



Christian Eschauzier, KWR Watercycle Research Institute / Universiteit van Amsterdam

Petra Scholte-Veenendaal, Waternet

Pim de Voegt, KWR Watercycle Research Institute / Universiteit van Amsterdam

Concentraties en gedrag van geperfluorideerde verbindingen in het drinkwaterproductieproces

Geperfluorideerde stoffen of PFAS worden toegepast in industriële producten vanwege hun water-, vet- en vuilafstotende eigenschappen. Deze stoffen komen voor in het milieu en worden in zeer lage concentraties in het drinkwater aangetoond. Onderzoek naar het gedrag van deze stoffen in het oppervlaktewater en het drinkwaterzuiveringsproces toont aan dat vooral de korte ketenvarianten slecht worden verwijderd tijdens de zuivering. De gevonden concentraties in drinkwater geven echter geen reden tot zorg voor de volksgezondheid, omdat ze een dagelijkse blootstelling veroorzaken die ver onder de maximaal toegestane grens blijft.

Geperfluorideerde stoffen bestaan uit een volledig gefluorideerde koolstof(alkyl)keten van een variabele ketenlengte en een geladen kop (een sulfon- of carboxylzuur). De meest bekende zijn perfluoroctaan-1-ylzuren (PFOA) en perfluorooctaan-sulfonaat (PFOS) (zie afbeelding 1). Deze stoffen worden veel toegepast in industriële en consumptiegoederen vanwege hun water-, vet- en vuilafstotende eigenschappen en microbiële en chemische stabiliteit. PFAS zijn te vinden in Gore-Tex jassen, pizzadozen, brandblusschuimen en als toevoegingen in verf. Dezelfde eigenschappen die van deze stoffen een industrieel succes maken, zorgen er ook voor dat ze in het milieu persistent, bio-accumulatief en in sommige gevallen toxisch zijn.

Drinkwater

Doordat PFAS ook in drinkwater zijn gevonden¹⁾, hebben wetenschappers, drinkwaterbedrijven en overheden meer informatie verzameld over deze stoffen. De aangetroffen concentraties in drinkwater in Europa lopen op tot enkele tientallen ng/l voor PFOA en PFOS. Incidenteel komen concentraties van enkele µg/l voor in enkele gebieden waar een puntbron aanwezig is. Deze meetgegevens suggereren dat PFAS niet altijd effectief worden verwijderd bij de drinkwaterzuivering. Recent onderzoek naar humane blootstelling aan PFAS laat zien dat deze concentraties reden tot zorg kunnen zijn²⁾. Indicatieve drinkwaterconcentraties van slechts 7 en 9 ng/l voor PFOA en PFOS zorgen voor respec-

tievelijk 55 en 33 procent van de gemiddelde dagelijkse inname van deze stoffen. Over het drinkwater in Nederland bestonden echter nog geen meetgegevens. Om een accurate humane blootstelling te kunnen berekenen, is meer kennis nodig over de aanwezigheid van stoffen in drinkwater en de verwijdering ervan.

Regelgeving

Er zijn nog geen Nederlandse normen voor de concentraties van PFAS in drinkwater; wel hebben enkele Europese landen hiervoor regelgeving ingevoerd. In Duitsland is de veilige levenslange grens ingesteld van 300 ng/l voor de som van PFOA en PFOS. Voor andere PFAS, zoals perfluorobutaanzuur en -sulfonaat, geldt een maximale voorlopige richtlijn van 7000 en 3000 ng/l³⁾. Door recente regelgeving is het gebruik van PFOS in de Europese Unie verboden en zijn de emissies van PFOA sterk teruggedrongen. Daarom zijn nu vervangers in gebruik, respectievelijk perfluorohexaanzuur en PFBS. Hoewel deze vervangers minder toxisch zijn, blijven ze even persistent in het milieu en is het volgen van hun aanwezigheid in drinkwater wenselijk.

Oppervlaktewater

De relatie tussen de aanwezigheid van PFAS in de drinkwaterbron (oppervlakte- of grondwater) en in het drinkwater zelf is aangetoond in verschillende studies. Soms zijn de concentraties in het drinkwater zelfs identiek aan die in de bron. Om eventuele maatregelen te kunnen nemen bij verontreiniging van drinkwaterbronnen, is het van

belang om de rol van individuele zuiveringsstappen bij de verwijdering van PFAS⁴⁾ te begrijpen. In dit artikel worden de resultaten gepresenteerd van de eerste Nederlandse studie naar een reeks van 17 geperfluorideerde stoffen in oppervlaktewater dat wordt gebruikt voor drinkwaterbereiding en in water uit de individuele zuiveringsstappen op processchaal. Speciale aandacht is besteed aan PFOA en PFOS en de vervangers voor deze stoffen.

Op één van Nederlands grootste watervoorzuiveringen - bij de inname van oppervlaktewater uit het Lekkanaal en een drinkwaterproductielocatie waar het water uit deze voorzuivering verder wordt nagezuiverd - zijn ruim 60 watermonsters genomen. Dat gebeurde over twee meetreeksen in een periode van een half jaar, na de volgende deelstappen in het zuiveringsproces: inname coagulatie, snelfiltratie (voorzuivering), duinpassage, snelfiltratie (nazuivering), ozonisatie, pelletontharding, actieve koolfiltratie, langzame zandfiltratie (Reinwater)⁵⁾. In de tweede meetreeks in september 2010 werd voor iedere locatie bij de bemonstering rekening gehouden met de hydrologische retentietijd van de zuiveringsstappen, met uitzondering van de duinpassage. Voor de analyses werd van elk monster ongeveer 250 ml gebruikt. PFAS werden daaruit geëxtraheerd met vastefase-extractie en vervolgens geanalyseerd met LC-MS/MS en gekwantificeerd met een gelabelde interne standaard van Wellington Laboratories. De gevonden rendementen

op basis van interne standaarden varieerden tussen 70 en 110 procent.

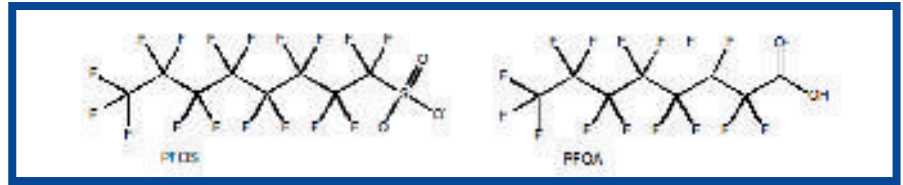
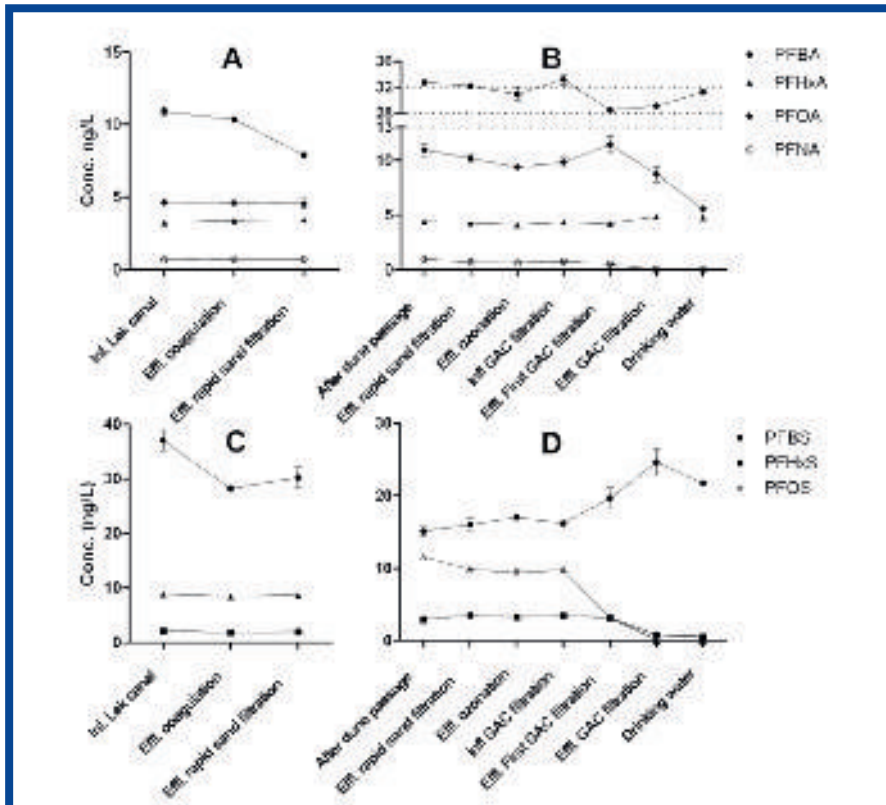
Voorzuivering

In water uit het Lekkanaal over de twee meetreeksen blijken PFBA en PFBS de meest voorkomende PFAS te zijn. PFBA komt voor in concentraties tussen 1 en 52 ng/l, PFBS in concentraties tussen 0,5 en 42 ng/l. Daarna volgen PFOS met 0,2-10 ng/l en PFOA met <LOQ-5,1 ng/l. De variatie binnen een etmaal en over een langere periode is erg groot. Voor de innameconcentratie is daarom een 24 uurs verzamelmonster genomen. Coagulatie en snelfiltratie verwijderden geen PFAS. De gevonden lichte afname in concentratie wordt mogelijk veroorzaakt door wisselende concentraties door de dag (zie afbeelding 2a).

Infiltratie

Na de voorzuivering in Nieuwegein (coagulatie en snelfiltratie) ondergaat het voorgezuiverde rivierwater (infiltratiewater) een duinpassage in de Amsterdamse Waterleidingduinen. In een eerdere studie liet het gedrag van PFAS in het infiltratiewater en het regenwater interessante patronen zien: in het infiltratiewater werden concentraties gevonden van PFBS tot 37 ng/l⁶. De concentraties van PFBS in het infiltratiewater waren significant hoger dan in het geïnfiltreerde regenwater. Voor perfluorhexaansulfonaat werd het tegenovergestelde gevonden: de concentraties in het regenwater waren hoger dan in het infiltratiewater. De concentraties PFOA, PFHxA, perfluorheptaanzuur, PFBS, PFOS en PFHxS in infiltratiewater lieten een dalende concentratietrend zien van jong naar oud water over de gemeten transect⁶.

Afb. 2: Concentraties van PFAS (monsters genomen in september 2010) tijdens watervoorbehandeling in Nieuwegein (A en C) en tijdens en na zuivering in Leiduin (B en D). De afbeelding is gebaseerd op een virtueel waterpakket dat gevolgd wordt tijdens zijn reis door de zuiveringsstappen, rekening houdend met de hydrologische retentietijd. De foutenbalken stellen de analysevariatie voor van de in duplo opgewerkte monsters.



Afb. 1: Structuur van PFOA en PFOS.

Nazuivering

In de nazuivering na de duinpassage ondergaat het water snelfiltratie, ozonisatie, en ontharding, actieve koolfiltratie en langzame zandfiltratie. In de eerste drie nazuiveringsstappen dalen de PFAS-gehalten niet verder (zie afbeeldingen 2b en 2d). Tijdens de actieve koolfiltratie is een afname van de langere PFAS te zien. Perfluoronaanzuur (PFNA) en PFOS worden duidelijk verwijderd tijdens de actieve koolfiltratie. De meer wateroplosbare, kleinere verbindingen, zoals PFBA en PFBS, worden niet verwijderd en de concentraties blijven redelijk constant over de nazuivering. Dit werd bevestigd door bemonstering van individuele actieve koolfiltratiebedden. Een afname van adsorptiecapaciteit ten aanzien van PFHxS en PFOS werd gevonden met een toenemende standtijd van deze bedden. Perfluorodecaanzuur (PFDA) werd zowel bij korte als lange standtijden goed verwijderd; op de overige PFAS had de standtijd geen invloed. Reinwater bevatte concentraties van 27-33 PFBA en 17-24 ng/l PFBS. De andere PFAS waren aanwezig in concentraties onder 6,7 ng/L. PFNA, PFDA en PFOS werden niet teruggevonden in het Reinwater.

Geen overschrijdingen

De langere, meer toxische PFAS worden tegengehouden door de zuivering, maar de geperfluorideerde verbindingen met kortere ketens niet. Het toenemend gebruik van PFAS met kortere ketens, als gevolg van nieuwe wet- en regelgeving (toelatingsbeleid) voor PFOA en PFOS, kan mogelijk leiden tot een toename van de hoeveelheden korte keten PFAS in drinkwater. Benadrukt dient te worden dat de in deze studie gemeten concentraties echter geen aanleiding geven tot zorgen voor de volksgezondheid, omdat ze veel lager zijn dan de bestaande blootstellingsrichtlijnen (uit andere landen). De berekende mediaan levenslange humane inname van PFOS is een factor 500 lager dan de toelaatbare dagelijkse inname van 150 ng per kilo lichaamsgewicht per dag, rekening houdend met de gemeten gehalten in voedsel en de eerder genoemde indicatieve concentratie van 7 ng/l PFOS in drinkwater². Voor PFOA is deze mediaan een factor 4300 tot 7500 lager dan de toelaatbare dagelijkse inname van 1500 ng per kilo lichaamsgewicht per dag bij een indicatieve concentratie van 9 ng/l. Betreffende concentraties van PFAS in de praktijk liggen de gehalten lager dan deze indicatieve gehalten en ligt de som van PFOA en PFOS ruim onder de grens van 300 ng/l voor levenslange consumptie van drinkwater. Ook de pas verschenen voorgestelde richtlijnen voor andere PFASs worden niet overschreden³.

LITERATUUR

- 1) Mons M., P. de Voogt en A. van Roon (2007). Perfluoroalkylated substances in Dutch drinking water sources. KWR Watercycle Research Institute. BTO 2007.048.
- 2) Noorlander C., J. te Biesebeek, S. van Leeuwen en M. Zeilmaker (2010). Intake of PFOS and PFOA from food and drinking water in The Netherlands. RIVM. Rapport 320126001.
- 3) Wilhelm M., S. Bergmann en H. Dieter (2010). Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. International Journal of Hygiene and Environmental Health 213, nr. 3, pag. 224-232.
- 4) Eschauzier C., P. de Voogt, H. Brauch en F. Lange (2011). Review: Fluorinated surfactants in European surface waters, ground and drinking waters. Chapter in: The Handbook of Environmental Chemistry: Fluorinated Surfactants and Transformation Products. Springer.
- 5) Eschauzier C., E. Beerendonk en P. Scholte-Veenendaal (2011). Impact of treatment processes on the occurrence of perfluoroalkyl acids in the drinking water production chain. Aangeboden aan ES&T.
- 6) Eschauzier C., J. Haftka, P. Stuyfzand en P. de Voogt (2010). Perfluorinated compounds in infiltrated river rhine water and infiltrated rainwater in coastal dunes. Environmental Science and Technology 44, nr. 19, pag. 7450-7455.