verwijderingsrendement te verhogen wordt na de nanofiltratiestap een nabehandeling met UV en waterstofperoxide geplaatst (zie paragraaf 2.3.4.2).

Er zijn membranen met drie verschillende poriegroottes getest: 40, 80 en 120 dnf. Dnf is een aanduiding van de fabrikant NX filtration voor de poriegrootte van het membraan. Hoe kleiner het getal, hoe fijner het membraan.



2.3.5.2 OZON + KERAMISCHE MICROFILTRATIE (RWZI WERVERSHOOF)

Deze pilot wordt ook wel Waterfabriek Ge(O)zond genoemd. Voor een schematische voorstelling wordt verwezen naar paragraaf 2.3.4.3. Na ozonbehandeling wordt een coagulant (ijzerchloride) toegevoegd en wordt het water gefiltreerd over een keramisch microfilter. Deze keramische microfiltratie heeft als doel om gesuspendeerde deeltjes, microplastics en bacteriën/virussen te verwijderen. Het keramische microfilter heeft een poriegrootte van 0,1 µm.

2.4 BEMONSTERING EN LOGISTIEK

Per rwzi zijn debietsproportionele 24-uurs monsters genomen van het reguliere effluent[2] (influent van de pilot), het effluent van de pilot en in sommige gevallen ook van enkele tussenstappen in het proces. Bij PACAS installaties zijn monsters genomen van regulier influent en regulier effluent met en zonder poederkooldosering. Per monsterpunt zijn twee flessen van 250 ml gevuld, één voor de standaardanalyses en de ultrakorte ketens en een voor de TOP-analyses (zie paragraaf 2.5).

2 Regulier effluent is hierbij het effluent van de rwzi zonder vergaande zuivering. In de meeste gevallen betreft dit de afloop van de nabezinktank, wat tevens het influent van de pilot is.

De bemonstering ten behoeve van PFAS is door IMD uitgevoerd. Zij hebben hiervoor een bemonsteringsprotocol opgesteld. De bemonstering is uitgevoerd door een monsternemer van IMD, waar mogelijk volgens voorschrift [3] NEN 6600-1. Dit houdt onder andere in dat er specifieke eisen worden gesteld aan de monsterapparatuur en dat de bemonstering moet voldoen aan de daarvoor, in NEN6600, gestelde criteria. Daarnaast is tijdens de bemonstering gelet op mogelijke bronnen voor PFAS om contaminatie te voorkomen[4]. De bemonstering is uitgevoerd onder droogweeraanvoer (dwa). De monsters zijn door IMD bij het laboratorium afgeleverd. De monsters zijn hetzij direct ingevroren aangeleverd, hetzij bij het laboratorium direct ingevroren tot analyse.

De monsterdata worden in bijlage 3 vermeld.

2.5 ANALYSE

Er zijn drie typen analyses uitgevoerd: het standaard PFAS analysepakket, de analyse van ultrakorte PFAS ketens en de TOP-analyse.

Het standaard PFAS analysepakket omvat in totaal 33 stoffen uit verschillende groepen van PFAS[5]. Dit betreft twee groepen van stabiele (zeer slecht afbreekbare) PFAS te weten de PFCA's ('de PFOA-groep') en de PFSA's ('de PFOS-groep'), een aantal PFAS die als vervanger worden toegepast (waaronder gen-X) en drie groepen van PFAS precursors. Zie bijlage 2 voor een algemene toelichting op de onderzochte stoffen, bijlage 4 voor de onderzochte ultrakorte ketens en bijlage 5 voor details over het analysepakket en de rapportagegrenzen. De analyse heeft plaatsgevonden in batches. Na de eerste analyseronde zijn vertakt PFHxS, PFOS en PFOA aan analysepakket toegevoegd. Tijdens de eerste analyseronde waren deze analyses nog niet operationeel.

De PFAS met korte gefluoreerde ketens worden in toenemende mate toegepast als alternatieven voor PFAS met langere gefluoreerde ketens, of kunnen ontstaan uit precursors die als vervanger worden gebruikt. In het STOWA-onderzoek 'PFAS in rwzi's' (Derksen & Baltussen, 2021) is geconcludeerd dat kennis over de aanwezigheid van PFAS met korte ketens een belangrijke kennislacune is en dat analyse van PFAS met zeer korte gefluoreerde ketens wenselijk is (Derksen & Baltussen, 2021). Het gaat om PFAS met een ketenlengte van 1 tot 3 koolstofatomen (C1 — C3), waaronder de stof TFA die in toenemende mate in de belangstelling staat. De analysemethode voor deze stoffen is relatief nieuw. De analyse is semi-kwantitatief.

Daar waar ingezet wordt op vergaande afbraak (zoals ozon of combinaties ozon en biologie) zou mogelijk ook vergaande omzetting van PFAS precursors plaats kunnen vinden. In standaard analysepakketten wordt maar een beperkt aantal precursors gemeten. Er bestaat echter wel een analytische screeningsmethode voor de totale hoeveelheid aanwezige precursors, de TOP-methode (Total Oxidizable Precursors). Bij deze methode wordt allereerst het standaardpakket PFAS en het pakket van ultrakorte ketens geanalyseerd. Vervolgens wordt het monster geoxideerd met een krachtig oxidatiemiddel[6] waarbij de precursors worden omgezet in stabiele PFAS verbindingen en vervolgens geanalyseerd (zowel standaard PFAS analyses als ultrakorte ketens). Het verschil tussen de twee metingen is een indicatieve maat voor de totale hoeveelheid precursors.

3 NEN (2019). NEN 6600-1. Water - Monsterneming - Deel 1: Afvalwater.

4 Https://www.bodemplus.nl/onderwerpen/wet-regelgeving/bbk/publicaties/bemonstering-pfas/

5 Het is belangrijk te realiseren dat deze 33 stoffen slechts een fractie zijn van de vele duizenden PFAS die er zijn.

6 Kaliumpersulfaat onder basisch condities (pH >12) (Amato & Vughs, 2023)

De analyses zijn uitgevoerd door KWR Water Research. De analyses binnen het onderzoek naar antibioticaresistentie (Leenen et al., 2025) zijn ook door KWR uitgevoerd. Dit bood belangrijke voordelen voor de afstemming en logistiek.

De rapportagegrens is voor de meeste PFAS in het standaard analysepakket 1 ng/l. Voor de ultrakorte ketens varieert de rapportagegrens van 2 tot 40 ng/l. Laboratoria rapporteren normaliter alleen concentraties boven de rapportagegrens (dat wil zeggen de laagste betrouwbaar te kwantificeren concentratie). KWR heeft in dit geval ook concentraties boven de detectiegrens (dat wil zeggen laagst aantoonbare, maar minder betrouwbaar te kwantificeren concentratie) gerapporteerd. Dit is vergelijkbaar met de werkwijze in het onderzoek 'PFAS in rwzi's'.
De in totaal 113 monsters[7] zijn in drie batches geanalyseerd. De standaard PFAS analyses en de ultrakorte ketens zijn op hetzelfde extract geanalyseerd, maar bij andere instellingen van het analyseapparaat. De TOP-analyses zijn wegens tijdelijke problemen met de apparatuur in een latere fase uitgevoerd. De analyses van de ultrakorte ketens na TOP-analyse waren niet consistent. Omdat geen monster meer beschikbaar was, was heranalyse niet mogelijk. Deze resultaten worden daarom in de bespreking verder buiten beschouwing gelaten.

2.6 UITWERKING

Allereerst is gekeken naar PFAS in het reguliere effluent (influent van de pilots) omdat dit van belang is bij het doorvertalen van de resultaten naar andere rwzi's. De wijze van uitwerking is grotendeels conform Derksen & Baltussen (2021). Er is zowel gekeken naar totaalconcentraties als concentratie van individuele PFAS en het verontreinigingspatroon per rwzi (de 'fingerprint'). Bijzonderheden per rwzi worden apart besproken.
Daarnaast zijn vrachten en emissiefactoren uitgerekend. De emissiefactor is de vracht per inwonerequivalent (IE). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de capaciteit en de belasting van een rwzi uit te drukken. Er zijn verschillende soorten IE. In dit rapport is de IE150 gebruikt. Het betreft een IE die uitgedrukt wordt in een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per inwoner per dag. De belasting (of vuillast) kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water. Door de vrachten in inwonerequivalenten uit te drukken kan de belasting van de rwzi's onderling een op een vergeleken worden. Conform Derksen & Baltussen (2021) zijn de rwzi's op basis van de emissiefactoren in het effluent ingedeeld in hoog met PFAS belaste rwzi's, matig met PFAS belaste rwzi's en laag met PFAS belaste rwzi's. De vrachten en emissiefactoren zijn daarnaast vergeleken met andere rwzi's.

De TOP analyse en de ultrakorte ketens zijn op vergelijkbare wijze uitgewerkt. De rol van precursors is onder andere bestudeerd door vergelijking van de concentraties stabiele PFAS voor en na oxidatie in de TOP analyse.

Bij de beoordeling van de prestaties van de verschillende zuiveringstechnieken is zowel naar de fingerprint als de resultaten van de TOP-analyse gekeken.

7 Voor rwzi Hapert zijn de TOP-analyses voor de eerste meetdag vervallen omdat niet genoeg monstermateriaal beschikbaar was.

3

PFAS IN REGULIER EFFLUENT

Rwzi's verschillen in de mate van belasting met PFAS. Ook kent elke rwzi zijn eigen verdeling van aangetroffen PFAS, zowel voor wat betreft de aangetroffen stoffen als de concentratie. Dit wordt de 'fingerprint' genoemd. Deze verschillen zijn van belang om de effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken te kunnen beoordelen en om de conclusies te kunnen doorvertalen naar andere locaties. Zo is het lastig om iets te zeggen over de effectiviteit van een techniek als deze onderzocht is bij een laag belaste rwzi. Ook is het lastig te beoordelen wat het effect van een oxidatieve techniek op PFAS precursors is als er niet of nauwelijks precursors aanwezig zijn in het behandelde water.

In deze paragraaf wordt daarom allereerst de aanwezigheid van PFAS in het reguliere effluent besproken. Dit is het effluent van de rwzi zonder vergaande zuivering. In de meeste gevallen betreft dit de afloop van de nabezinktank. Het gaat om 10 rwzi's met 2 tot 10 metingen per rwzi in het reguliere effluent en 37 monsters in totaal. Er zijn 30 tot 33 stoffen per monster geanalyseerd. Vertakte PFAS (3 stoffen) zijn pas in latere meetrondes aan het analysepakket toegevoegd. In de uitwerking wordt ingegaan op de aangetroffen PFAS, de concentraties en de mate van belasting met PFAS per rwzi. De resultaten van de standaard PFAS analyses, ultrakorte ketens en de TOP-analyse worden apart besproken.

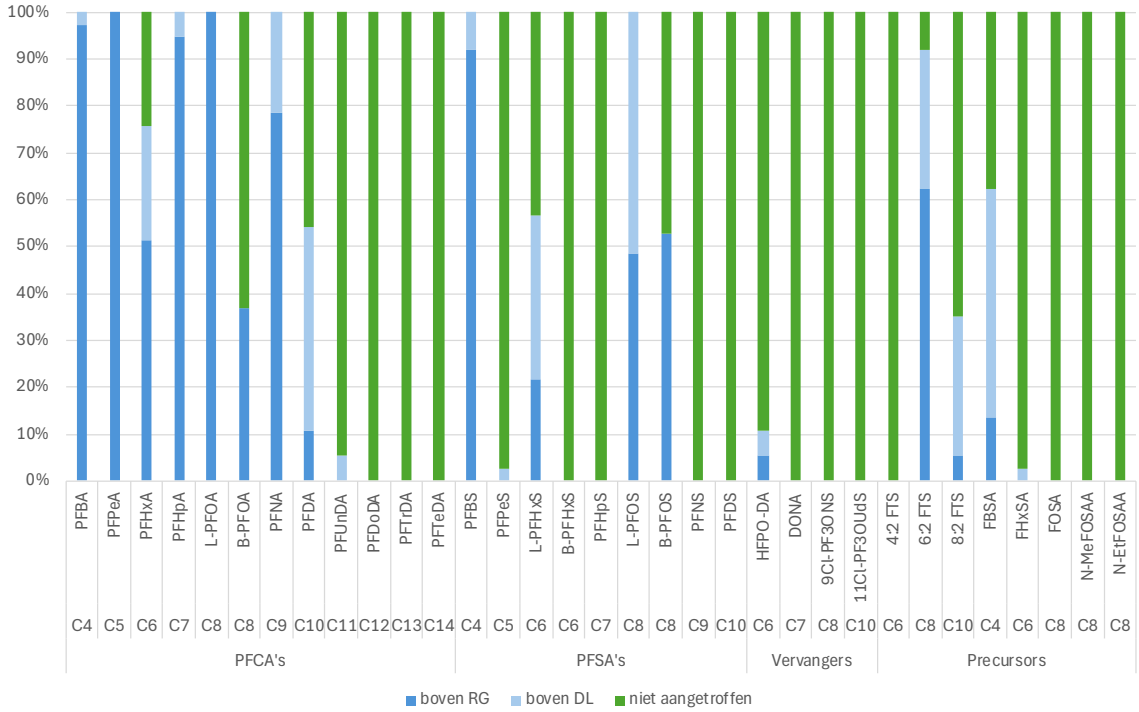
3.1 AANTREFFEN

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

Van de 33 onderzochte PFAS zijn er 19 tenminste eenmaal in regulier effluent aangetroffen. In alle onderzochte monsters zijn PFAS aangetroffen, het aantal individuele stoffen verschilt van 8 tot 18 per monster (gemiddeld 12). Van de in totaal 1167 waarnemingen in regulier effluent (10 rwzi's, 37 monsters, 30 tot 33 stoffen per monster) waren 26% boven de rapportagegrens en 10% boven de detectielimiet[8]. In figuur 1 is per stof door middel van kleuren aangegeven hoe frequent deze is aangetroffen.

8 De resultaten onder de detectielimiet zijn in dit onderzoek ook apart gerapporteerd. In de praktijk betreft het stoffen die wel zijn aangetroffen maar onder de rapportagegrens van 1 ng/l. De concentraties moeten als indicatief worden beschouwd.

FIGUUR 1 **PERCENTAGE WAARNEMINGEN BOVEN DE RAPPORTAGEGRENS (BLAUW), DE DETECTIELIMIET (LICHTBLAUW) EN NIET AANGETROFFEN (GROEN). HET TOTAAL AANTAL WAARNEMINGEN IS 1167. VERTAKTE PFAS (MET EEN B- AANGEGEVEN) ZIJN NIET IN ALLE MONSTERS GEANALYSEERD**



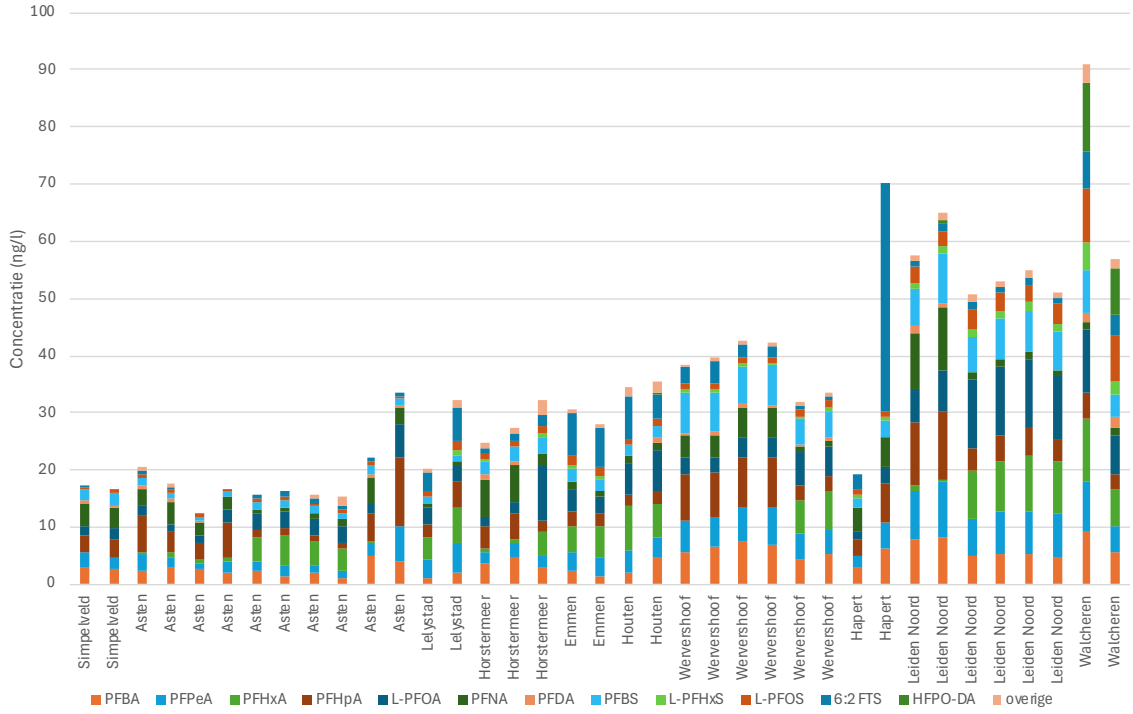
Conform verwachting worden vooral PFCA's ('de PFOA-groep') en PFSA's ('de PFOS groep') met kortere koolstofketens aangetroffen, tot en met C10 respectievelijk C8. Daarnaast zijn met enige regelmaat de precursors 6:2 FTS, 8:2 FTS en FBSA. Andere PFAS worden slechts incidenteel aangetroffen. Opvallend is dat HFPO-DA ('GenX') alleen boven de rapportagegrens is aangetroffen bij rwzi Walcheren in een concentratie van circa 10 ng/l.

3.2 TOTAAL CONCENTRATIES

In figuur 2 zijn de totaal concentraties in het reguliere effluent weergegeven. Elke kolom representeert een meting. Het aantal metingen verschilt per rwzi. De rwzi's zijn van links naar rechts gerangschikt van laag naar hoog op basis van de gemiddelde totaal concentratie. De vertakte PFAS (B-PFOA, B-PFHxS en B-PFOS) zijn niet meegenomen in deze totaalconcentraties omdat ze niet op alle locaties zijn gemeten. Dit zou een vertekent beeld geven. Het gehalte aan vertakte PFAS bedroeg maximaal 8 ng/l totaal. B-PFHxS werd niet aangetroffen.

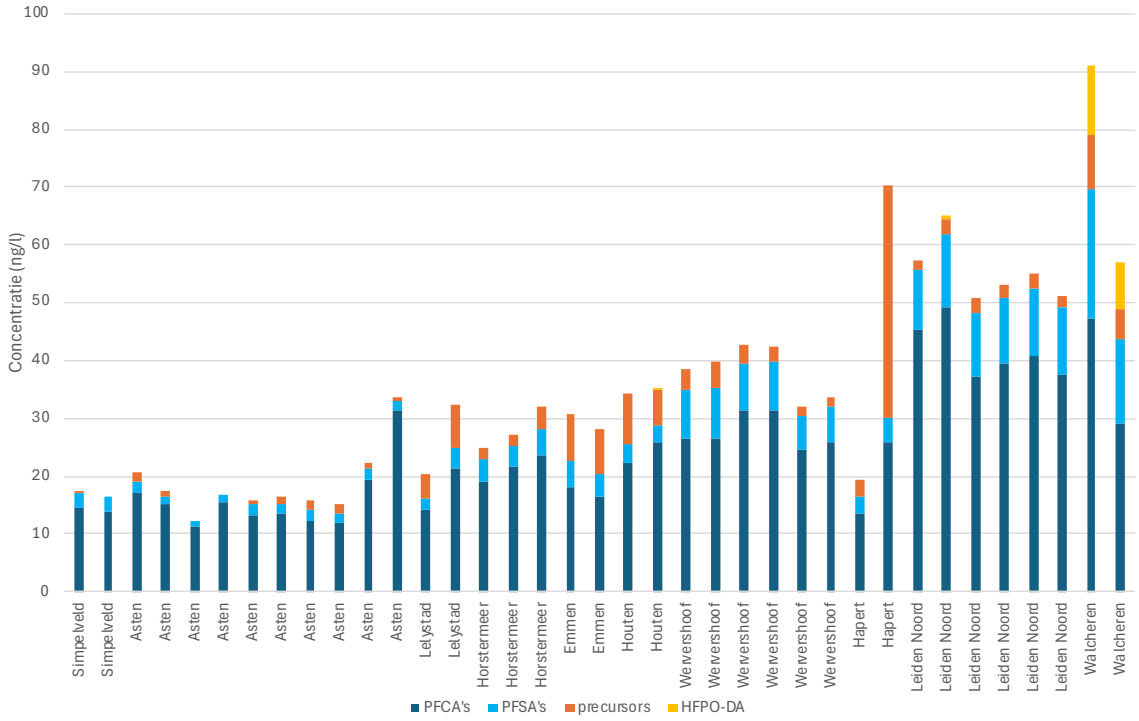
De totaalconcentraties variëren van 12 tot 91 ng/l. Dit valt binnen normale ranges (Derksen & Baltussen, 2021; Derksen, 2024). De verschillen tussen de rwzi's ten aanzien van aangetroffen individuele PFAS (de fingerprint) worden in paragraaf 3.3 besproken.

FIGUUR 2 **CONCENTRATIES AANGETROFFEN PFAS IN NG/L. DE RWZI'S ZIJN GERANGSCHIKT OP BASIS VAN DE GEMIDDELDE CONCENTRATIE PFAS TOTAAL (VAN LAAG NAAR HOOG)**

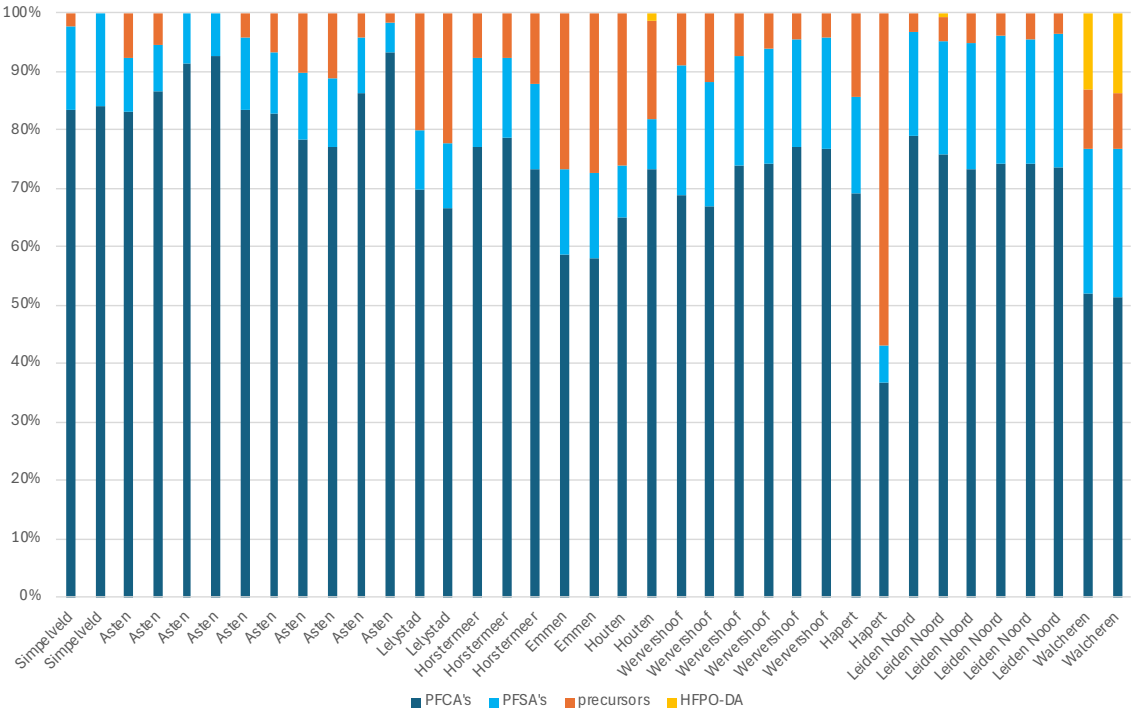


In figuur 3 wordt de verdeling over de verschillende hoofdgroepen weergegeven. Uit figuur 4 blijkt dat de meeste aangetroffen PFAS tot de PFCA's (de PFOA-groep) behoren. PFSA's (de PFOS-groep) worden ook in alle monsters aangetroffen, maar het aandeel is beperkter (5 - 25%). Ook het aandeel precursors is over het algemeen beperkt (0 tot 12%). Op rwzi's Emmen, Lelystad en Houten is het aandeel precursors wat hoger (17 — 27%). Het betreft met name de precursor 6:2 FTS. Opvallend echter is vooral de hoge concentratie van de precursor 6:2 FTS bij rwzi Hapert op de tweede meetdag (57% van de totaalconcentratie). Ook opvallend is dat HFPO-DA ('GenX') vrijwel uitsluitend bij rwzi Walcheren is aangetroffen (10-14% van de totaalconcentratie).

FIGUUR 3 **CONCENTRATIES NAAR HOOFDGROEP. HFPO-DA ('GENX') IS EEN VERVANGER VAN ONDER ANDERE PFOA**



FIGUUR 4 **AANDEEL IN DE TOTAALCONCENTRATIE PER HOOFDGROEP. HFPO-DA ('GENX') IS EEN VERVANGER VAN ONDER ANDERE PFOA**



3.3 INDIVIDUELE PFAS

In figuur 2 in paragraaf 3.2 is te zien dat de fingerprint in grote lijnen voor alle rwzi's redelijk vergelijkbaar is, al zijn er wel verschillen. De verschillen in de tijd binnen dezelfde rwzi zijn echter minstens zo groot als verschillen tussen de rwzi's.

Over het voorkomen van individuele PFAS is het volgende vermeldingswaardig:

- HFPO-DA ('GenX') is alleen bij rwzi Walcheren boven de rapportagegrens aangetroffen, in concentraties van 5,7 en 12,2 ng/l.
- De precursors 6:2 FTS is bij veel rwzi's aangetroffen, maar meestal in lage concentraties (maximum 7,6 ng/l). Bij de tweede meetdag bij rwzi Hapert werd echter een concentratie van 40 ng/l aangetroffen.
- Naast 6:2 FTS zijn minder frequent ook de precursors 8:2 FTS en FBSA aangetroffen, beiden met een maximum concentratie van 1,8 ng/l en eenmalig een spoortje FHxSA (<1 ng/l). Deze precursors zijn alleen aangetroffen in metingen waarin ook 6:2 FTS werd aangetoond.
- Er zijn drie vertakte varianten geanalyseerd (B-PFOA, B-PFHxS en B-PFOS), maar alleen in de tweede en derde meetronde. Hiervan zijn alleen B-PFOA en B-PFOS aangetroffen, in maximum concentraties van 2 respectievelijk 6 ng/l. Beiden werden met name bij rwzi Leiden Noord en rwzi Walcheren aangetroffen.

3.4 ULTRAKORTE KETENS

De resultaten van de analyses van de ultrakorte ketens staan in bijlage 6. Van de zes onderzochte ultrakorte ketens zijn er twee in nagenoeg alle monsters aangetroffen, te weten TFA (de C1 uit de PFOA-groep) en TFMS (de C1 uit de PFOS-groep). PFPrA (de C3 uit de PFOA-groep) werd slechts eenmaal bij rwzi Lelystad en eenmaal bij rwzi Walcheren aangetroffen net boven de rapportagegrens. De overige ultrakorte ketens werden niet aangetroffen. Opgemerkt moet wel worden dat de rapportagegrenzen (2 tot 40 ng/l) hoger zijn dan voor de standaard PFAS analyses.

De TFA concentraties variëren van 430 tot 2200 ng/l en zijn hiermee fors hoger dan de overige PFAS (maximaal 40 ng/l). De TFMS concentraties variëren van 4,5 tot 46 ng/l. De hoogste concentraties worden gemeten bij rwzi Walcheren, de laagste bij rwzi Hapert.

3.5 TOP ANALYSES

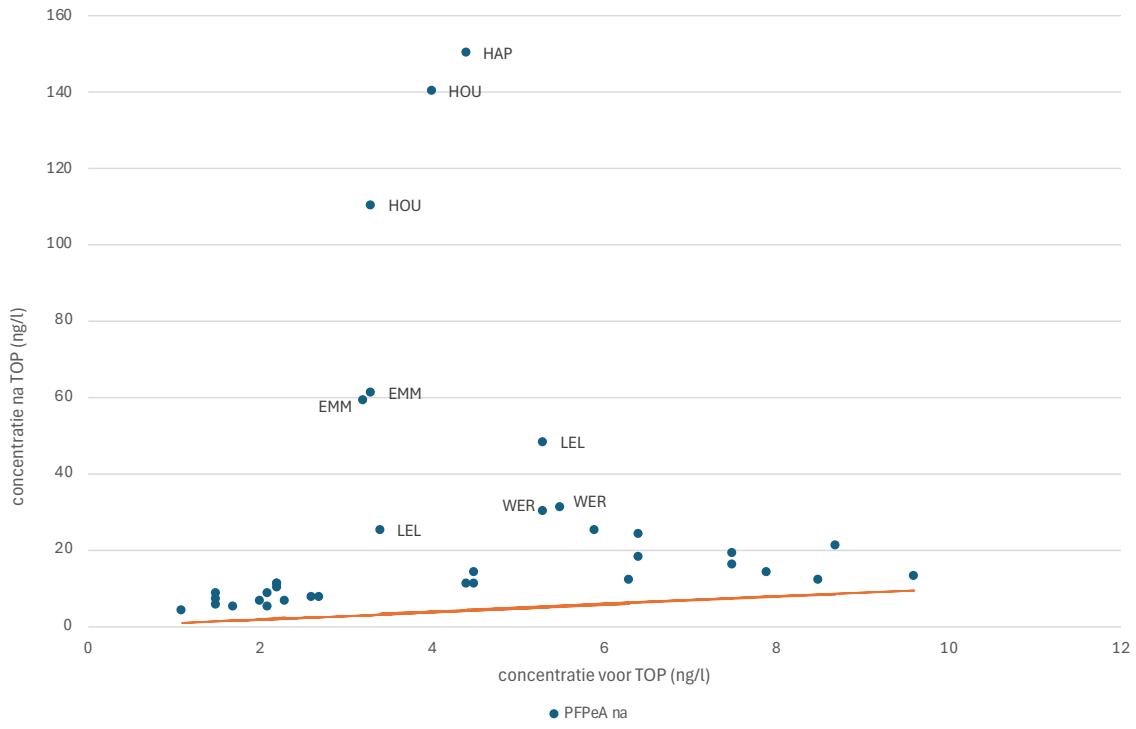
De resultaten van de TOP analyses staan in bijlage 6 (concentraties) en bijlage 7 (figuren). De TOP analyses vormen een indicatie voor de aanwezigheid van precursors. Precursors breken in veel gevallen af tot PFCA's met kortere keten, maar ook andere afbraakproducten zijn mogelijk, bijvoorbeeld PFSA's. Als tussenstappen worden vaak andere precursors gevormd (Van Gijn et al., 2021).

Voor PFBS, PFHxS en PFOS zijn de concentraties voor en na oxidatie nagenoeg gelijk (zie bijlage 7). Blijkbaar zijn er in het reguliere effluent geen (on)bekende precursors aanwezig waaruit deze stabiele PFAS gevormd worden. Theoretisch is dit wel mogelijk (Van Gijn et al., 2021).

Uit de resultaten blijkt dat de concentraties van de kortere PFCA's (de PFOA groep) na oxidatie in alle gevallen hoger zijn dan voor de oxidatie. Dit geldt voor alle rwzi's maar bij sommige rwzi's zijn de concentraties opvallend veel hoger dan bij andere rwzi's. In figuur 5 is dit voor PFPeA (C5) weergegeven[9]. Voor deze stof zijn de concentratieverschillen het grootst. PFBA (C4) en PFHxA (C6) laten vergelijkbare resultaten zien (zie bijlage 7). Voor PFHpA (C7), PFOA (C8) en PFNA (C9) is het beeld iets anders: ook hier zijn veel concentraties na oxidatie hoger dan daarvoor, maar voor een deel van de monsters is het juist omgekeerd. In figuur 6 is dit voor PFHpA weergegeven, PFOA en PFNA staan in bijlage 7. Het lijkt er op dat PFHpA, PFOA en PFNA door de oxidatie deels worden afgebroken, maar als er maar genoeg precursors worden afgebroken wordt er bij sommige rwzi's per saldo alsnog een verhoging van de concentratie gezien na oxidatie. Ook kan matrixstoring niet geheel uitgesloten worden. Vertakte PFAS (PFOA, PFHxS en PFOS) zijn niet op alle locaties geanalyseerd, maar daar waar een vergelijking voor en na oxidatie gemaakt kon worden waren er geen grote verschillen.

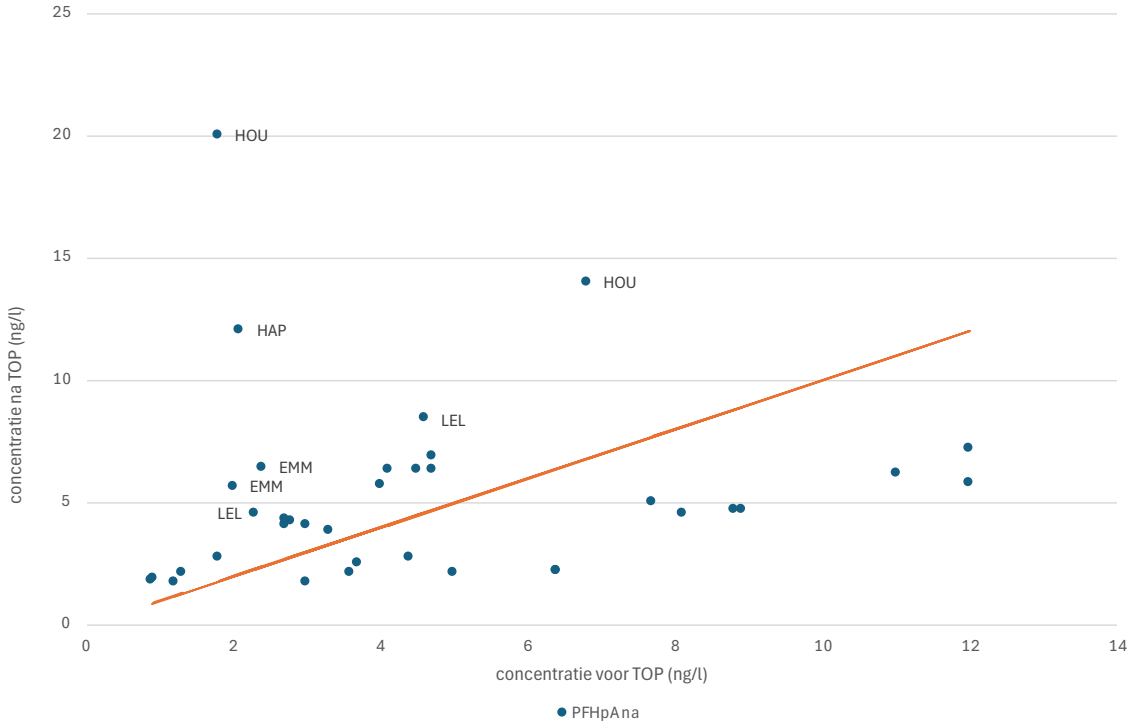
Deze resultaten duiden er op dat bij sommige rwzi's in het reguliere effluent meer (on) bekende precursors aanwezig zijn dan bij andere rwzi's. Deze rwzi's zijn (op volgorde van hoog naar laag): Hapert (alleen de tweede meetdag), Houten, Emmen en Lelystad. Voor deze rwzi's betreft het meerdere PFCA's, wat doet vermoeden dat er ook meerdere onbekende precursors aanwezig zijn in het effluent. Bij Wervershoof is vooral een toename van PFPeA, bij Simpelveld, Leiden Noord en Horstermeer vooral van PFOA en bij Asten PFBA en PFOA. Voor Leiden Noord, Horstermeer en Asten is er variatie tussen de verschillende monsterdagen, niet op alle dagen wordt een toename gezien.

FIGUUR 5 **CONCENTRATIE PFPEA VOOR EN NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE. DE ORANJE LIJN GEEFT DE 1 OP 1 RELATIE WEER**



9 Er is hier een directe kwantitatieve vergelijking gemaakt tussen de concentraties voor en na oxidatie. De aanname daarbij is dat reeds aanwezige stabiele PFAS niet afbreken tijdens de oxidatie maar dat er door afbraak van precursors wel stabiele PFAS bij kunnen komen. In de praktijk blijkt de TOP analyse echter niet altijd even goed reproduceerbaar: matrixstoring geeft variabiliteit in hoeveel stabiele PFAS worden gevormd (persoonlijke mededeling Frederic Béen, KWR/VU), waardoor de directe kwantitatieve vergelijking niet altijd opgaat. Een forse toename van stabiele PFAS na oxidatie is in ieder geval een indicatie voor de aanwezigheid van veel precursors, maar hoeveel precies is niet met zekerheid te zeggen.

FIGUUR 6 CONCENTRATIE LINEAIR PFHPA (C7) VOOR EN NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE. DE ORANJE LIJN GEEFT DE 1 OP 1 RELATIE WEER



3.6 VRACHTEN EN EMISSIEFACTOREN

De gemiddelde concentraties en berekende vrachten PFAS in het effluent worden in tabel 2 samengevat. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen PFAS totaal, PFAS totaal na TOP analyse en TFA. De vrachten zijn niet alleen uitgedrukt in gram per jaar per rwzi, maar ook per inwonerequivalent (IE150). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de belasting (of vuillast) van een rwzi uit te drukken. Een grote rwzi behandelt een groot aantal IE, een kleine rwzi een klein aantal IE. De belasting kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water. De vracht per inwonerequivalent wordt ook wel emissiefactor genoemd. Door de vrachten per inwonerequivalent uit te drukken kunnen de locaties onderling in mate van belasting met PFAS vergeleken worden. In Derksen & Baltussen (2021) hebben de berekende emissiefactoren in effluent de basis gevormd voor de indeling van de rwzi's in hoog, matig en laag met PFAS belast[10]: respectievelijk meer dan 10, circa 5 en circa 1 mg PFAS (35)/IE150 per jaar. In deze rapportage is 2,5 mg PFAS (30)/IE150 per jaar als grens tussen laag en matig belast aangehouden[11].

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

11 Het analysepakket was niet helemaal gelijk aan dat van Derksen & Baltussen (2021). De stoffen die niet gemeten zijn, werden in Derksen & Baltussen (2021) niet of nauwelijks aangetroffen. Uitzondering zijn vertakt PFOS en vertakt PFOA. Deze stoffen werden in het huidige onderzoek niet in alle effluenten geanalyseerd en zijn daarom niet meegenomen in de berekening. Indien aangetroffen is de bijdrage van deze stoffen aan de totale concentratie overal beperkt (maximaal 8%).

TABEL 2 **GEMIDDELDE CONCENTRATIES, JAARVRACHTEN EN EMISSIEFACTOREN IN HET REGULIERE EFFLUENT (NA DE NABEZINKTANK) VAN DE ONDERZOCHTE RWZI'S. DE TOTAALCONCENTRATIES ZIJN GEBASEERD OP DE 30 STOFFEN UIT HET STANDAARD PFAS ANALYSEPAKKET. DE RODE KLEUR GEEFT PER REGEL DE ONDERLINGE VERSCHILLEN AAN EN HEEFT VERDER GEEN BIJZONDERE BETEKENIS. HOE DONKERDER HOE HOGER DE CONCENTRATIE, VRACHT OF EMISSIEFACTOR**

rwzi		Simpelveld	Asten	Lelystad	Horstermeer	Emmen	Houten	Wervershoof	Hapert	Leiden Noord	Walcheren
mate van belasting met PFAS		laag	laag	laag	laag	laag	laag	laag	matig	matig	matig
debiet (2021)	m3/jaar	1.358.465	5.559.920	4.993.685	9.133.701	10.889.431	4.633.819	17.506.173	4.738.066	9.278.200	15.437.944
belasting (2021)	IE150	10.959	65.758	106.711	144.221	161.230	64.063	273.430	50.108	114.584	169.002
gemiddelde concentratie											
PFAS (n=30)	ng/l	17,0	18,6	26,3	28,1	29,5	34,9	38,1	44,8	55,4	74,0
na TOP (n=30)	ng/l	37,6	31,9	80,7	43,0	121,5	242,9	69,3	150,6	74,1	97,4
TFA	ng/l	985	819	620	723	1.050	740	1.950	610	1.467	720
jaarvrachten											
PFAS (n=30)	g/jaar	23	104	131	257	321	162	668	212	514	1.142
na TOP (n=30)	g/jaar	51	177	403	393	1.323	1.126	1.213	713	687	1.504
TFA	g/jaar	1.338	4.554	3.096	6.607	11.434	3.429	34.137	2.890	13.608	11.115
emissiefactoren											
PFAS (n=30)	mg/i.e/jaar	2,1	1,6	1,2	1,8	2,0	2,5	2,4	4,2	4,5	6,8
na TOP (n=30)	mg/i.e/jaar	4,7	2,7	3,8	2,7	8,2	17,6	4,4	14,2	6,0	8,9
TFA	mg/i.e/jaar	122	69	29	46	71	54	125	58	119	66

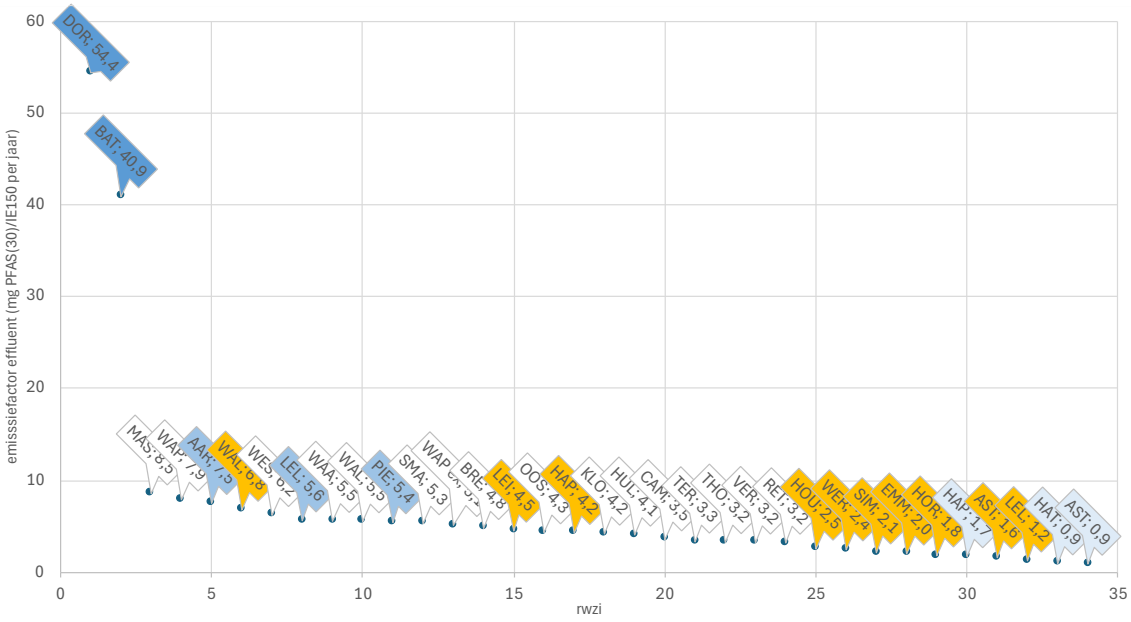
De vrachten in het effluent van de onderzochte rwzi's lopen uiteen van 23 tot 1142 gram PFAS (30) per jaar. Dit valt binnen normale ranges (Derksen & Baltussen, 2021; Derksen, 2024). De rwzi's met de grootste vracht is rwzi Walcheren, gevolgd door rwzi Wervershoof en rwzi Leiden Noord. Rwzi Simpelveld is de rwzi met de laagste vracht. Verschillen in vrachten hangen in belangrijke mate samen met de grote van de rwzi's. Op basis van hun emissiefactoren in het effluent zijn alle onderzochte rwzi's laag tot matig belast met PFAS.

De vrachten PFAS (30) na TOP analyse zijn in alle gevallen hoger dan bij de standaard PFAS analyses (voor TOP), vooral bij Houten (7x), Emmen (4x), Hapert en Lelystad (beiden 3x). Dit duidt er op dat er bij alle rwzi's onbekende precursors in het effluent aanwezig zijn en bij sommige meer dan bij anderen.

Voor TFA zijn de vrachten het hoogst bij rwzi Wervershoof, gevolgd door Leiden Noord, Emmen en Walcheren.

De emissiefactoren laten een wisselend beeld zien voor de verschillende (groepen van) stoffen. Voor de PFAS uit het standaard analysepakket is de emissiefactor het hoogst bij rwzi Walcheren, gevolgd door Leiden Noord en Hapert. Voor precursors (na TOP analyse) is de emissiefactor juist het hoogst bij Houten, gevolgd door Hapert, Walcheren en Emmen. Voor TFA tenslotte is de emissiefactor het hoogst bij Wervershoof, Leiden Noord en Simpelveld. Bij de laatste blijft de vracht TFA wel beperkt omdat het een kleine zuivering betreft. Een hoge emissiefactor duidt op specifieke bronnen voor deze (groep van) stoffen.

FIGUUR 7 **EMISSIEFACTOREN VAN DE ONDERZOCHTE RWZI'S (ORANJE) VERGELEKEN MET DE RWZI'S UIT DERKSEN & BALTUSSEN (2021) (BLAUW) EN DERKSEN (2024) (WIT). IN MG PER IE150 PER JAAR IN HET EFFLUENT. DE RWZI'S UIT DERKSEN & BALTUSSEN (2021) ZIJN INGEDEELD IN HOOG MET PFAS BELAST (DONKERBLAUW), MATIG MET PFAS BELAST (BLAUW) EN LAAG MET PFAS BELAST (LICHTBLAUW)**



In figuur 7 worden voor het standaard PFAS pakket de emissiefactoren in het effluent na de nabezinktank vergeleken met andere rwzi's uit Derksen & Baltussen (2021) en Derksen (2024). Twee van deze rwzi's zijn bekende hotspots, te weten rwzi Dordrecht (DOR) en rwzi Bath (BAT). De meeste rwzi's uit het huidige onderzoek blijken laag belast met PFAS (tot 2,5 mg PFAS (30)/IE150 per jaar). Rwzi Walcheren, Leiden Noord en Hapert zijn in het huidige onderzoek matig belast (4,2 — 6,8 mg PFAS (30)/IE150 per jaar). Een aantal rwzi's (Walcheren, Hapert en Lelystad) is eerder onderzocht. De verschillen kunnen aanzienlijk zijn (tot bijna 5 keer lager bij Lelystad). Dit bevestigt dat de metingen en momentopname zijn en dat concentraties, vrachten en emissiefactoren variëren in de tijd.

4

PRESTATIES ZUIVERINGSTECHNIEKEN

In deze paragraaf worden de prestaties van de verschillende zuiveringstechnieken besproken. Daarbij is de indeling uit paragraaf 2.1 aangehouden. Dit betekent dat sommige combinatietechnieken meerdere keren terug komen. De resultaten van de demo installaties worden apart besproken. Elke paragraaf eindigt met een conclusie voor de besproken groep van technieken (in cursief). De overall beschouwing van de prestaties van de verschillende zuiveringstechnieken staat in paragraaf 5.2.

Toelichting op de weergave van de resultaten
De resultaten zijn weergegeven in figuren: een voor de standaard PFAS analyses en een voor de PFAS concentraties na oxidatie (TOP analyse), als indicatieve maat voor de totale hoeveelheid precursors. De concentraties van de ultrakorte ketens zijn niet grafisch weergegeven omdat de verschillen van de behandeling in de meeste gevallen minimaal zijn. Daar waar wel verschillen zijn wordt dit tekstueel toegelicht.

De figuren hebben allen dezelfde opbouw: van links naar rechts worden de metingen in influent van de pilot, eventuele tussenstappen en het effluent van de pilot weergegeven. De meeste pilots zijn meermalen onderzocht, van links naar rechts zijn de verschillende meetdagen weergegeven. De naam van de rwzi wordt aangeduid met de eerste drie letters. Waar relevant is de instelling van de processtap op de x-as en in het bijschrift bij de figuur aangegeven. Let op: de y-as is aangepast aan de aangetroffen totaalconcentraties en kan per figuur verschillen.

Indien van toepassing wordt een percentage verwijdering gegeven op basis van de standaard PFAS analyses.
De verwijdering in de TOP-analyse (na oxidatie) wordt alleen in woorden aangegeven en niet nader gekwantificeerd omdat de totale concentratie na TOP-analyse indicatief is en een één op één vergelijking met de concentraties voor TOP niet altijd opgaat (zie voetnoot 8).

4.1 ADSORPTIE AAN POEDER ACTIEFKOOL (PAK)

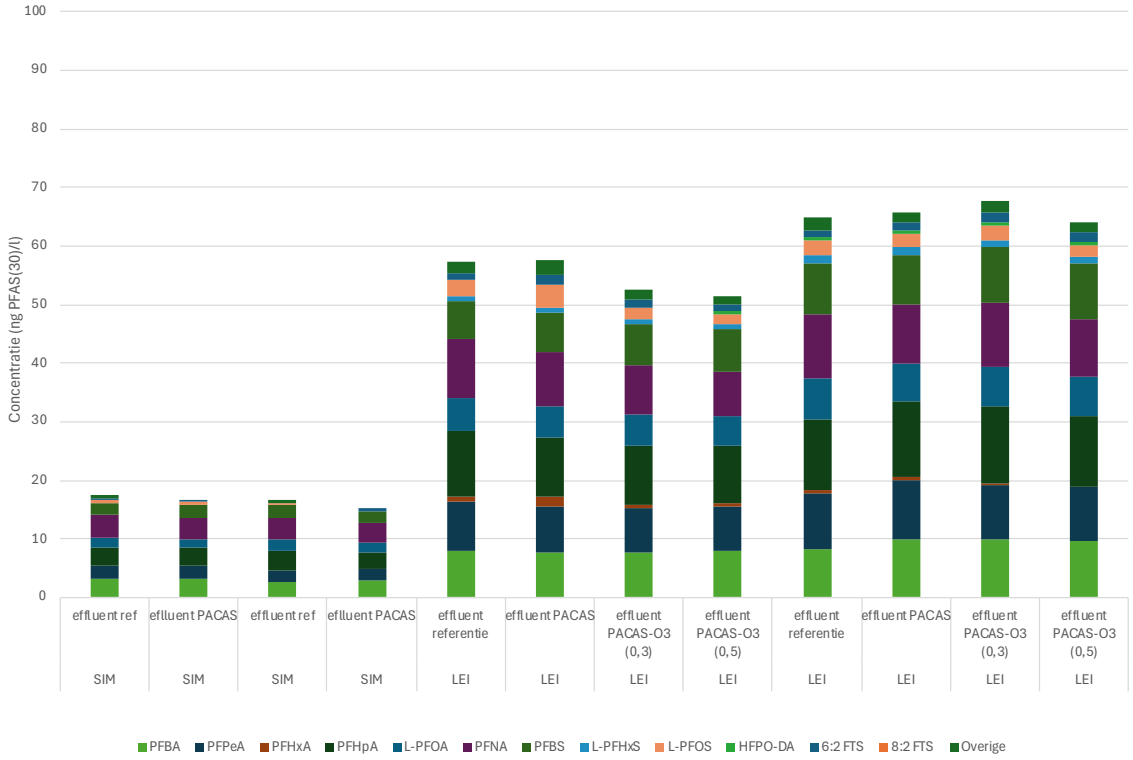
Er zijn twee installaties onderzocht waarbij Poeder Actiefkool (PAK) is toegepast in de actief slib tank (PACAS): rwzi Simpelveld waarbij de PACAS-Nereda techniek is onderzocht en rwzi Leiden Noord waarbij na de PACAS behandeling het effluent verder is behandeld met ozon. Daarbij zijn twee ozondoseringen onderzocht: 0,3 gO_3/gDOC en 0,5 gO_3/gDOC. De focus in deze paragraaf ligt op de PACAS stap.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 8 (standaard PFAS analyses) en figuur 9 (na TOP analyse). De concentraties van de ultrakorte ketens zijn niet grafisch weergegeven omdat de verschillen van de behandeling minimaal zijn.

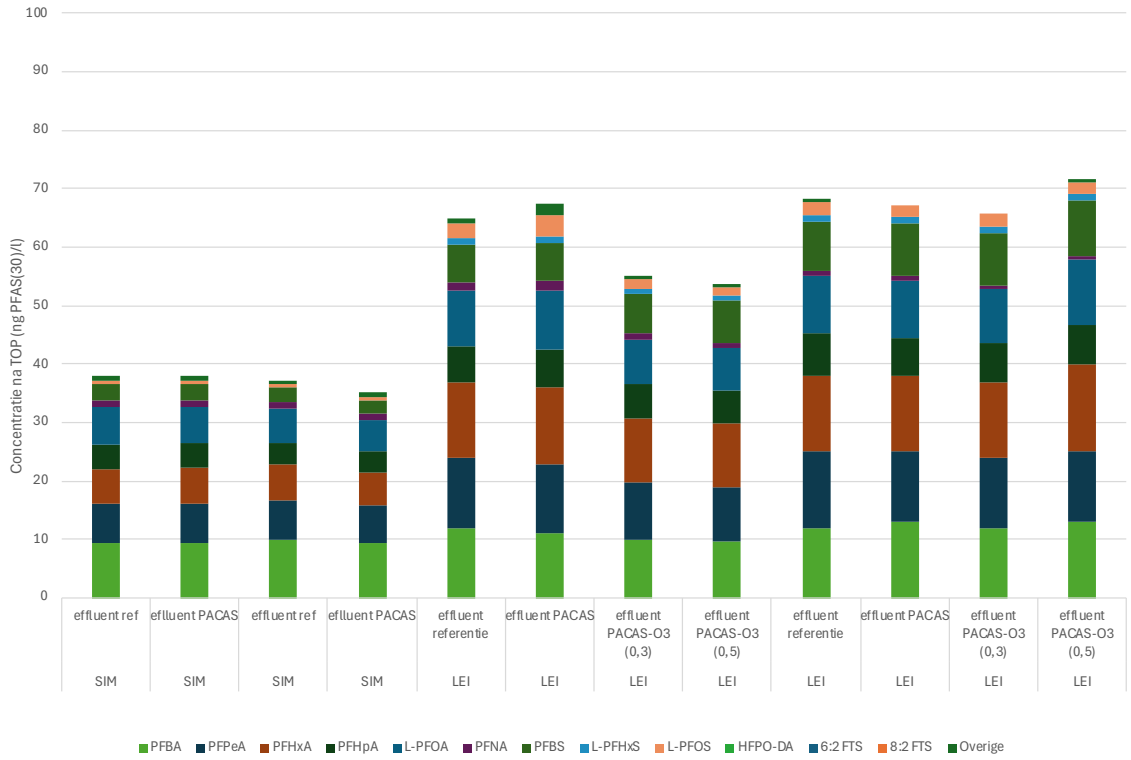
Uit figuur 8 en 9 blijkt dat de PACAS behandeling niet of nauwelijks effect heeft, zowel voor als na oxidatie in de TOP analyse. De minimale verschillen die er zijn, zijn ook niet consistent.

Geconcludeerd wordt dat met PACAS geen PFAS verwijderd wordt.

FIGUUR 8 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ DE PILOTS MET PAK. BIJ LEIDEN NOORD ZIJN TWEE OZONDOSERINGEN GETEST: 0,3 $gO_3/gDOC$ EN 0,5 $gO_3/gDOC$**



FIGUUR 9 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ DE PILOTS MET PAK. BIJ LEIDEN NOORD ZIJN TWEE OZONDOSERINGEN GETEST: 0,3 GO_3/GDOC EN 0,5 gO_3/gDOC**



4.2 ADSORPTIE AAN GRANULAIR ACTIEFKOOL (GAK)

Er zijn vijf installaties onderzocht waarbij (een combinatie met) Granulair Actiefkool (GAK) is toegepast:

- O_3-STEP bij rwzi Horstermeer. Het reguliere effluent is behandeld met ozon (0,4 gO_3/gDOC) en vervolgens door een 1-STEP filter geleid. De focus in deze paragraaf ligt voor rwzi Horstermeer op het 1-STEP filter.
- Upflow GAK bij rwzi Hapert.
- BODAC+O_2 bij rwzi Emmen. Er is zowel een oude GAK kolom (12 jaar standtijd) als een nieuwe GAK kolom (circa 1 jaar standtijd) onderzocht.
- GAK-O_2 bij rwzi Emmen.
- BO_3 bij rwzi Horstermeer. Er zijn drie verschillende ozonbehandelingen getest: 0,1 gO_3/gDOC, 0,2 gO_3/gDOC en 0,4 gO_3/gDOC

De resultaten voor de O_3-STEP en de upflow GAK zijn weergegeven in figuur 10 (standaard PFAS analyses) en figuur 11 (na TOP analyse). Uit de figuren blijkt dat de GAK behandeling bij de O_3-STEP en de upflow GAK beperkte maar consequente verwijdering van PFAS geeft. Dit geldt zowel voor de PFAS uit het standaard analysepakket als voor precursors (na TOP analyse). De verwijdering bedraagt circa 15% in het 1-STEP filter en 20% bij de upflow GAK op basis van de standaard analyses.

De resultaten voor de BODAC+O_2, de GAK-O_2 en de BO_3 pilots zijn in zijn figuur 12 (standaard PFAS analyses) en figuur 13 (na TOP analyse) weergegeven. Uit figuur 12 blijkt dat bij de BODAC+O_2 op beide meetdagen sprake is van een kleine toename van de concentratie is (<10%). Er is geen verschil tussen de oude of de nieuwe GAK kolom. De TOP-analyses (figuur 13) laten echter bij BODAC nieuw een hogere verwijdering van precursors zien.

Mogelijk dat het nieuwe GAK bij BODAC nieuw nog bindingscapaciteit voor precursors heeft en deze bij de oude kolom reeds zijn bezet.

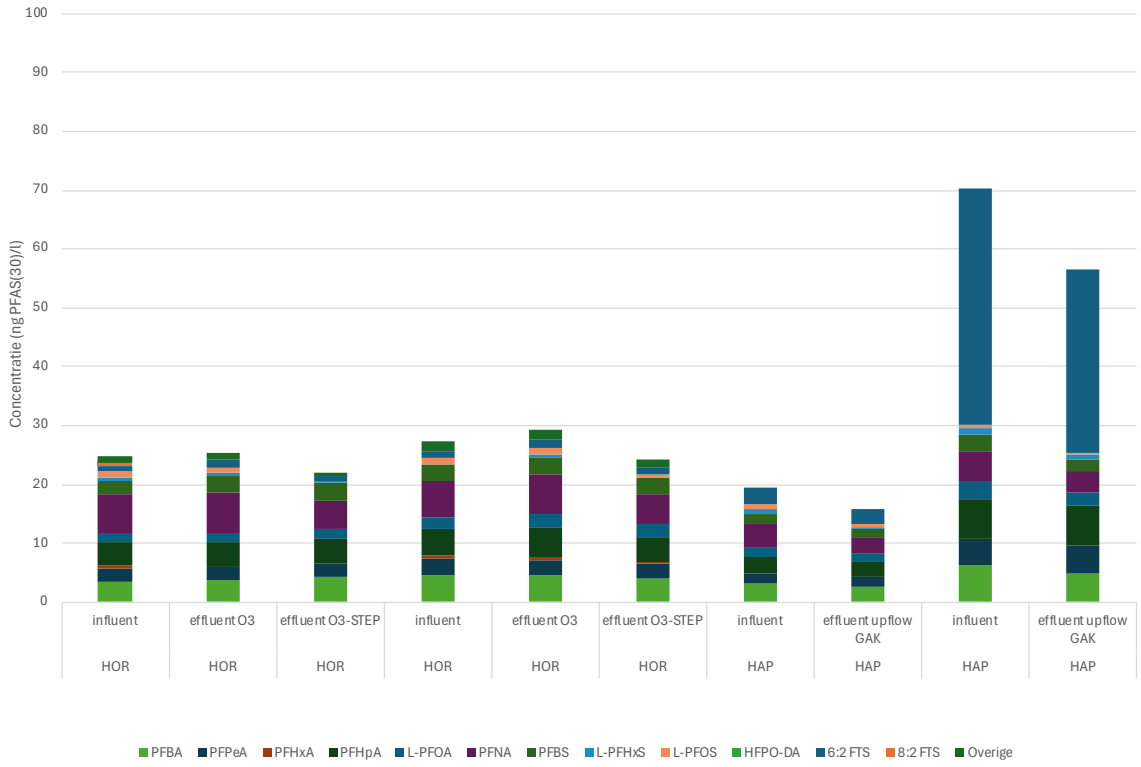
De GAK-O_2 pilot laat een wisselend beeld zien: de eerste meetdag is er geen effect, op de tweede meetdag is er een groot negatief effect. De concentratie in het effluent van de pilot is meer dan twee keer hoger dan in het influent van de pilot. De toename komt met name door een toename van L-PFOS en 6:2 FTS, maar ook andere PFAS nemen toe. Na TOP-analyse zijn de verschillen nog groter. Opvallend is de hoge concentratie L-PFOS en het aantreffen van PFDA na oxidatie. PFDA kan ontstaan als afbraakproduct van precursors. Het aantreffen duidt dan ook op de aanwezigheid van specifieke precursors. Welke precies is niet te zeggen, meerdere precursors kunnen afbreken tot PFDA.

De biologische stap (belucht GAK) bij de BO_3 pilot laat enige verwijdering (12%) zien. Omdat deze pilot maar eenmaal onderzocht is kan geen uitspraak worden gedaan over de algemene geldigheid van dit resultaat.

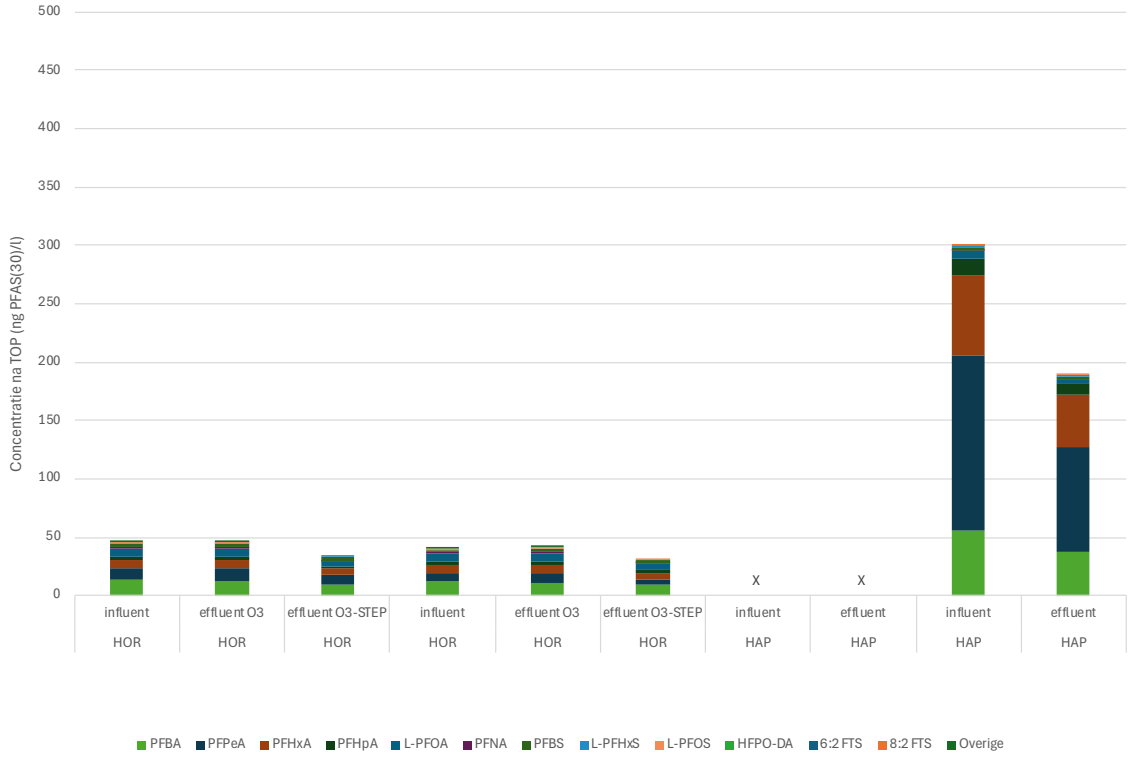
De concentraties van de ultrakorte ketens zijn niet grafisch weergegeven omdat de verschillen van de GAK behandeling minimaal zijn. Bij rwzi Horstermeer is er — afhankelijk van wat er aan PFAS de pilot binnen komt — mogelijk wel een effect van de ozonbehandeling (zie paragraaf 4.4).

Geconcludeerd wordt dat GAK in potentie in staat lijkt in enige mate PFAS te verwijderen, maar het effect is beperkt (0-20% verwijdering). Indien precursors in het influent van de nabehandeling aanwezig zijn, kunnen bij een biologisch actieve GAK kolom de concentraties zelfs toenemen.

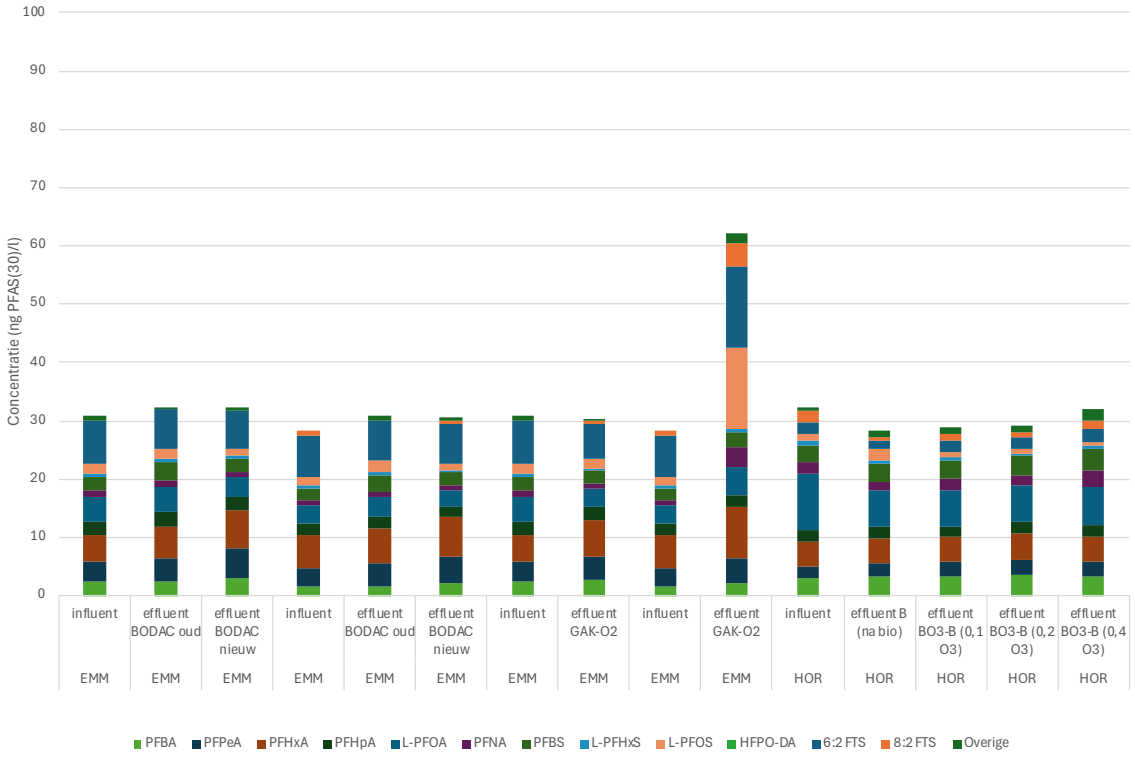
FIGUUR 10 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET GAK: O_3-STEP EN UPFLOW GAK. DE OZONDOSERING BIJ DE O_3-STEP BEDROEG 0,4= gO_3/gDOC**



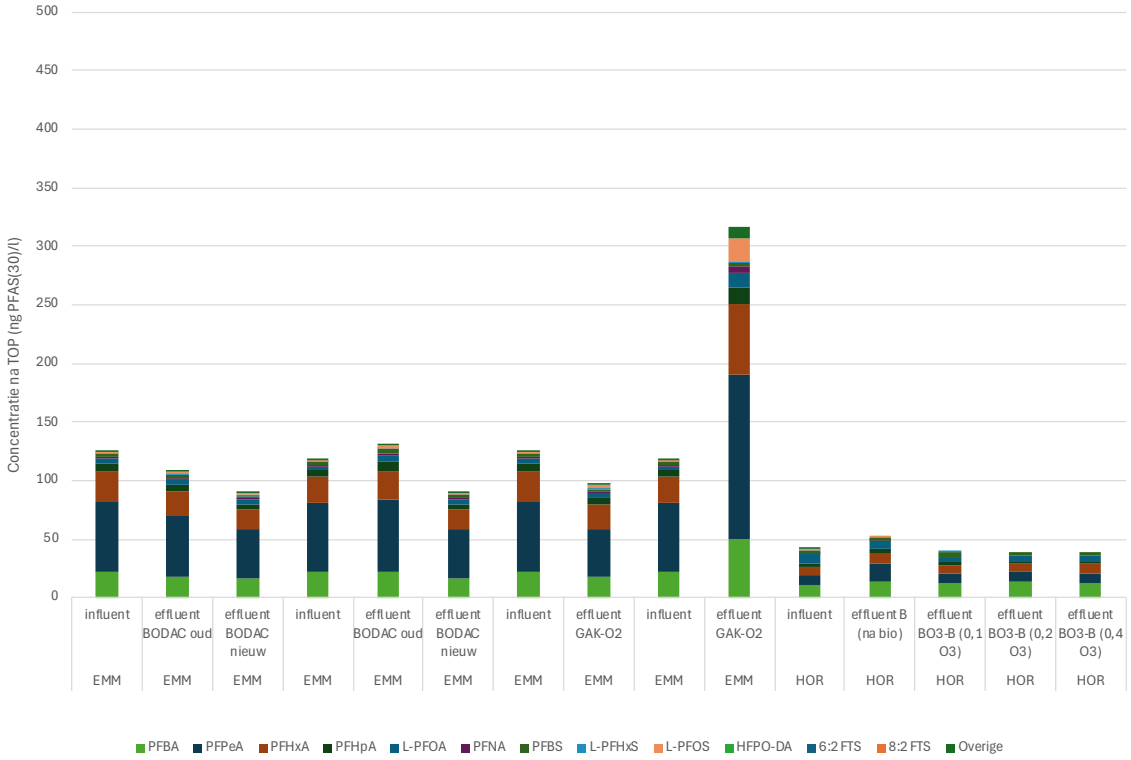
FIGUUR 11 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET GAK: O_3-STEP EN UPFLOW GAK. DE OZONDOSERING BIJ DE O_3-STEP BEDROEG 0,4 gO_3/gDOC**



FIGUUR 12 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET GAK: BODAC+O_2, GAK-O_2 EN BO_3. BIJ BO_3 ZIJN DRIE OZONDOSERINGEN GETEST: 0,1 gO_3/gDOC 0,2 gO_3/gDOC EN 0,4 gO_3/gDOC**



FIGUUR 13 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET GAK: BODAC+O_2, GAK-O_2 EN BO_3. BIJ BO3 ZIJN DRIE OZONDOSERINGEN GETEST: 0,1 gO_3/gDOC 0,2 gO_3/gDOC EN 0,4 gO_3/gDOC**



4.3 ADSORPTIE AAN OVERIGE NIET-FOSSIELE MATERIALEN

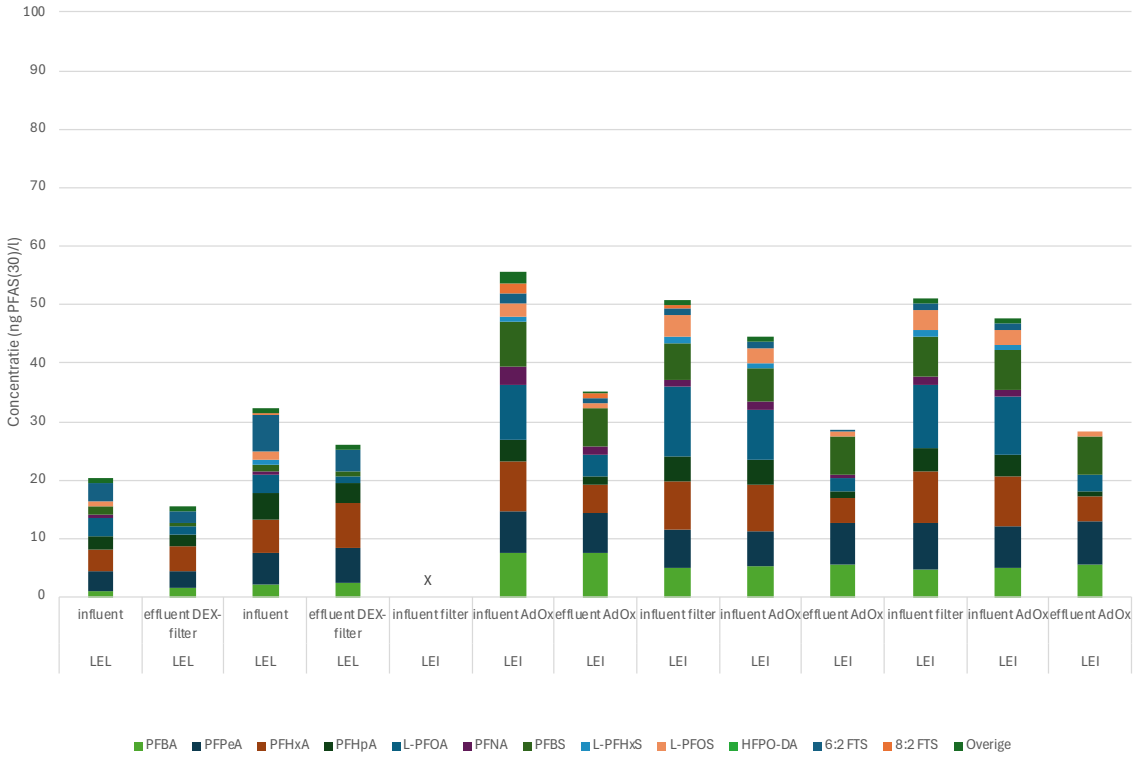
Er zijn twee pilot onderzocht waarbij niet-fossiele adsorptiematerialen zijn toegepast: het DEX-filter bij rwzi Lelystad en het AdOx filter bij rwzi Leiden Noord. Bij beide pilot wordt het reguliere effluent eerst gefiltreerd alvorens het door het DEX-filter of AdOx filter gaat. De AdOx pilot is drie keer onderzocht, de tweede en derde meetronde is ook de verwijdering van deze voorfilterstap onderzocht.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 14 (standaard PFAS analyses) en figuur 15 (na TOP analyse). De concentraties van de ultrakorte ketens zijn niet grafisch weergegeven omdat de verschillen van de behandeling minimaal zijn. Uit figuur 14 en 15 blijkt dat beide behandelingen tot een geringe maar consequente verwijdering van PFAS leiden, zowel voor als na oxidatie in de TOP analyse. De verwijdering in de filterstap bedraagt in het pilotonderzoek 20 - 25% in het DEXfilter en 35 - 40% bij de AdOx pilot op basis van de standaard analyses. Daarnaast draagt de voorfiltratiestap bij de AdOx ook in geringe mate bij aan de verwijdering van PFAS (circa 10%).

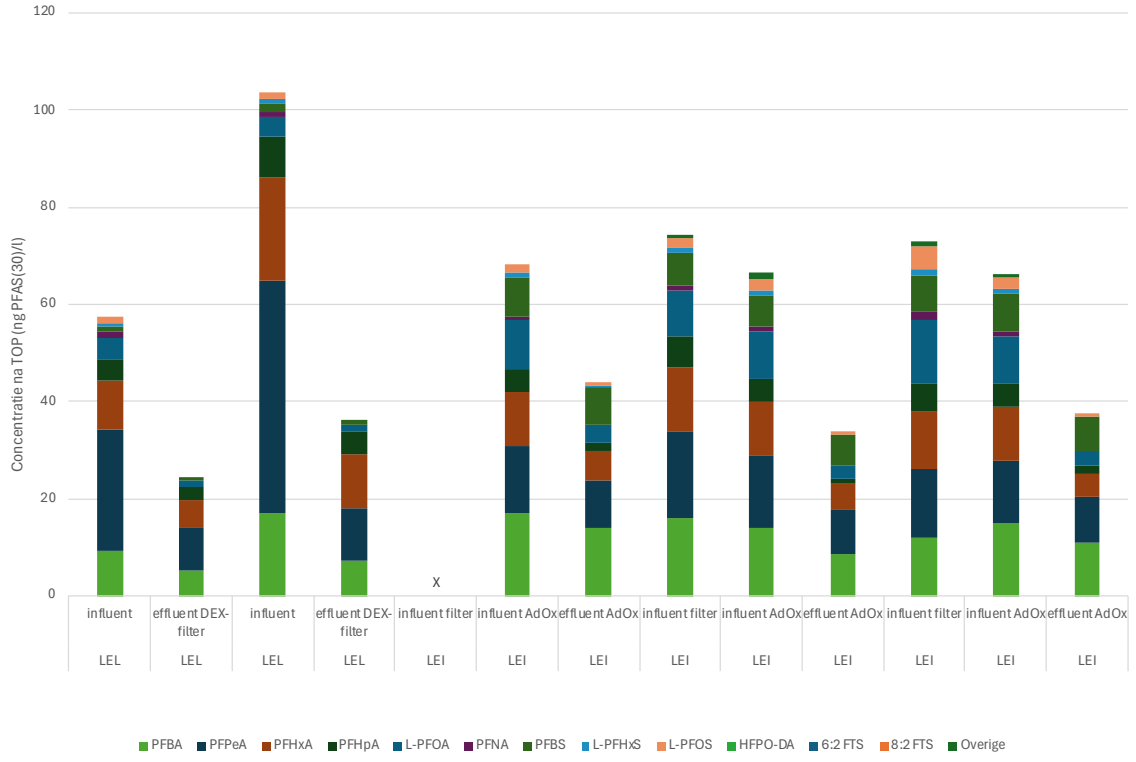
Bij de interpretatie van de resultaten is echter van belang dat beide pilots tijdens de bemonstering ten behoeve van PFAS niet optimaal hebben gedraaid (Spit et al., 2023; Fausta et al., 2023). Bij een goed functionerende installatie is de PFAS verwijdering mogelijk hoger.

Geconcludeerd wordt dat het DEX-filter en de AdOx behandeling in staat zijn PFAS te verwijderen. Omdat de pilots niet optimaal gefunctioneerd hebben is de mate waarin niet goed te beoordelen.

FIGUUR 14 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET OVERIGE NIET FOSSIELE ADSORPTIEMATERIALEN: DEX-FILTER EN ADOX**



FIGUUR 15 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET OVERIGE NIET FOSSIELE ADSORPTIEMATERIALEN: DEX-FILTER EN ADOX**



4.4 OXIDATIEVE TECHNIEKEN

Er zijn zes pilots waarin oxidatieve technieken zijn onderzocht, allen in combinatie met filtratietechniek of biologische afbraak:

- O_3-STEP bij rwzi Horstermeer. Het reguliere effluent is behandeld met ozon (0,4 gO_3/gDOC)

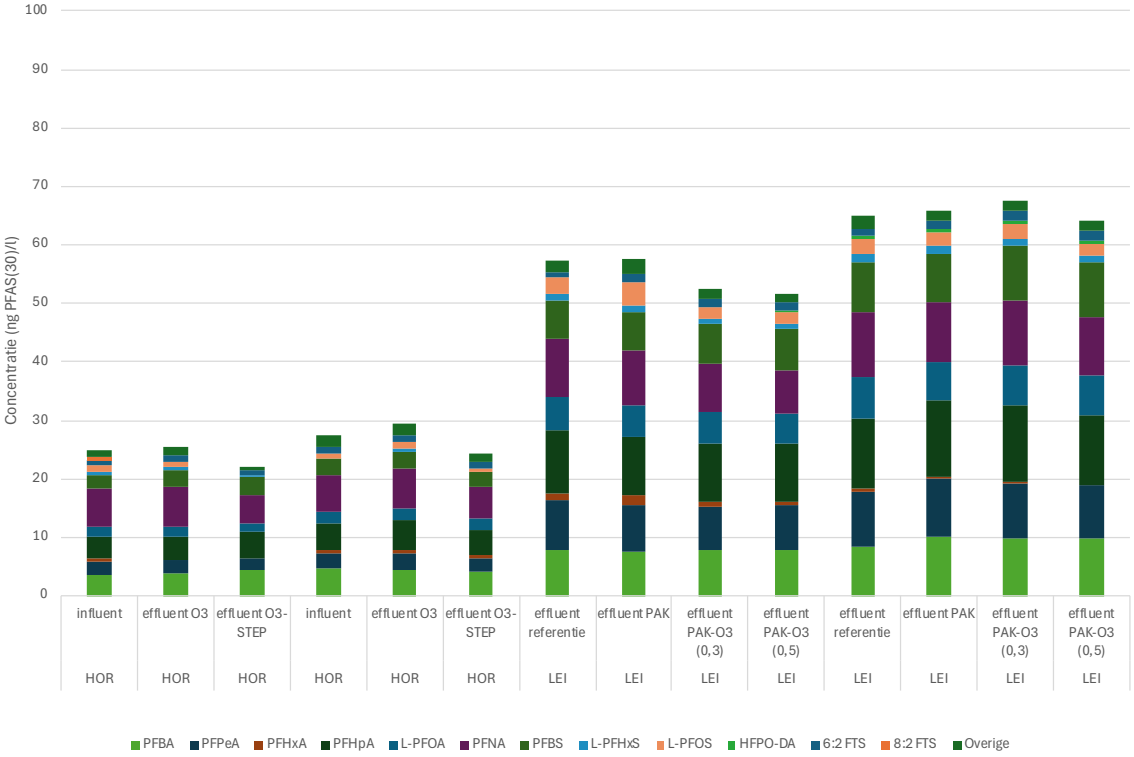
en vervolgens door een STEP filter is geleid. De focus in deze paragraaf ligt voor rwzi Horstermeer op de ozonbehandeling.
- PAK+O_3 bij rwzi Leiden Noord. Na de PACAS behandeling is het effluent verder behandeld met ozon. Daarbij zijn twee ozondoseringen onderzocht: 0,3 gO_3/gDOC en 0,5 gO_3/gDOC. De focus in deze paragraaf ligt voor rwzi Leiden Noord op de ozonbehandeling.
- Microforce bij rwzi Walcheren. Deze zuiveringstechniek kent normaliter twee nageschakelde stappen met in elke stap een ozondosering gevolgd door een bioreactor. In het pilotonderzoek is maar een van deze stappen onderzocht omdat de tweede stap ten tijde van de monstername niet goed functioneerde. Er zijn debietsproportionele monsters van het influent en effluent van de pilot genomen en steekmonsters op enkele tussenliggende plekken. Het steekmonster van influent O_3 is min of meer vergelijkbaar met het influent van de pilot, het steekmonster van effluent O_3+bio is min of meer vergelijkbaar met het effluent van de pilot. De ozondosering bedroeg 0,43 gO_3/gDOC.
- BO_3 bij rwzi Horstermeer. Na een biologische actief kool filtratie volgt ozonbehandeling. Er zijn drie verschillende ozonbehandelingen getest: 0,1 gO_3/gDOC, 0,2 gO_3/gDOC en 0,4 gO_3/gDOC
- Nanofiltratie in combinatie met UV/H_2O_2 bij rwzi Asten. Er zijn verschillende membranen en UV-doseringen getest.
- Ozon plus keramische microfiltratie bij rwzi Wervershoof. Na ozonbehandeling wordt het water gefiltreerd over een keramische filter met een poriegrootte van 0,1 µm. Er zijn twee verschillende ozonbehandelingen getest: 0,6 gO_3/gDOC en 1,0-1,1 gO_3/gDOC.

De gehanteerde ozondoseringen bij de meeste pilots zijn met 0,1 tot 0,43 gO_3/gDOC relatief laag in vergelijking met de referentiedosering van 0,7 O_3/g DOC voor ozon als bewezen techniek voor medicijnverwijdering. Door de combinatie met andere technologiën kan minder ozon worden gedoseerd. Bij rwzi Wervershoof zijn hogere ozondoseringen toegepast (0,6 tot 1,1 gO_3/gDOC).
De resultaten van de standaard analyses en de TOP-analyses worden hieronder per pilot besproken. De resultaten van de TFA analyses worden aan het eind voor alle pilots met oxidatieve technieken tezamen besproken.
De resultaten van de O_3-STEP en de PAK+O_3 zijn in figuur 16 (standaard analyses) en 17 (na TOP analyse) weergegeven. In deze pilots had ozon nagenoeg geen effect (O_3-STEP) of geen eenduidig effect (PAK+O3). Bij PAK+O_3 was in de eerste meetronde sprake van een beperkte afname na ozonbehandeling en in de tweede meetronde een kleine toename.
De resultaten van de Microforce pilot en de BO_3 pilot zijn in figuur 18 (standaard analyses) en 19 (na TOP analyse) weergegeven. De resultaten van de Microforce zijn niet eenduidig. De eerste meetronde is er over de gehele pilot een afname van 17%, in de tweede meetronde nauwelijks (4%) voor standaard analyses. De resultaten in de steekmonsters van de tussenstappen laten in de eerste en de tweede meetronde juist een omgekeerd beeld zien. Mogelijk hangt de variatie in concentraties voor een deel samen met het feit dat steekmonsters van de tussenstappen zijn genomen: de steekmonsters aan begin en einde van het proces komen niet goed overeen met de debietproportionele monsters van influent en effluent van de pilot. De effecten van de tussenstappen in het proces, en dus ook van de ozonbehandeling, zijn niet met zekerheid te beoordelen.

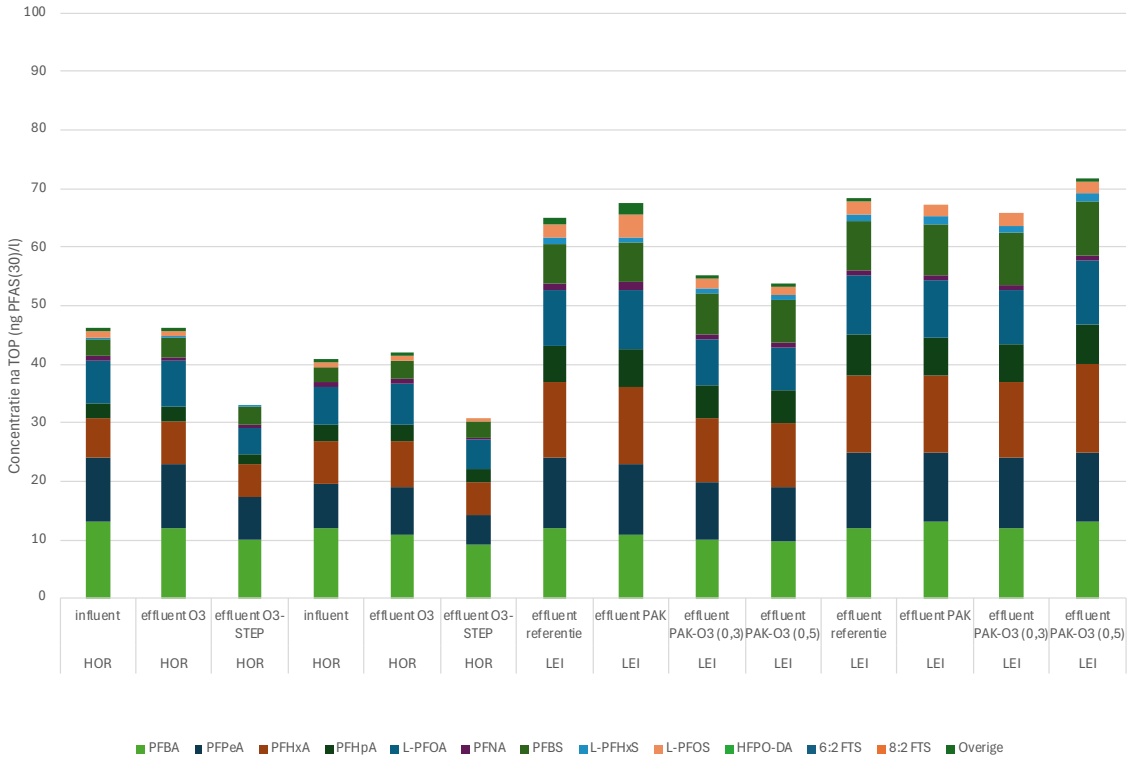
De BO_3 pilot is slechts eenmaal onderzocht. De ozonbehandeling laat geen effect of een geringe toename (alleen bij de hoogste dosering van 0,4 gO_3/gDOC) zien. In de TOP-analyse is de concentratie PFAS bij ozonbehandeling lager dan na de biologische stap, waarbij de ozondosering niet veel verschil lijkt te maken.

Geconcludeerd wordt dat bij deze pilots de ozonbehandeling (0,1 tot 1,1 $gO_3/gDOC$) geen eenduidig effect heeft: er is ofwel een afname, geen effect of een toename van de concentraties. Wel zijn de verschillen in alle gevallen gering.

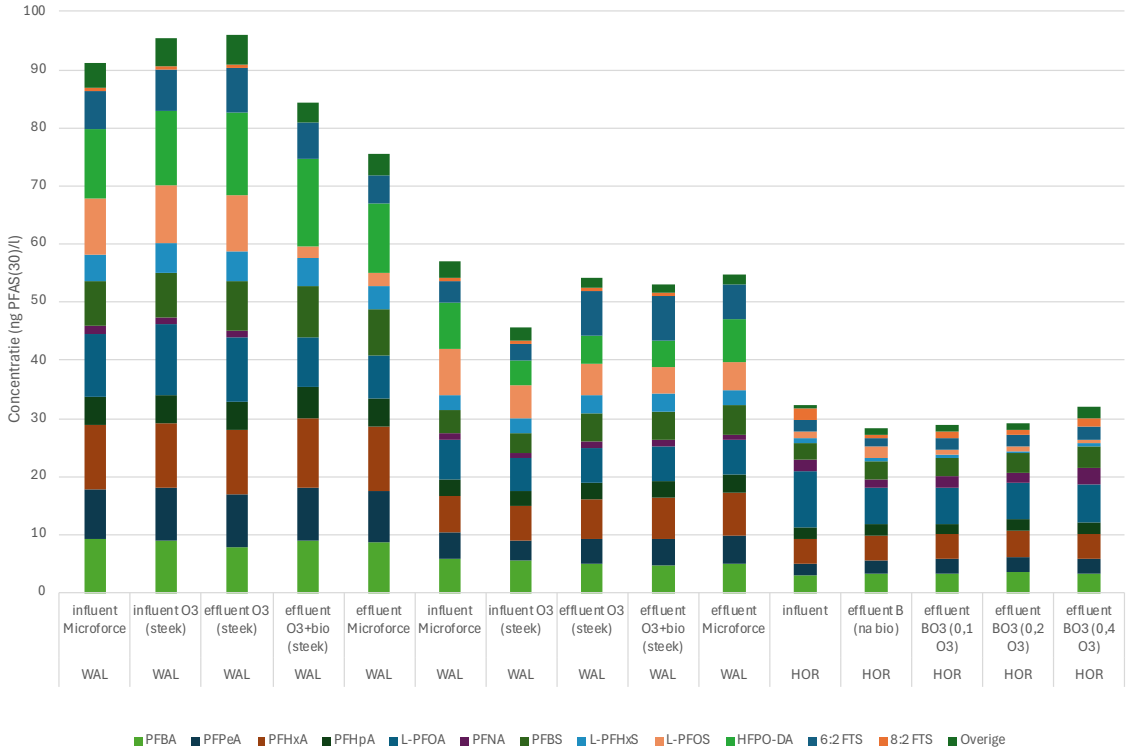
FIGUUR 16 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: O_3-STEP EN PAK-O_3**



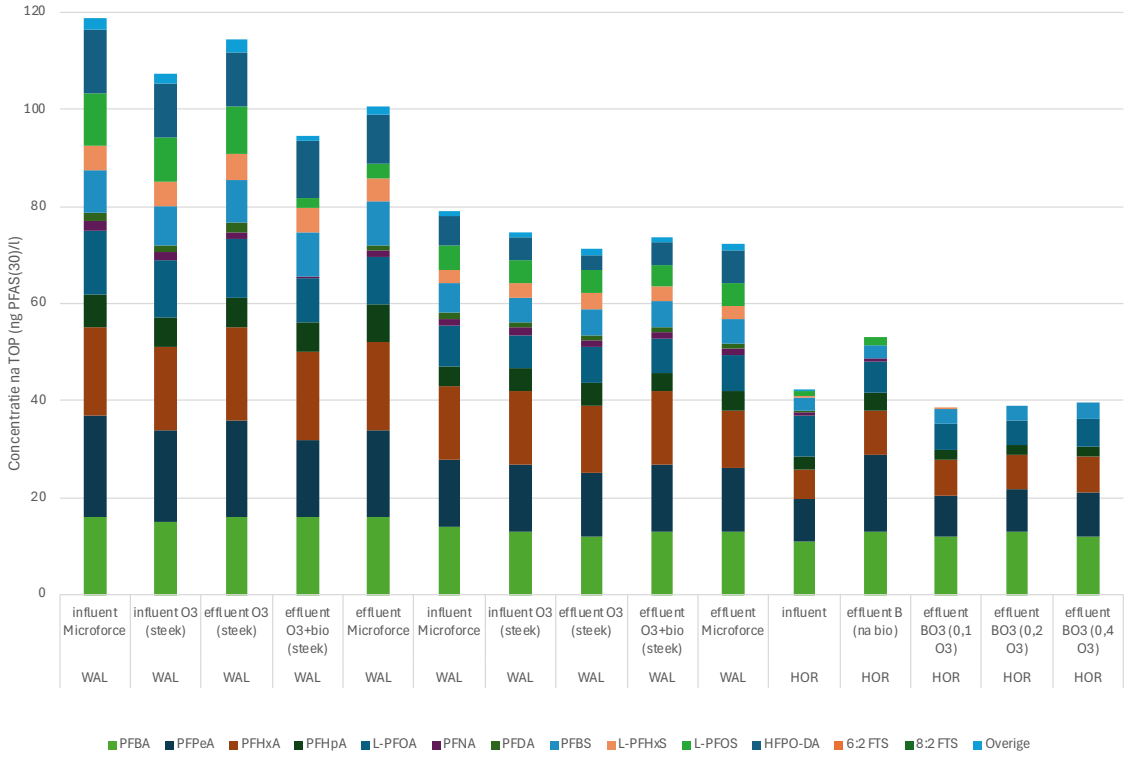
FIGUUR 17 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: O_3-STEP EN PAK-O_3**



FIGUUR 18 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: MICROFORCE EN O_3**



FIGUUR 19 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: MICROFORCE EN O_3**



De resultaten van nanofiltratie plus oxidatie met UV/H2O2 zijn in figuur 20 (standaard analyses) en 21 (na TOP analyse) weergegeven. Het effect van oxidatie met UV/H_2O_2 is niet helemaal eenduidig. In de meeste gevallen is er sprake van een lichte toename van de

concentraties na UV/H_2O_2, maar bij de hoogste dosering (12000 J/m^2) is er in twee van de drie gevallen sprake van een afname. Na TOP-analyse is er juist in de meeste gevallen sprake van een lichte afname van de concentraties, maar in twee gevallen een toename. Er is geen relatie met de dosering van UV/H_2O_2.

Bij de interpretatie van de resultaten bij rwzi Asten moet de kanttekening geplaatst worden dat de PFAS concentraties relatief laag zijn. Verschillen in concentraties zijn hierdoor minder uitgesproken. Bovendien zijn er voor rwzi Asten in de tijd verschillen in de PFAS die de pilot binnen komt (de 'fingerprint'), met name voor PFHxA, 6:2 FTS en 8:2 FTS. Dit betekent dat het lastig is harde conclusies te trekken en de resultaten slechts met de nodige voorzichtigheid mogen worden doorvertaald.

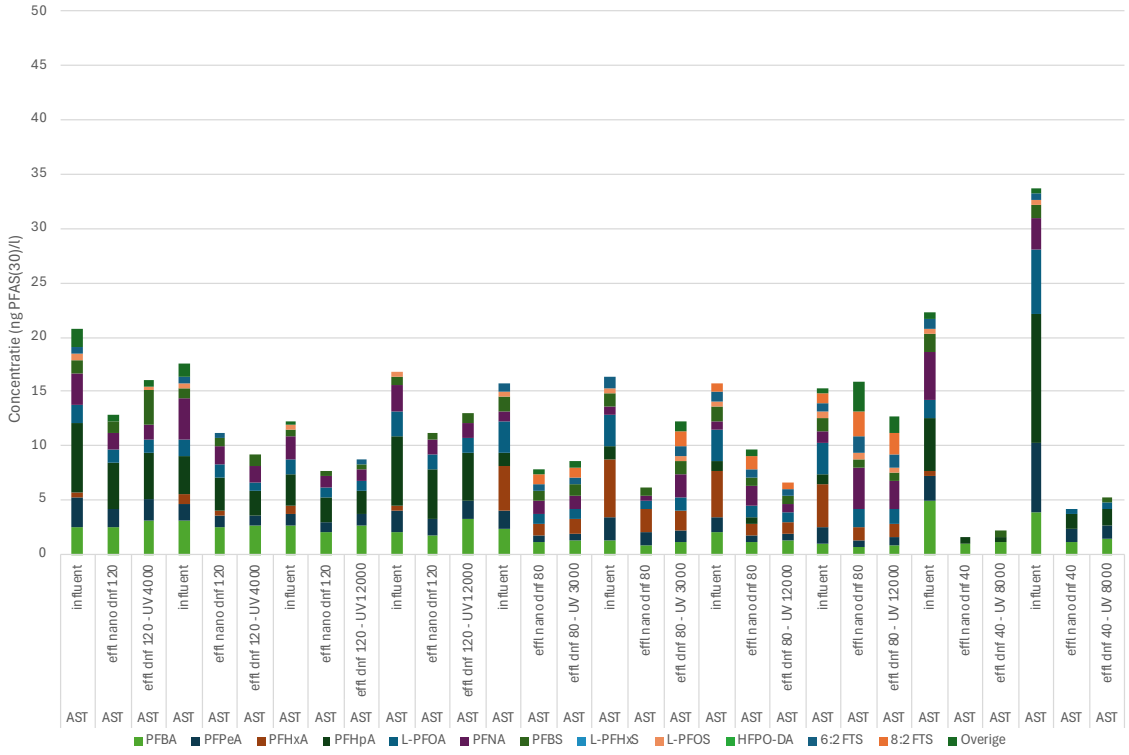
Geconcludeerd wordt dat het effect van UV/H_2O_2 niet eenduidig is maar beperkt lijkt. Door de relatief lage concentraties is het lastig harde conclusies te trekken en de resultaten door te vertalen naar andere situaties.

De resultaten van ozon plus keramische microfiltratie zijn in figuur 22 (standaard analyses) en 23 (na TOP analyse) weergegeven. De resultaten laten een consequente toename zien na ozonbehandeling (14 tot 25 %), met name van de precursor 6:2 FTS. In de TOP-analyse is er in drie van de vier meetrondes een geringe afname van de totaalconcentratie en in een van de vier een geringe toename. Opvallend is de aanwezigheid van PFHxA na oxidatie in de TOP analyse. Deze stof werd voor oxidatie in het geheel niet aangetroffen en moet dus gevormd zijn uit aanwezige precursors. PFHxA is een van de mogelijke afbraakproducten van 6:2 FTS (Shaw et al, 2019).
Geconcludeerd wordt dat de ozonbehandeling bij deze pilot een geringe toename laat zien.

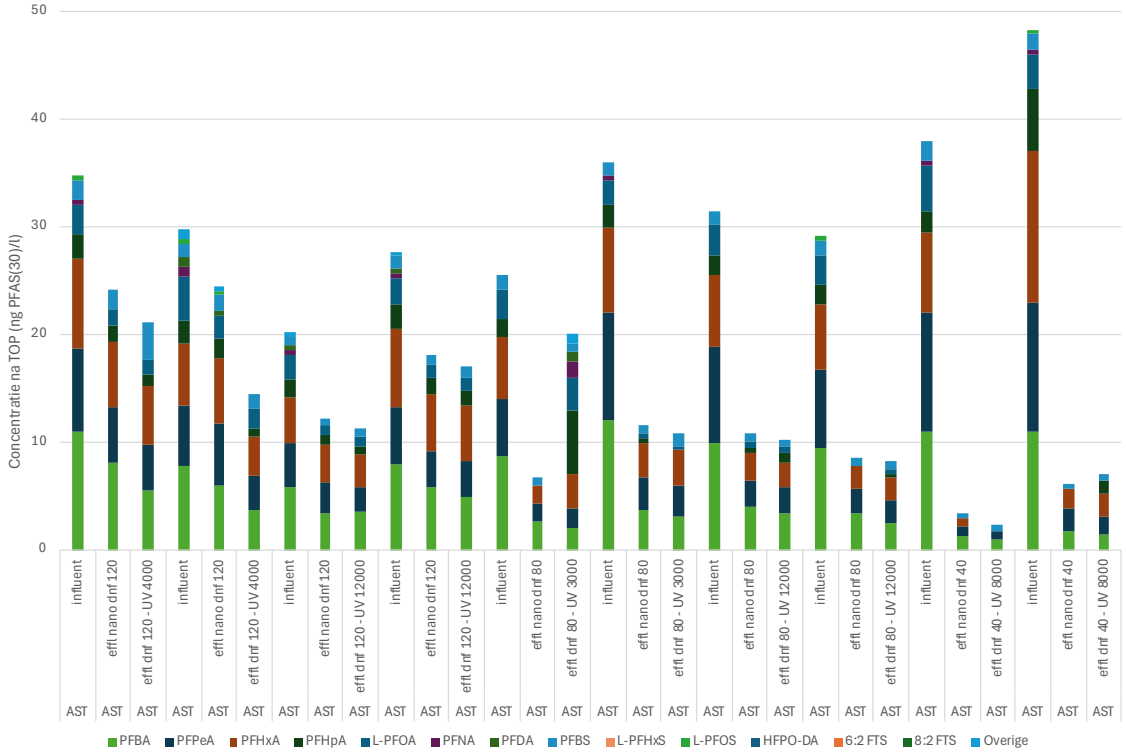
Het effect van oxidatie op TFA
Er is bij de meeste pilots met (combinaties van) oxidatieve technieken geen effect op de TFA concentratie.
De behandeling met UV/H_2O_2 bij rwzi Asten en met ozon bij rwzi Wervershoof resulteert in de meeste maar niet alle gevallen in een kleine toename in TFA concentratie. Bij rwzi Horstermeer lijkt het effect van de ozonbehandeling op de TFA concentratie afhankelijk van de wat er aan PFAS de pilot binnen komt. Bij de eerste meetronde bij de O_3-STEP pilot nam de concentratie TFA na ozonbehandeling toe van 780 ng/l naar 830 ng/l en vervolgens in het STEP-filter naar 970 ng/l. Mogelijk dat in de eerste meetronde in het effluent van de reguliere zuivering een of meerdere PFAS aanwezig waren die door ozon (deels) zijn afgebroken en in het 1-STEP filter verder biologisch afgebroken. In de tweede meetronde bleef de TFA concentratie rond de 600 ng/l in alle stappen.

Overall conclusie:
Het effect van oxidatieve technieken op de verwijdering van TFA is niet altijd eenduidig: er is ofwel een afname, geen effect of een toename van de concentraties. De eventuele toenames of afnames blijven gering.

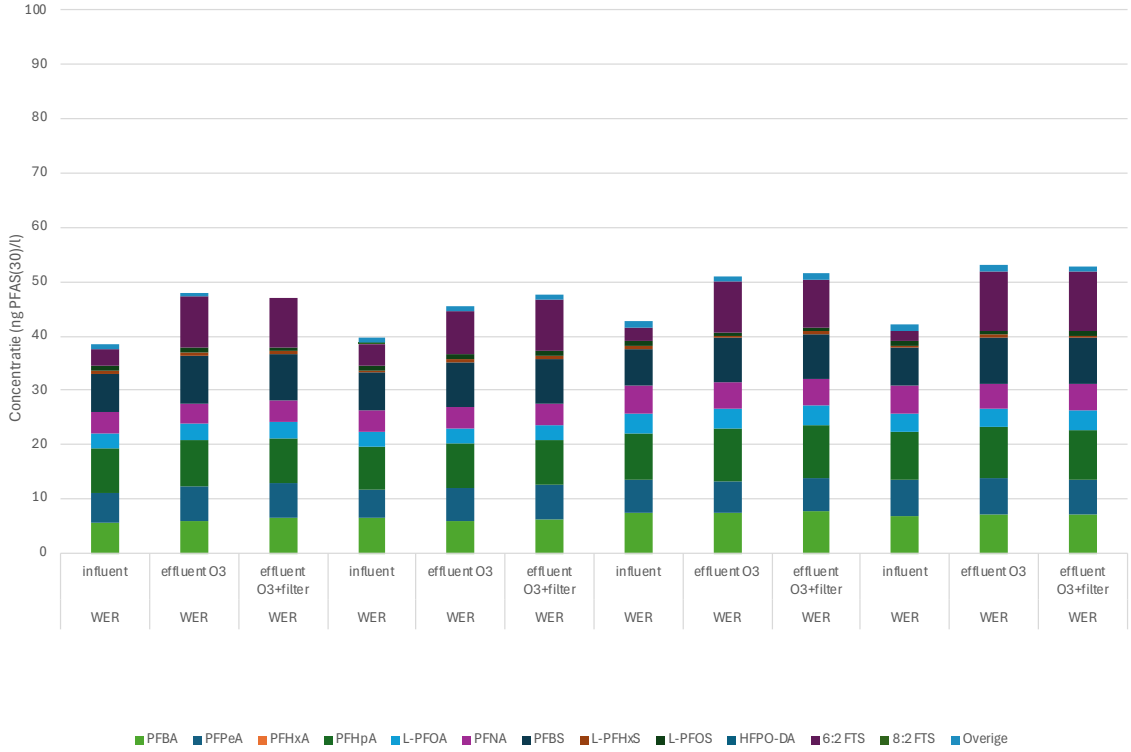
FIGUUR 20 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: NANOFILTRATIE + UV/H_2O_2. DE UV-DOSIS WORDT UITGEDRUKT IN J/M²**



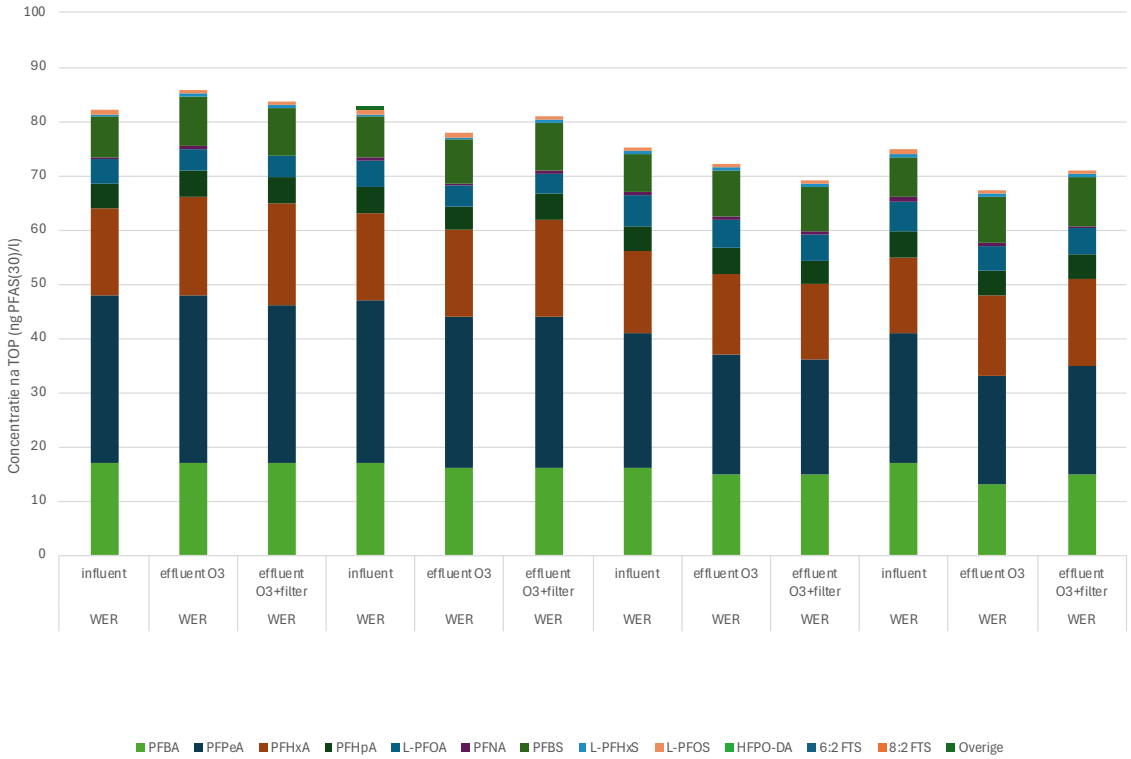
FIGUUR 21 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: NANOFILTRATIE + UV/H_2O_2. DE UV-DOSIS WORDT UITGEDRUKT IN J/M²**



FIGUUR 22 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ PILOTS MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: OZON PLUS KERAMISCHE MICROFILTRATIE (DOSERING 0,6 GO_3/GDOC BIJ METING 1 EN 2, EN 1,0 – 1,1 GO_3/GDOC BIJ METING 3 EN 4)**



FIGUUR 23 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS MET (COMBINATIES VAN) OXIDATIEVE TECHNIEKEN: OZON PLUS KERAMISCHE MICROFILTRATIE (DOSERING 0,6 gO_3/gDOCGDOC BIJ METING 1 EN 2, EN 1,0 – 1,1 gO_3/gDOC BIJ METING 3 EN 4)**



4.5 FILTRATIETECHNIEKEN IN COMBINATIE MET OXIDATIE

Er zijn twee pilots waarin filtratietechnieken in combinatie met oxidatie zijn onderzocht:

- Nanofiltratie in combinatie met UV/H_2O_2 bij rwzi Asten. Er zijn verschillende membranen en UV-doseringen getest.
- Ozon plus keramische microfiltratie bij rwzi Wervershoof. Na ozonbehandeling wordt het water gefiltreerd over een keramische filter met een poriegrootte van 0,1 µm. Er zijn twee verschillende ozonbehandelingen getest: 0,6 gO_3/gDOC en 1,0-1,1 gO_3/gDOC.

De resultaten zijn van deze technieken zijn reeds weergegeven in paragraaf 4.4, figuur 20 t/m 23.

Bij de nanofiltratie + UV/H_2O_2 (figuur 20 en 21) zijn verschillende membranen getest, te weten 120 dnf, 80 dnf en 40 dnf (hoe lager het getal, hoe fijner het filter). De resultaten laten zien dat het verwijderingsrendement beter is bij fijnere membranen: 33 — 38% voor 120 dnf en 87 — 93 % voor 40 dnf. Het 80 dnf membraan laat echter niet geheel eenduidige resultaten zien. Bij drie van de vier meetrondes is de verwijdering 38 — 63%, terwijl in een van de vier meetrondes er een toename van 4% is.

Het keramische microfilter bij rwzi Wervershoof heeft niet of nauwelijks effect op de PFAS concentraties (figuur 22). Na TOP-analyse is het effect niet eenduidig: er wordt zowel een toename als afname van de concentraties gezien, in beide gevallen gering (figuur 23).

Geconcludeerd wordt dat nanofiltratie in staat is PFAS te verwijderen, microfiltratie niet. Hoe fijner het membraan, hoe groter de verwijdering. Bij het fijnste membraan (40 dnf) lijkt verwijdering van rond de 90% mogelijk.

4.6 DEMO INSTALLATIES

Er zijn drie demo installaties onderzocht:

- PACAS bij rwzi Leiden Noord. De toegepaste dosering is 15 mg/l.
- Ozon bij rwzi Houten. De toegepaste dosering is 0,4 gO_3/gDOC.
- Ozon bij rwzi Wervershoof. De toegepaste dosering is 1,0 — 1,1 gO_3/gDOC.

Dit betreffen installaties uit het Versnellingsprogramma Medicijnresten uit rwzi-afvalwater met — voor wat betreft de verwijdering van medicijnresten — bewezen technologiën.

De resultaten van de demo installaties zijn in figuur 24 (standaard analyses) en 25 (na TOP analyse) weergegeven. Opvallend is dat de concentraties PFAS bij alle demo installaties toenemen: 132 — 142% voor rwzi Houten, 70 — 86% voor rwzi Wervershoof en 17 — 27% voor rwzi Leiden Noord. Bij rwzi Houten nemen vooral de precursors 6:2 FTS en 8:FTS, maar ook PFOS, PFOA en PFNA toe. Bij rwzi Wervershoof nemen vooral PFOS en PFOA toe en bij rwzi Leiden Noord vooral PFOS.

Een beperkte toename van PFAS concentratie of een oxidatieve techniek is ook in de pilots wel gezien, maar niet eerder in deze mate. Nog opvallender is de grote toename van de totaalconcentraties na oxidatie in de TOP analyse, met name bij rwzi Houten. In mindere mate is dit ook het geval bij rwzi Wervershoof en rwzi Leiden Noord. Een duidelijke toename in de TOP analyse is bij de pilots maar eenmalig waargenomen bij de GAK-O_2 pilot bij rwzi Emmen, maar was daar — net als bij rwzi Wervershoof en rwzi Leiden Noord - meer in lijn

met de toename in de standaard analyses. Bij alle overige pilots was de totaalconcentratie na TOP analyse in het effluent vergelijkbaar of lager dan in het influent.

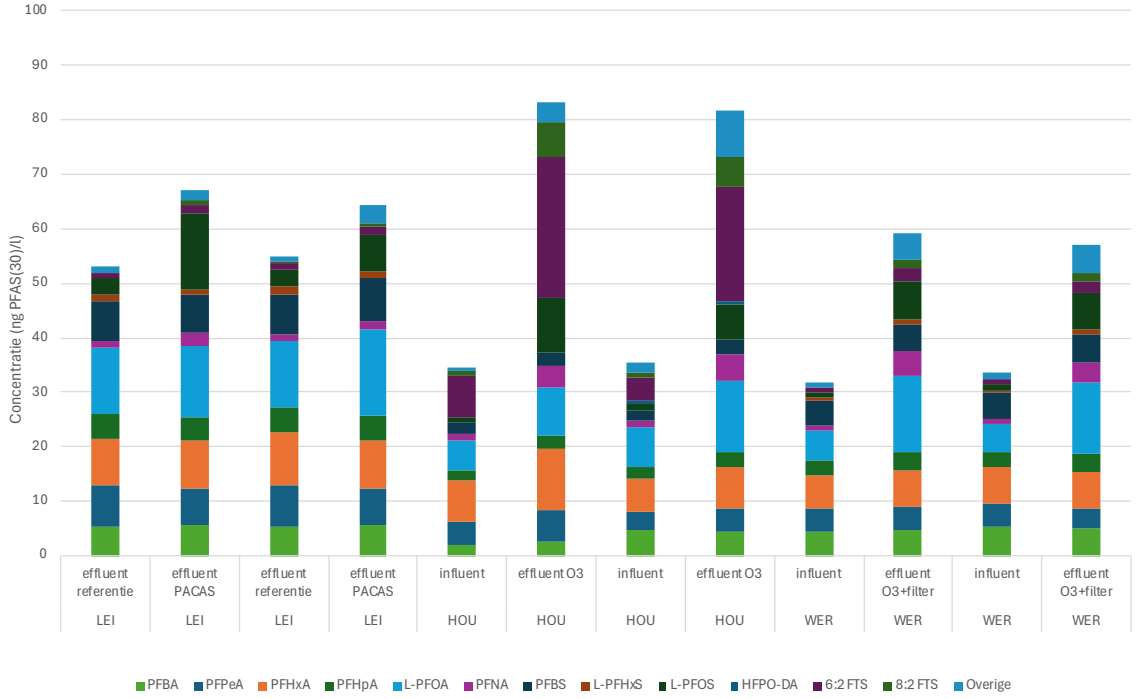
Een mogelijke verklaring voor de grote toename van de concentratie na oxidatie in de TOP analyse bij rwzi Houten zou kunnen zijn dat er meerdere onbekende precursors met langere ketens en/of complexe structuren aanwezig zijn in het influent. Hiervoor zijn twee aanwijzingen. Allereerst worden in de standaard PFAS analyse verhoudingsgewijs veel verschillende PFAS in het effluent aangetroffen. Deze PFAS waren in het influent niet aanwezig en zijn vermoedelijk in de rwzi door omzetting van onbekende PFAS precursors gevormd.
De tweede aanwijzing is de toename van verschillende precursors in de standaard PFAS analyse van het *effluent*[12]. In de TOP analyse wordt een sterk oxidatiemiddel toegevoegd om de aanwezige precursors om te zetten. Het lijkt er op dat in het *influent* de dosering oxidatiemiddel niet voldoende was voor volledige omzetting naar stabiele PFAS, en er naast stabiele PFAS ook andere (bekende en onbekende) precursors zijn gevormd. Indien deze precursors in het effluent in de TOP-analyse wel geheel worden afgebroken tot stabiele PFAS geeft dit een (ogenschijnlijke) toename van totaal precursors. De aanwezigheid van meerdere onbekende precursors met langere ketens en/of complexe structuren in het influent van de ozoninstallatie lijkt dus een plausibele verklaring voor de resultaten bij rwzi Houten.

Ook bij rwzi Wervershoof lijken onbekende precursors in het influent van de pilot een rol te spelen, maar in mindere mate als bij rwzi Houten.

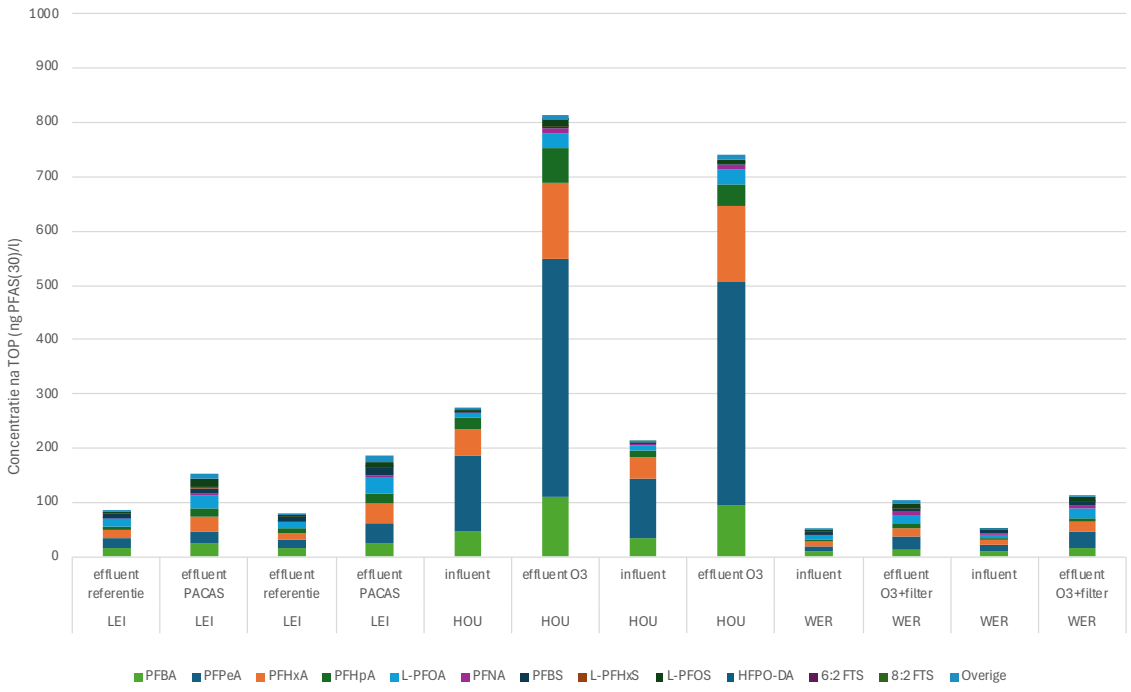
Bij rwzi Leiden Noord speelt waarschijnlijk iets anders. Om het effect van de PACAS behandeling te onderzoeken worden twee zuiveringsstraten met elkaar vergeleken, een met PACAS dosering en een zonder. Deze zuiveringsstraten zijn echter niet helemaal vergelijkbaar: het spoelwater van het zandfilter wordt teruggevoerd naar de beluchtingstank van de zuiveringsstraat met PACAS dosering. Dit spoelwater bevat mogelijk PFAS, en dan vooral PFAS die binden aan slib. Dit is terug te zien als verhoogde PFOS concentraties (standaard analyses) en totaal precursors (totaal concentratie na TOP analyse) bij de zuiveringstraat met PACAS behandeling. Inmiddels wordt bij Leiden Noord in beide zuiveringsstraten poederkool gedoseerd.

12 Er is onder andere een toename van de precursors 6:2 FTS en 8:2 FTS gemeten. Harding-Marjanovic et al. (2015) hebben aangetoond dat deze precursors uit fluortelomeer thioether amido sulfonaten (6:2 FtTAoS en 8:2 FtTAoS) kunnen worden gevormd. Deze FtTAoS worden in PFAS houdend blusschuim toegepast.

FIGUUR 24 **CONCENTRATIE PFAS (IN NG/L) BIJ DEMO INSTALLATIES**



FIGUUR 25 **CONCENTRATIE PFAS NA OXIDATIE IN DE TOP ANALYSE (IN NG/L) BIJ PILOTS**



5

DISCUSSIE

In dit hoofdstuk worden de resultaten nader bediscussieerd. Er wordt ingegaan op de representativiteit van de metingen, de verwijdering van PFAS door vergaande zuiveringstechnieken en de nieuw opgedane kennis over ultrakorte ketens en de TOP-analyse. Er wordt geëindigd met enkele slotopmerkingen over de betekenis van het onderzoek voor de keuze voor een vergaande zuiveringstechniek.

5.1 REPRESENTATIVITEIT RESULTATEN

Deze meetcampagne heeft zich gericht op de rwzi's waar de pilotonderzoeken uit de IPMV hebben plaatsgevonden. Er is niet actief geprobeerd een representatief beeld van de Nederlandse rwzi's te krijgen, en al helemaal niet ten aanzien van de mate van belasting met PFAS. De gevonden concentraties, vrachten en emissiefactoren voor PFAS in het reguliere effluent vallen binnen normale ranges die bij andere Nederlandse rwzi's zijn gevonden.

Elke rwzi verschilt in de mate van belasting met PFAS en welke PFAS binnenkomen. Deze verschillen worden de 'fingerprint' genoemd en zijn van belang om de effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken te kunnen beoordelen en om de conclusies te kunnen doorvertalen naar andere locaties. Wat er niet in komt kan er immers ook niet uitgehaald worden. Om de mate van belasting van rwzi's met PFAS onderling te kunnen vergelijken zijn de emissiefactoren (mg PFAS totaal[13] per inwonerequivalent per jaar) uitgerekend. De meeste onderzochte rwzi's blijken laag met PFAS belast. Drie rwzi's, Walcheren, Leiden Noord en Hapert, zijn matig met PFAS belast.

Een aantal rwzi's (Walcheren, Lelystad, Hapert en Asten) is eerder onderzocht (Derksen & Baltussen, 2021; Derksen, 2024). Hieruit blijkt dat de mate van belasting met PFAS aanzienlijk kan verschillen in de tijd. Metingen zijn altijd een momentopname, zeker van stoffen die bij ook bij industriële processen vrij kunnen komen zoals PFAS. Dit is iets om terdege rekening mee te houden bij meetcampagnes en de interpretatie van resultaten.

In het huidige onderzoek zijn er maar een beperkt aantal locaties bemonsterd en het aantal herhalingen per techniek en/of instelling is beperkt: de rwzi's zijn 1 tot 10 keer bemonsterd, elke instelling maximaal 2 keer. De waargenomen prestaties van de vergaande zuiveringstechnieken moeten dan ook als indicatief beschouwd worden en kunnen slechts met de nodige voorzichtigheid naar andere locaties doorvertaald worden. Om een goed onderbouwde uitspraak te kunnen doen over de prestaties van vergaande zuiveringstechnieken ten aanzien van de verwijdering van PFAS is frequenter bemonsteren gewenst, om zodoende ook de variatie in stoffen en concentraties mee te nemen.

13 In het standaard analysepakket (in dit geval 30 stoffen).

5.2 VERWIJDERING VAN PFAS DOOR VERGAANDE ZUIVERINGSTECHNIEKEN

In deze paragraaf worden de resultaten samengevat en vergeleken met de verwachtingen ten aanzien van de verschillende zuiveringstechnieken. Deze verwachtingen zijn gebaseerd op diverse reviews (Riegel et al., 2020; Roest et al., 2021; Baresel et al., 2022; Amen et al., 2023; Goelen et al., 2023). Er is geen uitgebreid literatuuronderzoek gedaan.

5.2.1 VERWACHTINGEN OP BASIS VAN DE LITERATUUR

Uit de geraadpleegde reviews komt naar voren dat alle onderzochte (combinaties van) technieken afhankelijk van de procescondities in potentie in staat zijn PFAS in meer of mindere mate te verwijderen. Vaak wordt echter maar een deel van de PFAS verwijderd. Daarnaast moet ook opgemerkt worden dat de onderzoeken naar zuiveringstechnieken vaak bij hoge concentraties PFAS zijn uitgevoerd, hetgeen niet altijd realistisch is voor rwzi's (denk aan µg/l versus ng/l): over het algemeen zijn verwijderingsrendementen van stoffen hoger bij hoge concentraties. Er kunnen een aantal algemeenheden worden afgeleid:

- Zowel bij sorptie als bij scheidingtechnieken spelen factoren zoals lading en hydrofobe/hydrofiele eigenschappen een rol.
- PFAS met korte ketens zijn moeilijker te verwijderen dan PFAS met langere ketens. Dit geldt voor alle sorptie- en scheidingstechnieken.
- PFCA's (de PFOA groep) met een koolstofketen korter dan C8 en PFSA's (de PFOS groep) met een koolstofketen korter dan C6 adsorberen slecht aan actieve kool.
- De aanwezigheid van een biofilm op het actief kool lijkt de verwijdering van PFAS te stimuleren.
- PFAS breken eerder door bij actief kool dan veel andere microverontreinigingen waaronder medicijnresten.
- Membranen met een poriegrootte van 90 Da[14] of minder zullen de meeste PFAS verwijderen. Stabiele PFAS hebben een molecuulgrootte van ongeveer 200 — 500 Da. Dit betekent dat nanofiltratie PFAS kan verwijderen (mits het membraan fijn genoeg is), maar microfiltratie niet.
- Ozon alleen is niet in staat om PFAS af te breken, aangezien de koolstof — fluor verbinding zeer sterk is. Ozon kan wel PFAS precursors afbreken tot andere precursors en/of stabiele PFAS.
- Geavanceerde oxidatieprocessen, bijvoorbeeld de combinatie van ozon met UV-licht, zijn mogelijk in staat om PFAS af te breken maar hiervoor zijn wel extreme procescondities (hoge doseringen) nodig.
- Er is weinig onderzoek gedaan naar de verwijdering van precursors bij de verschillende zuiveringstechnieken.
- De verwijdering van ultrakorte ketens is nog niet of nauwelijks onderzocht.

Naast de genoemde technieken zijn er nog een aantal andere technieken die in staat zijn om PFAS te verwijderen, maar niet in de IPMV onderzoeken zijn meegenomen.
Een van die technieken is omgekeerde osmose. Bij deze techniek worden zeer fijne membranen gebruikt, fijner dan bij nanofiltratie. Deze techniek is dan ook in staat PFAS te verwijderen.
Een andere techniek die wordt ingezet is het gebruik van ionenwisselaars met harsen. Omdat PFAS meestal als opgeloste anionen in water voorkomen, worden voor de verwijdering anionenwisselaars gebruikt. De sorptiecapaciteit volgt tot op zekere hoogte hetzelfde patroon als voor actief kool, maar ionenwisselaars zijn selectiever voor bepaalde anionen.
Daarnaast wordt ook schuimfractionering genoemd. Deze techniek maakt gebruik van de oppervlakteactieve eigenschappen van PFAS, waardoor deze de neiging hebben zich op het

14 1 Dalton (Da) komt overeen met een molecuulgrootte met een molecuulgewicht van 1 g/mol.

oppervlak tussen water en lucht te begeven. Over het algemeen worden PFAS met 6 of meer volledig gefluoreerde koolstofatomen goed verwijderd door schuimfractionering. PFAS met 4 of minder volledig gefluoreerde atomen daarentegen worden bijna niet gescheiden vanwege hun lage oppervlakteactiviteit.

Het is goed om te realiseren dat de genoemde scheidingstechnieken PFAS verwijderen uit de *waterstroom*. De PFAS is echter niet verdwenen maar verplaatst naar een adsorptiemateriaal of geconcentreerd naar een andere afvalwaterstroom.

5.2.2 VERWIJDERING IN DEZE STUDIE

De effectiviteit van de in deze studie onderzochte vergaande zuiveringstechnieken is als volgt:

- PACAS verwijdert bij de gebruikte dosering en bij het gebruikte type actief kool geen PFAS.
- De gebruikte GAK lijkt in potentie in staat in enige mate PFAS te verwijderen, maar het effect is beperkt
- (0-20% verwijdering). Indien precursors in het influent van de nabehandeling aanwezig zijn, kunnen bij een biologisch actieve GAK kolom de concentraties zelfs toenemen.
- De overige adsorptietechnieken, DEX-filter en de AdOx behandeling, zijn in staat PFAS te verwijderen. Omdat de pilots niet optimaal gefunctioneerd hebben is de mate waarin niet goed te beoordelen.
- Het effect van oxidatieve technieken is niet altijd eenduidig: er is ofwel een afname, geen effect of een toename van de concentraties. De eventuele toenames of afnames blijven gering.
- Nanofiltratie is in staat om PFAS te verwijderen, microfiltratie niet. Hoe fijner het membraan, hoe groter de verwijdering. Bij het fijnste membraan (40 dnf) lijkt verwijdering van rond de 90% mogelijk.

In de demonstratie installaties waar oxidatieve technieken zijn toegepast is in alle gevallen een toename van PFAS waargenomen. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door de aanwezigheid van onbekende precursors, die met de reguliere PFAS metingen niet worden opgemerkt.

De bevindingen bevestigen de verwachtingen ten aanzien van de technieken onder de geteste (relatief milde) procescondities.

> ***Actief kool als techniek voor verwijdering van PFAS***
> Actief kool wordt gezien als bewezen techniek voor de verwijdering van PFAS (Goelen et al., 2023). Toch is in deze studie onder praktijkomstandigheden bij rwzi's niet of nauwelijks verwijdering gevonden door actief kool (PACAS, O_3-STEP, Upflow GAK, BODAC+O_2, GAK-O_2 en BO_3). Hiervoor zijn een aantal plausibele verklaringen (Goelen et al., 2023):
> - Voor PFAS verwijdering worden vaak meerdere actief kool filters in serie geschakeld.
> - De verwijdering van PFAS door actief kool is sterk afhankelijk van het type PFAS, het type actief kool dat wordt gebruikt, de aanwezigheid van andere stoffen in het influent, de standtijd van de filters en het aantal filters dat in serie wordt geschakeld. Onder praktijkomstandigheden kunnen de verwijderingsrendementen sterk variëren.
> - Actief kool heeft een hogere affiniteit voor PFAS met lange ketens dan voor PFAS met korte ketens omdat er meer hydrofobe interacties mogelijk zijn met de langere gefluoreerde koolstofketen. Hierdoor neemt de effectiviteit van de verwijdering van PFAS af

naarmate de keten korter is (C8 > C4). Ook precursoren worden vaak minder efficiënt verwijderd. In dit onderzoek zijn weinig PFAS met langere ketens aangetroffen, en juist meer PFAS met kortere ketens en PFAS precursors.

- De bindingscapaciteit voor PFAS is in vergelijking met andere organische microverontreinigingen (zeer) laag. Zo bedraagt de adsorptiecapaciteit voor vluchtige organische chloorkoolwaterstoffen ongeveer 7 — 10%, terwijl de maximale, gemiddelde beladingsgraad voor PFOS onder praktijkomstandigheden in actief kool filters ongeveer gelijk is aan 0,05% (500 mg PFOS/kg GAC) (OVAM, 2021). Dit betekent dat de filters voor wat betreft PFAS korte doorbraaktijden hebben. Dit betekent dat de actief kool voor een effectieve PFAS verwijdering veel sneller vervangen zouden moeten worden dan in de praktijk gebeurt. De vervanging van het actief kool wordt immer niet gestuurd op PFAS verwijdering.
- Het toegepaste type actief kool wordt afgestemd op het type PFAS dat verwijderd moet worden. Zo is de GAK die geoptimaliseerd is voor de verwijdering van PFOS niet noodzakelijk ook optimaal geschikt voor de verwijdering van andere PFAS.
- In Goelen et al. (2023) wordt geconcludeerd dat in gevallen waar de matrix complex is en waar voornamelijk PFAS met korte ketens aanwezig zijn, het moeilijk kan zijn om voor alle PFAS concentraties onder de 0,1 µg/l te bereiken binnen technisch en economisch haalbare grenzen.

5.3 ULTRAKORTE KETENS

Deze meetcampagne heeft waardevolle kennis opgeleverd over het voorkomen van ultrakorte ketens in rwzi effluent. Doordat de analysemethode voor ultrakorte ketens nog niet lang operationeel is, was de kennis hierover beperkt. Van de ultrakorte ketens werden alleen de allerkortste, TFA en TFMS, aangetroffen. De TFA concentraties variëren van 430 tot 2400 ng/l en zijn hiermee fors hoger dan de overige PFAS (maximaal 40 ng/l). De TFMS concentraties variëren van 4,5 tot 46 ng/l. De concentraties TFA blijven vrijwel overal onder de 2200 ng/l, de indicatieve drinkwaterrichtwaarde van het RIVM.

De TFA concentraties en mate van belasting verschillen per rwzi en lijken per rwzi redelijk constant in de tijd. De emissiefactor is het hoogst bij Wervershoof, Leiden Noord en Simpelveld. Bij de laatste blijft de vracht TFA wel beperkt omdat het een kleine zuivering betreft. Een hoge emissiefactor duidt op specifieke bronnen voor deze stof.

Geen van de technieken is in staat TFA te verwijderen, ook niet de adsorptie- en filtratie technieken die wel andere PFAS verwijderen. Bij ozonisatie lijkt er — afhankelijk van wat er aan stoffen binnen komt — een geringe toename in concentratie mogelijk.

5.4 ROL VAN PRECURSORS

Uit onder andere Derksen & Baltussen (2021) is gebleken dat PFAS precursors een belangrijke rol kunnen spelen in rwzi's. Studies laten zien dat meer dan de helft van de PFAS in influent en effluent van rwzi's uit precursors kan bestaan (Van Gijn et al., 2021; Jia et al., 2023; Schaefer et al., 2023). Door omzetting van bekende en onbekende precursors in het influent kunnen gehalten van andere precursors en stabiele PFAS in het effluent toenemen. Dit kan ook gebeuren in vergaande zuiveringsstappen, met name als oxidatieve technieken worden toegepast.

Een van de methoden om meer inzicht te krijgen in de hoeveelheid (on)bekende precursors is de TOP analyse. Een andere methode is de meting van totaal fluor (AOF). Amato & Vughs (2023) deden een literatuurreview naar de toepasbaarheid van beide methoden als screening voor totaal PFAS. De verschillende labs hebben elk (kleine) aanpassingen in de uitvoering. De analyses geven ondanks deze verschillen betrouwbare en consistente resultaten, vooral voor watermatrices (Amato & Vughs., 2023).

De TOP-analyse is erg selectief voor PFAS precursors en wordt niet beïnvloed door andere gefluoreerde organische stoffen. Een punt van aandacht is dat incomplete oxidatie van de precursors tot een onderschatting kan leiden. Daarom worden vaak gelabelde standaarden aan het monster toegevoegd om de mate van omzetting te controleren. Ook de vorming van omzettingsproducten die niet in het standaard analysepakket zitten (zoals ultrakorte ketens) kunnen een onderschatting geven van de totale hoeveelheid precursors. Voor meer details en een beschrijving van de voor- en nadelen van de TOP analyse en de AOF analyse als screening voor totaal PFAS wordt verwezen naar Amato &Vughts (2023).

Ook in het huidige onderzoek is de TOP analyse toepasbaar gebleken en heeft nuttige informatie en nieuwe inzichten opgeleverd ten aanzien van de rol van precursors. Een goed voorbeeld zijn de metingen bij rwzi Houten. Op basis van de reguliere PFAS analyses is er geen reden om een hoge belasting met PFAS te vermoeden. De TOP analyses laten echter zien dat er aanzienlijke hoeveelheden onbekende PFAS precursors aanwezig zijn, hetgeen een verklaring vormt voor de toename van (wel geanalyseerde) stabiele PFAS in het effluent van de ozonbehandeling. Zonder TOP analyse was er slechts sprake van een vermoeden, de TOP analyses bevestigen dit vermoeden.

Hoewel de TOP analyse aanvullende informatie geeft is de methode nog niet helemaal uitontwikkeld en is de interpretatie complex. In de praktijk blijkt matrixstoring variabiliteit te geven in hoeveel stabiele PFAS worden gevormd, waardoor de directe kwantitatieve vergelijking van de concentraties voor en na oxidatie in de TOP analyse niet altijd opgaat. Ook blijft onbekend welke precursors aanwezig zijn. Daarnaast is het belangrijk te realiseren dat de oxidatie in de TOP analyse extreem is, en gericht op volledige oxidatie en omzetten naar meetbare PFAS. Hoewel omzetting van precursors ook in het milieu plaatsvindt zijn de omstandigheden veel milder. De omzetting in de TOP analyse geeft dus maar in beperkte mate een voorspelling van de omzetting in het milieu (Zhang et al., 2021).

5.5 SLOTOPMERKINGEN

Het uitgevoerde onderzoek geeft meer inzicht in de bijvangst in de vorm van PFAS verwijdering bij de toepassing van vergaande zuiveringstechnieken. Ten aanzien van de PFAS verwijdering lijken adsorptie met overige adsorptiematerialen (DEXfilter en AdOx) of nanofiltratie het meest veelbelovend. Het is aan te raden om — alvorens de keuze te maken voor een vergaande zuiveringstechniek - de aanwezigheid van PFAS én PFAS precursors mee te nemen in de afweging. Ultrakorte ketens blijken door geen enkele van de onderzochte techniek te verwijderen en spelen daarom geen rol in de afweging. Voor de ultrakorte ketens is — nog meer dan voor andere PFAS - bronaanpak gewenst.

Het is belangrijk te realiseren dat de onderzochte adsorptie- en filtratietechnieken weliswaar PFAS verwijderen uit de waterstroom maar dat daarmee de PFAS verplaatst is naar een andere matrix. Het beladen adsorptiemateriaal of de geconcentreerde stroom die overblijft zal op dit moment (bij hoge temperatuur) verbrand worden. De ontwikkeling van technieken die de PFAS daadwerkelijk kunnen vernietigen is wenselijk. In de geraadpleegde reviews (zie paragraaf 5.2) worden diverse destructietechnieken genoemd, waarvan verbranding uitgezonderd de meeste nog in ontwikkeling zijn. STOWA doet onderzoek naar een van deze technieken, de Ball mill. Bij alle technieken vindt de destructie plaats onder extreme omstandigheden (hoge pH, druk en/of temperatuur), hetgeen ze niet geschikt maakt voor grote waterstromen zoals rwzi effluent, maar mogelijk wel voor meer geconcentreerde stromen zoals brijn of regeneraat van adsorptiemateriaal.

6

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 CONCLUSIES

In principe hebben alle technieken die binnen de IMPV zijn onderzocht afhankelijk van de procescondities de potentie om (een deel van de) PFAS en/of PFAS precursors te verwijderen. Of dit ook daadwerkelijk gebeurt, is onderzocht door middel van een monitoringcampagne op de diverse pilots van het IPMV en demonstratie installaties van het versnellingsprogramma. Naast standaard PFAS analyses zijn ook twee relatief nieuwe analysemethoden ingezet: analyse van zeer korte ketens en een screeningsmethode voor totaal precursors, de TOP-analyse.

Resultaten indicatief

De resultaten van de meetcampagne moeten als indicatief beschouwd worden en kunnen niet een op een naar andere locaties doorvertaald worden: er zijn maar een beperkt aantal locaties bemonsterd en het aantal herhalingen per techniek en/of instelling is beperkt: de rwzi's zijn 1 tot 10 keer bemonsterd, elke instelling maximaal 2 keer. Elke rwzi verschilt in de mate van belasting met PFAS en welke PFAS binnenkomen. Deze verschillen worden de 'fingerprint' genoemd en zijn van belang om de effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken te kunnen beoordelen en om de conclusies te kunnen doorvertalen naar andere locaties. Wat er niet in komt kan er immers ook niet uitgehaald worden.

Aanwezigheid van PFAS, PFAS precursors en ultrakorte ketens in rwzi effluenten

- De concentraties PFAS totaal (30 stoffen) in regulier effluent lopen uiteen van 12 tot 92 ng PFAS(30)/l. Het betreft het standaard PFAS analysepakket van 30 stoffen en effluent zonder vergaande zuivering, meestal de afloop van de nabezinktank. Dit valt binnen normale ranges voor effluent van Nederlandse rwzi's.
- De onderzochte rwzi's blijken allen laag tot matig belast met PFAS (emissiefactor 1,2 tot 6,8 PFAS(30) per IE per jaar in het effluent).
- Van de zeer korte ketens werden alleen de allerkortste, TFA en TFMS, aangetroffen. De TFA concentraties variëren van 430 tot 2200 ng/l en zijn hiermee fors hoger dan de overige PFAS (maximaal 40 ng/l). De TFMS concentraties variëren van 4,5 tot 46 ng/l.
- Op basis van de emissiefactoren (emissie per inwonerequivalent per jaar) kent TFA andere bronnen dan de PFAS uit het standaard PFAS analyse pakket.
- De TOP-analyses geven aan dat er op alle rwzi's precursors aanwezig zijn, maar op sommige meer dan op andere. Met name op rwzi Houten, Hapert, Emmen en Lelystad zijn (veel) precursors aanwezig.

De effectiviteit van vergaande zuiveringstechnieken

- Na vergaande zuivering zijn de gehalten PFAS totaal 1,5 tot 96 ng PFAS(30)/l. Dit is in dezelfde range als vóór de vergaande zuivering.
- De meeste vergaande zuiveringstechnieken verwijderen onder de in dit onderzoek geteste procescondities geen PFAS, of slechts in beperkte mate.
- Bij sommige technieken nemen de concentraties zelfs toe, vooral als PFAS precursors in het reguliere effluent aanwezig zijn. De verklaring hiervoor is omzetting van niet gemeten PFAS naar wel gemeten PFAS.
- PACAS verwijdert bij de gebruikte dosering en bij het gebruikte type actief kool geen PFAS. De gebruikte GAK lijkt in potentie in staat in enige mate PFAS te verwijderen, maar het effect is beperkt (0-20% verwijdering). De overige adsorptietechnieken, DEX-filter en de AdOx behandeling, zijn in staat om PFAS te verwijderen. Omdat deze pilots echter niet optimaal gefunctioneerd hebben is de mate waarin niet goed te beoordelen.
- Nanofiltratie is in staat om PFAS te verwijderen, microfiltratie niet. Hoe fijner het membraan, hoe groter de verwijdering. Bij het fijnste membraan (40 dnf) lijkt verwijdering van rond de 90% mogelijk.
- Bij oxidatieve technieken (ozon en UV/H_2O_2) is het effect niet altijd eenduidig: er is ofwel een afname, geen effect of een toename van de PFAS concentraties. De eventuele toenames of afnames blijven gering.
- De ultrakorte keten (TFA en TFMS) worden door géén van de technieken verwijderd. De behandeling oxidatieve technieken resulteert in de meeste maar niet alle gevallen in een kleine toename in TFA concentratie.
- De bevindingen bevestigen de verwachtingen ten aanzien van de technieken onder de geteste procescondities.
- Bij de demonstratieinstallaties waar ozon is toegepast (Houten en Wervershoof) is er sprake van een toename van PFAS in de vergaande zuivering. Dit is met name bij Houten het geval en wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een forse hoeveelheid onbekende PFAS precursors in het reguliere effluent.

Toegevoegde waarde TOP analyses

- De TOP analyse is toepasbaar gebleken en heeft nuttige informatie en nieuwe inzichten opgeleverd ten aanzien van de rol van precursors. Op basis van de standaard PFAS analyse wordt de aanwezigheid van PFAS precursors niet altijd zichtbaar. Op basis van de TOP analyse kunnen de resultaten beter en met meer zekerheid verklaard worden.
- Hoewel de TOP analyse aanvullende informatie geeft blijft de interpretatie complex.

6.2 AANBEVELINGEN

- Om de conclusies uit dit onderzoek ten aanzien van positieve of negatieve effecten van zuiveringstechnieken op de verwijdering van PFAS te verifiëren is uitgebreidere monitoring van verschillende technieken wenselijk. Dit geldt met name voor alternatieve adsorptiematerialen (DEX filter en AdOx), nanofiltratie en ozon.
- Aanbevolen wordt om bij de keuze voor een vergaande zuiveringstechniek voor de verwijdering van organische microverontreinigingen naast alle andere factoren ook de aanwezigheid van PFAS én PFAS precursors mee te wegen.
- De uitgevoerde TOP analyses duiden er op dat bij alle rwzi's onbekende precursors in het effluent aanwezig zijn, maar bij sommige meer dan bij anderen. Dit geldt met name voor rwzi Houten, Emmen, Hapert en Lelystad. Op deze locaties zou nader onderzoek naar de bron van PFAS precursors wenselijk zijn. Bij rwzi Lelystad loopt al een onderzoek om de

bron van PFAS precursors op te sporen door gerichte metingen in het riool. Dit project dient als blauwdruk voor toepassing op andere locaties.

- Bij rwzi's Wervershoof en Leiden Noord is de concentratie en emissiefactor voor TFA hoog. Op deze locaties kan nader onderzoek naar de bron van TFA zinvol zijn. Bij rwzi Simpelveld is alleen de TFA-emissiefactor hoog. Dit duidt op een specifieke bron van TFA, maar omdat rwzi Simpelveld een kleine rwzi is blijft de omvang beperkt.
- Bij adsorptie- en membraanfiltratietechnieken wordt PFAS geconcentreerd of verplaatst naar een andere matrix. De verdere verwerking van de daarbij ontstane afvalstromen vormen een aandachtspunt. Op dit moment worden deze afvalstromen veelal verbrand bij hoge temperaturen. Onderzoek naar meer duurzame oplossingen, zoals destructiemethoden met minder energieverbruik, is wenselijk.

7

LITERATUUR

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

Amen, R., A., Ibrahim, W. Shafqat & E.B. Hassan (2023). A Critical Review on PFAS Removal from Water: Removal Mechanism and Future Challenges. Sustainability 2023, 15, 16173.

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

Baresel C., L. Karlsson, A. Malovanyy, G. Thorsén, M. Goicoechea Feldtmann, H. Holmquist, K. Winkens Pütz, S. Dalahmeh & L. Ahrens (2022). PFAS — hur kan svenska avloppsreningsverk möta utmaningen? Kunskapssammanställning och vägledning för VA-aktörer kring PFAS [PFAS — how can Swedish wastewater treatment plants meet the challenge? Compilation of knowledge and guidance for water/wastewater actors regarding PFAS]. SVU-rapport 2022-7. Svenskt Vatten, Stockholm.

Clevering-Loeffen, P., N. Moradi, J. van den Bulk en M. Hoek (2024). Evaluatie Innovatieprogramma microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV). Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA rapportnummer 2024-28.

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

Fausta, N., J.P. van der Hoek, M. Fu, D. Medina, S.G.J. Heijman & L.C. Rietveld (2023). Pilot plant onderzoek AdOx. Een next generation adsorptie — oxidatieproces voor de verwijdering van organische microverontreinigingen uit stedelijk afvalwater. STOWA-rapport 2023-56. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort.

Goelen, T., A. Lescrauwaet, S. Vander Aa & G. Janssens (2023). Best Beschikbare Technieken (BBT) voor de zuivering van met PFAS belast bedrijfsafvalwater en bemalingswater. Vlaams BBT-kenniscentrum, VITO, Mol.

Harding-Marjanovic, K.C., E.F. Houtz, S. Yi, J.A. Field, D.L. Sedlak & L. Alvarez-Cohen (2015). Aerobic Biotransformation of Fluorotelomer Thioether Amido Sulfonate (Lodyne) in AFFF-Amended Microcosms. Environ. Sci. Technol. (49): 7666–7674. DOI: 10.1021/acs.est.5b01219.

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

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

Jia, Y., C. Shan, W. Fu, S. Wei & B. Pan (2023). Occurrences and fates of per- and polyfluoralkyl substances in textile dyeing wastewater along full-scale treatment processes. Water Res. 242, 120289.

Leenen, I., B. van der Zaan & H. Schmitt (2025). Verwijdering van antibioticaresistentie bij vergaande zuiveringstechnieken. Innovatie Programma Microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV). Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA rapportnummer 2024-30,

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

I&W 2023. Regeling van de Minister van Infrastructuur en Waterstaat, van 21 november 2023 IENW/BSK-2023/341953, houdende vaststelling van tijdelijke regels ter stimulering van aanvullende zuiveringstechnieken bij rioolwaterzuiveringsinstallaties (Subsidieregeling stimulering verwijdering medicijnresten eerste tranche). Https://wetten.overheid.nl/BWBR0048998/2023-11-30.

OVAM. (2021). Grondreiniging PFAS: Beknopte literatuurstudie en marktbevraging grondreiniging. Rapport OVAM. Https://assets.vlaanderen.be/image/upload/v1642156808/OVAM_-_Grondreiniging_PFAS_ufuxbo.pdf.

Pancras, T., E. van Bentum & H. Slenders (2018). Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS). Kennisdocument over stofeigenschappen, gebruik, toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond en grondwater. Expertisecentrum PFAS. https://www.expertisecentrumpfas.nl/ images/Handelingskader/DDT219-1-18-009.764-rapd-Kennisdocument_PFAS_-_definitief_02. pdf.

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

Riegel, M., S. Egner & F. Sacher (2020). Review of water treatment systems for PFAS removal. CONCAWE report 14/20. CONCAWE, Brussels.

Roest, K., T.L. ter Laak, H. Huiting, W. Siegers, N. Meekel, C. de Jong, M. de Jong, M. van Houten, T. Pancras, W. Plaisier & J. Dalmijn (2021). Performance of water treatment systems for PFAS removal. CONCAWE report 5/21. CONCAWE, Brussels.

Schaefer, C.E., J.L. Hooper, L.E. Strom, I. Abusallout, E.R.V. Dickenson, K.A. Thompson, G.R. Mohan, D. Drennan, K. Wu & J.L. Guelfo (2023). Occurrence of quantifiable and semi-quantifiable poly- and perfluoroalkyl substances in united states wastewater treatment plants. Water Res. 233, 119724.

Shaw, D. M. J., G. Munoz, E.M. Bottos, S.V. Duy, S. Sauvé, J. Liu & J.D. Van Hamme (2019). Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluoro- telomer sulfonate by Gordonia sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions. Science of the Total Environment, 647, 690—698.

Spit, T., J. Goense & J. Wevers (2023). DEXfilter pilot Lelystad. Pilotonderzoek DEXfilter voor verwijdering van organische microverontreinigingen en PFAS uit AWZI-effluent. STOWA-rapport 2023-54. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort.

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

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

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

Zhang, W., Pang, S., Lin, Z., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., 2021. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. Environ. Pollut. 272, 115908. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115908.

BIJLAGE 1

GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN TERMEN

4:2 FTS	2-(perfluorbutyl)ethaan-1-sulfonzuur (4:2 fluortelomeersulfonzuur)
6:2 FTS	2-(perfluorhexyl)ethaan-1-sulfonzuur (6:2 fluortelomeersulfonzuur)
8:2 diPAP	8:2 polyfluoroalkyl phosphate diester
8:2 FTS	2-(perfluoroctyl)ethaan-1-sulfonzuur (8:2 fluortelomeersulfonzuur)
10:2 FTS	2-(perfluordecyl)ethaan-1-sulfonzuur (10:2 fluortelomeersulfonzuur)
AOF	Analyse op Adsorbeerbaar Organisch Fluor
Br-PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur (vertakt)
Br-PFOA	Perfluoroctaanzuur (vertakt)
Br-PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur (vertakt)
Cx	Aanduiding voor het aantal koolstofatomen in de gefluoreerde keten
Da	Dalton. Eenheid voor de molecuulgrootte. 1 Dalton (Da) komt overeen met een molecuulgrootte met een molecuulgewicht van 1 g/mol.
Dalton	1 Dalton (Da) komt overeen met een molecuulgrootte met een molecuulgewicht van 1 g/mol.
dnf	Een maat voor de poriegrootte van de membranen die het bedrijf NX filtratieon gebruikt voor nanofiltratie. Dnf staat voor direct nanofiltration.
DOC	Dissolved organic carbon: opgelost anorganisch koolstof
DONA	4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur
Debietsproportioneel	Het verzamelde monster is representatief voor optredende fluctuatie in de geloosde stroom effluent dat de rioolwaterzuiveringsinstallatie verlaat
EtFOSA	N-ethyl perfluoroctaansulfonamide
EtFOSAA	N-ethyl-perfluoroctaan sulfonamidoazijnzuur
F3-MSA	Trifluormethaansulfonzuur
FEtSA	Pentafluorethaansulfonamide
Fingerprint	De verdeling over de verschillende individuele PFAS en de onderlinge verhouding daarin
GAK	Granulair actief kool

IE	Inwonerequivalent (IE). Inwonerequivalenten worden gebruikt om de capaciteit en de belasting van een rwzi uit te drukken. Er zijn verschillende soorten IE. De belasting (of vuillast) kan afkomstig zijn uit huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater, afstromend hemelwater en/of rioolvreemd water.
IE150	Inwonerequivalent gebaseerd op een zuurstofbindend vermogen van 150 gram zuurstof per dag.
H_2O_2	Waterstofperoxide
IPMV	Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit afvalwater
L-PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur (lineair)
L-PFOA	Perfluoroctaanzuur (lineair)
L-PFOS	perfluoroctaansulfonzuur (lineair)
ng/l	Nanogram per liter, oftewel een miljardste gram per liter
N-MeFOSAA	N-methylperfluoroctaansulfonamidoazijnzuur
O_3	Ozon
PAK	Poeder actief kool
PACAS	Powdered activated carbon in activated sludge
PFAS	Per- en polyfluoralkylstoffen
PFAS(x)	Gebruikt wanneer PFAS concentraties zijn gesommeerd; x geeft het aantal PFAS verbindingen aan dat is meegenomen in de sommatie
PFBA	Perfluorbutaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFCA	Perfluoroalkyl carboxylic acid; perfluoralkylcarbonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFDoA	Perfluordodecaanzuur
PFEtS	Perfluorethaansulfonzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur
PFHpA	Perfluorheptaanzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFOA	Perfluoroctaanzuur
PFOS	Perfluoroctaansulfonzuur
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPeS	Perfluorpentaansulfonzuur
PFPrA	Perfluorpropaanzuur

PFSA	Perfluoralkyl sulfonic acid; perfluoralkylsulfonzuur
PFTDA	Perfluortridecaanzuur
PFUdA	Perfluorundecaanzuur
Rwzi	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
TFA	Trifluorazijnzuur
TFMS	Trifluormethaansulfonzuur
TOP	Analyse op Total Oxidizable Precursors (Totaal Oxideerbare Precursors)
µg/l	Microgram per liter, oftewel een miljoenste gram per liter
UV	Ultraviolet licht

BIJLAGE 2

TOELICHTING OP ONDERZOCHTE PFAS EN GEDRAG IN DE WATERZUIVERING

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

ALGEMEEN

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

PFAS zijn persistent, mobiel en nauwelijks biologisch afbreekbaar. Vanwege hun slechte afbreekbaarheid worden ze ook wel 'forever chemicals' genoemd: wat eenmaal in het milieu terecht komt, verdwijnt daar niet meer zomaar uit. Van sommige PFAS is aangetoond dat ze toxisch en/of bioaccumulerend zijn. De stoffen PFOS, PFOA en GenX behoren tot de zogenaamde Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS). Een aantal andere stoffen uit de PFAS groep staan op de lijst van potentiële ZZS (pZZS).
Kenmerkend voor PFAS is dat ze bestaan uit een of meerdere koolstofketens, met daaraan fluoratomen. De koolstofketen kan volledig met fluoratomen bezet zijn (perfluoralkylstoffen) of onvolledig met fluoratomen bezet zijn (polyfluoralkylstoffen). Er bestaan zeer veel verschillende PFAS, schattingen lopen uiteen van 3.000 — 10.000 stoffen[15]. Het aantal koolstofatomen (C) wordt gebruikt om de lengte van de koolstofketen aan te duiden. Zo wordt perfluoroctaanzuur (PFOA) ook wel C8 genoemd.

PFAS kunnen opgedeeld worden in verschillende groepen, zie figuur 1. Een uitgebreide toelichting op verschillende groepen van PFAS valt buiten de reikwijdte van dit onderzoek. De naamgeving van PFAS is complex en niet altijd eenduidig. De in de meetcampagne onderzochte groepen van PFAS[16] worden in in deze bijlage kort toegelicht.

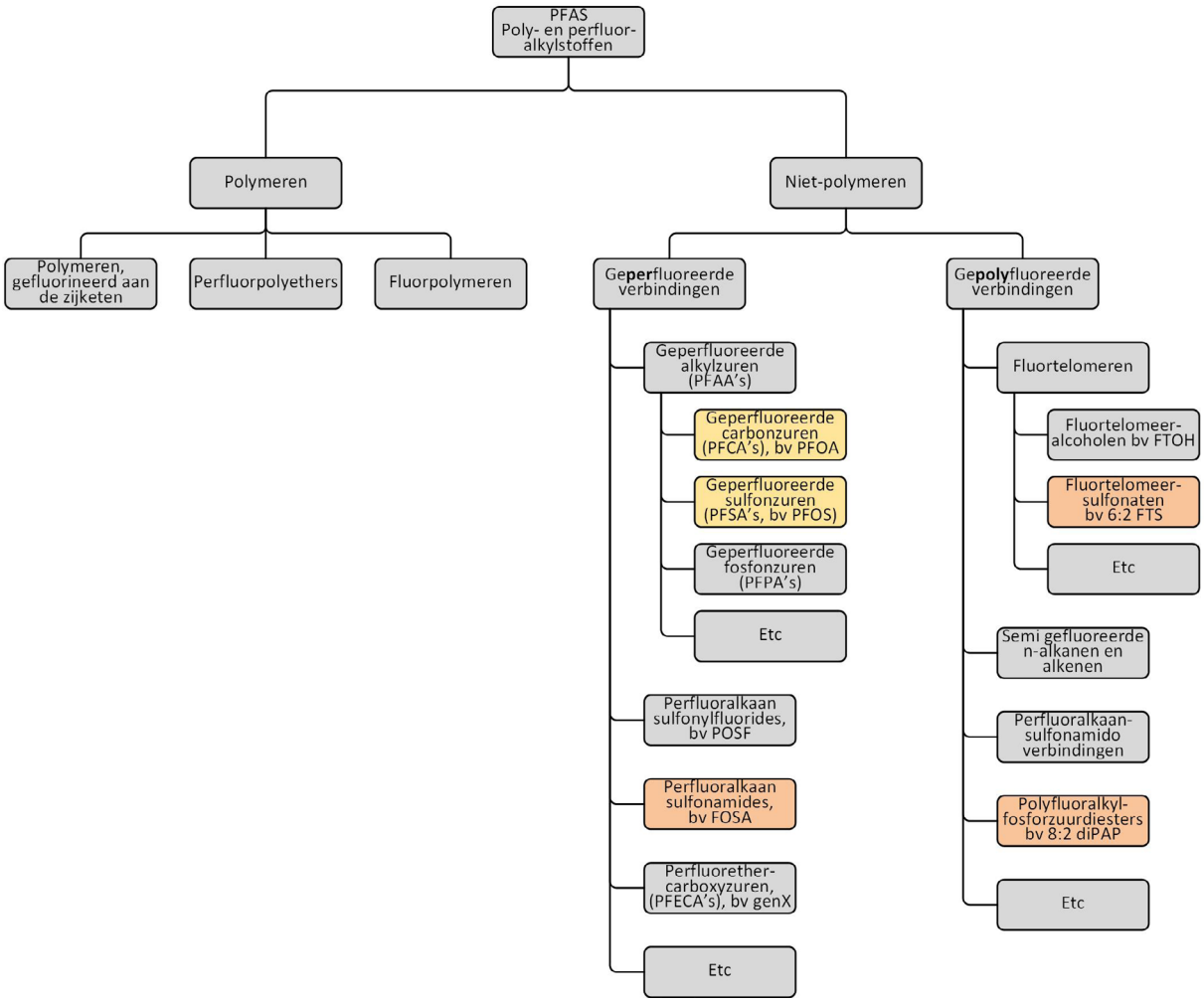
Voor het gedrag in de waterzuivering zijn PFAS precursors van belang. De verbinding van fluor met koolstof is heel sterk. Volledig met fluor bezette koolstofketens zijn dan ook zeer stabiel en breken niet of nauwelijks af. PFAS precursors hebben, naast een of meerdere volledig met fluoratomen bezette koolstofketens, ook andere structuren in het molecuul die minder stabiel zijn. PFAS precursors kunnen daardoor afbreken. Dit gebeurt ook in rwzi's. In veel gevallen worden andere precursors als tussenstap in het afbraakproces gevormd. In alle gevallen worden als eindproduct stabiele PFAS met een ketenlengte van C4 tot en met C8 gevormd. Zonder emissiereductie van PFAS precursors wordt de emissiereductie van

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

16 De volledige lijst met geanalyseerde individuele PFAS is terug te vinden in bijlage 5.

stabiele PFAS zoals PFOA en PFOS dan ook lastig. Precursors krijgen om die reden steeds meer aandacht. Verderop in deze bijlage wordt een uitgebreidere toelichting gegeven op het gedrag van PFAS in de waterzuivering, de afbraak van precursors en welke tussenproducten en stabiele eindproducten hierbij kunnen ontstaan.
De in de meetcampagne onderzochte groepen van PFAS en hun gedrag in de waterzuivering worden in deze bijlage kort toegelicht. De volledige lijst met geanalyseerde individuele PFAS is terug te vinden in bijlage 5. De toelichting op de groepen van PFAS is grotendeels overgenomen uit Pancras et al. (2018).

FIGUUR 1 **GROEPEN VAN PFAS. OVERGENOMEN UIT DERKSEN & BALTUSSEN (2021). DE IN DEZE MEETCAMPAGNE ONDERZOCHTE STOFGROEPEN ZIJN GEEL (STABIELE PFAS) OF ORANJE (PFAS PRECURSORS) WEERGEGEVEN EN WORDEN IN DE TEKST KORT TOEGELICHT**



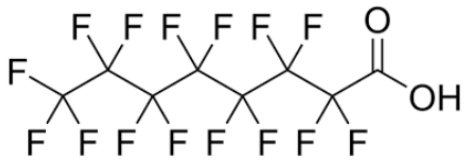
ONDERZOCHTE GROEPEN VAN PFAS

PFCA's: PFOA-gerelateerde stoffen

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

PFOA heeft 8 koolstofatomen, bestaande uit zeven geperfluoreerde koolstofatomen en een carbonzuur groep met daarin het achtste koolstofatoom (zie figuur 2 voor de structuur van PFOA).

FIGUUR 2 **CHEMISCHE STRUCTUUR VAN PFOA**



PFSA's: PFOS-gerelateerde stoffen

Perfluoralkylsulfonzuren (PFSA's) zijn stoffen die bestaan uit een keten van volledig gefluoreerde koolstofatomen met een sulfonaat groep als functionele groep aan het laatste koolstofatoom. De geperfluoreerde sulfonzuren hebben koolstofketens variërend in lengte, in het algemeen van C2 tot C16. De lengte van de koolstofketens is terug te zien in de naamgeving van de componenten. PFOS, oftewel perfluoroctaansulfonzuur, bestaat uit een keten van acht volledig gefluoreerde koolstofatomen met een sulfonaat groep als functionele groep aan het laatste koolstofatoom (zie figuur 3 voor de structuur van PFOS). PFOS is het meest bekende perfluoralkylsulfonzuur. In toenemende mate worden PFSA's met korte ketens gebruikt als vervanger van PFOS, bijvoorbeeld PFBS (perfluorbutaansulfonzuur, een C4 PFSA).

FIGUUR 3 **CHEMISCHE STRUCTUUR VAN PFOS**

Fluortelomeersulfonaten, polyfluoralkylfosforzuurdiesters en perfluoralkaansulfonamides: precursors

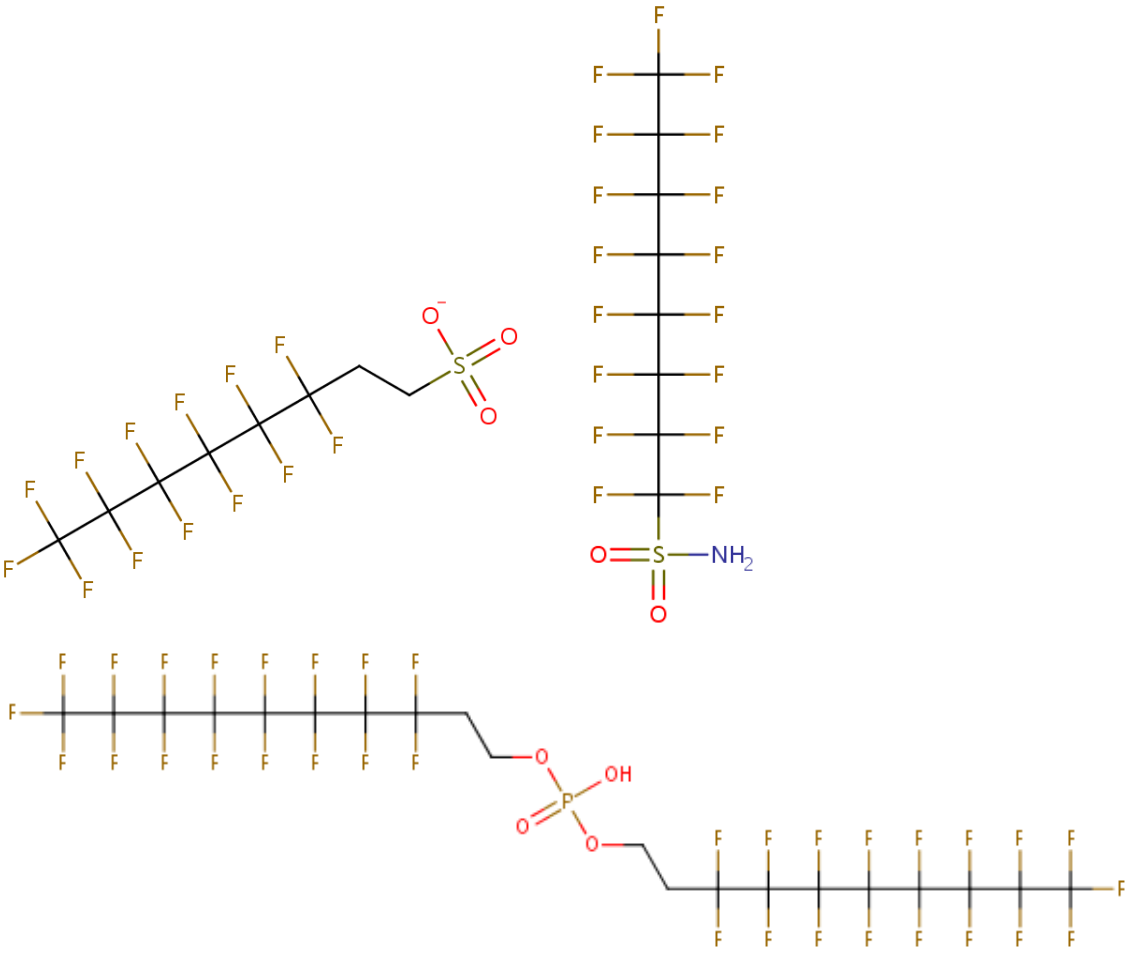
Precursors zijn PFAS die kunnen worden afgebroken tot stabiele PFCA's of PFSA's. Dit kunnen fluortelomeer afgeleide stoffen zijn, maar ook gefluoreerde polymeren met een of meer poly- of pergefluoreerde zijketens (OECD, 2018). Er zijn zeer veel mogelijke precursors. Door OECD (2018) zijn er meer dan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

1. Fluortelomeersulfonaten
   Een voorbeeld van deze stofgroep is 6:2 fluortelomeer sulfonaat (6:2 FTS). 6:2 FTS bestaat uit 6 volledig gefluoreerde koolstofatomen, 2 niet gefluoreerde koolstofatomen en een sulfonaatgroep. Het is een voorbeeld van een PFCA-precursor. 6:2 FTS wordt voor verschillende doeleinden als vervanger van PFOS gebruikt, onder andere in brandblusschuim en als oppervlakte-actieve stof bij industriële toepassingen.

2. Polyfluoralkylfosforzuurdiesters
   Een voorbeeld van deze stofgroep is 8:2 fluortelomeer fosfaatdiester (8:2 diPAP). PAP's worden onder andere gebruikt in de papierindustrie.

3. Perfluoralkaansulfonamides
   Een voorbeeld van deze stofgroep is perfluoroctaansulfonamide (PFOSA). Dit is een voorbeeld van een precursor die kan afbreken tot PFOS.

FIGUUR 4 CHEMISCHE STRUCTUUR VAN 6:2 FTS (LINKSBOVEN), 8:2 DIPAP (ONDER) EN PFOSA (RECHTSBOVEN). BRON: WWW.COMPTOX.EPA.GOV



GEDRAG VAN PFAS IN DE WATERZUIVERING

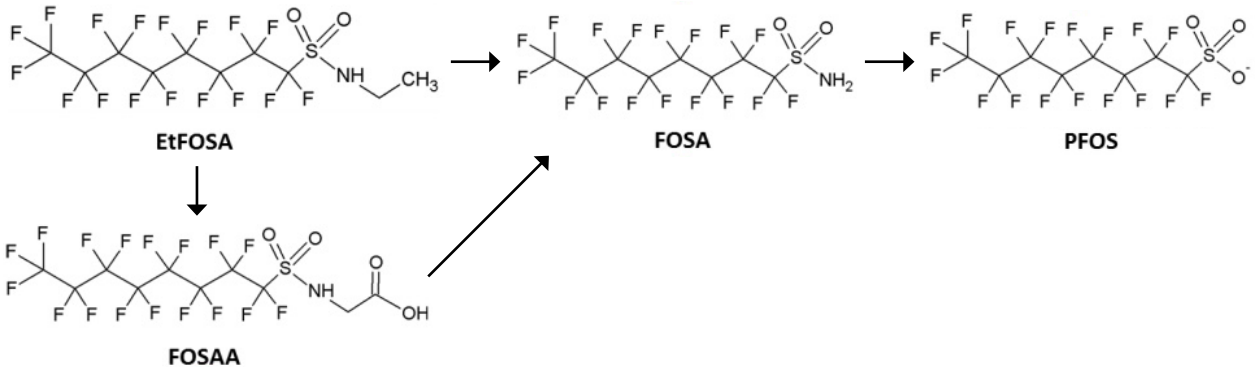
Afbraak

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

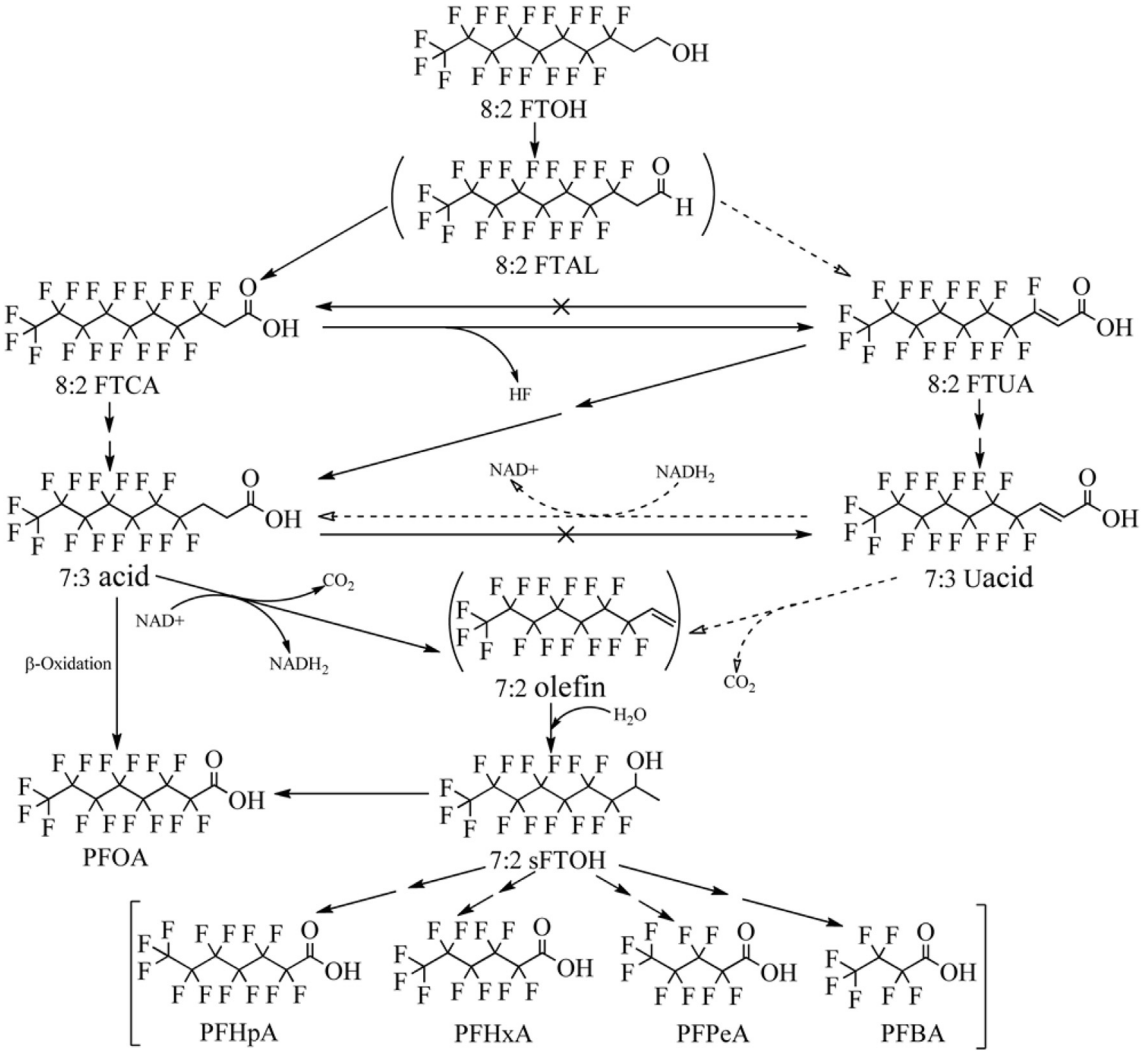
Op basis van literatuur en de meetcampagne van Derksen & Baltussen (2021), concluderen Van Gijn et al. (2021) dat de gehalten van de meeste perfluorverbindingen (zoals PFOS en PFOA gerelateerde stofgroepen) toenemen in de rwzi, hetgeen verklaard kan worden door vorming van deze stoffen uit precursors.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

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

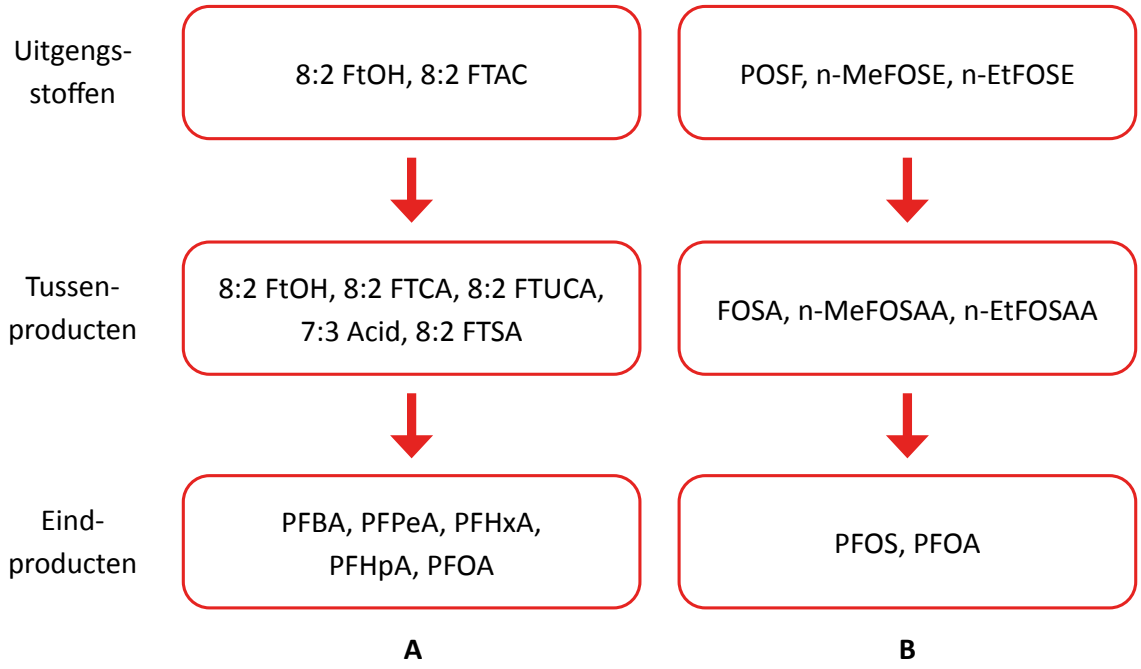
FIGUUR 5 **EEN VOORBEELD VAN AFBRAAK VAN PERFLUOROCTAANSULFONAMIDES (ZABALETA ET AL., 2018)**



FIGUUR 6 **EEN VOORBEELD VAN DE AFBRAAK VAN DE PERFLUORTELOMEERALCOHOL 8:2 FTOH (LI ET AL., 2018)**



FIGUUR 7 **EEN VOORBEELD VAN DE AFBRAAK VAN ENKELE PERFLUORTELOMEER VERBINDINGEN (A) EN PERFLUORSULFONAMIDES (B)**



Sorptie

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

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

Vervluchtiging

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

BIJLAGE 3

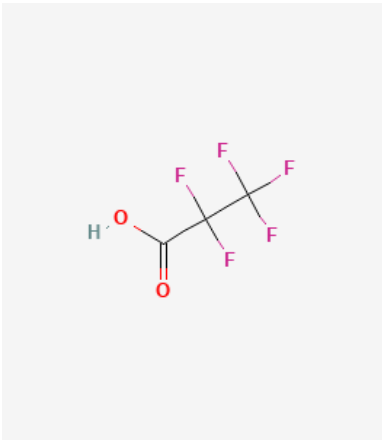
MONSTERDATA

Principe / technologie	Subcategorie	Opmerking	Rwzi	PFAS onderzoek	Datum 1	Datum 2	Datum 3	Datum 4	Datum 5	Datum 6	Datum 7	Datum 8	Datum 9	Datum 10
Pilot installaties														
1. Adsorptie aan Poeder Actiefkool (PAK)														
PAK+doek			Vinkel	nee										
PACAS Nereda			Simpelveld	ja	08-03-2022	15-03-2022								
PAK+O_3		ook bij oxidatie	Leiden Noord	ja	22-09-2022	13-10-2022								
2. Adsorptie aan Granulair Actiefkool (GAK)														
O_3-STEP	niet belucht	ook bij oxidatie	Horstermeer	ja	13-06-2022	04-10-2022								
upflow GAK	niet belucht, continu		Hapert	ja	18-01-2022	25-01-2022								
BODAC+O_2	belucht		Emmen	ja	16-05-2023	30-05-2023								
Bio-GAK	belucht, continu		Emmen	ja	16-05-2023	30-05-2023								
BO_3	combinatie van oxidatie en biologische afbraak, belucht GAK	ook bij oxidatie	Horstermeer	ja	02-02-2023									
3. Adsorptie aan overige niet-fossiele materialen														
DEX-filter			Lelystad	ja	13-06-2023	10-07-2023								
AdOx			Leiden Noord	ja	21-04-2023	12-05-2023	26-05-2023							
4. Oxidatieve technieken														
ZF+UV/H_2O_2			Aarle Rixtel	nee										
O_3+ultrasound			Winterswijk	nee										
O_3-STEP	combinatie van oxidatie en actief kool	ook bij GAK	Horstermeer	ja	13-06-2022	04-10-2022								
PAK+O_3	combinatie van oxidatie en actief kool	ook bij PAK	Leiden Noord	ja	22-09-2022	13-10-2022								
Microforce	combinatie van oxidatie en biologische afbraak		Walcheren	ja	17-08-2023	30-08-2023								
BO_3	combinatie van oxidatie en biologische afbraak, belucht GAK	ook bij GAK	Horstermeer	ja	02-02-2023									
NF+H_2O_2	combinatie van oxidatie en nanofiltratie	ook bij filtratie	Asten	ja	06-09-2022	13-09-2022	04-10-2022	11-10-2022	24-01-2023	15-11-2022	07-02-2023	14-02-2023	24-05-2022	21-06-2022
O_3+keramische MF	combinatie van oxidatie en microfiltratie	ook bij filtratie	Wervershoof	ja	18-07-2022	19-07-2022								
5. Filtratietechnieken in combinatie met oxidatie														
NF+UV/H_2O_2	combinatie van oxidatie en nanofiltratie	ook bij oxidatie	Asten	ja	06-09-2022	13-09-2022	04-10-2022	11-10-2022	24-01-2023	15-11-2022	07-02-2023	14-02-2023	24-05-2022	21-06-2022
O_3+keramische MF	combinatie van oxidatie en microfiltratie	ook bij oxidatie	Wervershoof	ja	18-07-2022	19-07-2022								
Demo installaties														
PACAS			Leiden Noord	ja	14-05-2023	15-05-2023								
Ozon			Houten	ja	13-06-2023	11-07-2023								
Ozon			Wervershoof	ja	25-07-2022	26-07-2022								

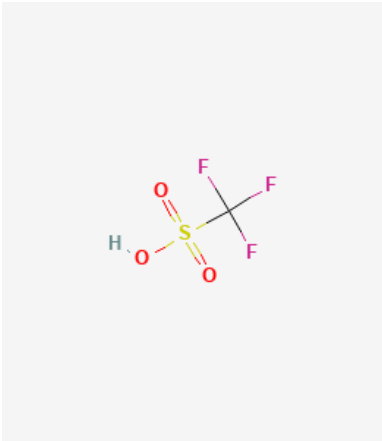
BIJLAGE 4

ONDERZOCHTE ULTRAKORTE KETENS

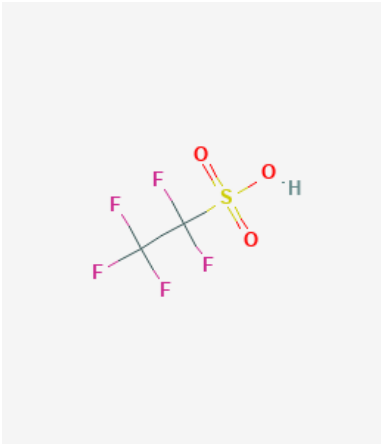
Trifluoroacetic acid (TFA; C1; CAS-nr 76-05-01)



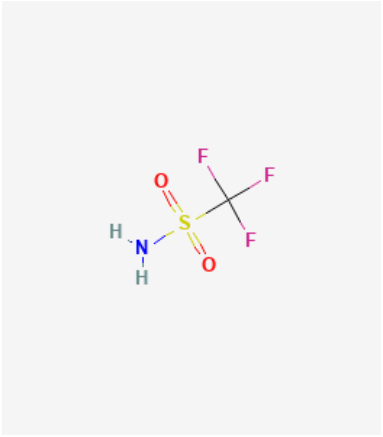
Perfluoropropanoic acid (PFPrA; C3; CAS-nr 422-64-0)



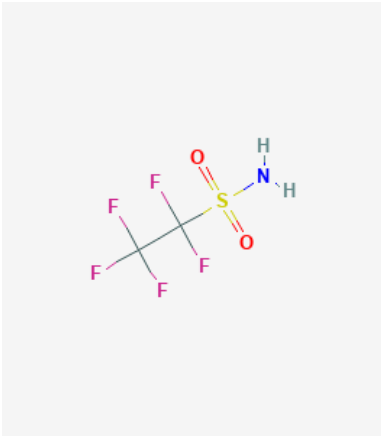
Trifluoromethanesulfonic acid (TFMS; C1; CAS-nr 1493-13-6)



Pentafluoroethanesulfonic acid (PFEtS; C2; CAS-nr 354-88-1)



Trifluoromethane sulfonamide (geen afkorting; C1; CAS-nr 421-85-2)



Pentafluoroethane sulfonamide (FEtSA; C2; CAS-nr 78491-70-0)

BIJLAGE 5

ANALYSEPAKKET EN RAPPORTAGEGRENZEN

STANDAARDPAKKET PFAS

Ook geanalyseerd na oxidatie in de TOP-analyse

Cx = aantal koolstofatomen, RG = rapportagegrens

KWR pakket PFAS C18	Afkorting	Keten lengte	Cas nummer	Rapportagegrens (ng/L) effluent
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	C4	375-22-4	1,0
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	C5	2706-90-3	1,0
Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	C6	307-24-4	1,0
Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	C7	375-85-9	1,0
Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	C8	335-67-1	1,0
Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	C9	375-95-1	1,0
Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	C10	335-76-2	1,0
Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA	C11	2058-94-8	1,0
Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoDA	C12	307-55-1	1,0
Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTrDA	C13	72629-94-8	6,0
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	C14	376-06-7	6,0
4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	4:2 FTS	C6	757124-72-4	1,0
6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTS	C8	27619-97-2	1,0
8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	8:2 FTS	C10	39108-34-4	1,0
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPODA	C6	13252-13-6	1,0
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	DONA/NaDONA	C7	919005-14-4	1,0
9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9ClPF3ONS/F-53B	C8	73606-19-6	1,0
11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl-PF3OUdS/F-53B	C10	763051-92-9	1,0
Perfluoro-n-butanesulfonic acid	PFBS	C4	375-73-5	1,0
Perfluoropentane sulfonic acid	PFPS/PFPeS	C5	2706-91-4	1,0
Perfluoro-n-hexanesulfonic acid	PFHxS	C6	355-46-4	1,0
Perfluoro-n-heptanesulfonic acid	PFHpS	C7	375-92-8	1,0
Perfluoro-n-octanesulfonic acid	PFOS	C8	1763-23-1	1,0
Perfluoro-n-nonane sulfonic acid	PFNS	C9	474511-07-4	1,0
Perfluoro-n-decanesulfonic acid	PFDS	C10	335-77-3	1,0
Perfluoro-1-butanesulfonamide	FBSA	C4	30334-69-1	1,0
Perfluoro-1-hexanesulfonamide	FHxSA	C6	41997-13-1	1,0
Perfluoro-1-octanesulfonamide	FOSA	C8	754-91-6	1,0
N-methylperfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NMeFOSAA	C8	2355-31-9	1,0
N-ethylperfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NEtFOSAA	C8	2991-50-6	1,0

PAKKET ULTRAKORTE KETENS

Resultaten zijn indicatief

Cx = aantal koolstofatomen, RG = rapportagegrens

KWR pakket PFAS zeer korte keten	Afkorting	Keten lengte	Cas nummer	Rapportagegrens (ng/L) effluent
Trifluoroacetic acid	TFA	C1	76-05-1	40
Perfluoropropanoic acid	PFPrA	C3	422-64-0	20
Trifluoromethanesulfonic acid	TFMS/F3-MSA	C1	1493-13-6	4,0
Perfluoroethane sulfonic acid	PFEtS	C2	354-88-1	2,0
Trifluoromethane sulfonamide	-	C1	421-85-2	10
Pentafluoroethane sulfonamide	FEtSA	C2	78491-70-0	2,0

BIJLAGE 6

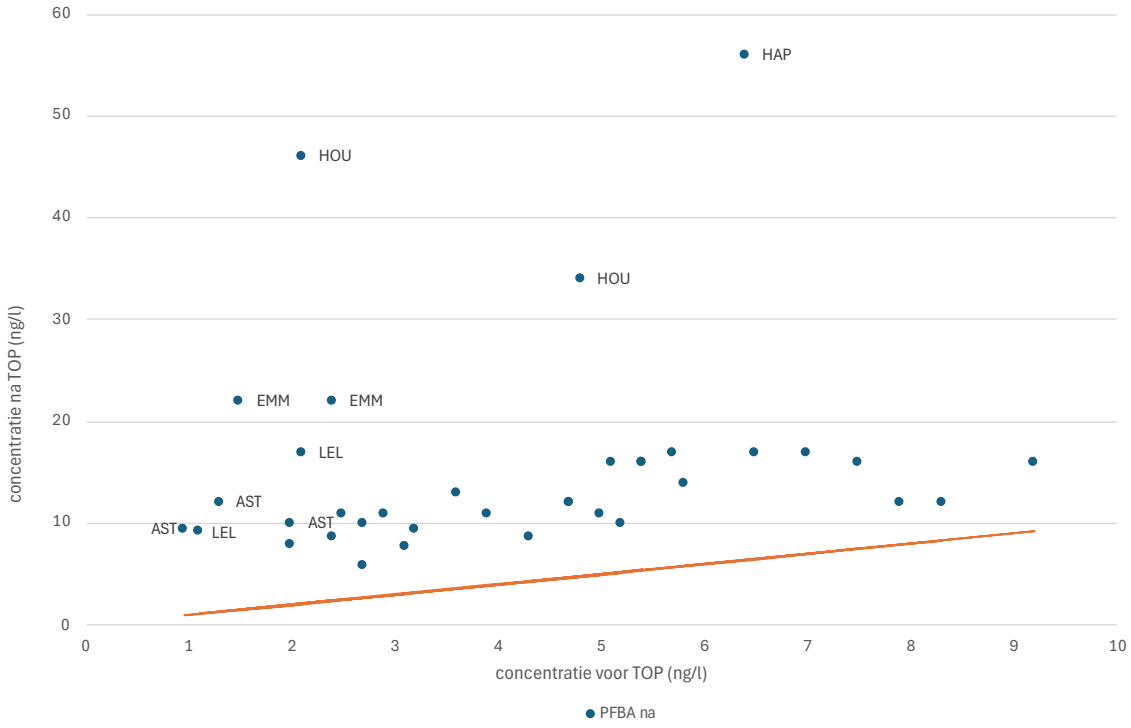
ANALYSERESULTATEN

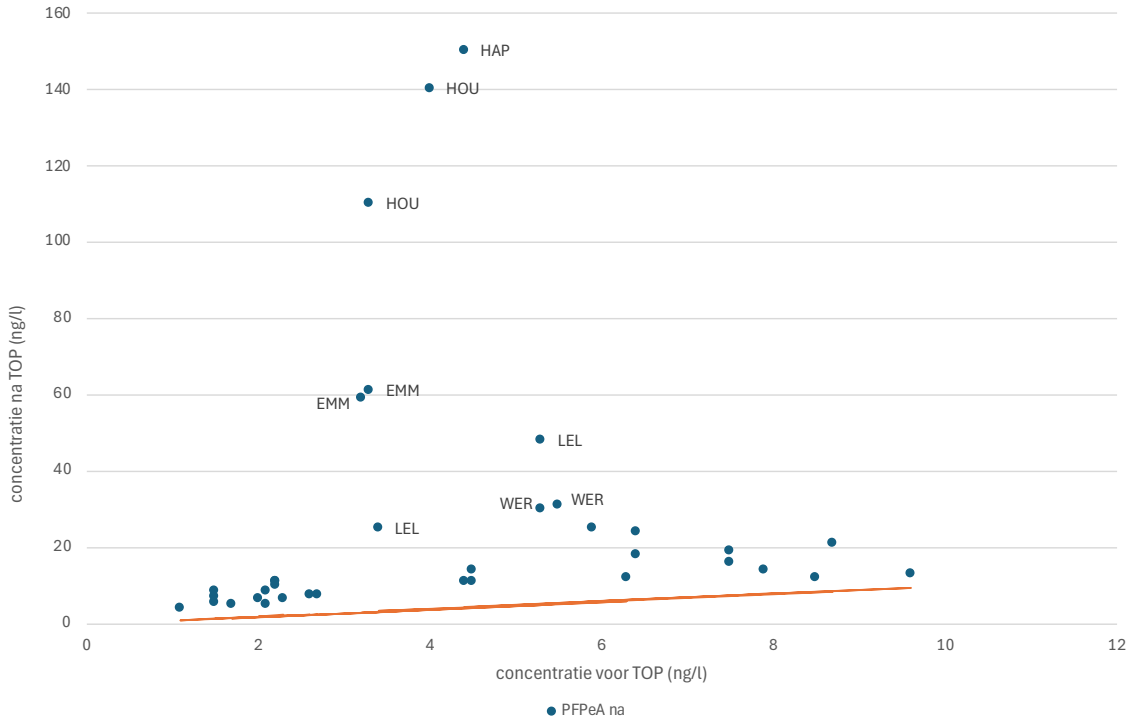
Voor deze bijlage wordt verwezen naar het Excelbestand ‘Analyseresultaten verwijdering van PFAS bij vergaande zuiveringstechnieken.xlsx’. Deze bijlage wordt op verzoek toegestuurd.

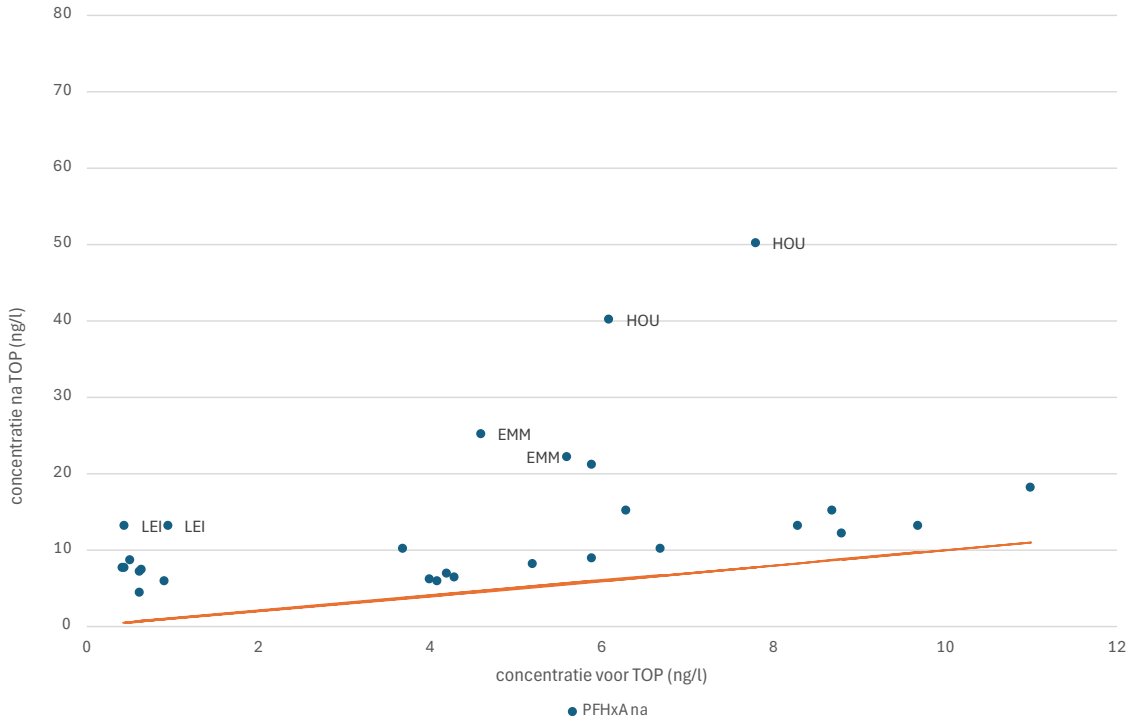
BIJLAGE 7

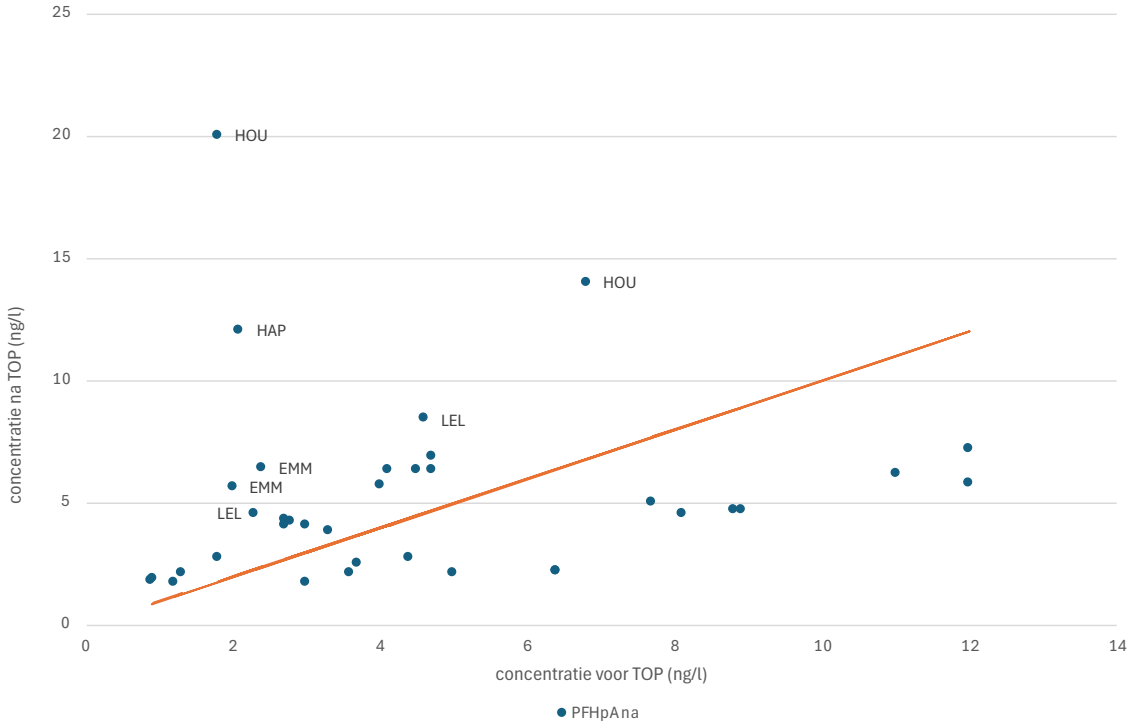
FIGUREN CONCENTRATIES NA TOP ANALYSE IN HET REGULIERE EFFLUENT

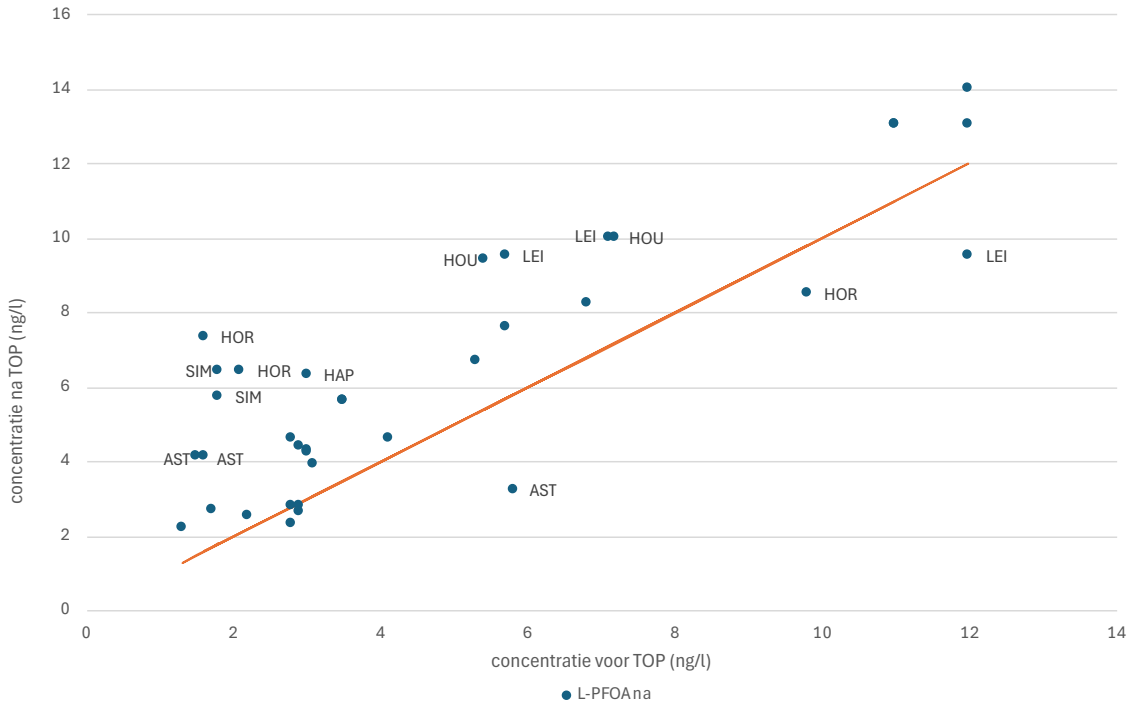
In de hiernavolgende figuren zijn voor het reguliere effluent per aangetroffen PFAS de concentratie na oxidatie in de TOP analyse uitgezet tegen de concentratie voor oxidatie. De oranje lijn geeft de 1 op 1 relatie aan. Let op dat de schaal per figuur verschilt. Opvallende datapunten zijn gelabeld met de eerste drie letters van de betreffende rwzi.

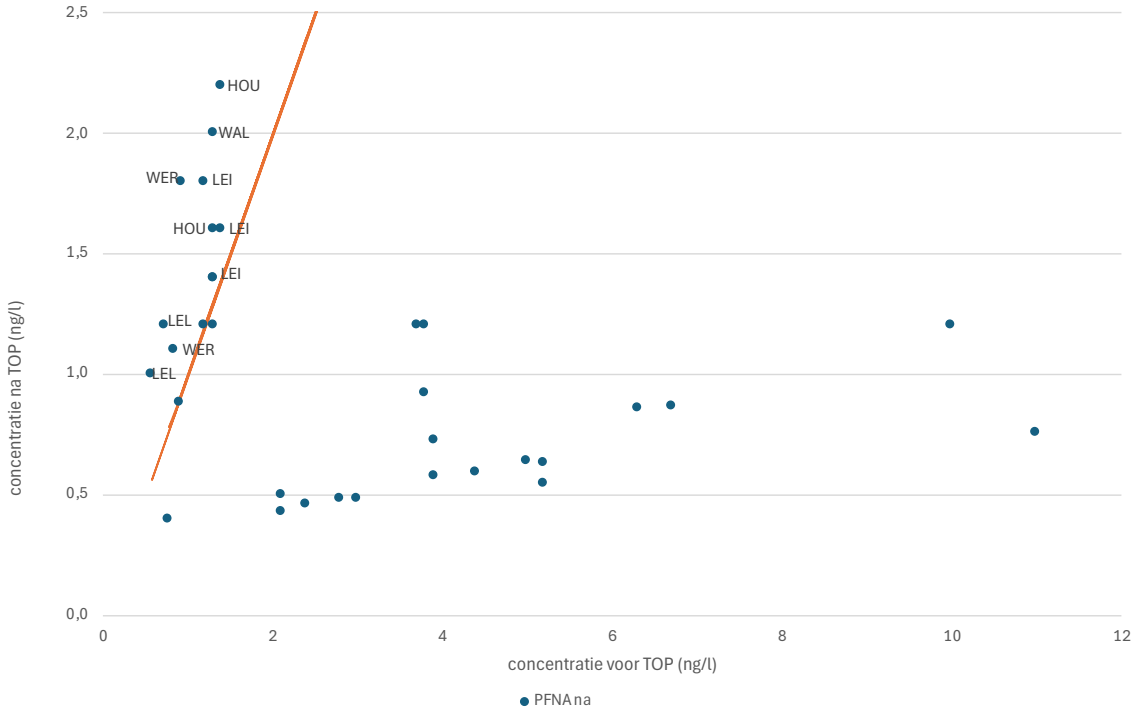


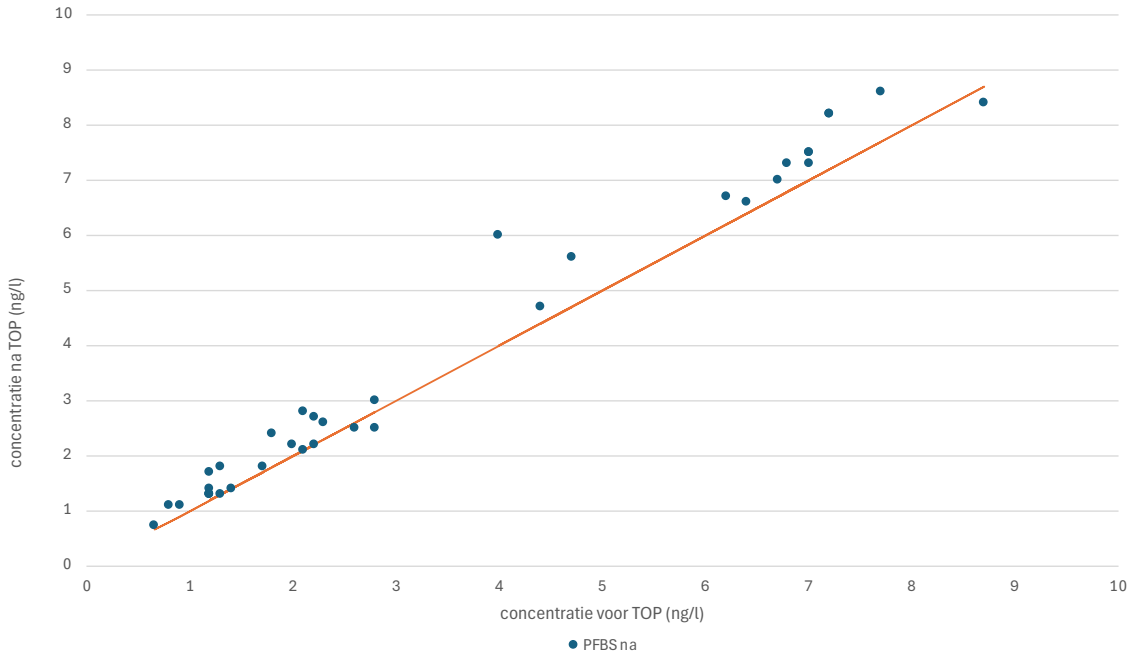

160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
HAP
HOU
HOU
EMM
EMM
LEL
WER
WER
LEL
PFPeA na

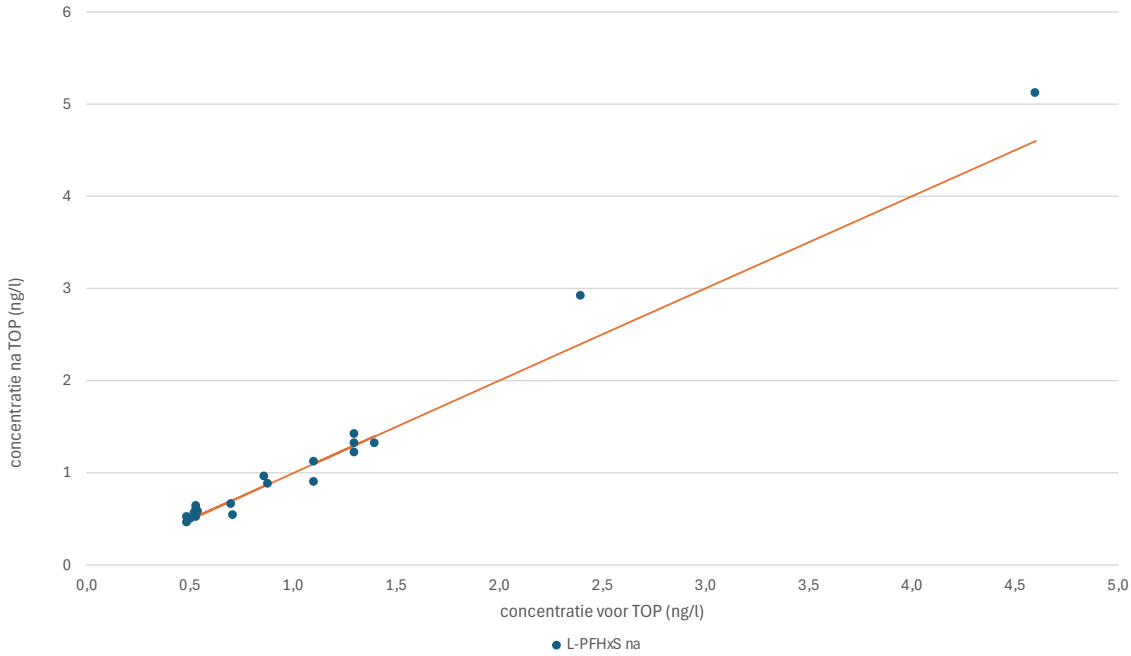

80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
12
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
HOU
HOU
EMM
EMM
LEI
LEI
PFHxA na

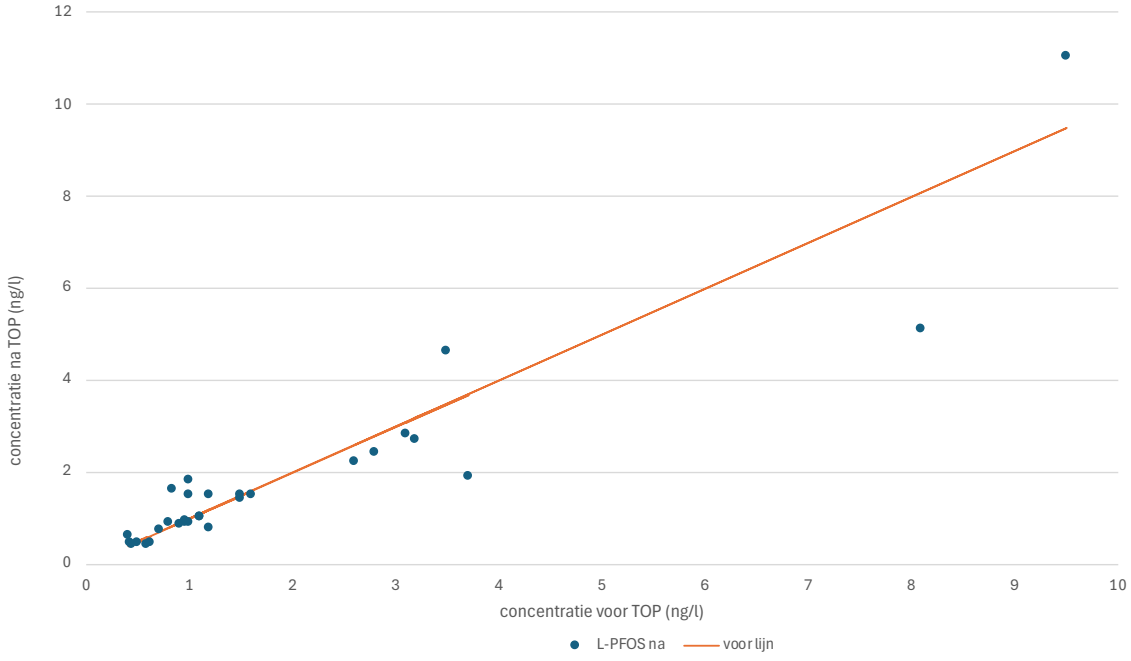

25
20
15
10
5
0
HOU
HOU
HAP
LEL
EMM
EMM
LEL
0
2
4
6
8
10
12
14
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
PFHpAna


16
14
12
10
8
6
4
2
0
LEI
HOU
HOU
LEI
LEI
HOR
HOR
SIM
HOR
HAP
SIM
AST
AST
AST
0
2
4
6
8
10
12
14
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
L-PFOAna


2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0
2
4
6
8
10
12
HOU
WAL
WER
LEI
HOU
LEI
LEI
LEL
WER
LEL
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
PFNA na


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
concentratie na TOP (ng/l)
concentratie voor TOP (ng/l)
PFBS na


6
5
4
3
2
1
0
concentratie na TOP (ng/l)
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
concentratie voor TOP (ng/l)
L-PFHxS na


12
10
8
6
4
2
0
concentratie na TOP (ng/l)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
concentratie voor TOP (ng/l)
L-PFOS na
voor lijn