

Expertisecentrum  
**PFOS**

## Symposium expertisecentrum PFOS / PFAS Van PFOS naar PFAS

Hans Slenders

**Witteveen - Bos**

**TTE** consultants

 **ARCADIS** | Design & Consultancy  
for natural and built assets

## Waarom van PFOS naar PFAS?

 **ARCADIS** | Design & Consultancy  
for natural and built assets

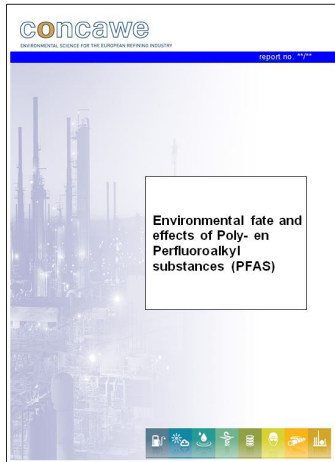
Eigenschappen en aanpak van meervoudig gefluorideerde verbindingen



Deventer 16 Februari

Tessa Pancras / Hans Slenders

## Recente documenten



© Copyright ARCADIS 2015

## Het gebruik van PFAS

**3M**



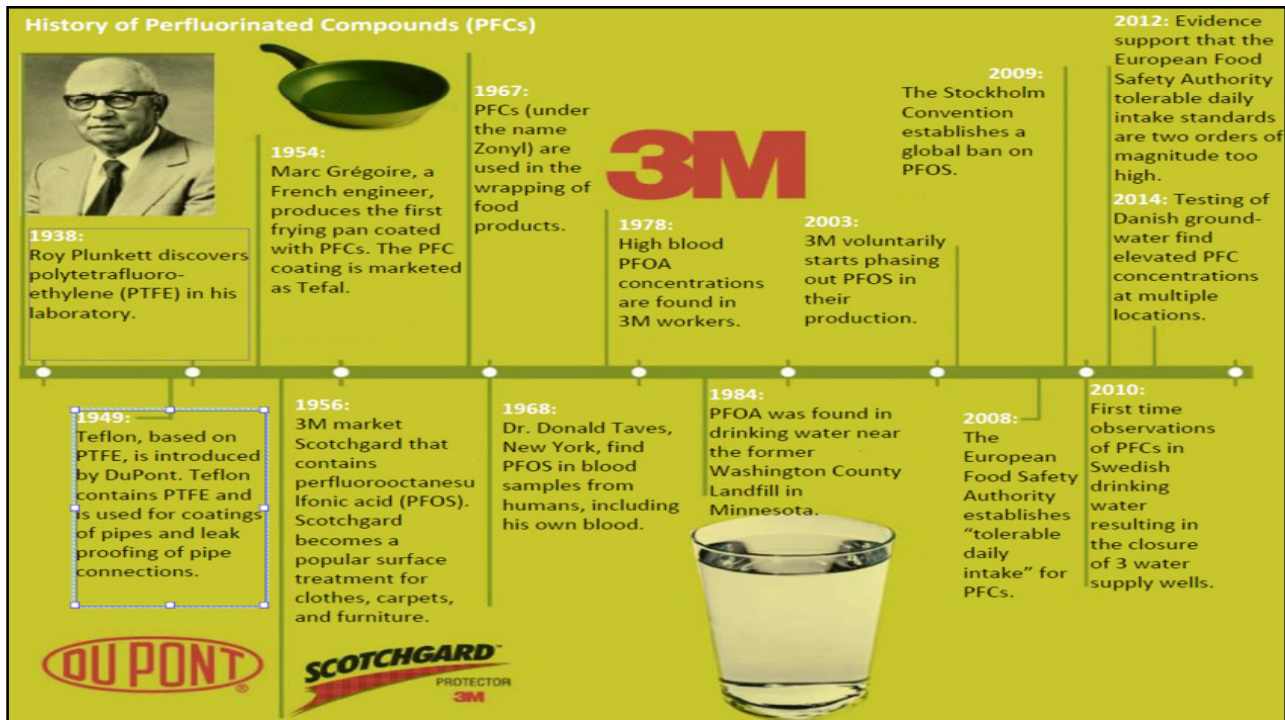
**DUPONT**



- PFAS hebben unieke oppervlakte spannings-eigenschappen en zijn zeer stabiel, ze stoten zowel water als olie af
- Ze zijn gebruikt als surfactant en voor oppervlakte behandelingen
- Ze zijn gebruikt in inkt, vernis, wassen, brandblusschuim (AFFF), hydraulische vloeistoffen voor de lucht- en ruimtevaart, metaalbehandeling en -reiniging, anti-aanbaklagen (teflon), coatings, smeermiddelen, water en oliebescherming voor tapijten, leer, papier en textiel ('ScotchGuard')
- Milieuvreemde verbinding, door de mens gemaakt

**Milieuvreemd, gebruikt door veel industrieën voor meerdere doeleinden  
Gelijkwaardige, effectieve verbindingen zijn niet of nauwelijks beschikbaar**

© Copyright ARCADIS 2015



## Is het een probleem in Nederland?

- We weten het niet. Het onderwerp staat (nog) niet op de agenda.
- Maar in veel andere landen (D, DK, S, AUS, US, CAN) bepaalt het onderwerp inmiddels de agenda van conferenties en onderzoeksprogramma's. Niet zomaar, maar omdat er problemen zijn.
- Er zijn bijzonder schrijnende voorbeelden van gezondheidsschade in de US.
- Maar dichterbij huis, in D: drinkwaterwinningen, stort- en visverboden, drinkwater mag niet geloosd op de rivieren etc.
- Het is een item bij Dupont, Schiphol en bij Chemiepack.
- RIVM heeft wel voorlopige richtwaarden bepaald en is verantwoordelijk voor de Europese Milieukwaliteitsdoelstelling voor Oppervlaktewater EQS (0,00065µg/l.....)

### Aangetroffen in:

- Oppervlaktewater
- Grondwater
- Meren
- Bodems
- Zuiveringsslib
- Planten
- Vissen
- Dieren
- Bloed
- Moedermelk
- ...

**PFAS worden aangetroffen in veel drinkwaterwinningen...**

## Voorbeelden van screening van waterwinningen

Zweden

### Grondwaterwinningen

→ PFAS in **36** van **193** winningen (**19%**)

### Oppervlaktewaterwinningen

→ PFAS in **10** van **27** winningen (**37%**)

### Natuurlijke infiltratie - drinkwaterbronnen

→ PFAS in **6** van **12** water winningen (**50%**)



USA, TIME:

Since 2013, a nationwide EPA program to sample water for unregulated contaminants found PFOA in 103 public water supply systems in 27 states. New Jersey officials did more extensive tests using stricter methods, and found that EPA's protocols would have missed three-fourths of the contamination by PFOA and related chemicals in the state.

<http://time.com/4213091/erin-brockovich-beyond-flint/>

7

## Gebruik en kans op bodemverontreiniging

(Afgeleid van inventarisatie in Duitsland)

### Locatie

### kans op bodemverontreiniging

<input type="checkbox"/> PFAS producerende industrie (DuPont, 3M)	groot
<input type="checkbox"/> Inzet Brandblusschuim (AFFF = AF <sup>3</sup> )	waarschijnlijk
<input type="checkbox"/> Brandblussen	
<input type="checkbox"/> Brandweer oefenplaatsen	
<input type="checkbox"/> Brandweervoorzieningen (industrie)	
<input type="checkbox"/> Militaire oefenplaatsen en vliegvelden	waarschijnlijk
<input type="checkbox"/> Galvanische industrie	waarschijnlijk, vaak al gesaneerd...
<input type="checkbox"/> Textiel industrie	mogelijk
<input type="checkbox"/> Halfgeleider industrie	minder waarschijnlijk
<input type="checkbox"/> Foto industrie	minder waarschijnlijk
<input type="checkbox"/> Papier- en Verpakkingsindustrie	onzeker
<input type="checkbox"/> Lak- en Verfindustrie	
<input type="checkbox"/> Hydraulische vloeistoffen	
<input type="checkbox"/> Fabricage van cosmetica en reinigingsmiddelen	
<input type="checkbox"/> Chemische Industrie	waarschijnlijk (brandoefeningen)
<input type="checkbox"/> Stortplaatsen	waarschijnlijk

## Wat zijn PFAS? Per/poly Fluoro Alkyl Substances

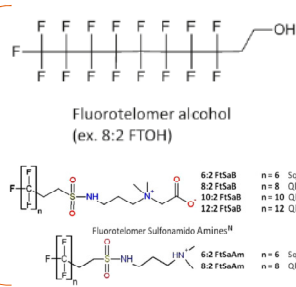
PFSA



PFCA



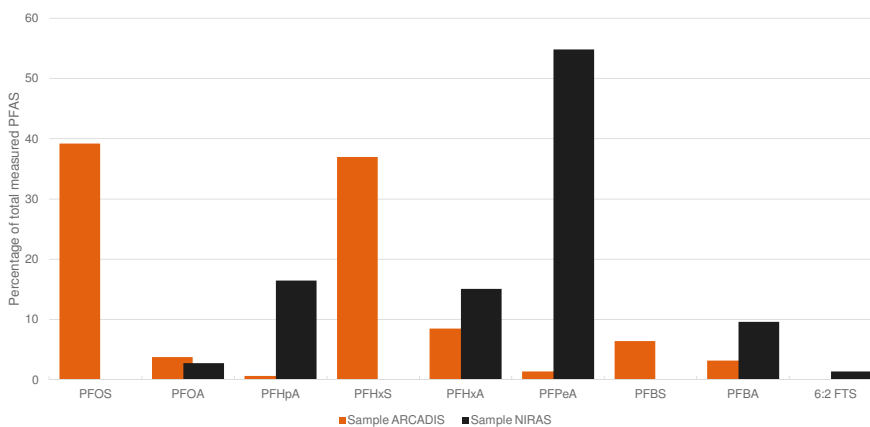
Precursors



- Perfluorsulfonzuren (PFSA) met koolstofketen lengte van C2 tot C16, waarvan perfluoro-octaansulfonaat (PFOS) met 8 koolstofatomen (C8) de meest bestudeerde PFSA is.
- Perfluorcarboxylzuur (PFCA) met koolstofketenlengte C2 tot C16, waarvan perfluor-octanoic acid (PFOA) met 8 koolstofatomen (C8) de meest bestudeerde PFCA is.
- Een grote groep precursors, voorloperverbindingen waarvan alleen een deel volledig gefluorideerd is. Precursors kunnen omzetten in PFCA's of PFSA's als de staart wordt weggeoxideerd of gereageerd.
- Daarnaast kan de ketenlengte variëren van zowel de perfluorverbindingen en de precursors. Ook zijn vertakkingen mogelijk.

**Behalve PFOS en PFOA, zijn er nog 1.000-en andere PFAS**

## Voorbeeld samenstelling AFFF



Butaan 4  
Pentaaan 5  
Hexaan 6  
Heptaan 7  
Octaan 8  
Nonaan 9  
Decaan 10  
Ondecaan 11  
Dodecaan 12

**In Brandblusschuim zit zeker niet alleen PFOS/PFOA.....**

© Copyright ARCADIS 2015

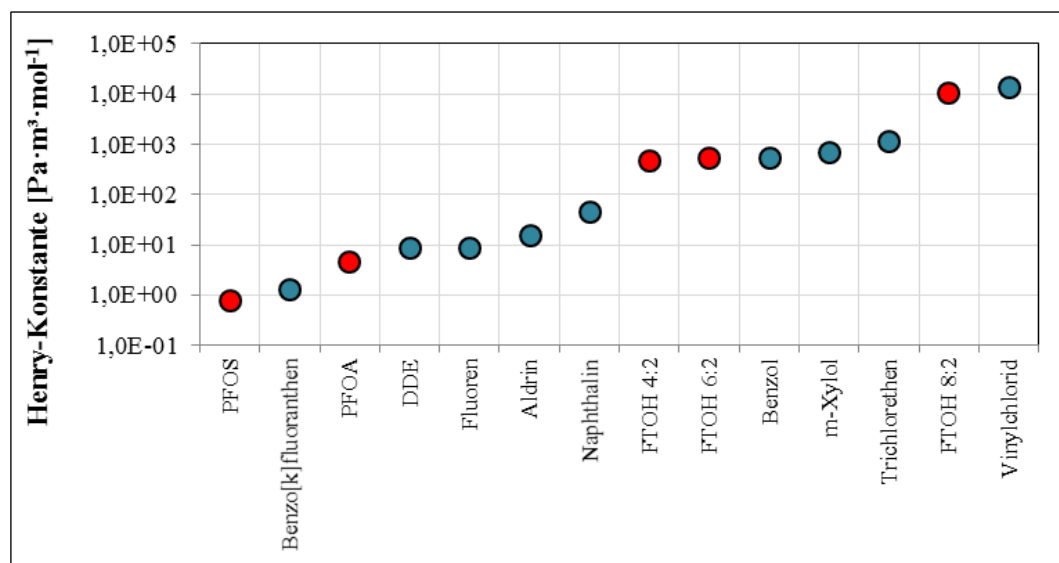
## Stofgedrag en omzettingsprocessen

- Het stofgedrag van PFAS verschilt aanzienlijk van de meeste andere verontreinigingen
- Koolstof-fluoride band is een van de sterkste bindingen in de chemie
- PBTs: persistent, bioaccumulatief én toxisch
- Verspreiding via het grondwater, maar ook via de lucht (diffuse verspreiding)
- Verontreinigingspluimen zijn meestal lang (geen afbraak, weinig retardatie)
- De precursors kunnen wel omzetten (b.v. telomeer alcohol)
- PFAS hebben de neiging om zich te accumuleren op grensvlakken (olie-water, olie-lucht)

**De focus is nog steeds op PFOS en PFOA, en een verbreding van de focus is nodig.**

© Copyright ARCADIS 2015

## Variatie in eigenschappen: vluchtigheid

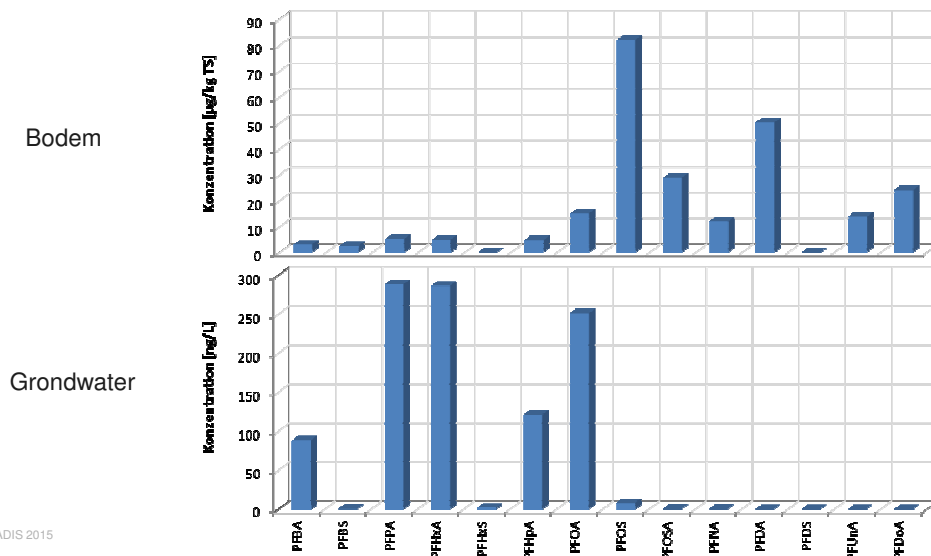


© Copyright ARCADIS 2015

Ziwen et. al. 2014

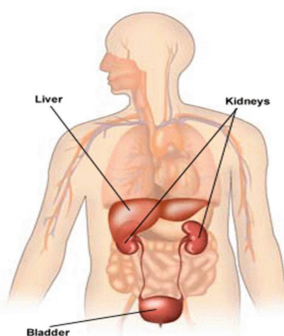
Seite 12

## Verdeling over compartimenten Voorbeeld Bodemverbeteraar



© Copyright ARCADIS 2015

## Humaan toxicologie



- Ingestie is de belangrijkste blootstellingsroute, maar opname door de huid ook vastgesteld (tapijten e.d.)
- PFAS binden aan eiwit (niet aan vetten) en worden vooral aangetroffen in menselijk bloed, lever en nieren
- De uitscheiding van PFOS en PFOA uit het menselijk lichaam duurt jaren...
- PFOS en PFOA: waarschijnlijk carcinogeen
- Data van andere PFAS componenten zijn schaars en inconsistent

**Toxisch in lage concentraties, mogelijk carcinogeen, trage uitscheiding**

© Copyright ARCADIS 2015

## EU Environmental Quality Standards

Verbinding:	Annual Average-EQS ( $\mu\text{g/L}$ )		Max. Allowable Con. EQS ( $\mu\text{g/L}$ )		EQS ( $\mu\text{g/kg}$ )
	Binnenlands oppervlakte water	Ander oppervlakte water	Binnenlands oppervlakte water	Ander oppervlakte water	Biota
Perfluor octaan sulfonzuur en afgeleide verbindingen (PFOS)	0,00065	0,00013	36	7.2	9,1

**PFOS AA-EQS is extreem laag en conservatief.  
3 ordegrotten lager dan drinkwaternormen**

© Copyright ARCADIS 2015

## Aktuele oppervlaktewaterkwaliteit EU

Rivier	Land	Maximale PFOS Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )
Krka	Slovenië	1,37
Schelde	België	0,15
Schelde	Nederland	0,11
Seine	Frankrijk	0,09
Rijn	Duitsland (Wesel)	0,03

**De PFOS concentraties in meerdere hoofdrivieren in de EU overschrijden de AA-EQS (0,00065  $\mu\text{g/l}$ )**

© Copyright ARCADIS 2015



## Drinkwaternormen

Drinking Water Criteria in µg/l in European Countries														
	PFOS	PFOA	PFOSA	PFBS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHpS	PFHxS	PFPeS
Denmark	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	-	(0,1)	-
Germany	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
The Netherlands	0,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sweden	0,09	(0,09)	-	(0,09)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U.K.	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Drinking Water Criteria in µg/l abroad														
	PFOS	PFOA	PFOSA	PFBS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFDA	6:2 FTS	PFHpS	PFHxS	PFPeS
Minnesota	0,3	0,3	-	7	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
New Jersey	-	0,04	-	-	-	-	-	-	0,013	-	-	-	-	-
U.S. EPA	0,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Canada	0,3	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

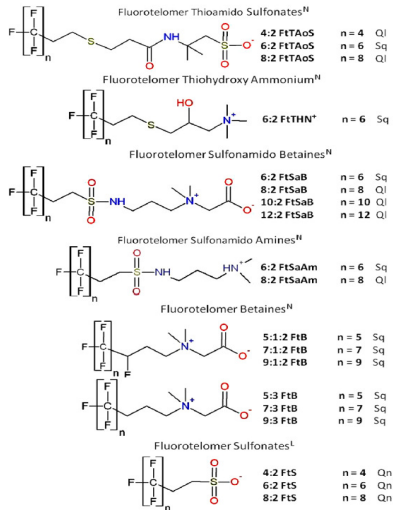
© Copyright ARCADIS 2015

## Wet- en regelgeving: Wereldwijd en Europa

- De productie en het gebruik van **PFOS** is verboden in de EU (2006-2009), onder de Stockholm Conventie en REACH. Enkele zeer specifieke uitzonderingen zijn toegestaan als er geen alternatieven beschikbaar zijn
- 2012-2015: 4 andere **PFCAs** met een lange ketenlengte (C11-C14) en **PFOA** zijn toegevoegd aan de kandidaatlijst van REACH, omdat ze een persistent en zeer bioaccumulatief karakter bezitten.

© Copyright ARCADIS 2015

# Uitdagingen voor bemonstering en analyse



- Meerdere duizenden PFAS componenten
- De huidige analyses bestrijken maar een beperkt aantal componenten (16 – 39). AFFF bevat meerdere PFAS, waaronder precursors... die de potentie hebben om af te breken tot PFOS en PFOA (en andere PFASs en PFCAs)
- Bemonstering is extreem moeilijk door de zeer lage benodigde detectielimieten, en wordt verstoord door de oppervlakte actieve eigenschappen
- Detectie limiet in commerciële labs: 0,01 µg/l (↔ EQS)

## Analyse Technieken

Er is een hele gereedschapskist nodig voor de beheersing van de hele range van verbindingen én kosten

### LCMSMS Alcontrol Laboratories, UK

- Most common tool is LCMSMS – Liquid Chromatography with tandem mass spectrometers (US EPA 537)
- Can detect C4 to C12 perfluorinated carboxylates (PFCAs) & sulphonates (PFSA's) (including PFOS & PFOA)
- Detection limits to approx. 0.09 ng/L



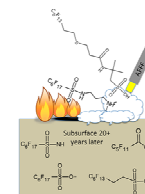
### Total Oxidisable Precursors (TOP) Assay Alcontrol Laboratories, UK

- Pre-treatment of samples using conventional chemical oxidation which converts precursors to perfluorinated carboxylates (PFCAs) & sulphonates (PFSA's) which can be detected using by LCMSMS;
- Shows sum of precursors which are converted to PFCA's & PFSA's - Done in addition to LCMSMS to provide difference between precursor and free PFCA & PFSA concentrations
- Detection limits as for LCMSMS to approx. 0.09 ng/L



### Quadrupole Time of Flight (QTOF) MS Sheffield Hallam University, UK

- Identifies multiple precursors via mass ions capture and accurate mass estimation (to 0.0001 of a Dalton) to give empirical formulae (e.g. C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
- Semi quantitative



### Particle Induced Gamma Emission (PIGE) Spectroscopy Hope College, USA

- Separation of organofluorine compounds by SPE cartridge then analysis of total fluorine content to give a sum of fluorinated species (analogous to TPH for hydrocarbons)
- Detection limits to 2.2 ug/L F

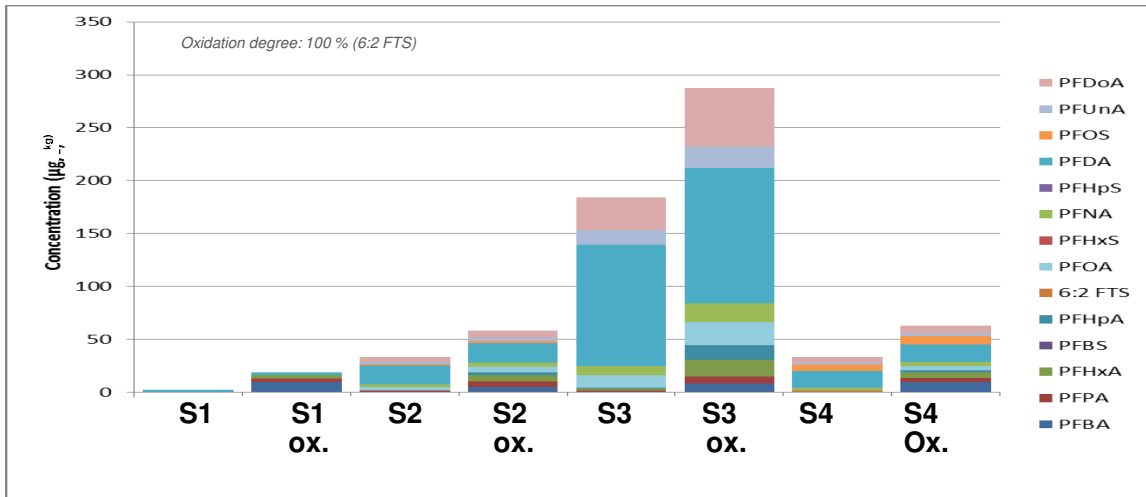
### Absorbable Organo Fluorine (AOF) Water Technology Centre (TZW), Germany

- Separation of organofluorines by synthetic Activated Carbon (AC) & subsequent analysis by hydrolysis combustion ion chromatography (CIC) – sum organofluorine (analogous to TPH for hydrocarbons)
- Detection limits 1 ug/L F

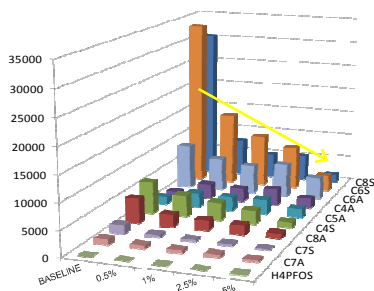
**De nieuwe technieken zijn bewezen effectief, maar niet altijd goedkoop....**

## TOP: ALLE VERBINDINGEN IN BEELD

Vergelijking van de analyse van 4 grondmonsters met en zonder voor-oxidatie, een toename van totaal PFAS met 200-240%

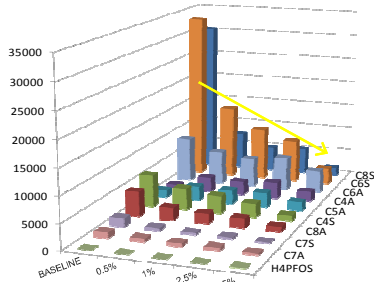


## Uitdagingen bij de sanering van PFAS



- De enige beproefde methoden zijn op dit moment ontgraving en P&T
- Thermische reiniging bij zeer hoge temperatuur (> 1100 °C) was tot nu toe de enige bewezen wijze van volledige afbraak
- Er zijn methoden in ontwikkeling voor de afbraak van PFAS, chemische oxidatie, schimmels, ultrasoon, UV
- Aantonen dat écht sprake is van afbraak is niet eenvoudig, maar wel noodzakelijk!

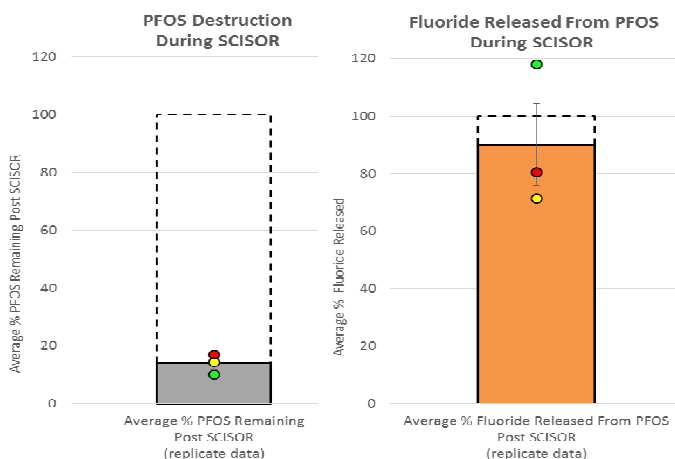
## Oxidatie met ScisoR lukt wel



- Destructie van PFAS met chemische oxidatie lukt niet met één oxidant alleen. Dan wordt het probleem alleen erger....
- Door de toevoeging van een extra component is het wel mogelijk, én op Kamertemperatuur.
- Reagentia kunnen worden geïnjecteerd of gemengd met verontreinigde media
- In situ sanering bij bronzones is mogelijk
- Regeneratie van adsorbens op locatie komt binnen handbereik

© Copyright ARCADIS 2015

## PFOS Destructie & Fluoride Massa Balans tijdens ScisoR®



- 10 mg/L PFOS start concentratie
- Test in triplo
- 83 tot 90% PFOS destructie na 14 dagen
- 71% tot 118% fluoride vrijgekomen uit PFOS tijdens SCISOR
- totaal fluoride massa balans (fluoride in PFOS + fluoride in de oplossing) 86% tot 126%

●●● Replicate Data. Error bars are % Standard Error of Measurement (SEM)

© Copyright ARCADIS 2015

Useful Graphics

17 February 2016 24

## Conclusie:

- PFAS is meer dan alleen PFOS/PFOA
- Extreem lage toetsingswaarden (PBT)
- Zeer persistent met niet stabiele pluimen
- Efficiënt onderzoek en sanering zijn een uitdaging
- Let altijd op het totale spectrum van PFAS!

**Tessa Pancras**  
**ARCADIS**

tessa.pancras@arcadis.com  
tel: +31611032744

**Hans Slenders**

hans.slenders@arcadis.com  
tel: +3127061491

