

NICOLE spring meeting 2015

'PFAS; een lange weg te gaan'

NICOLE (Network on Industrially Contaminated Land in Europe) is voortdurend bezig met het ontwikkelen en promoten van risico-gepasteurde en kosten-effectieve oplossingen voor het duurzaam beheren en saneren van industrieel verontreinigde locaties. Vorig jaar heeft NICOLE een nieuwe werkgroep rondom 'emerging contaminants' opgezet. Recent heeft in Manchester (UK) een 3-daagse workshop over dit onderwerp plaatsgevonden.

Door: Laurent Bakker en Martijn van Houten

Over de auteurs:

L. (Laurent) M.M. Bakker, Tauw bv., is voorzitter van de Regulatory Working Group van NICOLE
M. (Martijn) van Houten, Witteveen+Bos, is lid van de Emerging Contaminants Working Group van NICOLE

INLEIDING

De NICOLE-workshop in Manchester op 24-26 juni 2015, stond in het teken van het verkrijgen van meer inzicht in de eigenschappen, risico's en saneringsmogelijkheden van een groep onderbelichte verontreinigingen, de zogenaamde 'unconventional and emerging contaminants'.

Emerging contaminants (zie ook het artikel op pag. 6-8 in dit blad 'Gezamenlijke aanpak voor nieuwe verontreinigingen gewenst') zijn natuurlijke of synthetische stoffen waarvan vermoed wordt dat ze ernstige humane of ecologische schade kunnen toebrengen en deze stoffen worden veelvuldig gebruikt, waardoor ze de potentie hebben om in het milieu te komen. Het is een groep stoffen die relatief nieuw is voor het werkgebied van de bodem- en grondwaterkwaliteit. Gezien het stofgedrag en het persistente en/of toxische eigenschappen van deze stoffen, is de normering - indien vastgesteld - zeer laag. Hierdoor wordt het saneren of beheren als erg lastig ervaren. Tot slot is erg weinig bekend over het voorkomen van deze stoffen in ons milieu, aangezien ze niet 'standaard' gemeten worden. Dit hindert het opstellen van curatief risico-gericht beleid om emerging contaminants kosten-efficiënt uit het bodem- en watersysteem te verwijderen.

In de workshop zijn de volgende stoffen de revue gepasseerd; geperfluoreerde stoffen (PFAS: Poly- / Perfluor Alkyl Substances), medicijnresten, asbest, enkele zware metalen (o.a. chroom) en radioactieve stoffen. Dit artikel gaat met name in op de PFAS stofgroep, omdat deze groep stoffen binnen NICOLE als eerste door de werkgroep Emerging Contaminants is opgepakt. Daarnaast vindt in Europese landen steeds meer onderzoek plaats naar het voorkomen van PFAS in het milieu en zijn ook andere Europese gremia bezig met het vergroten van hun kennis en inzichten rond PFAS. Zo wordt door Concawe¹, een Europees netwerk voor de olie- en gasindustrie, een 'state of the art' rapport over PFAS opgesteld en wordt door het Common Forum, het

netwerk voor de makers van Europees bodembeleid, bij alle EU lidstaten het bewustzijn en de ervaring met deze stoffen geïnventariseerd.

Productie en toepassingen

De meest voorkomende processen om gefluoreerde chemicaliën te produceren zijn elektrochemische fluorinatie (ECF) en telomerisatie (reactieproces waarbij joodpentafluoreethaan reageert met tetrafluoreethen en etheen tot een polyfluoralkaan). Beide productieprocessen zijn niet volledig 'zuiver', zodat het product altijd een kleine hoeveelheid residuen bevat, niet of deels gereageerd uitgangsmateriaal of een tussenproduct. Dit zijn derivaten of precursors.

Wereldwijd zijn deze stoffen op grote schaal gemaakt en toegepast in vele producten. Belangrijke toepassingen van PFOS en PFOA zijn of waren:

- toevoeging aan blusschuim (Aqueous Film Forming Foam - AFFF). Dit type blus schuimen wordt gebruikt bij voor het blussen van vloeistofbranden (olie, brandstoffen, chemie). Sinds 2011 is het verboden om PFOS toe te voegen in AFFF-blus schuimen.
- nevelonderdrukker en bevochtigingsmiddel bij verchromingsactiviteiten
- het vet-, olie- en waterafstotend maken van producten als tapijt, papier en karton (ook voor voedselverpakkingen zoals pizzadozen), textiel, leer en insecticiden. Voorbeelden van bekende producten en toepassingen zijn: Scotchgard, Zonyl, GoreTex, Baygard, Teflon, Post-It, et cetera.
- surfactants voor mijnbouw en oliewinning;
- foto-lithografie (etsen van patronen in computer-chips), fotografische coatings en hydraulische vloeistoffen voor de luchtvaart.

In Europa is het sinds 2010^{4,5}, verboden om PFOS te gebruiken in de bovengenoemde toepassingen - met uitzondering van de laatste. Gelet op het historische gebruik van PFOS, is de verwachting dat de grootschalige verontreiniging van het bodem- en watersysteem aan de orde is op brandweer oefenplaatsen, de textiel- en tapijtindustrie, stortplaatsen en afvalwaterzuiveringsinstallaties.

OMVANG EN AARD VAN HET 'PROBLEEM' VAN PFAS

De PFAS-groep is een grote groep van stoffen waarvan PFOS (Perfluorooctaansulfonzuur) en PFOA (Perfluorooctaanzuur) de meest bekende zijn (zie figuur 1). Het zijn stoffen C-7 of C-8 ketens, met aan iedere C- atoom 2 of 3 fluor-atomen en een specifieke zuurgroep aan het eind, zoals octaanzuur (PFOA) of een sulfo-naatzuur (PFOS). Chemisch is een fluoratoom in staat om vrijwel alle waterstof atomen te vervangen. Dit maakt het aantal mogelijk

Afkorting	Naam en CAS-nummer	Structuurformule	
PFOS	Perfluorooctaansulfonzuur 1763-23-1 In gedissocieerde vorm aangeduid als Perfluorooctaansulfonaat	$C_8F_{17}SO_3H$	
PFOA	Perfluorooctaanzuur 335-67-1	$C_7F_{15}CO_2H$	

FIGUUR 1: CHEMISCHE STRUCTUURFORMULE VAN PFOS EN PFOA.

ke fluorverbindingen bijna oneindig groot. De binding tussen koolstof en fluor is een van de sterkste bindingen die in de chemie bestaan, waardoor de moleculen zeer moeilijk zijn af te breken. Dit geeft deze stoffen zeer inerte eigenschappen en maakt ze bestand tegen hoge temperaturen (PFOS > 1.100 °C). Verder verlagen deze stoffen de oppervlaktespanning en zijn water-, vet- en vuilafstotend. Al deze eigenschappen zorgen er voor dat stoffen uit de PFAS-groep persistent, bio-accumulatief en toxisch zijn.

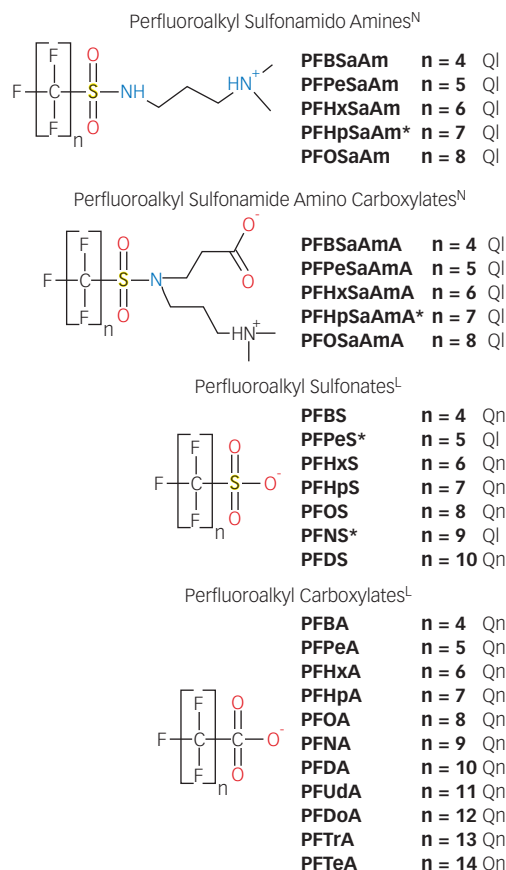
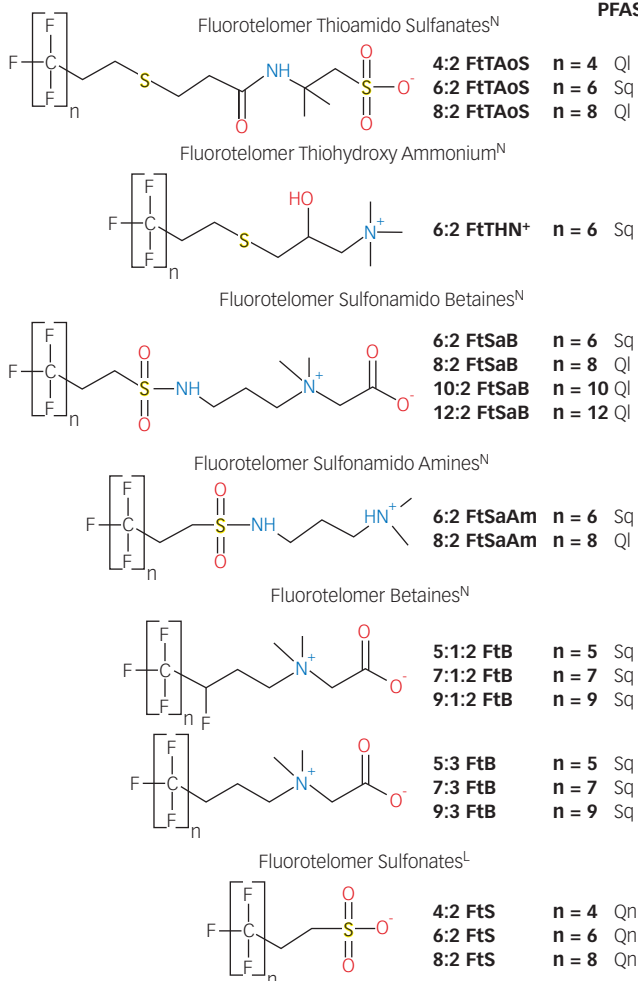
Door hun functionele eigenschappen zijn deze stoffen toegepast in tapijten, textiel, schoonmaakmiddelen, shampoos, hydraulische oliën, brandblusschuimen. Het gebruik van deze stoffen is inmiddels in Europa gelimiteerd², echter niet alle PFAS-stoffen zijn ook verboden.

Pilots met technieken om bodemverontreinigingen te saneren, tonen aan dat saneren een lastige klus is. Gebleken is dat hierbij precursors (moederproducten) kunnen ontstaan met tel-

meren (zie figuur 2) die weer andere stoffen uit de PFAS-familie kunnen vormen. Al met al is de chemie van PFAS erg complex doordat er vele soorten stoffen en varianten mogelijk zijn. In dit verband kan PFAS vergeleken worden met de groep bestrijdingsmiddelen.

De afgelopen decennia is heel veel wetenschappelijk onderzoek gedaan naar het stofgedrag en de effecten van PFAS. Deze stofgroep had grote belangstelling van de UNEP (United Nations Environment Programme) hetgeen er toe leidde dat PFOS in 2009 werd opgenomen als lijst B stof in het Verdrag van Stockholm (Stockholm Convention). Eerder al zijn wereldwijde maatregelen getroffen. In 2008 kondigde de Europese Unie het verbod aan voor de productie en de handel van PFOS. Met REACH wetgeving is dit verbod in 2009 bekrachtigd. Naast het uitfasen van het toepassen van stoffen, is er ook aandacht voor de al in het milieu aanwezige stoffen. In 2014 verscheen het EU rapport 'Union's Implementation Plan for the Stockholm Convention on POPs'.³ Hierin is de aanbeveling opgenomen dat

PFASs Chemistry



From Backe, et al, 2013 and others

FIGUUR 2: VOORBEELDEN VAN DE CHEMISCHE STRUCTUURFORMULES VAN PFAS.

de overdracht van kennis en technologie om de aanwezigheid van PFOS in het milieu te monitoren, ondersteund moet worden.

Gelet op het voormalig gebruik van PFOS-houdende producten, zal onderzoek naar de aanwezigheid van PFOS in het bodem- en watersysteem, onder meer gericht moeten zijn op vliegvelden, stortplaatsen, brandweer-oefenplaatsen, in watersystemen en bij RWZI's.

RISICO'S EN BELEID

PFAS zijn niet biologisch afbreekbaar en half waarde tijden zijn bijzonder hoog. De wetenschap is het nog niet eens over de exacte (eco)toxiciteit van PFAS. Vast staat wel dat deze stoffen bio-accumulatief zijn en zich dus via de voedselketen ophopen en vastleggen in het ecosysteem.⁶ Onderzoek bij vissen toont aan dat de accumulatie met name in het bloed en de organen plaatsvindt en niet in spierweefsels. Ook is het vermoeden dat vissen PFAS weer kunnen uitscheiden als de concentraties in het water afnemen, al is dit mechanisme in mindere mate aanwezig als bij PCB. Amerikaans onderzoek [US EPA 2014] toont een verband aan tussen langdurige blootstelling aan PFAS en een verhoogde cholesterol, een verhoogde bloeddruk, een verhoogde schildklierwerking en vormen van nierkanker. Evenwel vertoont deze studie inconsistente resultaten.

Dat er onduidelijkheden zijn, wordt geïllustreerd door het ontbreken van (uniforme) normering. Normen zijn nog in ontwikkeling of verschillen sterk tussen landen en ook met de Europese Unie (EU). De EU is voornemens om de nieuwe Environmental Quality Standards (EQS) voor de Kader Richtlijn Water een norm voor PFOS van 0,65 ng/l voor zoet water en 0,13 ng/l voor zee water te hanteren.⁷ Ter vergelijking; het RIVM⁸ heeft voor Nederland doelstellingen voor herstel PFOS houdend grondwater 23 ng/l (wegnemen ecologische risico's) en 530 ng/l (wegnemen ecologische effecten en bereiding drinkwater) afgeleid. Als de voorgenomen EQS daadwerkelijk wordt vastgesteld, is het vermoeden dat veel wateren niet voldoen. In de bovengenoemde EU richtlijn is al wel opgenomen dat op grond van disproportionaliteit en/of sociaaleconomische gronden, van de EQS mag worden afgeweken mits verdergaande verslechtering wordt tegengegaan. Verder geldt voor het verkrijgen van een chemische goede toestand de deadline van 2027 (of later).

Voor de stoffen in de PFAS-groep bestaat op dit moment geen som parameter analyse 'TOP, Total Oxidizable Precursor', zoals we die wel kennen voor gehalogeneerde verbindingen (EOX) of een som parameter op basis van ketenlengte zoals bij minerale olie. De detectiegrens voor veel PFAS stoffen ligt in de orde van grootte van 10-50 ng/l en is dus veel hoger dan de voorgestelde EQS normen. Daarnaast vraagt de bemonstering en de analyse in het laboratorium de nodige aandacht aangezien contaminatie van de monsters door bemonsteringslangens en gebruik van materialen in het laboratorium lastig te voorkomen is.

SANERINGSMOGELIJKHEDEN

Voor zowel de grond- en grondwatersanering worden traditionele technieken toegepast. Voor PFOS-verontreinigde grond is dit met name het storten, verbranden (> 1.100 °C), afdekken en isoleren. Voor grondwater is dit 'pump and treat' met adsorptie op actief kool als grondwaterzuivering. Dit is zeer suboptimaal aangezien de adsorptie op actief kool zeer gering is. Het risico bij storten (vaak wordt deze grond echter niet geaccepteerd) is de uitloging in percolatiewater; immobilisatie technieken ontbreken op dit moment.

Er vindt veel onderzoek plaats naar de toepassing van chemische oxidatie, reductieve dechlorering met behulp van nulwaardig ijzer en nieuwe waterzuiveringstechnieken (o.a. UV, adsorptie materialen, precipitatie). Het effect van oxidatie op de vorming van dochterproducten is een grote onbekende en reductieve dechlorering zal meer een 'polishing' techniek zijn dan een saneringstechniek op zichzelf. Het grote probleem bij saneren is dat we niet weten welk deel van de PFAS familie wordt aangepakt en dat het opstellen van massa balansen om de effectiviteit te meten niet mogelijk is. Kortom, op dit moment is er geen saneringstechniek voorhanden die de hele PFAS familie aanpakt. Er zal dus altijd een samenspel moeten zijn van meerdere saneringstechnieken.

HOE VERDER?

Ondanks de grote onderzoeksinspanning naar gedrag en saneringsmogelijkheden van PFAS in bodem en grondwater op dit moment, is het nu ook van belang om het gebruik verder te beperken en onderzoek te verrichten naar de verwerking van PFAS houdend afval. We weten inmiddels dat bij onvoldoende aandacht hiervoor deze stoffen uiteindelijk toch in het milieu blijven komen (o.a. via het percolatiewater van stortplaatsen en effluenten van RWZI's) en accumuleren.

De werkgroep Emerging Contaminants van NICOLE zal het komend jaar de bestaande kennis verzamelen en bundelen in een Technical Note of een boeklet. Dit is geen eenvoudige opgave, gelet op de complexe materie en de grote hoeveelheid wetenschappelijke informatie die beschikbaar is. Door het in beeld brengen van bekende beschikbare informatie wordt het eenvoudiger om te bepalen welke vervolgstappen nodig zijn. NICOLE publiceert deze inventarisatie zodat kennis en behoeften worden gedeeld met actoren in het Europese werkveld. Dit ondersteunt de discussie over de aanpak en het vervolg in de verschillende netwerken.

De bijeenkomst in Manchester adresseerde een duidelijke behoefte voor ons werkveld. Ernstige effecten op de mens, gerapporteerd in onderzoek uit de VS, zijn hiervoor de motor. Wat ontbreekt is een goede probleemanalyse van de aanwezigheid PFAS in het bodem- en watersysteem. Voor een effectieve aanpak van mogelijke problemen met PFAS in ons milieu, moet duidelijk zijn op welke wijze het bodem- en watersysteem bijdraagt aan de mogelijk risico's. Zolang deze probleemanalyse ontbreekt lijkt de complexiteit van het onderwerp, iedere vervolgstap ter discussie te stellen.

NOTEN:

1. Concawe (CONservation of Clean Air and Water in Europe): www.concawe.eu
2. Directive 2006/122/EU of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006.
3. European Commission SWD(2014) 172 final. Union's Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Brussels 3-6-2014.
4. EU Commission regulation, nr 756/2010, augustus 2010.
5. EU Commission regulation, nr 757/2010, augustus 2010.
6. Condor et al, Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds, Environ, Sci. Technol, 2008, 42, 995-1003.
7. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013.
8. RIVM, 607083001/2011, Verkenning doelstelling voor herstel verontreiniging met PFOS, mei 2011.