

Mogelijke doorbraak op het gebied van PFAS-afbraak?

Roberta Hofman-Caris, Elvio Amato, Milo de Baat, Johan van Leeuwen, Thomas ter Laak (KWR Water Research Institute)

Onlangs ontstond er beroering in de wetenschappelijke wereld, toen er een artikel gepubliceerd werd waarin onder relatief milde chemische omstandigheden perfluorcarboxylzuren compleet werden afgebroken. Tot nu toe werd dit als onmogelijk beschouwd. Mogelijk levert dit nieuwe proces een bijdrage aan de oplossing van het probleem van per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) in (bronnen voor) drinkwater, maar het is zeker geen oplossing voor het hele probleem op korte termijn.

De afgelopen jaren zijn per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) steeds vaker in het nieuws. De Europese autoriteit voor voedselveiligheid, EFSA, heeft onderzoek laten doen waaruit bleek dat PFAS een serieus probleem kunnen vormen voor het milieu en de gezondheid van mensen. Uit de nieuwe inzichten bleek dat PFAS al in zeer lage concentraties (in de orde van grootte van nanogrammen per liter) schadelijk zijn voor mensen. In de nieuwe drinkwaterwet- en regelgeving zijn PFAS dan ook opgenomen en zijn ze onderdeel van de verplichte set van te monitoren stoffen. Verder is de normstelling sterk in ontwikkeling. De drinkwatersector en de waterschappen pleiten voor een nationaal en Europees totaalverbod op PFAS omdat ze slecht afbreken en daardoor lang in het milieu aanwezig blijven [1].

Wat zijn PFAS?

Onder PFAS wordt een heel scala aan door de mens gemaakte verbindingen gerekend, die voor heel diverse toepassingen worden gebruikt. Hierbij kan gedacht worden aan waterafstotende stoffen, antiaanbakpannen, papier en coatings, verpakkingsmiddelen voor voedsel, vuilwerende sprays en coatings, blusmiddelen, surfactanten (oppervlakte-actieve stoffen) die in de mijnbouw worden toegepast, verf, inkt, plakmiddelen, biociden enzovoort. Inmiddels zijn er al meer dan 6.000 PFAS op de markt [2], [3], [4] en komen er in het milieu ook tal van afbraakproducten voor. Karakteristiek aan deze moleculen is dat de koolstofketen, in plaats van waterstofatomen, fluoratomen bevat en dat de koolstof-fluorverbinding een van de sterkste bekende verbindingen is. De meeste PFAS kunnen worden ingedeeld in de volgende belangrijkste categorieën en subcategorieën [5]: geperfluoreerde verbindingen zijn ofwel carboxylzuren, ofwel sulfonzuren (afhankelijk van de functionele groepen aan het einde van de koolstofketen). Daarnaast zijn er nog gepolyfluoreerde verbindingen (fluortelomeren en precursors) en fluoropolymeren. Tegelijkertijd zorgt de moleculaire structuur van deze PFAS ervoor dat ze zeer goed oplosbaar zijn in water, zich ophopen in vetweefsels, zeer mobiel in het milieu en heel erg slecht biodegradeerbaar zijn.



Afbeelding 1. Herkomst van verschillende soorten PFAS. Bron [6]

Waar worden PFAS aangetroffen?

Juist omdat het zulke mobiele en persistente stoffen zijn en ze wereldwijd voor tal van toepassingen worden gebruikt, worden PFAS letterlijk overal aangetroffen. Zelfs op Antarctica [7]. Omdat ze vrijwel niet worden afgebroken worden ze ook wel ‘forever chemicals’ genoemd. Omdat deze stoffen steeds meer in bronnen voor drinkwater worden waargenomen wordt wereldwijd momenteel veel aandacht besteed aan de verwijdering van PFAS uit water.

Hoe zijn PFAS uit water te verwijderen?

Nu de EFSA heeft vastgesteld dat het geen ‘onschuldige stofjes’ zijn, wordt er meer en meer onderzoek gedaan naar efficiënte verwijderingstechnieken voor PFAS. Het chemisch afbreken van PFAS is extreem moeilijk. Doordat de koolstof-fluorbinding een van de sterkst bekende verbindingen is kan hij bijvoorbeeld niet geoxideerd worden. Het omgekeerde proces, chemische reductie waarbij fluoride-ionen worden gevormd, wordt onderzocht, maar staat nog in de kinderschoenen. Tijdens veel verbrandingsprocessen worden de PFAS niet afgebroken, maar eigenlijk weer terug in het milieu gebracht. Afbraak lijkt tijdens verbranding pas mogelijk te worden bij extreem hoge temperaturen

boven 1600 °C [8]. Inmiddels zijn er wel bacteriën aangetroffen die PFAS biologisch kunnen afbreken, maar dat proces verloopt onder specifieke omstandigheden en erg traag (in elk geval te traag voor drink- of afvalwaterzuiveringsprocessen).

Verwijdering van PFAS uit water zal op korte termijn in principe mogelijk zijn. Adsorptie aan actieve kool is mogelijk, al worden niet alle PFAS goed geadsorbeerd en treedt veel sneller doorslag op dan bij andere organische microverontreinigingen. Er wordt veel wetenschappelijk onderzoek gedaan naar de verwijdering van PFAS met andere typen adsorbentia en bijvoorbeeld ionenwisselaars, maar tot nu toe worden die nauwelijks op grote schaal toegepast. Een andere manier om PFAS effectief uit water te verwijderen is via omgekeerde osmose. Beide verwijderingstechnieken leiden echter tot de vorming van een afvalstroom met relatief veel PFAS erin. Dus zijn wetenschappers over de hele wereld naarstig op zoek naar methoden om PFAS echt af te breken.

Doorbraak in PFAS-afbraak

Onlangs verscheen in Science [9] een veelbelovend artikel over de succesvolle afbraak van PFAS. De auteurs gebruikten daarvoor als oplosmiddel dimethylsulfoxide (DMSO) en voegden er alleen natriumhydroxide aan toe. Ze verhitten het mengsel tussen 80 en 120 °C. Hierbij werden alle fluoride-atomen van de keten losgemaakt, wat de PFAS 'onschadelijk' maakte. In tegenstelling tot andere afbraakprocessen die in de literatuur zijn beschreven, vindt de afbraak hier niet plaats door telkens een koolstofatoom van de keten los te maken, maar door grotere stukken tegelijkertijd af te breken. Deze methode gaf goede resultaten voor verschillende perfluorcarboxylzuren, en is daarmee een bijzonder interessante ontwikkeling op het gebied van PFAS-onderzoek.

Toepasbaarheid in drinkwaterzuiveringsprocessen?

Betekent deze nieuwe ontwikkeling nu dat alle zorgen over de afbraak van PFAS in water voorbij zijn? Hoewel het een bijzonder interessante ontwikkeling is, is er nog veel meer onderzoek nodig om PFAS uit bronnen voor drinkwater te verwijderen met behulp van deze techniek. Op de eerste plaats bleek de techniek bijzonder succesvol te zijn voor PFAS met vier tot negen koolstofatomen, maar voor kortere ketens was hij veel minder effectief. Dit zijn echter juist de mobiele PFAS, die zich het gemakkelijkste verspreiden en het lastigst te verwijderen zijn. Verder konden alleen de carboxylzuren hiermee worden afgebroken. Dit zijn wel veel voorkomende PFAS, zoals het bekende PFOA, dat als afvalstof vrijkomt bij de productie van bijvoorbeeld teflon. Een andere veel voorkomende categorie PFAS zijn de sulfonzuren, zoals het bekende PFOS waar men in de regio Antwerpen op dit moment veel problemen mee heeft. Helaas werkt de nieuwe methode daarbij vooralsnog niet. Die sulfonzuren blijken echter toxischer te zijn dan de overeenkomstige carboxylzuren [10]. Overigens moet bij een vergelijking hiervan worden meegenomen dat een PFAS-carboxylzuur (bijvoorbeeld C8) één CF₂-groep minder bevat dan een sulfonzuur (met C8), omdat de koolstof in de carboxylgroep ook meegeteld wordt. Tot slot is de praktische uitvoering nog een punt van aandacht. De experimenten zijn uitgevoerd in schoon water, waaraan alleen de PFAS was toegevoegd die moest worden afgebroken. In de praktijk bevat water echter allerlei verontreinigingen, die allemaal in de afvalstroom terechtkomen. Hoe die het proces kunnen beïnvloeden is voorlopig nog onbekend. Vaak concurreren die stoffen met de doelstoffen die moeten worden afgebroken, of verminderen zelfs de efficiëntie voor de doelstoffen. Bovendien werden de experimenten uitgevoerd bij relatief hoge concentraties, van circa 35 g/L. Het meeste onderzoek naar de verwijdering van PFAS uit bronnen voor drinkwater richt zich op

concentraties in de orde van enkele nanogrammen per liter, of, kijkend naar reststromen, microgrammen per liter. Dat is een factor 1 miljoen of meer lager dan de concentraties waarbij dit experiment is uitgevoerd. Daar komt nog bij dat de experimenten die in het artikel beschreven worden plaatsvonden in een volume van hooguit 10 ml, terwijl het bij bijvoorbeeld drinkwaterbehandeling om debieten van meer dan 100 m³ per uur gaat. 10 ml koken bij ongeveer 100 °C is niet zo moeilijk, maar 100 m³/uur betekent een enorme vraag naar energie en een daarmee samenhangende toename van de milieu-impact. Een laatste aandachtspunt is verder dat de experimenten plaatsvonden in DMSO als oplosmiddel. Dit is een stof die absoluut niet in het drinkwater terecht zou moeten komen.

Samenvattend is de nieuwe techniek een bijzonder interessante ontwikkeling, waar zeker meer aandacht aan gegeven moet worden, maar die op dit moment nog heel ver verwijderd is van een praktische toepassing op grote schaal, bijvoorbeeld voor de waterzuivering. Hiervoor is nog heel veel onderzoek nodig. Op korte termijn is het dus zeker nog geen oplossing voor de problemen die zich nu voordoen. De noodzaak van bronaanpak om de totale inname via voedsel, verpakkingen, stof, cosmetica, skiwax et cetera te verminderen blijft dan ook onverminderd bestaan. Gelukkig is de EU hier op dit moment mee bezig.

Situatie in Nederland

Het meest recente onderzoek in Nederland is er vooral op gericht om te zien waar de PFAS vandaan komen en wat de lotgevallen en het gedrag in het milieu zijn. Met deze kennis kunnen beleid en maatregelen goed worden onderbouwd. Voor al deze onderzoeken is het belangrijk dat analysemethoden worden verbeterd, wat ook de kwaliteitsbewaking gericht op deze groep stoffen verbetert.

Conclusies

De nieuw gerapporteerde techniek voor de afbraak van perfluorcarboxylzuren is veelbelovend. Het zou een mogelijkheid bieden om onder milde (chemisch/fysische) omstandigheden voorgoed af te rekenen met deze 'forever chemicals'. Voordat deze techniek vertaald kan worden naar een praktische toepassing voor grootschalige drinkwaterzuivering is er echter nog veel meer onderzoek nodig. Als het inderdaad mogelijk zou blijken dit proces op grote schaal uit te voeren, zal het nog jaren duren voordat het geïmplementeerd kan worden. Het blijft hoe dan ook belangrijk productie en gebruik van deze stoffen zoveel mogelijk te beperken.

De auteurs willen Stefan Kools (KWR) en Harrie Timmer (Vewin) bedanken voor hun bijdrage aan dit artikel.

Referenties

1. Vewin (2022). *Chemische stoffen beleid: PFAS en Zeer Zorgwekkende Stoffen*. 16-06-2022; https://www.vewin.nl/standpunten/paginas/Chemische_stoffen_beleid_PFAS_en_Zeer_Zorgwekkende_Stoffen_253.aspx?source=%2FPaginas%2FDefault.aspx
2. Buck, R.C. et al. (2011). 'Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins'. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7(4): p. 513-541.
3. OECD (2021). 'Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: recommendations and practical guidance', in *OECD Series on Risk Management*. Paris.
4. Buck, R.C., Korzeniowski, S. H. Laganis, E. and Adamsky, F. (2021). 'Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS)'. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(5): p. 1045-1055.
5. Pancras, T., Benthum, E. van and Slenders, H. *Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS) : Kennisdocument over stoffeigenschappen, gebruik, toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond en grondwater, Expertisecentrum PFAS: 85*. 2018, Expertisecentrum PFAS.
6. PFAS Investigation & Management Program (2022). *What are PFAS?* <https://defence.gov.au/Environment/pfas/pfas.asp> , geraadpleegd op 15 september 2022.
7. Casas, G. et al. (2020). 'Enrichment of perfluoroalkyl substances in the sea-surface microlayer and sea-spray aerosols in the Southern Ocean'. *Environmental Pollution*, 2020. 267.
8. Bolan, N. et al. (2021). 'Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils – To mobilize or to immobilize or to degrade?' *Journal of Hazardous Materials*. 401.
9. Trang, B. et al. (2022). 'Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids'. *Science*. **377**(6608): p. 839-845.
10. Aa, M. van der , Hartmann, J. and Beisebee, J.D. te (2021). *Analyse bijdrage drinkwater en voedsel aan blootstelling EFSA-4 PFAS in Nederland en advies drinkwaterrichtwaarde*, ROIVM, Editor. 2021, RIVM: Bilthoven.