

Milieurapport Vlaanderen

MIRA **Achtergronddocument 2005** **Verspreiding van Perfluorverbindingen**



Coördinerend auteur

Auteurs

Kristin Van de Vijver, Onderzoeksgroep Ecofysiologie, Biochemie en Toxicologie, Universiteit Antwerpen

Wim De Coen, Onderzoeksgroep Ecofysiologie, Biochemie en Toxicologie, Universiteit Antwerpen

Hugo Van Hooste, MIRA, VMM

Lectoren

Dit document werd kritisch nagelezen door:

Peter Hoet, Faculteit Geneeskunde, KULeuven

Klaus Rothenbacher, BSEF-Science Program

Karen Van Campenhout, cel Milieu & Gezondheid, AMINAL

Gert Verreet, Bescherming van water en marien milieu, Europese Commissie, Directoraat-generaal Leefmilieu

Laatst bijgewerkt: november 2005

Woord vooraf

Dit is het achtergronddocument voor het themahoofdstuk Verspreiding van Perfluorverbindingen. Het achtergronddocument bundelt de kennis en informatie aangedragen in de MIRA-T-rapporten vanaf 1998. Dit document wordt elk jaar bijgewerkt en is raadpleegbaar op de websites www.milieurapport.be/AG, www.milieurapport.be en www.vmm.be/mira.

Het Milieurapport Vlaanderen heeft de decretale opdracht enerzijds om de toestand van het milieu en het tot nu toe gevoerde milieubeleid te analyseren en te evalueren, en anderzijds om de verwachte ontwikkeling van het milieu volgens relevante beleidsscenario's te beschrijven. Daartoe werken een auteursgroep en kritische lezers (lectoren), onder coördinatie van het MIRA-team, jaarlijkse themarapporten (MIRA-T), vijfjaarlijkse scenariorapporten (MIRA-S) en tweejaarlijkse beleidsevaluatierapporten (MIRA-BE) uit. De rapporten worden beschikbaar gemaakt aan beleidsmakers en het brede publiek. Themarapporten zijn compacte studies van de verstoringsketens en onderbouwen de jaarlijkse milieujaarprogramma's van de Vlaamse overheid. Scenariorapporten zijn uitgebreide modelstudies van de verstoringsketen en leveren noodzakelijke inzichten om het Vlaamse milieubeleidsplan op te stellen. Beleidsevaluatierapporten zijn diepgaande studies over milieugerelateerde beleidsthema's.

Het geheel van de achtergronddocumenten bestaat uit *sectorhoofdstukken*, *milieuthema*-hoofdstukken en *gevolgen*hoofdstukken. Zo worden milieuverstoringsketen vanuit drie invalshoeken benaderd.

In de sectorhoofdstukken worden alle relevante milieuverstoringsketen die een sector teweegbrengt, beschreven. De maatschappelijke activiteiten die aan de basis liggen van de milieudruk in Vlaanderen, worden opgedeeld in 8 sectoren: grondstofstromen, huishoudens, industrie, energie, landbouw, transport, handel & diensten en toerisme & recreatie. Het doel van de sectorhoofdstukken is het samenbrengen van kwantitatieve inzichten in de milieudruk van een sector (zowel brongebruik als emissies) en in de onderliggende drijvende krachten ervan. Hiertoe worden indicatoren opgesteld vanuit de conceptuele milieuverstoringsketen (DPSI-R-denkkader). Indicatoren van de onderliggende maatschappelijke activiteiten (driving forces) en van de milieudruk (pressure) worden met elkaar vergeleken via indicatoren van eco-efficiëntie. De evolutie van de indicatoren wordt getoetst aan beleidsdoelstellingen. Ten slotte worden de ingezette beleidsinstrumenten en genomen maatregelen geëvalueerd (response). De activiteit-, druk-, toestand- (state) en impactindicatoren (impact) worden in de themahoofdstukken behandeld volgens een doorsnede naar milieuverstoring.

Het doel van de themahoofdstukken is het samenbrengen van kwantitatieve inzichten in de milieudruk (pressure) van de verantwoordelijke doelgroepen of sectoren (zowel brongebruik als emissies), de hieruit voortkomende milieutoestand (state) in de milieucompartimenten lucht, water en bodem en de gevolgen (impact) voor mens, natuur en economie. Hiertoe worden indicatoren opgesteld vanuit de conceptuele milieuverstoringsketen (DPSI-R-denkkader).

Het doel van de impacthoofdstukken is het samenbrengen van kwantitatieve inzichten over de gevolgen (impact) voor mens, natuur en economie. Hiertoe worden indicatoren opgesteld vanuit de conceptuele milieuverstoringsketen (DPSI-R-denkkader). De evolutie van de indicatoren wordt getoetst aan beleidsdoelstellingen. Ten slotte worden de ingezette beleidsinstrumenten en genomen maatregelen geëvalueerd (response). Daarbij kunnen ook extra maatregelen worden geformuleerd om de doelstellingen te halen.

Overname wordt aangemoedigd mits bronvermelding.

Hoe citeren?

Korte citering: MIRA Achtergronddocument 2005, Verspreiding van Perfluorverbindingen
Volledige citering: MIRA (2005) Milieurapport Vlaanderen, Achtergronddocument 2005, Verspreiding van Perfluorverbindingen, Kristin Van de Vijver, Hugo Van Hooste, Vlaamse Milieumaatschappij, www.milieurapport.be

Inhoud

Inhoud	4
1 Inleiding	5
1.1 Algemene achtergrond.....	5
1.2 Fysisch - chemische eigenschappen.....	5
2 Productie en verspreidingsbronnen	6
2.1 Productieprocessen.....	6
2.2 Gebruik.....	6
2.3 Productiehoeveelheden en emissies.....	7
3 Monitoring van PFOS en aanverwante stoffen in het milieu	7
3.1 Concentraties in ongewervelden en vis uit de Westerschelde en de Noordzee.....	7
3.2 Concentraties in gestrande dolfijn- en walvisachtigen uit de Noordzee.....	10
3.3 Concentraties in drie soorten zoetwatervissen uit Vlaanderen.....	13
3.4 Concentraties in muizen en mezen uit Blokkersdijk, Antwerpen.....	16
3.4.1. Bosmuizen.....	16
3.4.2. Koolmezen en Pimpelmezen.....	17
4 Monitoring van PFOS in menselijk weefsel	18
5 Toxiciteit	18
6 Beleid rond PFOS	19
7 Duurzame ontwikkeling onder de vorm van alternatieven?	19
Referenties	20

1 Inleiding

1.1 Algemene achtergrond

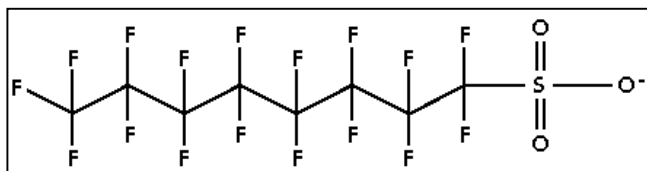
Op het vlak van persistente organische pollutanten heeft het wetenschappelijk onderzoek zijn aandacht tot nog toe vooral gericht op onder andere zware metalen, vluchtige organische stoffen, gechloroerde en gebromeerde organochemicaliën. Geperfluoreerde (volledig gefluoreerde) organochemicaliën (PFOCs) werden totnogtoe veel minder bestudeerd. Enerzijds heeft dat te maken met het feit dat deze toxische stoffen door hun sterke oppervlakte-actieve eigenschappen moeilijker te meten zijn en dat de analysetechnieken nog niet zo lang beschikbaar zijn (Hansen et al., 2001), anderzijds hebben PFOCs een hoge biologische inertie en worden daarom vaak niet aanzien als mogelijke bedreiging voor de mens en het milieu. Sinds het begin van de jaren negentig is de aandacht voor deze nieuwe verbindingen in het algemeen en voor perfluorooctaan sulfonzuur (PFOS), een eindmetabool van enkele geperfluoreerde verbindingen welke niet verder degradeerbaar is, in het bijzonder, echter sterk toegenomen: eerst enkel in de Verenigde Staten en Canada (Giesy en Kannan, 2001; Martin et al., 2004; Stock et al., 2004), maar langzaam aan komt ook het onderzoek binnen Europa in opmars (Hoff et al., 2003, 2004, 2005; Van de Vijver et al., 2003a, 2003b). Recent onderzoek heeft aangetoond dat deze nieuwe klasse van contaminanten zowel in aquatische als terrestrische milieus aanwezig is. De chemicaliën zijn wereldwijd detecteerbaar, zelfs in de meest afgelegen gebieden zoals Noord- en Zuidpool (Smithwick et al., 2005), en zijn afkomstig van een brede waaier industriële en huishoudelijke producten die "gevestigde waarden of producten" zijn in onze Westerse maatschappij. Ze worden gebruikt als surfactants en waterafstotend agens voor papier, textiel en leder. Bij het chemisch productieproces komen deze materialen terecht in de verschillende compartimenten van het milieu, zo ook in de atmosfeer. Over de manier waarop de verspreiding, en waarschijnlijk ook het lange-afstandstransport plaatsvindt, bestaat nog veel onduidelijkheid. Gegevens omtrent de vervuilingsgraad van PFOS in verschillende trofische niveaus tonen echter wel het vermogen aan tot bioaccumulatie en biomagnificatie waarbij de hoogste concentraties voorkomen in toppredatoren (bijvoorbeeld 2.5 µg/ml in het serum van adelaars en 5.14 µg/g in de lever van de nerts (Kannan et al., 2002a). Bovendien is het gedrag van deze chemicaliën in het milieu zeer verschillend van dat van de conventionele POPs: ze accumuleren in het bloed, lever en galblaas van het organisme (Renner, 2001; Martin et al., 2003) eerder dan in lichaamsvet zoals aangetoond werd voor andere POPs zoals DDT en polychloorbifenyls (PCB's).

In vergelijking met de organochloorverbindingen is doorgaans weinig informatie beschikbaar over het werkingsmechanisme, de verspreiding en de persistentie van PFOCs vooral wat mariene en estuariene milieus betreft (Kannan et al., 2005). De weinige data die bestaan, richten zich hoofdzakelijk op Rodentia (ratten en muizen), apen en enkele zoetwaterspecies (Renner, 2001; Hu et al., 2002; 2003).

Dit achtergronddocument richt zich hoofdzakelijk op de informatie die beschikbaar is over PFOS en PFOS-gerelateerde stoffen.

1.2 Fysisch - chemische eigenschappen

Er bestaan twee grote groepen van geperfluoreerde verbindingen (Hekster et al., 2002). Enerzijds kent met de geperfluoreerde oppervlakte actieve stoffen (surfactanten), waartoe PFOS (figuur 1) en PFOS-gerelateerde stoffen behoren (monomeren), en anderzijds heeft met gefluoreerde organische polymeren.



Figuur 1. Structuur van PFOS

Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De monomeren bestaan uit een gefluoreerde koolstofketen (apolair deel) en een niet gefluoreerde 'kop' (polair deel) met een functionele groep zoals bijvoorbeeld een sulfongroep (PFOS) of carboxylgroep (perfluorooctaan carboxylzuur, PFOA). Het zijn stoffen waarbij alle waterstofatomen op de koolstofketen vervangen zijn door fluoratomen, hoewel de lengte van de koolstofketen kan verschillen. Hierdoor krijgt de substantie speciale fysische en chemische eigenschappen. PFOCs zijn chemisch inert, bestand tegen hoge temperaturen en hebben een lage oppervlaktenspanning. Door de hydrofobe staart (waterafstotend/vetoplosbaar) en de hydrofiele kop (wateroplosbaar) zijn deze stoffen zowel water- als olieafstotend en vinden wij ze terug in zeer veel industriële en huishoudelijke toepassingen.

2 Productie en verspreidingsbronnen

2.1 Productieprocessen

Er bestaan drie productieprocessen waarbij gefluoreerde chemicaliën gevormd worden (Lehmler, 2005). De eerste twee, hieronder vernoemd, zijn echter de meest voorkomende.

- Electrochemische fluorinatie
- Telomerisatie
- Oligomerisatie (het chemisch proces waarbij oligomeren (moleculen bestaande uit slechts enkele monomeren) gevormd worden uitgaande van langere of kortere moleculen)

Bij electrochemische fluorinatie (ECF) van organische substanties worden de waterstofatomen van niet-gefluoreerde of gedeeltelijk gefluoreerde organische stoffen rechtstreeks vervangen door fluoratomen. Dit wordt o.a. toegepast voor de productie van PFOS, waarbij 1-octanesulfonyl fluoride ($C_8H_{17}SO_2F$) wordt omgezet in perfluorooctanesulfonyl fluoride (POSF; $C_8F_{17}SO_2F$) dat op zijn beurt kan worden omgevormd tot PFOS ($C_8F_{17}SO_3H$). Hoewel bij dit proces vele bij- en afvalproducten worden gevormd, blijkt electrochemische fluorinatie economisch het meest efficiënt wegens de lage energiekosten en het relatief goedkoop uitgangsmateriaal. Dit proces werd hoofdzakelijk door 3M toegepast, voordat zij in 2000 besloten tot de uitfasering van PFOS uit hun productieprocessen (3M Company, 2002).

DuPont, Daikin, Clariant, Asahi Glass en andere producenten gebruiken het telomerisatieproces. Bij dit proces worden in het algemeen mengsels geproduceerd van lineaire koolstofketens welke gedeeltelijk of volledig gefluoreerd zijn. Na distillatie kunnen steeds zuivere producten verkregen worden ($C_2F_5I + 3 C_2F_4 \rightarrow C_8F_{17}I \rightarrow C_8F_{17}$ -surfactants).

2.2 Gebruik

Geperfluoreerde verbindingen komen van nature niet in de omgeving voor en zijn dus uitsluitend antropogeen van oorsprong. Deze organochemicaliën worden gebruikt in een eindeloze lijst van toepassingen: van oppervlaktebehandeling van tapijten, leer en textiel tot vlek- en waterafstotende producten voor de behandeling van papier (bijvoorbeeld Scotchguard). Gespecialiseerde toepassingen omvatten polymeren (zoals Teflon), vuurbestrijdingsschuimen, surfactanten voor de mijnbouw en oliewinning, onderdrukkers van zure nevel in de productie van metalen platen en elektrische etsbaden. Basische schoonmaakmiddelen, polijstmiddelen voor vloeren, schoonmaakmiddelen in de tandheelkunde, fotografische films, shampoos, insecticides, adhesieven (bijvoorbeeld Post-It briefjes), waterafstotend en vetvrij papier, en oppervlaktebehandeling van kookgerei

(bijvoorbeeld Tefal) zijn de meest gangbare huishoudelijke toepassingen (Giesy en Kannan, 2001; Hekster et al., 2002).

2.3 Productiehoeveelheden en emissies

De meest gebruikte verbinding is PFOS ($C_8F_{17}SO_3H$, perfluorooctaan sulfonzuur). Deze verbinding is de laatste vijftig jaar in grote volumes geproduceerd. Weinig concrete data zijn echter beschikbaar over de totaal geproduceerde hoeveelheden sinds het begin van het gebruik van PFOCs. Wel heeft 3M enkele cijfers over de productie in zijn vestigingen in Decatur (VS) en Antwerpen (België) vrijgegeven voor het jaar 2000. In dat jaar bedroeg de productiehoeveelheid van PFOS en afgeleide zouten, gebruikt als afgewerkte producten, minder dan 91 ton³ (3M Company, 2000). Verder wordt PFOS ook gebruikt als een chemisch bestanddeel voor de synthese van op PFOS gebaseerde chemicaliën. Deze producten worden aangewend bij onder andere textiel-, tapijt- en lederbehandeling en in de papierindustrie. Deze twee industrietakken nemen het grootste aandeel in de productie voor hun rekening. De totale productiehoeveelheid van de op PFOS gebaseerde stoffen bedroeg 4481 ton³ in 2000 (3M Company, 2000). Over de emissies van geperfluoreerde verbindingen door de andere producenten zijn geen cijfers bekend.

In mei 2000 nam het bedrijf 3M de beslissing om geen materialen meer te produceren die PFOS bevatten. Deze beslissing werd gemaakt in onderling overleg met de "United States Environmental Protection Agency", doordat verschillende studies de wereldwijde verspreiding en potentiële effecten van PFOS aantoonde. De toekomst zal moeten uitwijzen of de gehalten aan PFOS in het milieu zullen dalen als gevolg van deze uitfasering door 3M.

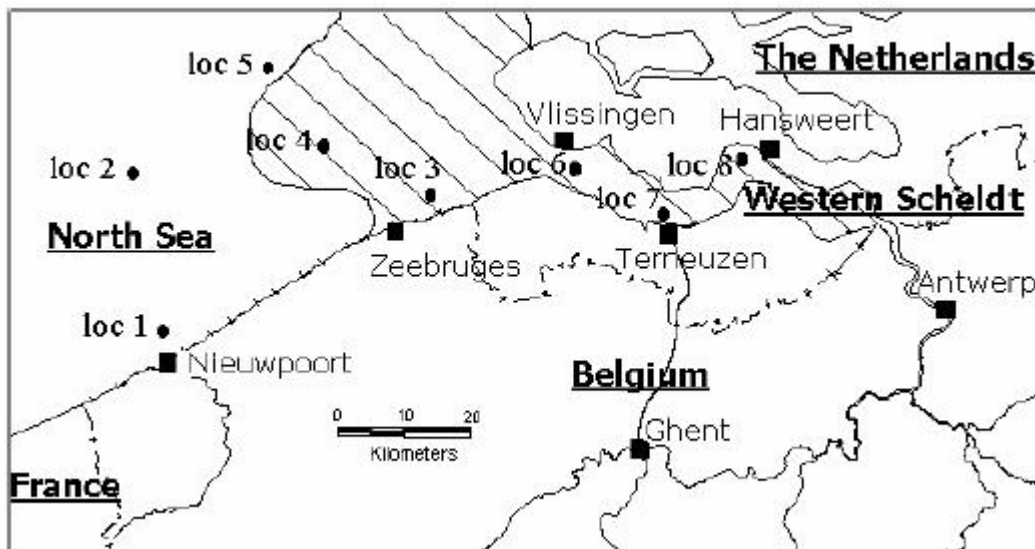
3 Monitoring van PFOS en aanverwante stoffen in het milieu

Door een toenemend aantal wetenschappelijke onderzoeksartikelen kan de wereldwijde verspreiding van geperfluoreerde organochemicaliën hoe langer hoe beter in kaart worden gebracht. Nochtans behandelen de meeste studies abiotische en/of biotische monsters afkomstig uit de Verenigde Staten, Canada of de Zuid-Aziatische regio (Giesy en Kannan, 2001; Martin et al., 2004; Saito et al., 2004). De aanwezigheid van PFOCs in biota van West-Europa was tot voor kort weinig gedocumenteerd. Recent werden een aantal onderzoeken uitgevoerd naar de pollutiegraad van PFOS in Vlaanderen. Hiertoe werd enerzijds het mariene en estuariene milieu onderzocht (hoofdstukken 2.1. en 2.2.) en anderzijds werden zowel in aquatische als terrestrische organismen uit het binnenland PFOS-concentraties bepaald en werd gekeken naar correlaties op niveau van biochemische eindpunten en groei, conditiefactor met deze PFOS gehalten (hoofdstukken 2.3. en 2.4.).

3.1 Concentraties in ongewervelden en vis uit de Westerschelde en de Noordzee

In het najaar van 2001 werden in het Belgische deel van de Noordzee en in de Westerschelde op acht locaties (figuur 2) stalen genomen van ongewervelden (garnalen, krabben, zeesterren) en twee vissoorten (pladijs en steenbolk) (Van de Vijver et al., 2003a; Hoff et al., 2003). Niet op alle meetplaatsen konden echter alle diersoorten bemonsterd worden. Zo zijn er bijvoorbeeld slechts van twee locaties in de Noordzee gegevens van zeesterren voor handen.

Figuur 2. Meetplaatsen van ongewervelden en vissen in Noordzee en Westerschelde

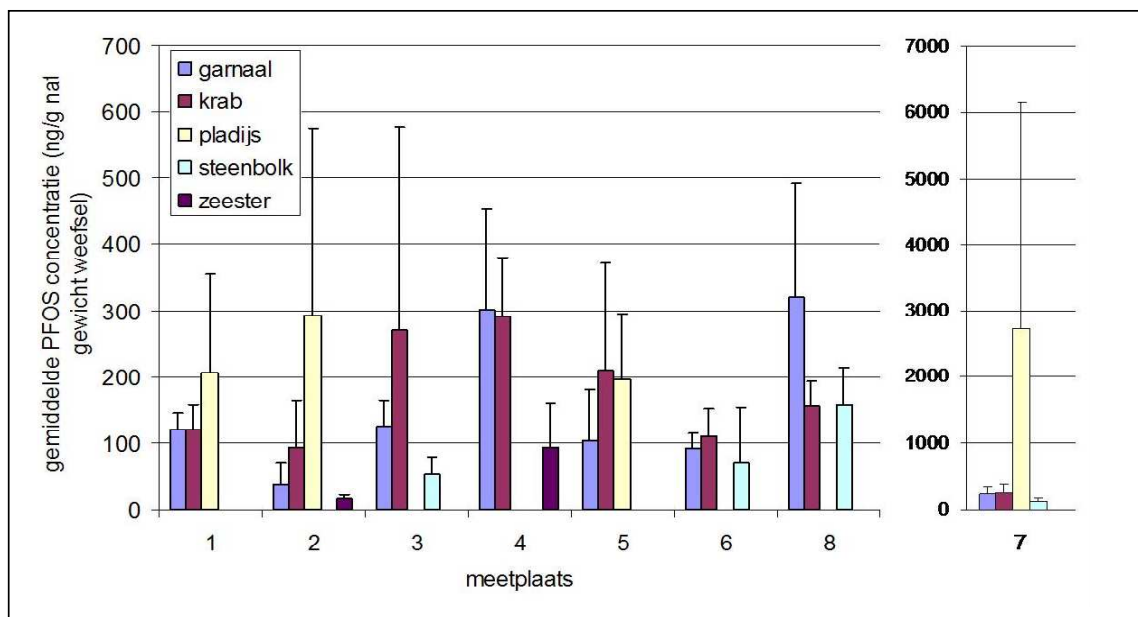


Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

Het Westerschelde-estuarium behoort tot de meest vervuilde estuaria van Europa en staat door verscheidene antropogene stressfactoren (eutrificatie, pollutie) onder grote druk (Van Eck en De Rooij, 1993). Eén van de grote producenten van perfluorverbindingen ter wereld, 3M, is gelegen in Zwijndrecht nabij Antwerpen. Jarenlang werd er vanuit deze fabriek fluorhoudend afvalwater geloosd in de Westerschelde. Deze preliminaire screening werd uitgevoerd om de impact van geperfluoreerde verbindingen op het estuariene milieu te kunnen inschatten: enerzijds wegens de grote ecologische waarde van de Westerschelde als kraamkamer voor verschillende species, anderzijds gezien het feit dat het onderzoek diersoorten zoals pladijs en garnalen omvat die ook vaak bestemd zijn voor menselijke consumptie.

De studie toonde aan dat de PFOS-concentraties varieerden naargelang de soort en de meetplaats (figuur 3). In het zachte weefsel van garnalen, krabben en zeesterren lagen de concentraties respectievelijk tussen 19 en 520 ng/g, tussen 24 en 877 ng/g en tussen 9 en 176 ng/g. Wat de vissen betreft, varieerden de PFOS-concentraties in leverweefsel van pladijs tussen 17 en 7761 ng/g en in leverweefsel van steenbolk tussen 11 en 218 ng/g. Alle gegevens werden uitgedrukt per gram nat gewicht.

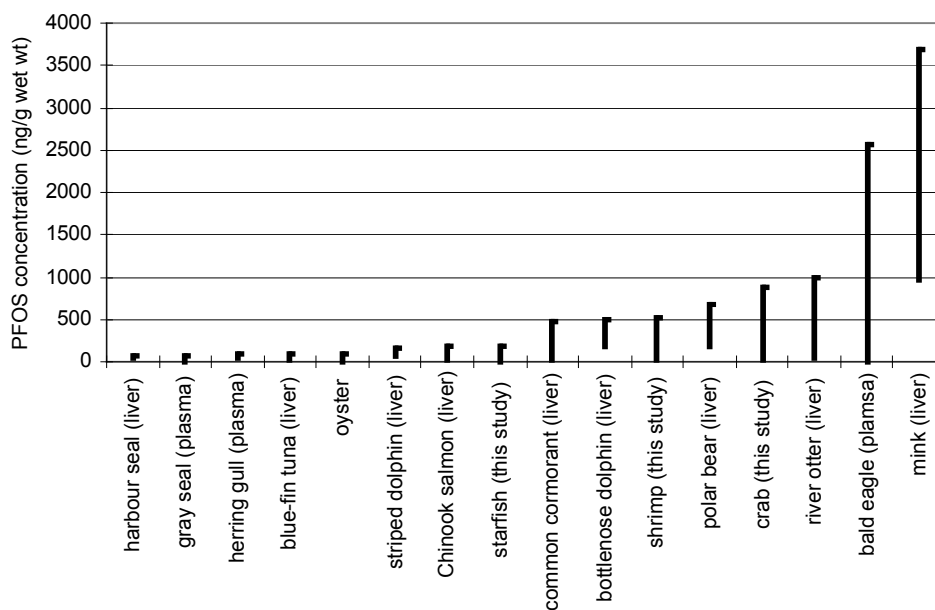
Figuur 3: PFOS- concentraties in ongewervelden en in lever van vissen van Noordzee en Westerschelde (2003)



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De PFOS-gehalten in ongewervelden zijn vergelijkbaar met resultaten van andere studies waarin verschillende andere organismen wereldwijd gemeten werden (Giesy et al., 2001; Kannan et al., 2001a, 2002b,c). Om een idee van de aanwezigheid van PFOS in andere diersoorten te geven, verwijzen we naar figuur 4.

Figuur 4: Concentratieranges (minimum – maximum concentraties) van PFOS voor verschillende organismen



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

Hoewel er geen specifieke gegevens beschikbaar zijn over het relatieve belang van mogelijke blootstellingsroutes van PFOS, suggereren de PFOS-concentraties gemeten in benthische organismen zoals krabben, garnalen en platvissen, enige vorm van interactie tussen het sediment (bodem) en het organisme.

Een aantal plaatsafhankelijke factoren spelen een belangrijke rol. Zo is er een sterke correlatie tussen de afstand tot de haven van Antwerpen en de PFOS-concentraties (steenbolk: $R=-0.61$; $p=0.004$). Hoe dichterbij Antwerpen men nadert, hoe hoger de gemeten concentraties. Dit wijst op een pollutiegradiënt, waarschijnlijk veroorzaakt door de aanwezigheid van diverse producenten/gebruikers van perfluorverbindingen (haven van Antwerpen, papier en textielindustrie rond Terneuzen).

Bovendien blijkt dat hoe verder men uit de kust verwijderd is, hoe lager de gemeten concentraties aan PFOS in krabben en garnalen zijn (locatie 1 versus 2 en locatie 3 versus 5).

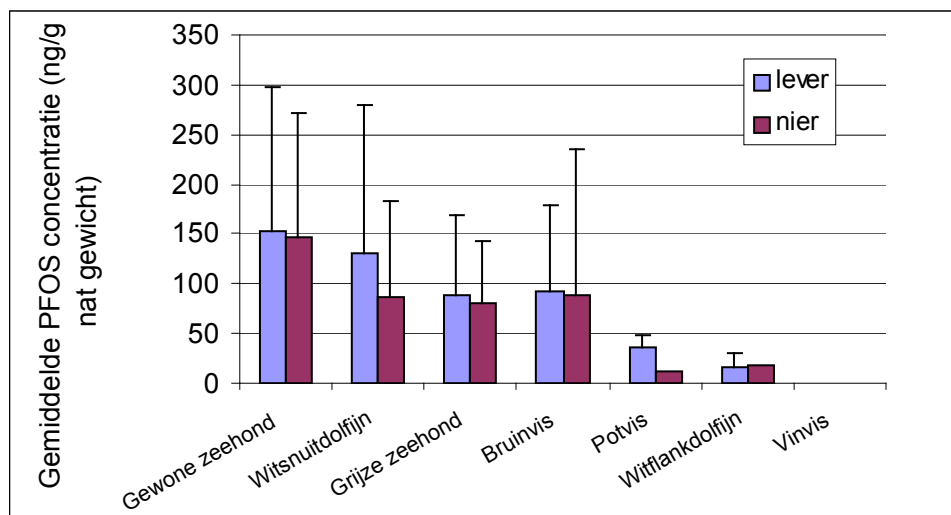
De invloed van de haven van Zeebrugge en de impact van de monding van de Westerschelde is duidelijk merkbaar bij locaties 3 en 4. Het is mogelijk dat het scheepvaartverkeer ter hoogte van Zeebrugge een rol speelt bij de verhoogde concentraties hier t.o.v. Nieuwpoort, hoewel het niet bewezen is dat er een verband bestaat tussen PFOS-concentraties in biota en de mate van scheepvaartverkeer. Bovendien is geweten dat chemische stoffen die via de monding van de Westerschelde in de Noordzee terecht komen, een "pluim" vormen en tot voor de kust van Zeebrugge voorkomen (zie figuur 2).

3.2 Concentraties in gestrande dolfijn- en walvisachtigen uit de Noordzee

Tussen 1995 en 2000 werden weefselmonsters verzameld van zeven verschillende soorten dolfijn- en walvisachtigen die gestrand waren aan de Belgische, Franse en Nederlandse Noordzeekust (Van de Vijver et al., 2003b). Er werden 48 bruinvissen (*Phocoena phocoena*), 23 gewone zeehonden (*Phoca vitulina*), 6 grijze zeehonden (*Halichoerus grypus*), 8 witsnuitdolfijnen (*Lagenorhynchus albirostris*), 2 witflankdolfijnen (*Lagenorhynchus acutus*), 1 klapmuts (*Cytophora cristata*), 7 potvissen (*Physeter macrocephalus*) en 3 vinvissen (*Balaenoptera physalus*) bemonsterd. Chemische analyses werden uitgevoerd om de aanwezige lichaamsconcentraties van verschillende perfluorverbindingen in lever- en nierweefsel deze zeezoogdieren te karakteriseren. Dit bracht een aantal merkwaardige resultaten aan het licht.

Ten eerste werden in alle onderzochte soorten (gewone en grijze zeehond, bruinvis, twee dolfijnsoorten, vinvis en potvis) detecteerbare niveaus van PFOS aangetroffen (Figuur 5). Dit wil zeggen dat deze perfluorchemicaliën niet alleen wereldwijd verspreid zijn, maar ook voorkomen in de diepste oceanlagen, waar potvissen zich voeden. Van alle gemeten perfluorverbindingen, bleek PFOS de stof die het meeste en in de hoogste concentraties voorkwam. Hoewel in de weefsels van klapmuts en vinvis de gemiddelde PFOS-concentraties onder de detectielimiet van 10 ng/g nat gewicht lagen. In het algemeen waren de niveaus in leverweefsel hoger dan in nierweefsel. De hoogste PFOS-concentratie (821 ng/g) werd echter wel in het nierweefsel van een bruinvis gedetecteerd.

Figuur 5: PFOS-concentraties in zeven verschillende zeezoogdieren gestrand aan de Belgische, Nederlandse en Franse Noordzeekust



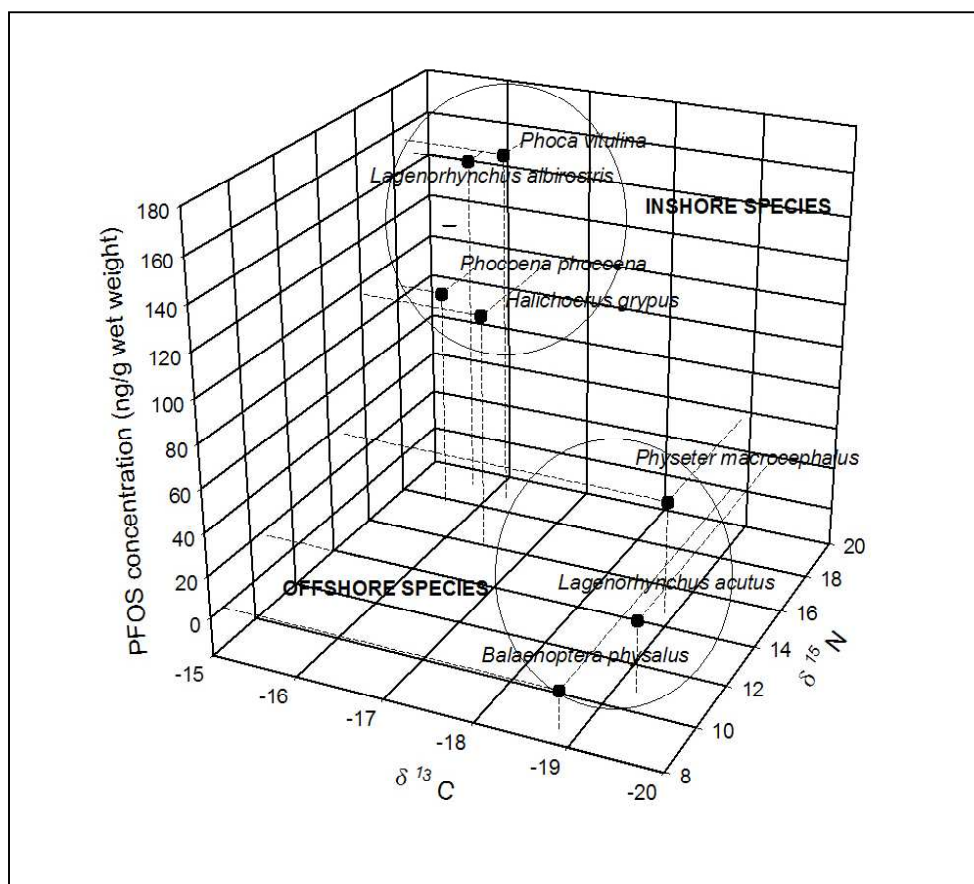
Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De overige perfluorverbindingen (carboxylzuren C9-C11) kwamen in veel lagere concentraties voor en lang niet in alle individuen. De hoogste waarden werden gemeten in dieren die tevens de hoogste PFOS-concentraties hadden.

De aangetroffen PFOS-concentraties lagen in dezelfde grootorde als PFOS waarden die werden gemeten in gestreepte dolfinen (*Stenella coeruleoalba*) en tuimelaars (*Tursiops truncatus*) uit de kustwateren rond Florida (Kannan et al., 2001).

Ten tweede werd vastgesteld dat dieren die de hoogste trofische niveaus bekleden ook de hoogste PFOS-concentraties in zich hebben. Om het trofische niveau van een organisme te achterhalen, werden stabiele isotopen gemeten in de verschillende weefsels. De stabiele stikstof 15 isotoop ratio ($\delta^{15}\text{N}$) geeft de plaats van het dier in de voedselketen aan (hoe hoger $\delta^{15}\text{N}$, hoe hoger het trofische niveau). De koolstof 13 isotoop ratio ($\delta^{13}\text{C}$) geeft de voedingswijze van het individu aan (bijvoorbeeld inshore/dichtbij de kust/hoge $\delta^{13}\text{C}$ waarde en offshore/verder uit de kust verwijderd/lagere $\delta^{13}\text{C}$ waarde).

Figuur 6: PFOS-concentraties en stabiele isotopen..

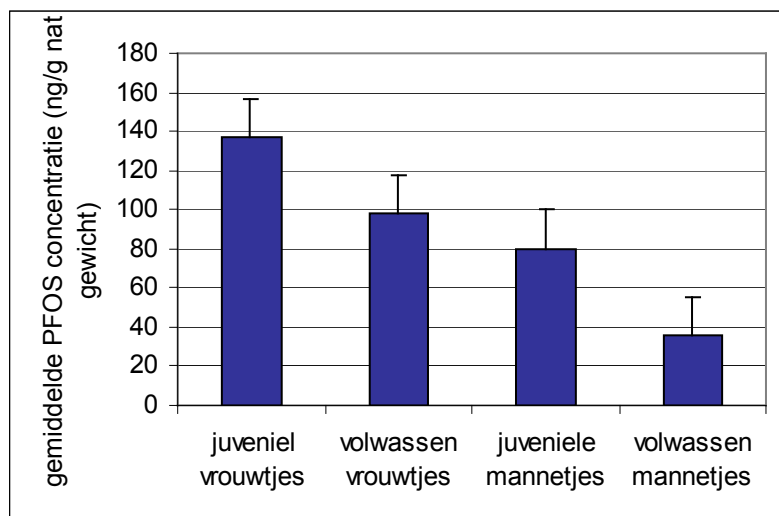


Op basis van de stabiele isotopen worden de soorten in twee groepen onderverdeeld: *inshore species*, nl. soorten die bovenaan de voedselketen staan en zich hoofdzakelijk dicht bij de kust voeden, en *offshore species*, nl. soorten die een lagere positie in de voedselketen hebben en in diepere wateren hun voedsel zoeken.

Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

Uit bovenstaande grafiek (figuur 6) blijkt dat soorten die lager staan in de voedselketen en hun leefgebied verder uit de kust hebben, zoals potvissen en vinvissen, tevens lagere PFOS-concentraties in hun weefsel hebben. Soorten die omwille van hun levenswijze dicht bij de kust vertoeven en daar ook hun prooi zoeken, zoals zeehonden, bevatten hogere PFOS-concentraties. Deze gegevens kunnen in verband worden gebracht met wat in het vorige hoofdstuk beschreven werd: hoe dicht bij de kust, hoe dicht bij mogelijke directe vervuilingbronnen en bijgevolg hoe hoger de pollutiegraad van de organismen.

Figuur 7: Geslachts- en leeftijdsspecifieke verschillen in PFOS-concentraties bij bruinvissen



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

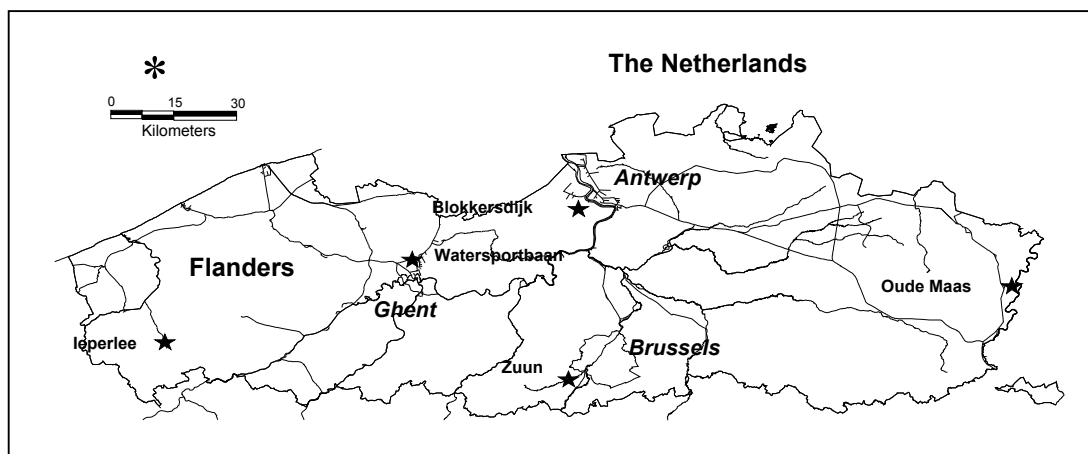
Door de grotere hoeveelheid bruinvissen die op de kusten werden aangetroffen, was het mogelijk te kijken naar verschillen tussen geslacht en leeftijd (figuur 7). Jonge bruinvissen hadden significant hogere PFOS-concentraties in hun leverweefsel dan volwassen dieren. Verder waren concentraties in vrouwelijke dieren hoger dan in hun mannelijke soortgenoten. Het is echter moeilijk om deze gegevens correct te interpreteren. Uit de literatuur blijkt immers dat de gevonden relaties sterk afhankelijk zijn van de soort en het weefseltype dat onderzocht wordt en studies die specifiek bruinvissen bestuderen, zijn zeldzaam. Er zijn studies waar de toename van PFOS met de leeftijd beschreven wordt, onder andere in ijsberen (Kannan et al., 2001a) en arenden (Kannan et al., 2001b). Andere studies, zoals bij rivier otters, grijze zeehond of watervogels, stelden echter geen verband vast tussen ouderdom en PFOS accumulatie (Kannan et al., 2002a, 2002b).

Wel kan men concluderen dat geperfluoreerde verbindingen zich niet gedragen zoals andere persistente organische pollutanten zoals PCB's en DDT's. In het algemeen bevatten volwassen vrouwen minder hoeveelheden van PCB's en DDT's dan mannen en is er een duidelijke transfer van lipofiele stoffen tussen moeder en jong gedurende lactatie (Tanabe et al., 1997). Omdat echter de weinige foetussen die tot hertoe gemeten zijn, allemaal vrij hoge concentraties aan PFOS bevatten, kan dit een aanwijzing zijn dat een overdracht van PFOCs via de placenta en/of via lactatie mogelijk is (Van de Vijver et al., 2004).

3.3 Concentraties in drie soorten zoetwatervissen uit Vlaanderen

Op verschillende plaatsen in Vlaanderen werden in september en oktober 2002 met behulp van fuiken palingen (*Anguilla anguilla*), karpers (*Cyprinus carpio*) en giebels (*Carassius auratus gibelio*) gevangen (figuur 8) (Hoff et al., 2005). De palingen werden verzameld in het leperlee Kanaal (Boezinge), in de Oude Maas (Dilsen-Stokkem), aan de Watersportbaan te Gent en in het Zuunbekken (Sint-Pieters-Leeuw). Karpers werden enkel in Blokkersdijk en het Zuunbekken gevangen en giebels enkel op deze laatste locatie en in het leperlee Kanaal. Het betreft de eerste studie naar de aanwezigheid van geperfluoreerde verbindingen in zoetwatervissen in Vlaamse wateren.

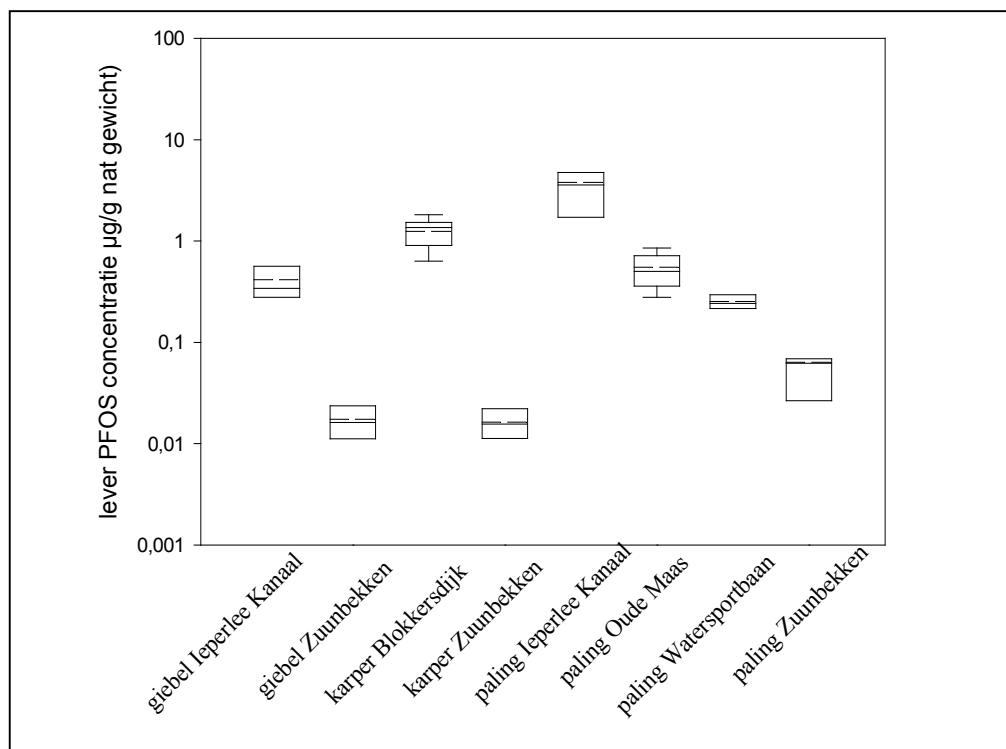
Figuur 8. Meetplaatsen van zoetwatervissen in Vlaanderen



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De gemeten PFOS-concentraties in leverweefsel van de drie vissoorten is weergegeven in figuur 9. De concentraties in paling (1024 tot 9031 ng/g nat gewicht) en gibel (250 tot 781 ng/g nat gewicht) uit het leperlee Kanaal liggen significant hoger dan deze in paling (17 tot 162 ng/g nat gewicht) en gibel (11 tot 26 ng/g nat gewicht) uit het Zuunbekken, respectievelijk. Ook karpers uit Blokkeerdijk (633 tot 1822 ng/g nat gewicht) vertoonden hogere PFOS waarden dan karpers gevangen in het Zuunbekken (11 tot 22 ng/g nat gewicht).

Figuur 9: PFOS-concentraties in zoetwatervissen uit verschillende Vlaamse wateren



De rechte lijn stelt de mediaan voor, de onderbroken lijn het gemiddelde. 25 en 75th percentielen baken de box plot af.

Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De PFOS-concentraties die gemeten werden in vissen uit het Ieperlee Kanaal en Blokkersdijk zijn hoger dan PFOS-concentraties die tot hiertoe ooit in vissen werden gedetecteerd. Ter vergelijking, in leverweefsel van de Chinook zalm die gevangen werd in de Grote Meren, bedroegen de gemiddelde PFOS-concentraties 170 ng/g nat gewicht (Giesy en Kannan, 2001). Verder zijn de PFOS waarden in Vlaamse vis vergelijkbaar met de hoogste concentraties die tot nog toe in biota werden gemeten (5140 ng/g nat gewicht in nerts uit de VS Kannan et al., 2002a).

Uit deze gegevens blijkt dat hoge weefselconcentraties van geperfluoreerde organochemiëen niet alleen voorkomen in de onmiddellijke omgeving van fluorochemische fabrieken (zoals het geval is in Blokkersdijk), maar ook in andere geïndustrialiseerde regio's, zonder directe perfluorochemische productie. De data suggereren dat er, waarschijnlijk via industriële en huishoudelijke afvalwateringssystemen, lozingen gebeuren van PFOS (of zijn precursors) in het Ieperlee Kanaal, aangezien deze bemonsteringsplaats stroomafwaarts ligt van de industriezone van Ieper. Ook brandblusactiviteit kan een mogelijke bron zijn daar perfluorverbindingen verwerkt worden in vuurbestrijdingsmiddelen.

Er zijn verscheidene factoren die kunnen bijdragen tot de waargenomen verschillen tussen soorten gevangen op dezelfde locatie en verschillen binnen één soort gevangen op verschillende locaties: verschillen in PFOS-concentraties in water, sediment en aanwezige voedselitems tussen de verscheidene meetplaatsen, verschillen in de mate waarop PFOS verdund wordt in de weefsels van de vis, verschillen in metabolisme en/of opname en uitscheiding, verschillende levenswijzen, enz. Zo behoort paling tot de bentische vissoorten, terwijl karper en giebel pelagische soorten zijn. Verder is paling carnivoor en zijn karper en

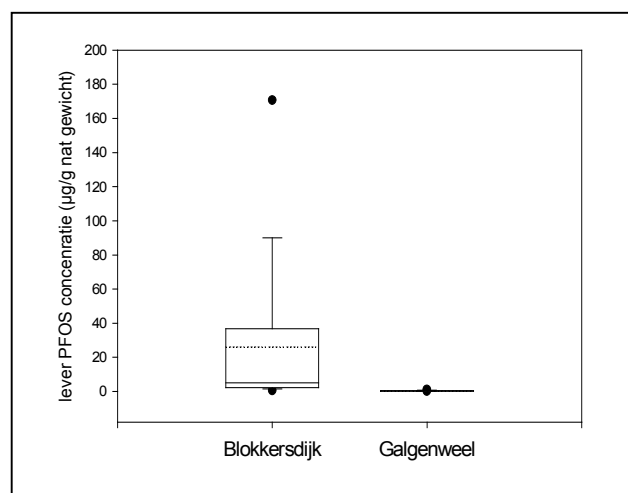
giebel omnivore soorten (Vandelannoote et al., 1998). Tot dusver is er echter niets geweten over of en hoe deze factoren een invloed uitoefenen.

3.4 Concentraties in muizen en mezen uit Blokkersdijk, Antwerpen

Samen met de studie over PFOS in karpers afkomstig uit het natuurreservaat Blokkersdijk op Linkeroever nabij Antwerpen, werden gelijkaardige studies uitgevoerd op bosmuizen (Hoff et al., 2004) en mezen (Hoff et al., in press) uit dit gebied. Als referentiegebied werd voor de muizenstudie het Galgenweel te Zwijndrecht genomen en voor de mezenstudie Fort IV te Mortsel.

3.4.1. Bosmuizen

Figuur 10: PFOS in lever van bosmuizen uit een vervuild natuurreservaat en een referentiegebied.



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De lever PFOS-concentraties in bosmuizen die in september 2002 in Blokkersdijk gevangen werden, waren extreem hoog (0.47 – 178.55 µg/g nat gewicht; mediaan 5.06 µg/g nat gewicht; gemiddelde 26.18 µg/g nat gewicht) (figuur 10). Deze waarden liggen veel hoger dan wat tot dusver in de literatuur omschreven wordt als hoogste concentraties gevonden in zoogdieren (lever concentratie in nerts uit de Verenigde Staten bedroeg 5.14 µg/g nat gewicht; Kannan et al., 2002a). De concentraties zijn ook hoger dan de lever concentraties gemeten in paling uit het Ieperlee Kanaal (zie hoofdstuk 2.3.) en vergelijkbaar met de concentratie range (2.00-72.9 µg/g nat gewicht) gemeten in vis na een accidentele lozing van 22 000L brandblusschuim in een nabijgelegen kreek (Moody et al., 2002). Deze data suggereren dat de muizen in Blokkersdijk werden blootgesteld aan hoge hoeveelheden geperfluoreerde verbindingen, zeer waarschijnlijk afkomstig van de nabijgelegen 3M fabriek.

Naast PFOS werden ook andere PFOCs (perfluorocarboxylverbindingen met ketenlengte variërend tussen 9 en 12 koolstofatomen) sporadisch in de muizen aangetroffen. De meeste concentraties situeerden zich onder de detectielimiet, en de hoogste waarden werden gemeten in muizen die ook de hoogste PFOS-concentraties in het leverweefsel hadden. In muizen gevangen aan het Galgenweel waren de PFOS-concentraties veel lager (0.14-1.11 µg/g nat gewicht) dan in de muizen uit Blokkersdijk en lagen de gemeten perfluorocarboxylverbindingen in alle organismen onder de detectielimiet.

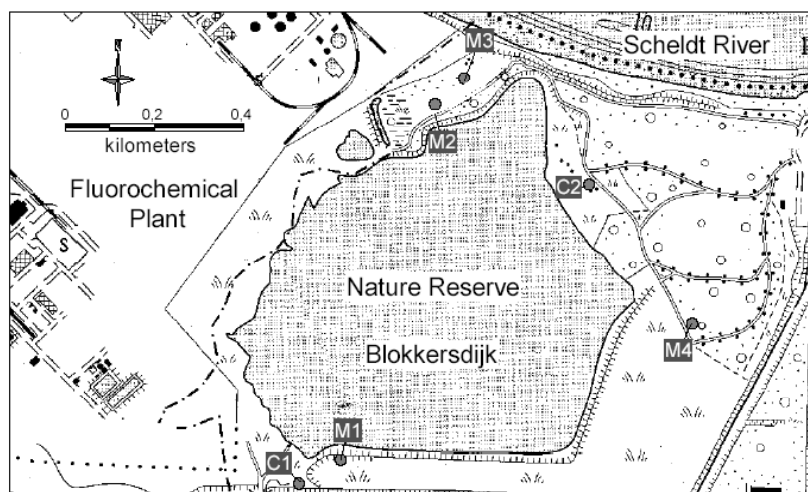
Uit de gegevens blijkt dat er bij de muizen uit Blokkersdijk een positief verband bestaat tussen de leeftijd van de dieren en de PFOS-concentratie: hoe ouder de dieren, hoe meer PFOS in het leverweefsel gemeten werd. Zoals reeds vermeld in hoofdstuk 2.2. bestaan in de literatuur zowel studies die een toename of een afname in PFOS-concentraties beschrijven, als studies die geen enkel verband konden vaststellen tussen leeftijd en pollutiegraad.

In de muizenstudie was het jongste gevangen dier amper 20 dagen oud, en de aanwezige PFOS-concentratie bedroeg 52.65µg/g nat gewicht. Aangezien de lactatieperiode voor bosmuizen tussen de 18 en 22 dagen bedraagt, suggereren deze gegevens dat er een vorm van transport van PFOS moet zijn tussen het moederdier en het jong, ofwel tijdens de zwangerschap, ofwel tijdens de zoogtijd (ofwel beide). Een vergelijkbaar fenomeen werd beschreven bij bruinvissen uit Noorwegen (Van de Vijver et al., 2004). Daar werd een PFOS-concentratie van 224 ng/g nat gewicht gemeten in een foetus, terwijl het PFOS gehalte in de moeder slechts 87 ng/g nat gewicht bedroeg. Omdat bij deze foetus nog geen sprake was van zoogtijd en omdat geperfluoreerde verbindingen zich niet of weinig aan vetweefsel binden, is het mogelijk dat er via de placenta een uitwisseling van PFOCs gebeurt tussen moeder en jong.

3.4.2. Koolmezen en Pimpelmezen

Tussen 11 en 24 mei 2004 werden 48 koolmezen (nestkasten M1 t/m M4 op figuur 11) en 33 pimpelmezen (nestkasten C1 en C2 op figuur 11) die nog niet uitgevlogen waren, verzameld aan twee zijden (oost- en westkant) van het vogelreservaat Blokkersdijk en in het referentiegebied Fort IV, een park 10 km naar zuidoosten van Antwerpen (Hoff et al., in press).

Figuur 11. Het vogelreservaat Blokkersdijk nabij Antwerpen



Bron: EB&T, Universiteit Antwerpen

De leverconcentraties gemeten in zowel kool- als pimpelmezen waren significant hoger in Blokkersdijk dan in Fort IV. De gehalten in koolmezen uit Blokkersdijk varieerden tussen 86 en 2788 ng/g nat gewicht en in pimpelmezen tussen 317 en 3323 ng/g nat gewicht, terwijl concentraties in Fort IV tussen 17 en 206 en tussen 69 en 524 ng/g nat gewicht lagen voor respectievelijk kool- en pimpelmezen. Dit suggereert nogmaals de invloed van de nabijgelegen perfluor-producerende fabriek op de omgeving. Aan de oostkant van het natuurreservaat bleken de concentraties aan PFOS voor beide soorten lager te liggen dan aan de westkant, maar deze verschillen waren niet statistisch significant. Toch wijzen deze data erop dat er een snelle afname is van het gehalte aan PFOS hoe verder men zich verwijderd

van de vervuiliingsbron. Verder waren de PFOS-concentraties gemeten in mezen uit het referentiegebied Fort IV significant lager dan in het natuurreservaat Blokkersdijk.

In Europa werden er slechts op twee vogelsoorten PFOS-concentraties gemeten. Enerzijds betrof het de gewone aalscholver (*Phalacrocorax carbo*) afkomstig van de Italiaanse kust en anderzijds ging het om de zeearend (*Haliaeetus albicilla*) van de Baltische kust (Kannan et al., 2002b). De gemeten PFOS gehalten varieerden van onder de detectielimiet (3.9 ng/g nat gewicht) tot 150 ng/g nat gewicht en lagen dus aanzienlijk lager dan de waarden gemeten in mezen uit Blokkersdijk.

4 Monitoring van PFOS in menselijk weefsel

Hoewel de meeste studies rond geperfluoreerde verbindingen handelen rond of de toxiciteit van de stoffen, of de aanwezigheid van de contaminanten in het milieu, zijn er recent een aantal artikelen verschenen rond PFOS en gerelateerde verbindingen in menselijk weefsel (Olsen et al., 2001; 2003; 2004; Harada et al., 2004). Hoofdzakelijk wordt er in deze studies gekeken naar concentraties in bloed, serum en plasma van zowel werknemers uit fluorproducerende fabrieken, als van mensen die niet via hun werk in aanraking komen met deze verbindingen.

Uit een studie uitgevoerd door Kannan et al. (2004) waarin mensen deelnamen uit de Verenigde Staten, Colombia, Brazilië, België, Polen, Italië, India, Maleisië en Korea, bleek dat PFOS-concentraties het hoogst waren in de VS en Polen (>30ng/ml), gemiddelde concentraties werden gevonden in Korea, België, Maleisië, Brazilië, Italië en Colombia (3 tot 29 ng/ml) en de laagste concentraties werden gemeten in bloed afkomstig van India (<3ng/ml). Er werden geen geslachts- of leeftijdsspecifieke verbanden gevonden.

In onderstaande tabel worden de data voor België weergegeven zoals gevonden in het artikel van Kannan et al. (2004).

Tabel 1: PFOS-concentraties in menselijk weefsel in België

		PFOS in serum (ng/ml)
Vrouwen (n=4)	gemiddelde	11.1
	mediaan	10.4
	range	4.9 – 19
Mannen (n=16)	gemiddelde	16.8
	mediaan	17.6
	range	4.5 - 27

Bron: Kannan et al., 2004

Via lucht en water komt de mens zeer zeker in contact met geperfluoreerde verbindingen. Maar andere, misschien wel belangrijkere blootstellingroutes voor de mens zouden voedselopname en contact via de huid kunnen zijn, aangezien de stoffen reeds jarenlang veelvuldig worden gebruikt in Scotchgard (lijmen), Post-It notes, shampoo, fotomaterialen, sportartikelen, voedingsverpakkingsmateriaal (fast food, frieten, pizza, snoep, koekjes, popcorn en drank) en reinigingsproducten voor textiel. Recent heeft men PFOS aangetroffen in luchtmonsters en in stofzuigers gebruikt in huizen met tapijt als vloerbekleding (Moriwaki et al., 2003; Shoeib et al. 2004).

5 Toxiciteit

Het beperkt aantal data omtrent de effecten die PFOCs veroorzaken, rapporteren verschillende mechanismen van toxiciteit. De meeste data betreffen een klasse van structuuranalogen van de perfluorosulfonzuren nl. de geperfluoreerde carboxylzuren met

eindstandige carboxylgroep. Deze chemicaliën worden ook in verschillende industriële toepassingen gebruikt. Het is geweten dat stoffen zoals PFOS en PFOA peroxisoomproliferatie kunnen induceren bij knaagdieren door interactie met de nucleaire PPAR receptor, een proces dat nauw gelinkt is met carcinogenese (Ikeda et al., 1987; Sohlenius et al., 1993). Bovendien is aangetoond dat perfluorooctanoaat (PFOA) carcinoma's induceert in de lever en testes van ratten (Abdellatif et al., 1991). Andere studies hebben aangetoond dat geperfluoreerde chemicaliën (onder andere PFOA en perfluorodecanoaat, PFDA) de cel-cel communicatie kunnen verstoren (Upham et al., 1998). Perfluorooctanoaat kan ook de oxidatieve fosforylatie ontkoppelen, waarschijnlijk omwille van zijn surfactantachtige structuur (Schnellman en Manning, 1990). Verder is geweten dat geperfluoreerde carbon- en sulfonzuren, zoals onder andere PFOA en PFOS, membraan-geassocieerde effecten veroorzaken die leiden tot verstoring van de osmotische homeostase van cellen (Key et al., 1997). Vermits de controle van de osmotische balans in cellen cruciaal is voor alle organismen maar zeker voor estuariene, is het goed mogelijk dat deze organismen specifiek bedreigd worden door de aanwezigheid van deze klasse van verbindingen.

6 Beleid rond PFOS

In 2000 heeft 3M, één van de producenten van PFOCs in de Verenigde Staten, vrijwillig besloten om wereldwijd de productie van PFOS te verminderen en uiteindelijk volledig uit te bannen (3M Company, 2002). In de Verenigde Staten bestaat er nu een SNUR (Significant New Use Rule), wat de overheid de mogelijkheid verschaft om elke nieuwe toepassing waarin PFOCs verwerkt zijn, te evalueren.

Het feit dat we geconfronteerd worden met een nieuwe klasse van persistente chemicaliën waarvoor weinig geweten is over verspreiding en toxiciteit heeft de bezorgdheid van beleidsmakers, producenten en consumenten in de Europese Gemeenschap doen toenemen. Voorlopig zijn er echter op Europees of Belgisch niveau nog steeds geen wettelijke normen. Er wordt verwacht dat de Europese Commissie in het najaar van 2005 een draft zal klaar hebben aangaande restricties voor het op de markt brengen en gebruiken van PFOS. Deze draft kadert in Directive 76/769/EEC. Ook hebben Groot-Brittannië en Zweden voorstellen ingediend bij de Europese Commissie voor nationale regelgeving omtrent PFOS maar deze initiatieven worden bevroren omdat er een regelgeving op Europees niveau in wording is (restrictions on marketing and use, zie begin paragraaf). Verdere regulatorische processen die in Europa gaande zijn, zijn de nominatie van PFOS onder het UNECE POP LRTAP protocol en het UNEP POPs protocol van de Stockholm Conventie. De OESO brengt momenteel in kaart wat productie en gebruik van PFOS is in verschillende landen.

7 Duurzame ontwikkeling onder de vorm van alternatieven?

Op dit ogenblik zijn er niet veel alternatieven voor perfluorverbindingen, en meer bepaald voor PFOS, voor handen. De weinige alternatieven die bestaan, kunnen opgedeeld worden in twee groepen (Danish EPA Environmental Project, 2005). Enerzijds zijn er de verbindingen die volledig 'fluor-vrij' zijn en deze zijn vooral gebaseerd op silicone-bevattende producten. In de verfindustrie zou men gebruik kunnen maken van hydrocarbon surfactanten (zoals alifatische alcoholen en gepropyleerde aromaten). Deze alternatieven kunnen echter niet aangewend worden wanneer speciale eigenschappen, zoals een lage oppervlaktetenspanning, vereist zijn. Dit bleek toen 3M in 2000 de productie van vuilwerende producten voor o.a. tapijten stopzette. Voorlopig zijn er nog steeds geen vervangingsproducten gevonden voor de textielindustrie. PFOCs blijken de enige geschikte verbindingen.

Anderzijds zijn er andere geperfluoreerde verbindingen dan PFOS, met name deze met een kortere ketenlengte, zoals de C5-fluorotelomeren of perfluorobutaan PFBS werd enige jaren geleden door de industrie voorgesteld als vervanger van het uit de productieprocessen gebannen PFOS (U.S. Environmental Protection Agency, 2000). De reden dat deze stoffen gebruikt worden is dat zij vrijwel dezelfde superieure eigenschappen hebben dan PFOS, en dus beter zijn dan andere, minder dure, surfactanten. Verder zouden er ook geen of weinig nadelige effecten ten gevolge van PFBS blootstelling optreden. Hoewel PFBS niet degradeerbaar is en persistent blijkt in het milieu, tonen resultaten uit verschillende studies

aan dat PFBS geen acute of chronische toxische gevolgen heeft voor aquatische organismen of vogels bij concentraties onder de 100 ppm. Bij vissen en primaten was PFBS zeer snel uit het lichaam verwijderd. Hoewel lang werd aangenomen dat PFBS niet in het milieu detecteerbaar was, bleek uit een studie van de gewone zeehond (*Phoca vitulina*) uit de Waddenzee, dat deze stof zich blijkbaar accumuleert in de milt, hoewel de concentraties zeer laag zijn (2.3 ± 0.7 ng/g nat gewicht) (Van de Vijver et al., in press).

Referenties

- 3M Company, 2000. Voluntary use and exposure information profile for perfluorooctanesulfonic acid and various salt forms. 3M Company submission to the US EPA, April 27, 2000. 3M Company, St Paul, MN, USA.
- 3M Company, 2002. Perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS): 96-hour semi-static acute toxicity test with the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) in saltwater. 3M Company, St Paul, MN, USA.
- Abdellatif, A.G.; Preat, V.; Taper, H.S.; Roberfroid, M. The modulation of rat liver carcinogenesis by perfluorooctanoic acid, a peroxisome proliferator. **1991**, *Toxicol Appl Pharmacol.* 111 (3), 530-537.
- Danish EPA Environmental Project no.1013. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. 2005 (01-06-05).
- Giesy, J.P.; Kannan, K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (7), 1339-1342.
- Hansen, K.J.; Clemen, L.A.; Ellefson, M.E.; Johnson, H.O. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 766-770.
- Harada, K.; Saito, N.; Inoue, K.; Yoshiniga, T.; Watanabe, T.; Sasaki, S.; Kamiyama, S.; Koizumi, A. The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the last 25 years. *J. Occup. Health* **2004**, 46, 141-147.
- Hekster, F.M.; de Voogt, P.; Pijnenburg, A.M.C.M.; Laane, R.W.P.M. Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043.
- Hoff, P.T.; Van de Vijver, K.I.; Van Dongen, W.; Esmans, E.L.; Blust, R.; De Coen, W. Perfluorooctane sulfonate in bib (*Trisopterus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the Western Scheldt and the Belgian North Sea: distribution and biochemical effects. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 608-614.
- Hoff, P.T.; Scheirs, J.; Van de Vijver, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E.L.; Blust, R.; De Coen, W.M. Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonate acid-polluted wood mice (*Apodemus sylvaticus*). *Environ. Health Persp.* **2004**, 112 (6), 681-686.
- Ho, P.T.; Van Campenhout, K.; Van de Vijver, K.I.; Covaci, A.; Bervoets, L.; Moens, L.; Huyskens, G.; Goemans, G.; Belpaire, C.; Blust, R.; De Coen, W. Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects. *Environmental Pollution* **2005**, 137, 324-333.
- Hoff, P.T.; Van de Vijver, K.; Dauwe, T.; Covaci, A.; Maervoet, J.; Eens, M.; Blust, R.; De Coen, W. Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonic acid-contaminated great tit (*Parus major*) and blue tit (*Parus caeruleus*) nestlings. *Chemosphere* (in press).
- Hu, W.; Jones, P.D.; Upham, B.L.; Trosko, J.E.; Lau, C. and Giesy, J.P. Inhibition of gapjunctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney cells in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxicological Sciences* **2002**, 68 (2), 429-436.
- Hu, W.; Jones, P.D.; De Coen, W.; King, L.; Fraker, P.; Newsted, J. and Giesy, J.P. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* **2003**, 135, 77-88.
- Ikeda, T.; Fukuda, K.; Mori, I.; Enomoto, M.; Komai, T. and Suga, T. Induction of Cytochrome P-450 and Peroxisome Proliferation in Rat Liver by Perfluorinated Octane Sulfonic Acid (PFOS). In: Peroxisomes in biology and medicine. Eds.: H.D. Fahimi & H. Sies. Springer Verlag, New York, **1987**, 304-308.
- Kannan, K.; Koistinen, J.; Beckmen, K.; Evans, T.; Gorzelany, J.F.; Hansen, K.J.; Jones, P.D.; Helle, E.; Nyman, M.; Giesy, J.P. Accumulation of Perfluoroactane sulfonate in Marine Mammals. *Environ. Sci. Technol.* **2001a**, 35, 1593-1598.

Kannan, K.; Franson, J.C.; Bowerman, W.W.; Hansen, K.J.; Jones, P.D.; Giesy, J.P.. Perfluorooctane sulfonate in fish-eating waterbirds including bald eagles and albatrosses. *Environ. Sci. Technol.* **2001b**, 35, 3065-3070.

Kannan, K.; Newsted, J.; Halbrook, R.S.; Giesy, J.P. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in mink and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2002a**, 36, 2566-2571.

Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Oehme, G.; Focardi, S.; Giesy, J.P. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.* **2002b**, 36, 3210–3216.

Kannan, K.; Hansen, K.J.; Wade, T.L.; Giesy, J.P. Perfluorooctane sulfonate in oysters, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and the Chesapeake Bay, USA. *Arch Environ Contam Toxicol.* **2002c**, 42, 313-318.

Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Senthil Kumar, K.; Loganathan, B.G.; Mohd, M.A.; Oliveiro, J.; Van Wouwe, N.; Yang, J.H.; Aldous, K.M. Perfluorooctane sulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4489-4495.

Kannan, K.; Tao, L.; Sinclair, E. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Archives of environmental contamination and toxicology*, **2005**, 48 (4), 559-566.

Key, B.D.; Howell, R.D. and Criddle, C.S. Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31 (9), 2445-2454.

Lehmer, H-J. Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants – a review. *Chemosphere* **2005**, 58, 1471-1496.

Martin, J.W.; Mabury, S.A.; Solomon, K.R. and Muir D.C.G. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2003**, 22 (1), 196-204.

Martin, J.W.; Smithwick, M.M.; Braune, B.M.; Hoekstra, P.F.; Muir, D.C.; Mabury, S.A. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 373-380.

Moody, C.A.; Martin, J.W.; Kwan, W.C.; Muir, D.C.G.; Mabury, S.A. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 545-551.

Moriwaki, H.; Takata, Y.; Arakawa, R. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *J. Environ. Monit.* **2003**, 5, 753-757.

Olsen, G.W.; 2001

Olsen, G.W.; Hansen, K.J.; Stevenson, L.A.; Burris, J.M.; Mandel, J.H. Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 888-891.

Olsen, G.W. ; Church, T.R. ; Larson, E.B. ; van Belle, G. ; Lundberg, J.K. ; Hansen, K.J. ; Burris, J.M. ; Mandel, J.H. ; Zobel, L.R. Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere* **2004**, 54, 1599-1611.

Renner, R. Growing concern over Perfluorinated Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 154A-160A.

Saito, N.; Harada, K.; Inoue, K.; Sasaki, K.; Yoshinaga, T.; Koizumi, A. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J. Occup. Health* **2004**, 46, 49-59.

Schnellmann, R.G. and Manning, R.O. Perfluorooctane sulfonamide: a structurally novel uncoupler of oxidative phosphorylation. *Biochimica et Biophysica Acta* **1990**, 1016, 344-348.

Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B., Jones, K. and Zhu, J. A survey of perfluoroalkylsulfonamides in indoor and outdoor air using passive air samplers. *Organohalogen Compounds* **2004**, 66, 3999-4003.

Sohlenius, A.K.; Eriksson, A.M.; Högström, C.; Kimland, M. and DePierre, J.W. Perfluorooctane Sulfonic Acid is a Potent Inducer of Peroxisomal Fatty Acid β -Oxidation and Other Activities Known to be Affected by Peroxisome Proliferators in Mouse Liver. *Journal of Pharmacology and Toxicology* **1993**, 72, 90-93.

Smithwick, M.; Mabury, S.A.; Solomon, K.R.; Sonne, C.; Martin, J.W.; Born, E.W.; Dietz, R.; Derocher, A.E.; Letcher, R.J.; Evans, T.J.; Gabrielsen, G.W.; Nagy, J.; Stirling, I.; Taylor, M.K.; Muir, D.C.G. Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*). *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 5517-5523.

Stock, N.L.; Lau, F.K.; Ellis, D.A.; Martin, J.W.; Muir, D.C.G.; Mabury, S. Polyfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 991-996.

Tanabe S, Madhusree B, Öztürk AA, Tatsukawa R, Miyazaki N, Özdamar E, Aral O, Samsun O and Öztürk B. Isomer-specific analysis of Polychlorinated Biphenyls in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea, *Marine Pollution Bulletin* 1997, 34 (9), 712-720.

Upham, B.L.; Deocampo, N.D.; Wurl, B. and Trosko, J.E. Inhibition of Gap Junctional Intercellular Communication by Perfluorinated Fatty Acids is Dependent on the Chain Length of the Fluorinated Tail. *Int. J. Cancer* 1998, 78, 491-495.

U.S. Environmental Protection Agency. Perfluorooctyl sulfonates; proposed significant new use rule. *Fed. Regist.* 2000, 65, 62319-62333.

Vandelannoote, A.; Yseboodt, R.; Bruylants, B.; Verheyen, R.; Coeck, J.; Maes, J.; Belpaire, C.; Van Thuyne, G.; Denayer, B.; Beyens, J.; De Charleroy, D.; Vandenabeele, P. 1998. Atlas van de Vlaamse beek- en riviervisserij. Water-Energik-Vlario, Wijnegem, Belgium.

Van de Vijver, K.I.; Hoff, P.; Van Dongen, W.; Esmans, E.; Blust, R.; De Coen, W. Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the Southern North Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2003a, 22 (9), 2037-2041.

Van de Vijver, K.I.; Hoff, P.; Das, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E.; Jauniaux, T.; Bouquegneau, J.M.; Blust, R.; De Coen, W. Perfluorinated Chemicals Infiltrate Ocean Waters: Link between Exposure Levels and Stable Isotope Ratios in Marine Mammals. *Environ. Sci. Technol.* 2003b, 37 (24), 5545-5550.

Van de Vijver, K.I.; Hoff, P.; Das, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E.; Siebert, U.; Bouquegneau, J.M.; Blust, R.; De Coen, W. Baseline study of perfluorochemicals in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe. *Mar. Pollut. Bull.* 2004, 48, 986-1008.

Van de Vijver, K.I., Hoff, P.; Das, K.; Brasseur, S.; Van Dongen, W.; Esmans, E.; Reijnders, P.; Blust, R.; De Coen, W. Tissue distribution of perfluorinated chemicals in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch Wadden Sea. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (18), 6978-6984.

Van Eck GTM and De Rooij NM. Potential chemical time bombs in the Schelde Estuary. *Land Degradation and Rehabilitation* 1993, 4, 317-332.