

Ontwikkelingen rond verwijdering van PFAS uit de waterketen

Roberta Hofman-Caris, Bas Wols, Emile Cornelissen, Martijn van Veggel, Luuk de Waal (KWR Water Research Institute)

PFAS zijn overal ter wereld in het milieu te vinden, en daarmee ook in onze bronnen voor drink- en proceswater. KWR onderzoekt praktisch toepasbare technieken om PFAS uit (drink)water te verwijderen of af te breken. Veel van deze technieken staan nog in de kinderschoenen, maar zo langzaam beginnen de eerste contouren van een aanpak zich af te tekenen. Voorlopig lijkt eerst concentreren en dan afbreken de meest veelbelovende strategie om PFAS te verwijderen.

Per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) zijn organische moleculen die water-, vuil- en vetafstotend zijn. Hierdoor worden ze in tal van toepassingen gebruikt en komen ze vroeg of laat meestal in het milieu terecht. Daar zijn ze zowel mobiel als persistent, met als gevolg dat ze overal ter wereld worden aangetroffen, van de Tibetaanse hoogvlakte tot op Antarctica [1]. Dit betekent dat ook veel bronnen van drinkwater vervuild zijn met PFAS.

Inmiddels zijn er meer dan 9.000 verschillende soorten PFAS bekend. Bovendien is duidelijk geworden dat sommige van deze stoffen zich ophopen in het milieu en in de organismen die ze binnen krijgen. In 2020 heeft de Europese Autoriteit voor Voedselveiligheid (EFSA) een advies uitgebracht voor een gewogen som van de vier meest voorkomende PFAS (PFOA, PFOS, PFNA en PFHxS: 4EFSA) in voedsel voor de mens [2]. Deze zou uitkomen op 4,4 ng PFOA-equivalenten per kilo per week. De PFOA-equivalent van een PFAS wordt bepaald door de concentratie te vermenigvuldigen met een relatieve potentiefactor (RPF), een maat van de schadelijkheid van een PFAS ten opzichte van PFOA. Op basis hiervan en ervan uitgaande dat maximaal 20 procent van de inname via drinkwater plaatsvindt, heeft het RIVM een richtwaarde van 4,4 ng/L PFOA-equivalenten voor drinkwater afgeleid. Aangezien oppervlaktewater (en in de toekomst mogelijk ook grondwater, [3]) vaak hogere concentraties PFAS bevat, zou dit, zolang er geen adequate bronaanpak is, betekenen dat de drinkwaterbedrijven extra inspanningen zullen moeten doen om PFAS uit het water te verwijderen tot op of onder de richtwaarde van 4,4 ng/L PFOA-equivalenten.

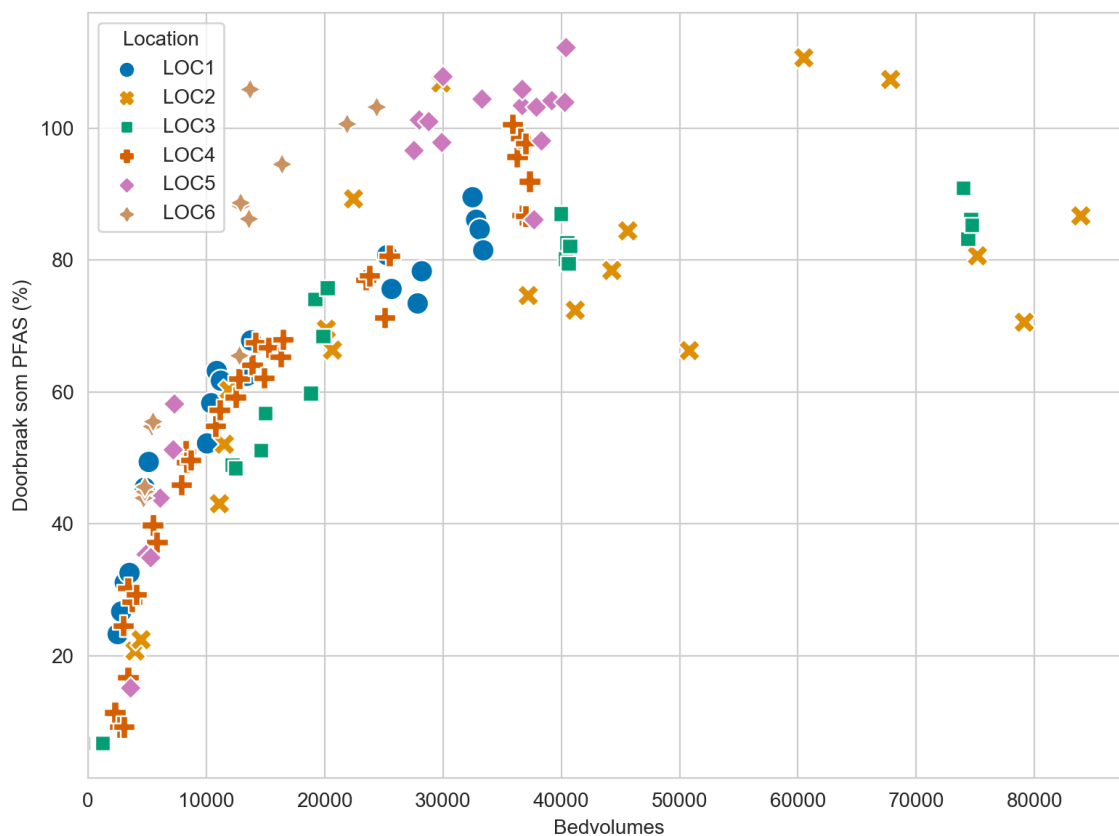
Afgezien van de vier meest gemeten PFAS, zijn met name verschillende kleinere PFAS-moleculen (met een ketenlengte van bijvoorbeeld vier of vijf koolstofatomen) erg lastig uit water te verwijderen. Extra aandacht gaat op dit moment uit naar TFA (trifluorazijnzuur, twee koolstofatomen), dat in concentraties van microgrammen per liter in oppervlaktewater wordt aangetroffen. TFA lijkt veel minder toxisch dan de hierboven genoemde PFAS, maar kan wel een belangrijk aandeel hebben in de richtwaarde van 4,4 ng/L PFOA-equivalenten als TFA hierin wordt meegenomen (de RPF voor TFA is 0,002). Hoewel het probleem alleen is op te lossen door te stoppen met het produceren en toepassen van PFAS zal er – zelfs bij volledige uitfasering van alle toepassingsproducten met PFAS – nog vele jaren PFAS verwijderd moeten worden uit bronnen voor drinkwater. Vooruitlopend op de uitkomsten van het traject Beleidskompas PFAS heeft KWR verkennend onderzoek gedaan naar de optimalisatie van PFAS-verwijdering met bestaande en nieuwe zuiveringstechnologieën. In dit artikel wordt een overzicht gegeven van een aantal mogelijkheden en ontwikkelingen om PFAS uit water te verwijderen.

Traditionele zuiveringen

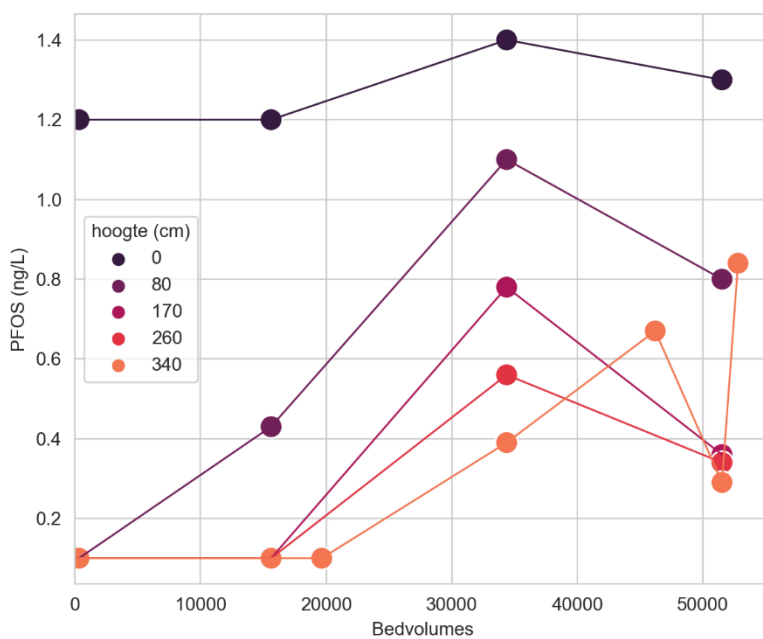
PFAS-moleculen hebben meestal een elektrisch geladen kop (een carboxylzuur of sulfonzuur) en een koolstofstaart. De koolstofstaart bevat fluor- in plaats van waterstofatomen. De koolstof-fluorverbinding is een van de sterkste bekende verbindingen en is met de gangbare technieken nauwelijks te verbreken. Ook biodegradatie blijkt slechts heel beperkt mogelijk te zijn. Ze worden niet voor niets vaak 'forever chemicals' genoemd. Uit eigen metingen van KWR en literatuur blijkt duidelijk dat conventionele zuiveringstechnieken als beluchting/flocculatie/snelfiltratie, coagulatie/flocculatie/sedimentatie/snelfiltratie, desinfectie (met hypochloriet, chloordioxide, chlooramine of UV), beluchting en biodegradatie, en geavanceerde oxidatieprocessen niet of zeer beperkt bijdragen aan de verwijdering van PFAS uit grond- en oppervlaktewater. Voor een vergaande verwijdering zullen geavanceerdere technieken moeten worden toegepast. In principe zijn er dan drie opties: verwijderen via adsorptie, concentreren en chemisch afbreken.

Adsorptieprocessen

PFAS kunnen worden verwijderd door ze te laten adsorberen op een vast oppervlak. Veel drinkwaterbedrijven passen al filtratie over actieve kool toe om organische microverontreinigingen (OMV), kleur en smaak uit het water te verwijderen. Voor de volledige verwijdering van PFAS is deze techniek echter niet geschikt. Kleine PFAS, zoals trifluorazijnzuur en PFBA, kunnen vrijwel ongehinderd de kool passeren. Grotere PFAS als PFOA en PFOS worden wel geadsorbeerd, maar blijken er vaak veel eerder doorheen te komen dan andere veel voorkomende organische microverontreinigingen (OMV), zoals geneesmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen. Hierbij kan zelfs verdringing voorkomen, waardoor eerder geadsorbeerde PFAS vrijkomen en PFAS-concentraties in het water uit het koolfilter zelfs hoger kunnen worden dan in het onbehandelde water. In afbeelding 1 worden enkele doorslagcurves voor de 4EFA gegeven op verschillende drinkwaterzuiveringslocaties (met verschillende koolsoorten en bedrijfsvoering). Hieruit blijkt duidelijk dat bij 10.000 bedvolumes al zeker 50% of meer van de PFAS doorbreekt, terwijl reactivatie van granulaire kool normaal gesproken pas na 20.000 tot 90.000 bedvolumes plaatsvindt. In afbeelding 2 wordt de doorbraak van PFOS op verschillende hoogtes in een koolfilter weergegeven, waaruit blijkt dat het front waarop doorbraak plaatsvindt, opschuift in de kool. Kleinere PFAS-moleculen bleken hetzelfde patroon te vertonen, maar breken significant eerder door. Drinkwaterbedrijven kunnen PFAS-concentraties dus verminderen door (i) meer koolfiltratie in te zetten, (ii) hogere koolfilters te bouwen en/of (iii) de kool vaker te reacteren [4]. Al deze oplossingen zijn duur en hebben een relatief hoge milieu-impact (vanwege transport en benodigde hoge temperatuur en chemicaliën) en een grote impact op de bedrijfsvoering, omdat filters vaker uit bedrijf zijn. Uit recent onderzoek blijkt dat tijdens de reactivatie van de kool onder zuurstofloze omstandigheden PFAS kunnen worden afgebroken bij temperaturen boven 500 °C (reactivatie vindt plaats bij temperaturen van 800 – 900 °C). Dat zou betekenen dat PFAS op deze manier wel uit de kringloop verdwijnen. Dit is in tegenstelling tot aerobe verbrandingsprocessen, waarbij PFAS pas bij temperaturen boven de 1200 °C worden afgebroken.



Afbeelding 1. Doorbraakcurves van de 4 EFSA op actieve koolfilters bij verschillende drinkwaterzuiveringslocaties



Afbeelding 2. Doorbraak van PFOS op verschillende hoogtes van het actieve koolfilter in praktijkinstallaties

Er wordt veel onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van specifieke adsorbentia voor PFAS-verwijdering [5], maar deze zijn niet op korte termijn op grote schaal toepasbaar.

Ionenuisseling met hars is adsorptie gebaseerd op ladingsinteracties. Dit is mogelijk omdat veel PFAS negatief geladen zijn. Het blijkt echter lastig om op grote schaal de hars te regenereren, waardoor de beladen hars meestal vernietigd moet worden. Dit betekent een significante kostenpost en milieu-impact. Bovendien is het aannemelijk dat PFAS daarbij weer in het milieu terecht komen, aangezien ze in reguliere verbrandingsprocessen niet worden afgebroken. Als regeneratie wel kan worden toegepast, resulteert dit in een zoutoplossing met een relatief hoge PFAS-concentratie. Om te voorkomen dat PFAS via dergelijke regeneraatsstromen weer terug in het milieu komen, is een verdere behandeling gewenst.

Concentreren

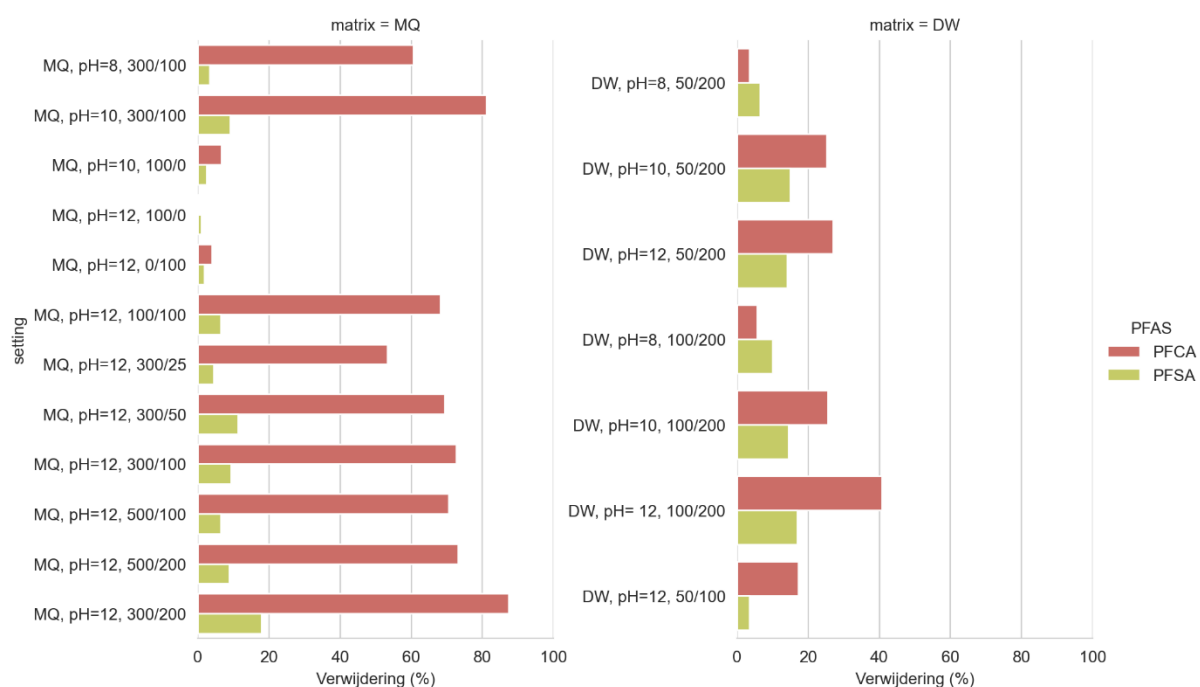
Het concentreren van PFAS kan met drukgedreven membraanprocessen, zoals nanofiltratie (NF) of omgekeerde osmose (RO). Microfiltratie (MF) en ultrafiltratie (UF) zijn in de regel niet effectief om PFAS te verwijderen. NF kan PFAS verwijderen, maar werkt minder goed voor de hele korte ketens. Aangezien niet alleen molecuulgrootte, maar ook lading hierbij een rol lijkt te spelen, is de verwijdering beter dan op basis van de 'molecular weight cut off' (MWCO) van het membraan verwacht zou worden. De MWCO is de kleinste molmassa die door een membraan wordt doorgelaten. RO is wel effectief. Afgezien van de kosten is het nadeel hiervan dat op grote schaal een recovery van ongeveer 80% wordt gehaald, waardoor 20 procent van het behandelde watervolume overblijft met ongeveer vijf keer zo hoge concentraties aan verontreinigingen (het concentraat). Bovendien betekent het dat het drinkwaterbedrijf 25 procent meer water moet innemen, voorzuiveren en eventueel transporteren. Om te voorkomen dat PFAS via concentraatstromen terug in het milieu komen is een verdere concentraatbehandeling wenselijk. Het voordeel is wel dat de PFAS-concentraties hoger zijn en het volume kleiner, waardoor hoog-energetische technieken om PFAS af te breken eerder toegepast kunnen worden dan in de hoofdstroom.

Een andere mogelijkheid om PFAS te concentreren, is door schuimfractionering [6]. Vanwege hun oppervlakte-actieve eigenschappen, verzamelen PFAS zich graag aan het grensvlak tussen bijvoorbeeld lucht en water. Door een oplossing te laten 'opschuimen', zullen PFAS uit die oplossing zich dan verzamelen in het schuim, waardoor de concentraties in het schuim significant toenemen, terwijl die in de oplossing afnemen. Deze techniek wordt inmiddels ook bij KWR bestudeerd. In relatief schoon water werkt dit alleen als er een oppervlakte-actieve stof (een surfactant of zeep) wordt toegevoegd, waarbij het type zeep van invloed is op de mate van PFAS-verwijdering. Naast de effectiviteit van de zeep zelf speelt de milieu-impact van productie van dergelijke zepen wel mee in de afweging, zeker aangezien voor toepassing op grote schaal veel zeep nodig is, die dan deels ook weer in het water achterblijft en verwijderd moet worden. Het lijkt dan ook een beter idee om schuimfractionering toe te passen op membraanconcentraat. Daarvan zijn de volumes kleiner en doordat er zich al veel meer stoffen in deze oplossing bevinden, is er minder zeep nodig. Zo zouden de PFAS nog verder geconcentreerd kunnen worden.

Afbreken

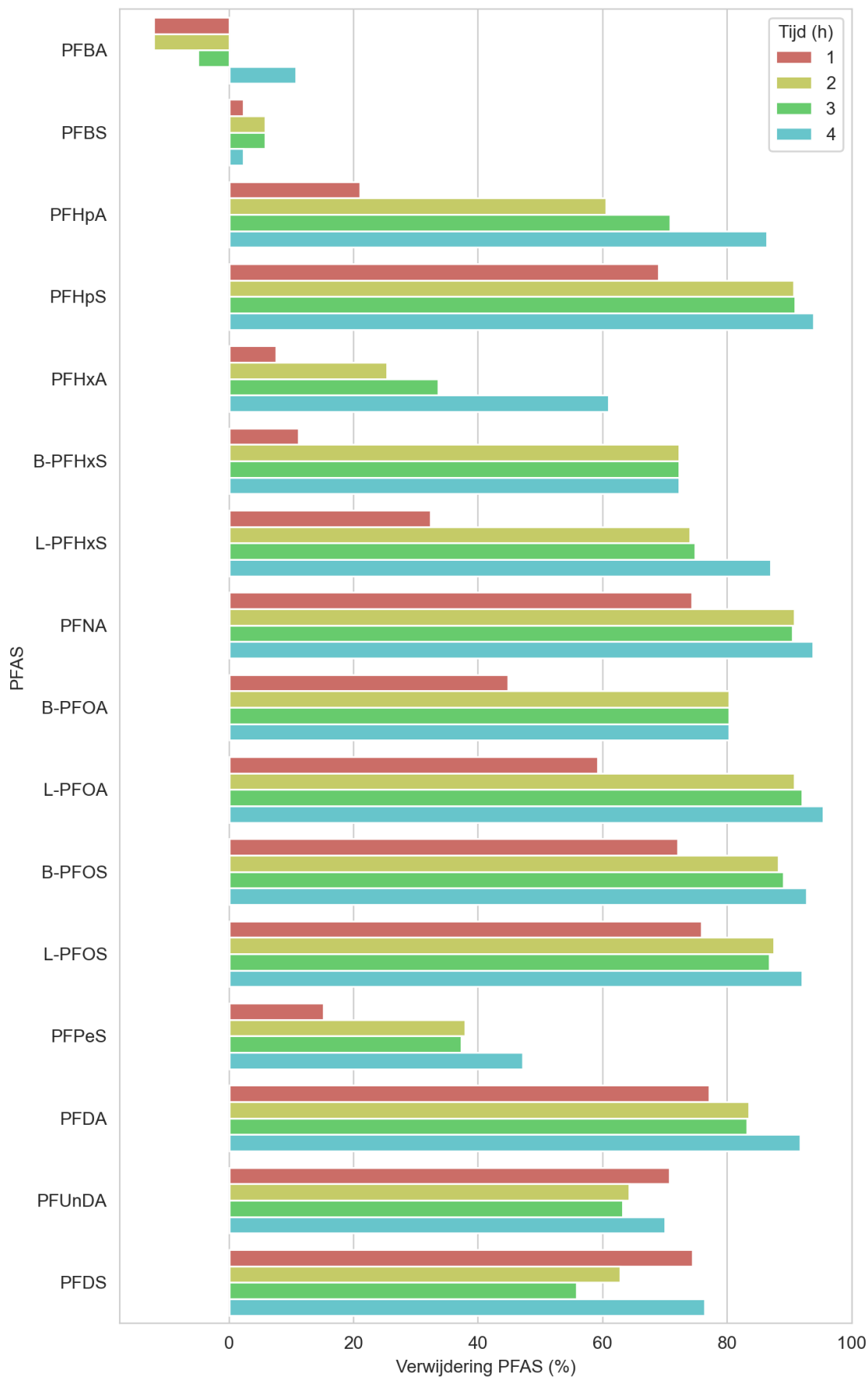
Zoals hierboven al aangegeven, is het lastig om de C-F-binding in PFAS te verbreken. Er wordt wereldwijd wel veel onderzoek gedaan naar technieken waarmee dat wel lukt. Het is de bedoeling alle fluorverbindingen te mineraliseren tot fluoride (F⁻). In de praktijk blijkt het vaak lastig aan te tonen of een PFAS gemineraliseerd is. De rapportagegrens van fluoride bij drinkwaterlaboratoria ligt op 20 µg/L, terwijl PFAS-concentraties in water normaliter in nanogrammen per liter voorkomen. Met behulp van ‘non-target’ analyses kunnen wel bepaalde transformatieproducten (bijvoorbeeld kleinere PFAS) worden aangetoond.

Omdat de C-F-binding zo sterk is, is oxidatie ervan erg lastig. Het tegenovergestelde, reductie, kan echter wel. Eén manier is geavanceerde reductie met behulp van UV-licht in combinatie met sulfiet en/of jodide [7]. Deze techniek is op dit moment het meest effectief bij hoge pH (circa 10-12) en in een ‘schone’ watermatrix, waarbij alle perfluorcarboxylaten voor meer dan 95% konden worden afgebroken. Wel werden hierbij enkele omzettingen aangetroffen, waarvoor de reactieomstandigheden nog geoptimaliseerd moeten worden. Helaas stakte de afbraak van perfluorsulfonaten bij ongeveer 25% (afbeelding 3). In een vuilwatermatrix, zoals concentraat, nam de afbraak van de carboxylaten sterk af. Dit werd waarschijnlijk veroorzaakt door de aanwezigheid van nitraat. Hierbij viel wel op dat het effect van nitraat op de afbraak van perfluorsulfonaten veel kleiner was. Het nadeel hiervan is dat de techniek alleen lijkt te werken onder anaerobe omstandigheden, terwijl drinkwaterzuivering meestal onder aerobe omstandigheden plaatsvindt. Dit betekent dat eerst alle zuurstof verwijderd moet worden, voordat de procedure op grotere schaal kan worden toegepast. Verder onderzoek is nodig om deze techniek verder te ontwikkelen en om de haalbaarheid van de praktische toepassing voor bijvoorbeeld drinkwater- of afvalwaterzuivering te achterhalen.



Afbeelding 3. Gemiddelde afbraak van veel voorkomende perfluorcarboxylaten (PFCA) en -sulfonaten (PFSA) in Milli-Q (MQ) en drinkwater (DW), met geavanceerde reductieprocessen onder diverse omstandigheden

Een andere afbraaktechniek is anodische oxidatie. De eerste testresultaten in RO-concentraatmatrix zijn veelbelovend (afbeelding 4) [7]. PFAS worden afgebroken met behulp van een elektrische stroom. Nadeel van deze techniek is dat er speciale elektroden voor nodig zijn. Bovendien is het een uitdaging om voldoende stoftransport van en naar het elektrodeoppervlak te realiseren op grote schaal. Ook zijn de reactiemechanismen die leiden tot afbraak van PFAS nog niet allemaal opgehelderd en worden er mogelijk fluorhoudende bijproducten gevormd. Dit vraagt nader onderzoek.



Afbeelding 4. Afbraak van diverse PFAS met anodische oxidatie in een RO-concentraat

Discussie

Het mag duidelijk zijn dat PFAS door de sterke C-F-verbinding lastig te verwijderen en af te breken stoffen zijn en de drinkwatersector voor een grote uitdaging stellen. Collectief onderzoek wordt ingezet om PFAS i) zo mogelijk te scheiden van andere componenten, ii) vergaand te concentreren om ze daarna iii) zo efficiënt en volledig mogelijk te kunnen afbreken. Concreet gebeurt dit voor relatief grote PFAS-moleculen door adsorptie op actieve kool, gevolgd door destructie tijdens reactivatie. Dit is minder effectief voor kleine PFAS-moleculen, die veel voorkomen maar wel minder schadelijk zijn. Het overgrote deel van de kleine én grote PFAS kunnen worden verwijderd door eerst membraanfiltratie (met name RO) en schuimfractionering toe te passen, gevolgd door een afbraakproces als geavanceerde reductie of anodische oxidatie. Deze twee afbraaktechnieken moeten echter nog worden geoptimaliseerd om de effectiviteit vast te stellen en na te gaan of een praktische toepassing op de schaal en in de operationele omgeving van een drinkwaterzuivering haalbaar is.

Uitbreiding van zuiveringen staat haaks op de Kaderrichtlijn Water (KRW-2027) en Circulaire Economie 2050. Om de aanwezigheid van PFAS in drinkwater verder te verlagen is het doorontwikkelen van toepasbare zuiveringstechnieken echter wel noodzakelijk. PFAS worden immers overal in het milieu aangetroffen, en zelfs bij een verbod op productie en verkoop van PFAS zullen de komende decennia nog steeds PFAS-houdende producten in afvalstromen terechtkomen.

Hoewel het op dit moment nog lastig lijkt om alle PFAS uit de bronnen van drinkwater te verwijderen, is het wel zinvol te bedenken dat het hier om extreem lage concentraties gaat, in de orde grootte van ng/L, en dat de totale hoeveelheden PFAS die mensen op andere manieren binnen krijgen veel groter is. Bovendien lijken niet alle PFAS negatieve gezondheidseffecten te veroorzaken of zich in het lichaam op te hopen [8]. Daarom zullen ook andere blootstellingsroutes aangepakt moeten worden én zal onderzocht moeten worden waar en hoe de PFAS-vervuiling uit de waterketen gehaald kan worden ten gunste van mens én milieu. Een verbod op de productie en brede toepassing van PFAS is daarbij onontbeerlijk.

Conclusie

Op dit moment is er nog niet één optimale techniek aan te wijzen die het PFAS-in-water-probleem in water kan oplossen. Adsorptie op actieve kool kan op korte termijn worden toegepast om de meest schadelijke PFAS te verwijderen, vaak zelfs zonder het proces zelf aan te passen, maar vraagt wel een significante aanpassing van de bedrijfsvoering. Dit gaat gepaard met hoge kosten en een grotere milieu-impact, maar het goede nieuws is dat het er sterk op lijkt dat PFAS bij reactivatie van de kool daadwerkelijk worden afgebroken.

Met RO-technieken is het wel mogelijk om PFAS te verwijderen, maar verschuift het probleem naar de concentraatstroom, waarvoor een goede verwerking gewenst is zodat PFAS uit het milieu wordt gehaald. Daarom bestaat een oplossing voor de lange termijn waarschijnlijk uit een combinatie van technieken, waarbij de PFAS eerst worden geconcentreerd met behulp van bijvoorbeeld membraanfiltratie (met name RO), al dan niet gecombineerd met schuimfractionering. Vervolgens wordt een chemisch afbraakproces toegepast zoals geavanceerde reductie of anodische oxidatie op de concentraatstroom om uiteindelijk af te rekenen met deze 'forever chemicals'. Deze technieken moeten echter nog verder ontwikkeld worden. Bovendien is het op veel plaatsen niet heel eenvoudig om (volstreams) RO te installeren bij drinkwaterbedrijven. Het betekent bijvoorbeeld dat je vanwege de concentraatvorming ook meer water moet innemen, het energieverbruik omhoog gaat en het

gezuiverde water moet remineraliseren. Dit zijn dan ook oplossingen voor de lange termijn en zolang er nog geen toepasbare destructietechnieken zijn voor de concentraatstroom, zal deze teruggebracht worden in het milieu.

Zolang PFAS nog niet uitgebannen zijn en in het milieu aanwezig blijven, is naast bronaanpak het (verder) ontwikkelen van praktisch toepasbare, duurzame zuiveringstechnieken om PFAS te verwijderen uit water van groot belang.

Referenties

1. Cousins, I. T. (2022, 10-08-2022). *It's raining PFAS: even in Antarctica and on the Tibetan plateau rainwater is unsafe to drink*. <https://phys.org/news/2022-08-pfas-antarctica-tibetan-plateau-rainwater.html>, geraadpleegd op 24 februari 2023.
2. European Food Safety Authority (2020). D. Schrenk et al. 'Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food'. *EFSA Journal*, 2020. **18**(9).
3. Grift, B. van der, Köse, O. (2024). *Quick Scan impact of diffuse PFAS contamination on groundwater extraction sites*, BTO 2024.0064.
4. Hofman-Caris, C. H. M. (2024). *PFAS-verwijdering uit drinkwater; overzicht van literatuur en kooldata uit de praktijk*. BTO 2024-037, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
5. Liu, F., Pignatello, J.J. Sun, R. Guan, X., Xiao, F. (2024). 'A Comprehensive Review of Novel Adsorbents for Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water'. *ACS ES and T Water* 4(4): 1191-1205.
6. Veggel, M. van, Hofman-Caris, C.H.M. (2024). *PFAS-verwijdering met behulp van foam fractionering*. BTO 2024.041, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
7. Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D., Siegers, W. (2024). *Geavanceerde reductie en anodische oxidatie voor de verwijdering van PFAS uit concentraatstromen*. BTO 2024.002, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
8. Abraham, K., H. et al. (2024). 'Kinetics of 15 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) after single oral application as a mixture – A pilot investigation in a male volunteer'. *Environment International*, 2024. **193**.