



PFAS

KUNNEN WE DE ANALYSES WEL VERTROUWEN?

12 december 2019

Jaap-Willem Hutter



BodemBreed
FORUM

Inhoud

A. Wie ben ik?	3
B. De analyse van PFAS in het laboratorium	4
C. Hoe betrouwbaar zijn de analyses?	5
D. Ontwikkelingen 2020 mbt analyses	10



BodemBreed
FORUM

Wie ben ik?

- Technisch Directeur Synlab A&S Rotterdam
- Voorzitter Fenelab Sectorcommissie Milieu
- Voorzitter SIKB sectie Analyses
- Voorzitter NEN normcommissie Milieukwaliteit
- Voorzitter CEN/TC 444, WG6 (Cross cutting issues)
- Lid diverse werkgroepen internationale standaardisatie (CEN, ISO)



Analyse op PFAS

- Grond / waterbodem
 - Monster voorbehandeling conform AS3000 / AP04 (resp. 140g of 250g deelmonster, cryogeen malen)
 - Voordrogen: 40 °C of vriesdrogen
 - Methanol extractie
 - Optioneel: opzuivering, concentratie van het extract
 - Meting met LCMSMS
 - Rapp. Grens: 0,1 µg/kgds per component



Analyse op PFAS

- Grondwater
 - Hoge rapp. grenzen (10 ng/l): directe injectie LCMSMS
 - Lage rapp. Grenzen (~ 1ng/l):
 - Concentratie m.b.v. SPE kolom, na naspoelen van de fles met Methanol
 - Indampen extract
 - 1 of 2 analyseruns op LCMSMS



BodemBreed
FORUM

Betrouwbaarheid PFAS analyses (1)

- Validatie
 - Juistheid
 - Reproduceerbaarheid
 - Blanco's
- Monsterpotten: glas of plastic?
- Ringtesten
- Accreditatie / erkenningen



Betrouwbaarheid PFAS analyses (2)

- Aantoonbaarheidsgrens (LOD), reproduceerbaarheid en recoveries
- LOD: additie (matrix) monster op LOD niveau, analyse op 10 meetdagen, na 48 uur verouderen van monster
- LOD = 3x stand.deviation

Compound	LOD (µg/kg)	RSDR (%) Level 1 µg/kg	Terugvinding (%) Level 1 µg/kg
10:2 FTS	0.06	14	94
4:2 FTS	0.04	16	93
6:2 FTS	0.06	11	98
8:2 diPAP	0.05	11	86
8:2 FTS	0.07	11	95
FOSA	0.03	10	94
HFPO-DA	0.02	4	94
N-EtFOSAA	0.04	18	94
N-MeFOSA	0.05	16	99
N-MeFOSAA	0.02	9	87
PFBA	0.04	4	96
PFBS	0.02	11	93
PFDA	0.02	6	96
PFDoDA	0.03	9	92
PFDS	0.05	13	98
PFHpA	0.02	3	93
PFHpS	0.02	14	91
PFHxA	0.03	4	95
PFHxDA	0.02	6	93
PFHxS	0.04	13	90
PFNA	0.02	5	98
PFOA	0.03	4	94
PFODA	0.02	7	93
PFOS	0.05	13	97
PFPeA	0.03	6	95
PFPeS	0.04	13	92
PFTeDA	0.02	7	93
PFTeDA	0.02	9	94
PFUnDA	0.03	5	95
PFOS branched	0.05	19	n.a ¹
PFOA branched	0.06	13	n.a



Betrouwbaarheid PFAS analyses (3)

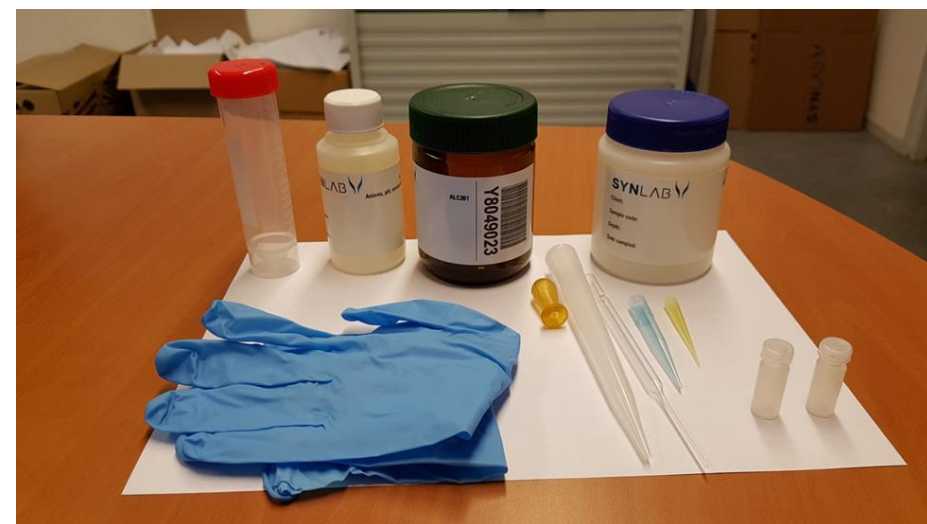
Compound	Terugvinding (%) Level 1 µg/kg
10:2 FTS	107
4:2 FTS	113
6:2 FTS	110
8:2 diPAP	84
8:2 FTS	123
FOSA	70
HFPO-DA	100
N-EtFOSAA	120
N-MeFOSA	107
N-MeFOSAA	95
PFBA	107
PFBS	96
PFDA	99
PFDoDA	106
PFDS	99
PFHpA	99
PFHpS	94
PFHxA	97
PFHxDA	92
PFHxS	113
PFNA	109
PFOA	97
PFODA	99
PFOS	100
PFPeA	97
PFPeS	98
PFTeDA	100
PFTrDA	92
PFUnDA	107

- Is glazen pot wel geschikt?
 - Additie aan zand, 48 uur op rollerbank, recovery: zie tabel hiernaast.
 - ➔ PFAS hecht bij zand-monsters niet aan glas!
 - ➔ glas is net zo goed als kunststof voor grondmonsters

Betrouwbaarheid PFAS analyses (4)

Blanco's op het lab

- Eindeloos veel materialen op het lab getest:
bijv. handschoenen, gebruikte chemicaliën en “glas”werk, maalproces, monsterpotten → alles < 0,1 µg/kg
- LCMSMS systemen speciaal voor PFAS geschikt gemaakt door leverancier



	Materiaal	Resultaat
Pasteurpipetten	Glas	< 0.1 µg/kg
Pipetpunten	Polypropyleen	< 0.1 µg/kg
Handschoenen	Nitril	< 0.1 µg/kg
Extraktie buis	Polypropyleen	< 0.1 µg/kg
Monsterfles water	Polypropyleen	< 0.1 µg/kg
Monsterpot grond	Polypropyleen	< 0.1 µg/kg
Monsterpot grond	Glas	< 0.1 µg/kg
Analyse vials	polypropyleen	< 0.1 µg/kg

Betrouwbaarheid PFAS analyses (5)

Ringtesten

- “Indicatieve” ringtest NVPG, nov. 2019
 - “schone” locatie, onder woonhuis Rotterdam (jaren `20)
 - 1 klei- en 1 veenmonster, in duplo verzonden aan 3 NL labs, na bemonstering conform AS3000. Deze week 1 Belgisch lab toegevoegd
 - Resultaten: zie volgende sheet
- Ringtest door WEPAL (geaccrediteerd voor ringtesten)
 - Loopt momenteel bij 11 laboratoria, NL, België en Zweden
 - Gedroogde grond- en waterbodemmonsters

NVPG Onderzoek

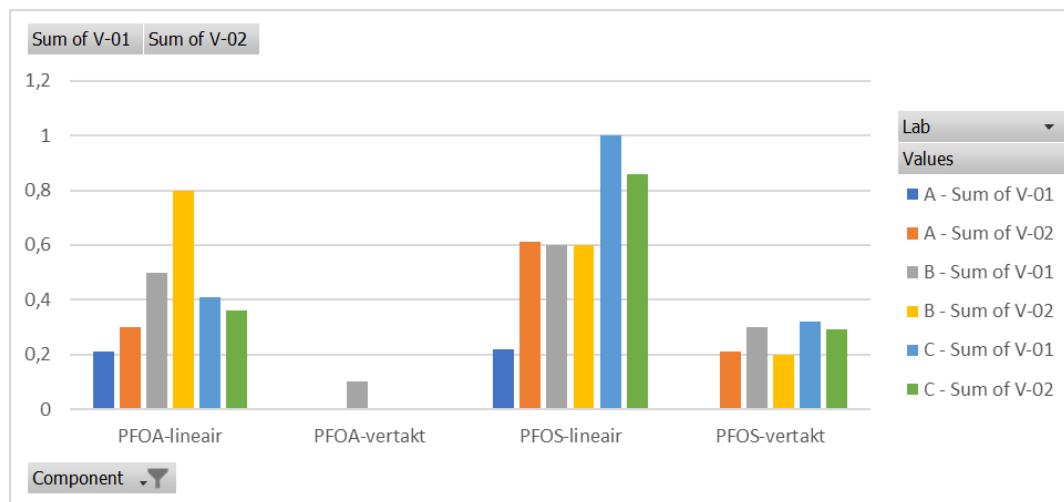
Resultaten

- Monsters geanalyseerd op 28 PFAS componenten (+ som PFOS en som PFOA), alsook op ds%, lutum% en organisch stof%
- Resultaten op hoog niveau NL labs:
 - 336 PFAS resultaten (3 laboratoria, 4 monsters met 28 resultaten per monster)
 - Voor ~ 306 van de 336 resultaten (91%): overeenstemming tussen de lab's (nl. afwezig)
 - Daarnaast: 30 resultaten waarop een spreiding zit, zie volgende slides
- Belgisch lab
 - Kleimonster identieke resultaten als NL labs
 - Veen: PFOA vergelijkbaar met NL labs, PFOS nagenoeg niet gevonden



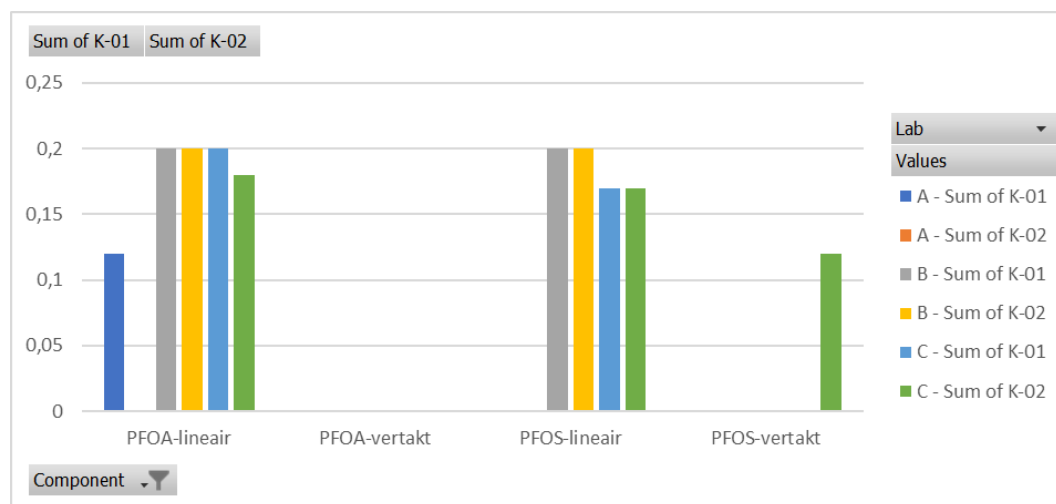
BodemBreed
FORUM

NVPG Onderzoek, 3 NL labs



PFAS

Veenmonsters



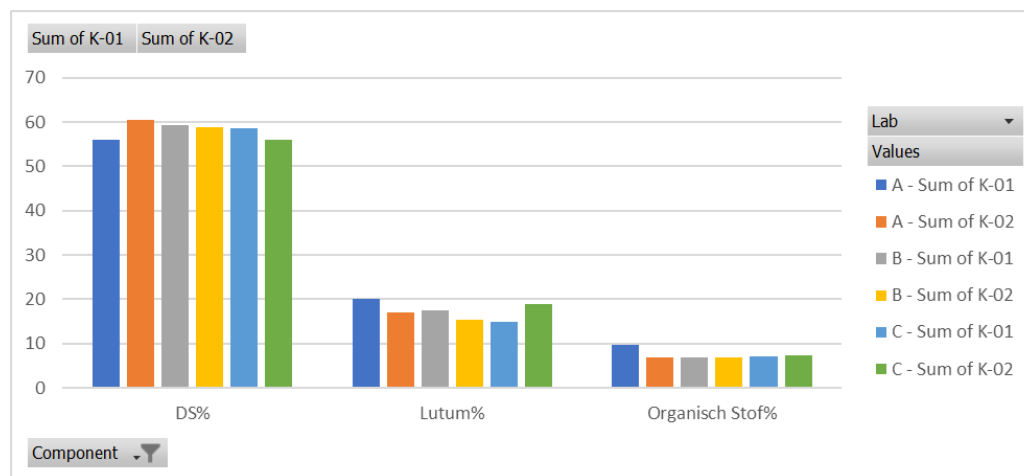
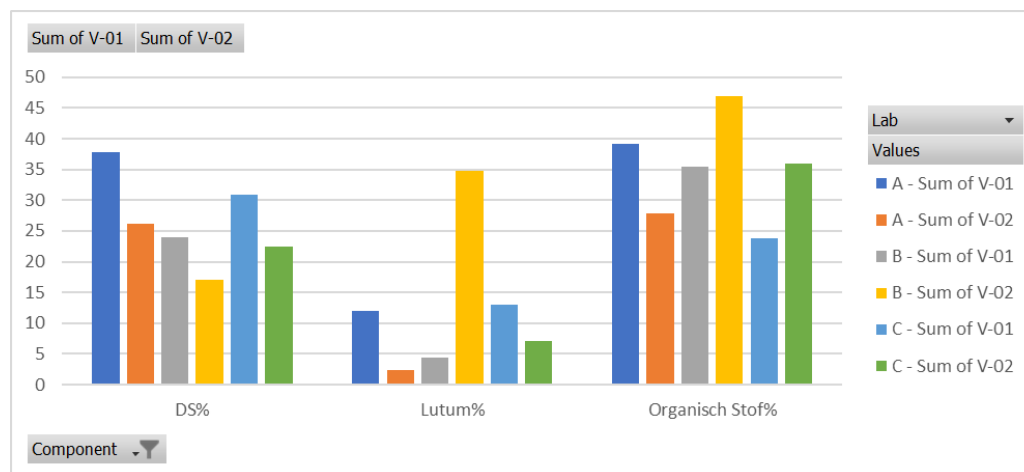
Kleimonsters

Dé plek voor bodemprofessionals



BodemBreed
FORUM

NVPG Onderzoek, 3 NL labs



Bodemkenmerken

Veenmonsters

Kleimonsters

Dé plek voor bodemprofessionals



NVPG Onderzoek, conclusies (1)

- Veenmonster zeer inhomogeen: hoge spreidingen ook voor ds%, lutum% en OS%
- Kleimonster v.w.b. bodemkenmerken veel homogener
- Klei monsters bevatten nagenoeg geen PFAS: vinden alle 3 de laboratoria
- Veenmonster: positieve gehalte aan PFOA lineair en vertakt en PFOS lineair met een spreiding van 40-60% (in klei ~80%, maar bij een gehalte van <0,1 tot 0,2 voor PFOS lineair)

Opmerking

- 50-70% tussen-lab spreiding nabij aantoonbaarheidsgrens is niet afwijkend voor lastige organische componenten!
Voorbeeld: WEPAL ringonderzoek heel 2018, homogene monsters:

p,p'-DDE (µg/kg)				p,p'-DDT (µg/kg)				Mineral oil, GC (mg/kg)			
Sample	Mean	Sd	N	Sample	Mean	Sd	N	Sample	Mean	Sd	N
687	-	-	4	687	-	-	6	687	1641	421	28
689	-	-	6	689	-	-	4	689	374.8	89.7	21
690	18.64	7.33	8	690	-	-	5	690	1488	176	20
691	27.48	17.91	10	691	75.93	33.59	9	691	346.7	55.6	21
696	-	-	5	696	-	-	3	696	406.1	110.5	26
697	-	-	7	697	-	-	6	697	589.6	83.6	20
767	-	-	6	767	-	-	4	767	598.7	86.2	21
777	10.07	2.69	11	777	-	-	6	777	612.1	158.8	29
779	-	-	6	779	-	-	2	779	993.5	282.2	28
782	-	-	4	782	-	-	4	782	373.1	84.3	20
784	-	-	6	784	1.118	0.522	14	784	516.9	129.9	97
785	-	-	7	785	-	-	2	785	772.1	195.2	26
791	2.652	1.050	8	791	-	-	2	791	418.4	79.0	30



BodemBreed
FORUM

NVPG Onderzoek, conclusies (2)

- Discussie punt
 - Wordt PFOS wellicht vals positief aangetoond door NL labs in veenrijke monsters?
 - Suggestie is dat Belgische methode beter is, want een clean-up stap bevat.
Maar: één van de NL labs heeft ook clean-up toegepast en vindt wel PFOS
 - Dus: dit verdient nader onderzoek.
Het WEPAL ringonderzoek zal ons hierbij zeer gaan helpen (resultaten beschikbaar in loop van januari) en is mogelijk aanleiding voor nadere afstemming tussen deelnemende laboratoria.

Accreditaties / erkenningen

- AS3000 en AP04 worden op dit moment aangepast
- 12/12/2019: concepten door SIKB-CCvD vrijgegeven voor commentaar
- April 2020: vaststelling definitieve versies door SIKB-CCvD
- Januari 2021: opname in Regeling Bodemkwaliteit
- Accreditatie: voor AS3000/AP04 mogelijk vanaf april 2020
- Erkenning: pas mogelijk vanaf januari 2021

Ontwikkelingen 2020

- Aanpassing referentie document Expertisecentrum m.b.t. glazen potten
- Water:
 - Ook pakket van 30 PFAS?
 - Welke grenzen gaan gelden? Strengste 0,5 – 1,0 ng/l??
- Sterk vervuilde monsters: aparte aanpak nodig?
- Uitlooggedrag
- Eind 2020: besluit of PFAS in standaardpakket komt, zo ja: welke componenten van de 30?
- Waterbodem: nu nog vaak 38 componenten: blijft dat zo?



BodemBreed
FORUM

Afsluitend

- . NI labs lijken redelijk vergelijkbare PFAS gehalten te vinden (NVPG onderzoek)
- . PFOS in veenmonsters verdient nader onderzoek
- . Accreditatie door NL labs: waarschijnlijk later in 2020
- . Erkenning pas in 2021