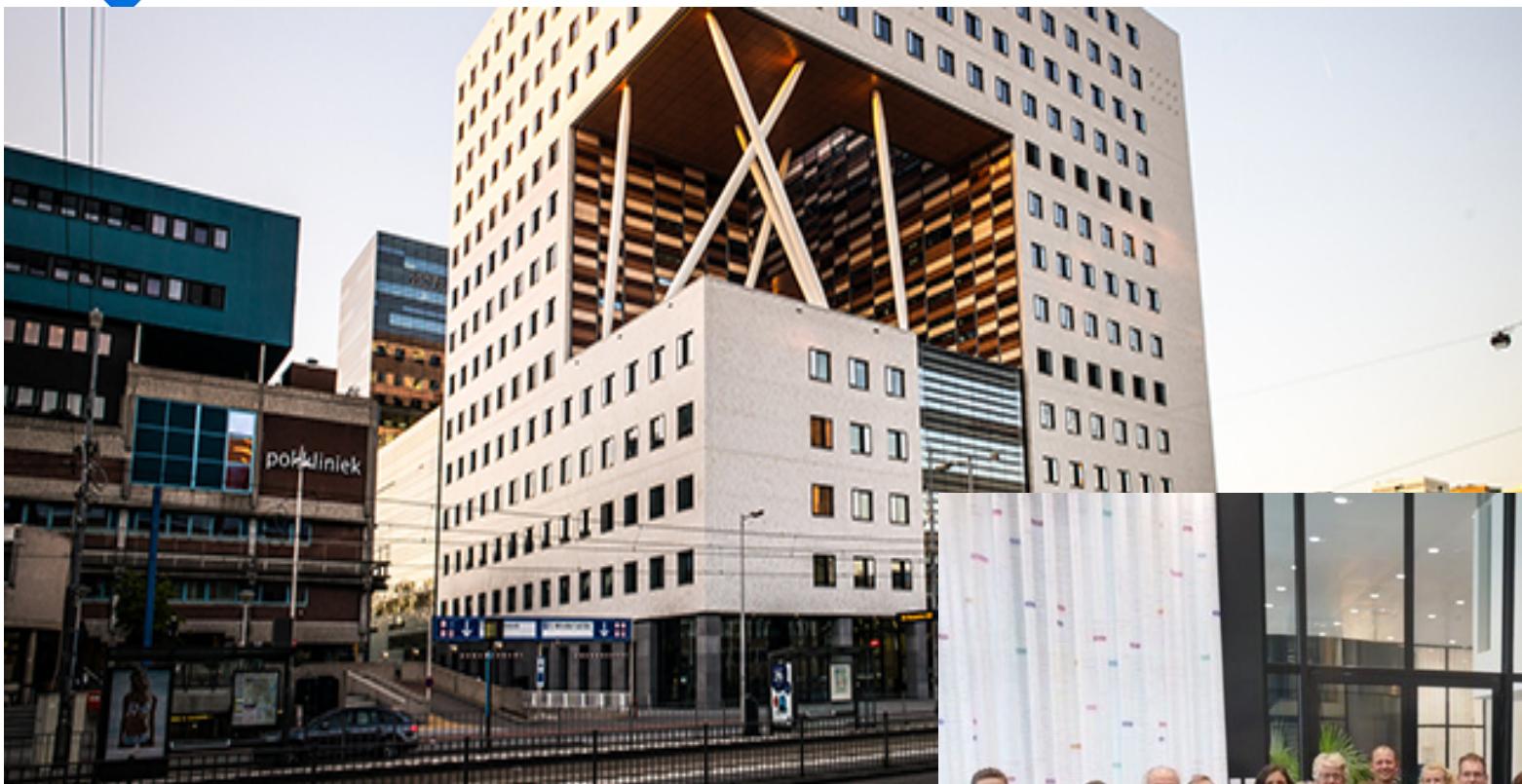


Ons milieu onder druk – de vraag naar ‘groene’ scheikunde

Jacob de Boer

De VU – O2 Gebouw



GLOBAL CHEMICALS OUTLOOK II

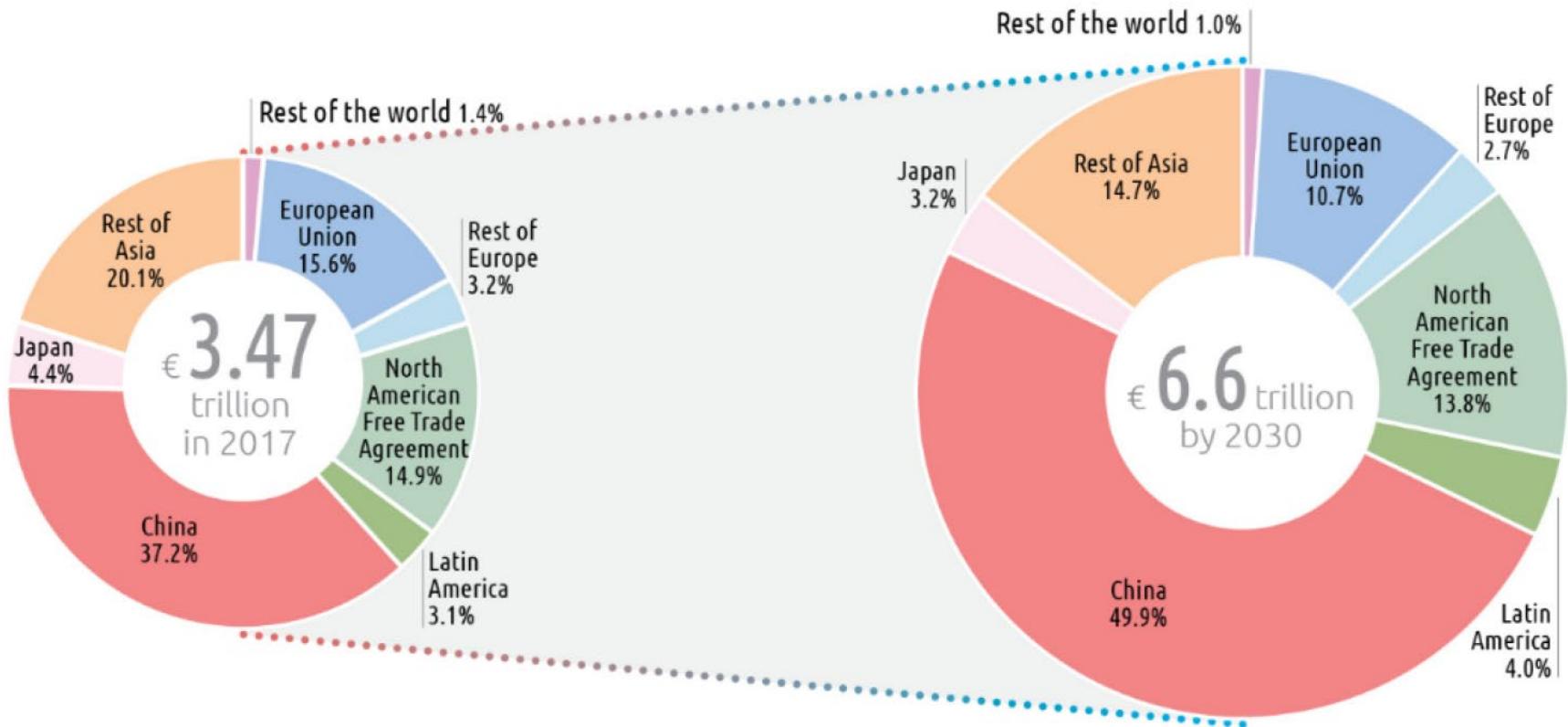
FROM LEGACIES TO
INNOVATIVE SOLUTIONS

SYNTHESIS REPORT (2019)

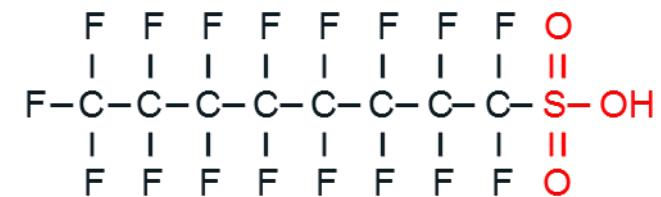
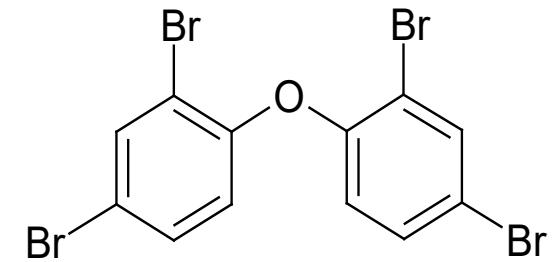
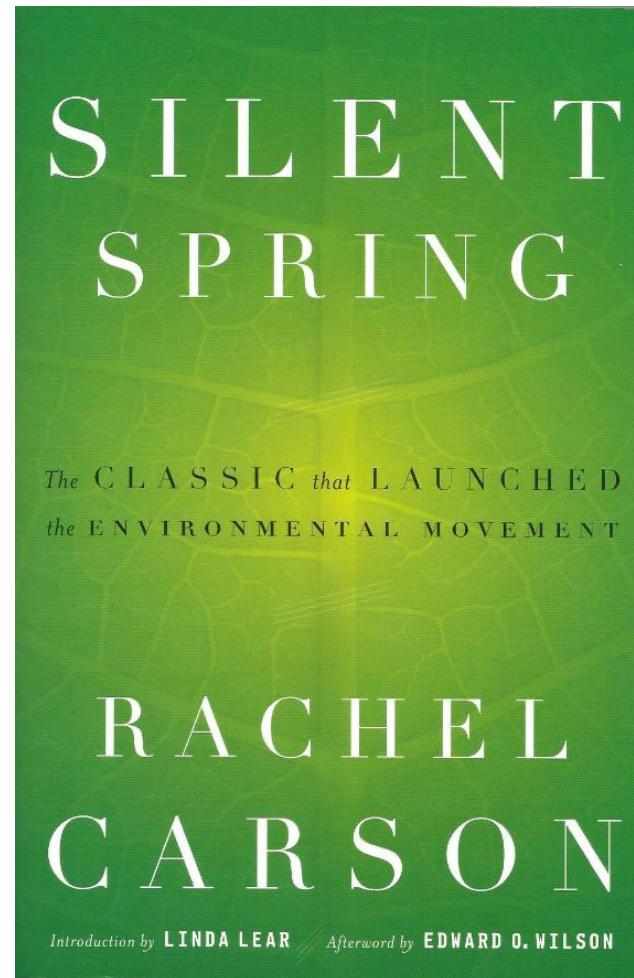
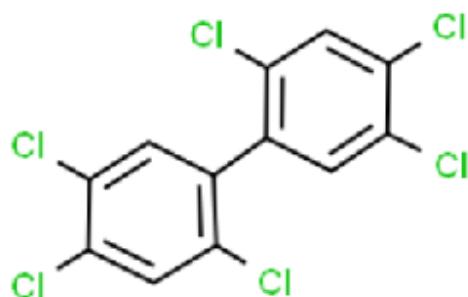
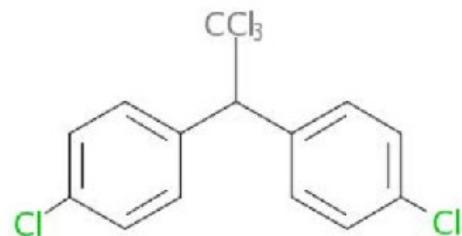
IMPLEMENTING THE 2030 AGENDA
FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT



Groei van Chemicaliën Markt 2020-2030



DDT ... PCBs Broom brandvertragers PFAS



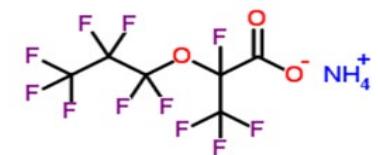
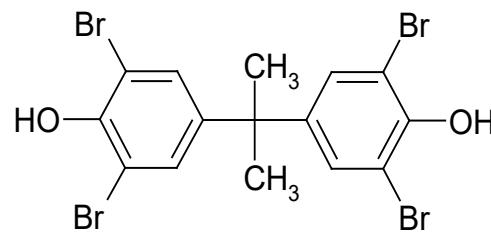
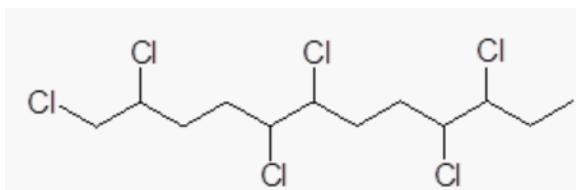
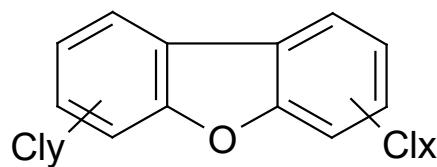
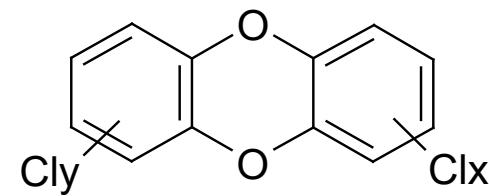
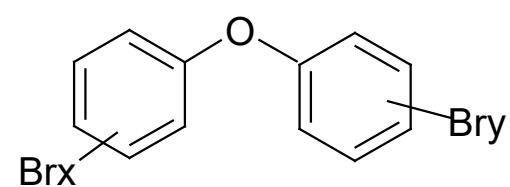
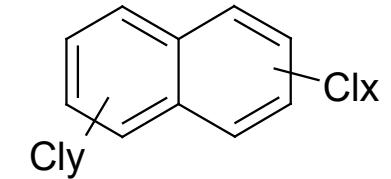
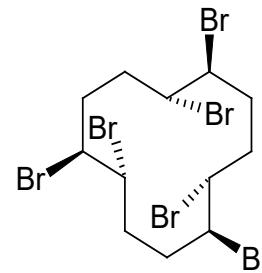
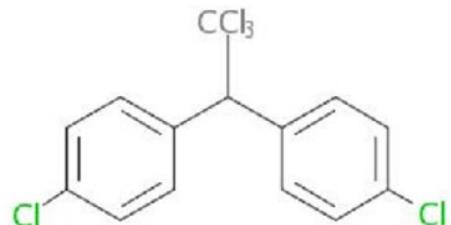
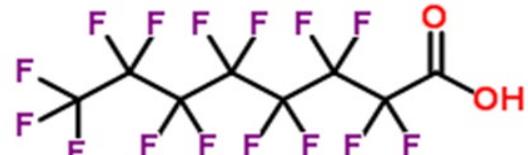
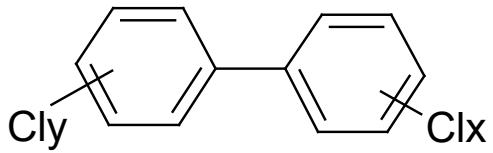
PFOS

Periodiek Systeem

Group → 1 ↓ Period	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H															He	
2	Li	Be														Ne	
3	Na	Mg														Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81	82	83	84	Rn
7	Fr	Ra		104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117
Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

C-F < C--Cl < C---Br < C----I

Persistente organische verontreinigingen (POPs): allemaal gehalogeneerd



Stockholm Convention - Decision criteria for persistence, bioaccumulation and toxicity of chemicals



Compartment	Persistence (half-life (d))	Bioaccumulation factor	Environmental toxicity, NOEC (mg/L)	Human toxicology
In air				
In water	>40*, >60**, >60***			
In soil	>120, 180***			
In sediment	>120*, >180**, >180***			
Biota/water		>2000, >5000****	< 0.01*, <0.01**	
Humans				Carconogenic or chronic toxicity

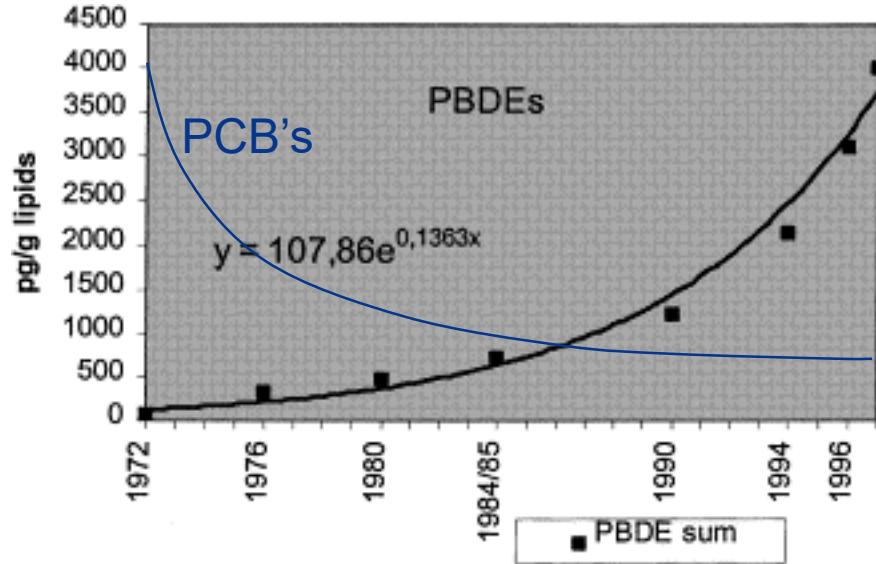
PBT

Sprinkhaan effect



Stockholm Convention
on persistent organic
pollutants (POPs)

Regrettable substitution.... Zweedse Moedermelk



K. Norén, D. Meyronité,
Chemosphere 40 (2000), 1111–1123

De impact van PFAS is nog steeds lastig meetbaar

Normenbeleid Eindelijk is er een PFAS-norm voor bouwend Nederland. Is daarmee het gezondheidsprobleem nu opgelost? Nou, nee.

✍ Liza van Lonkhuyzen ⏵ 30 november 2019 ⏳ Leestijd 2 minuten



Mee



Washington Post en Scientific American

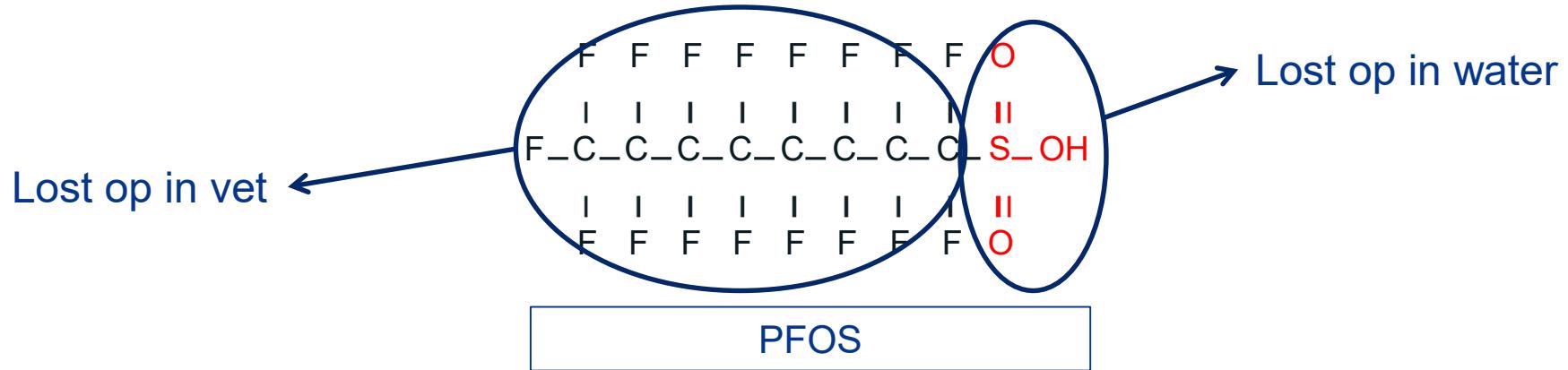
ENVIRONMENT

Forever Chemicals Are Widespread in U.S. Drinking Water

Experts hope that with the incoming Biden administration, the federal government will finally regulate a class of chemicals known as PFASs

By Annie Sneed on January 22, 2021

Eigenschappen PFAS



Vet-, vuil- en waterafstotend

- Persistent
- Bioaccumulatie
- Toxisch
- Stockholm Convention: POP

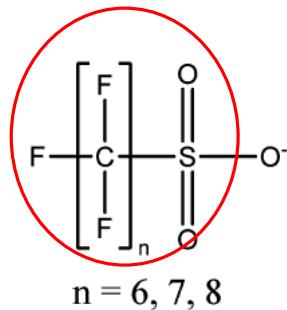
PBT

PFAS Toepassingen

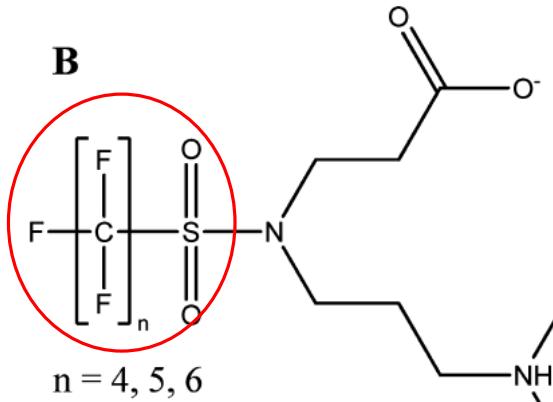


Identified in AFFF (aqueous film forming foam)

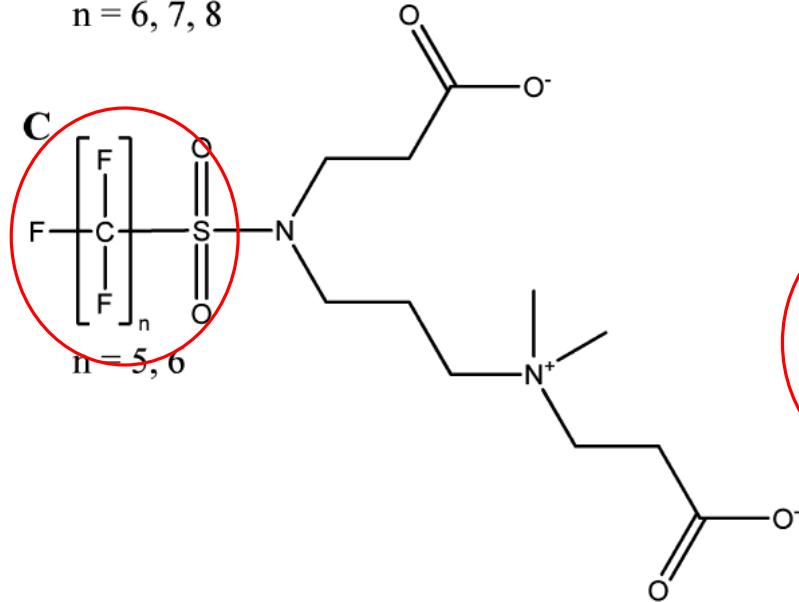
A



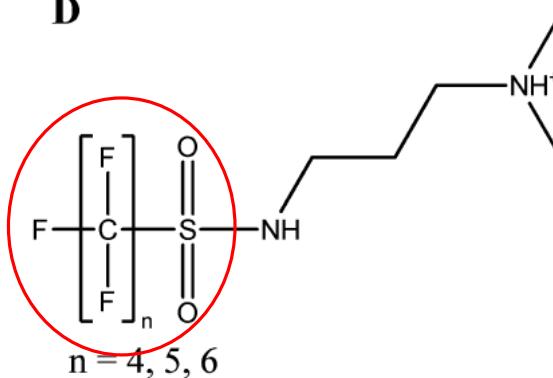
B



C



D



Place and Field, ES&T, 2012

Ski-wax

2007/2008



8 ski-waxers in Scandinavia →

Monthly samples:

- Prior to ski-season (September 2007)
- During world cup (December 2007/ January 2008)
- After ski-season (April - Augus 2008)

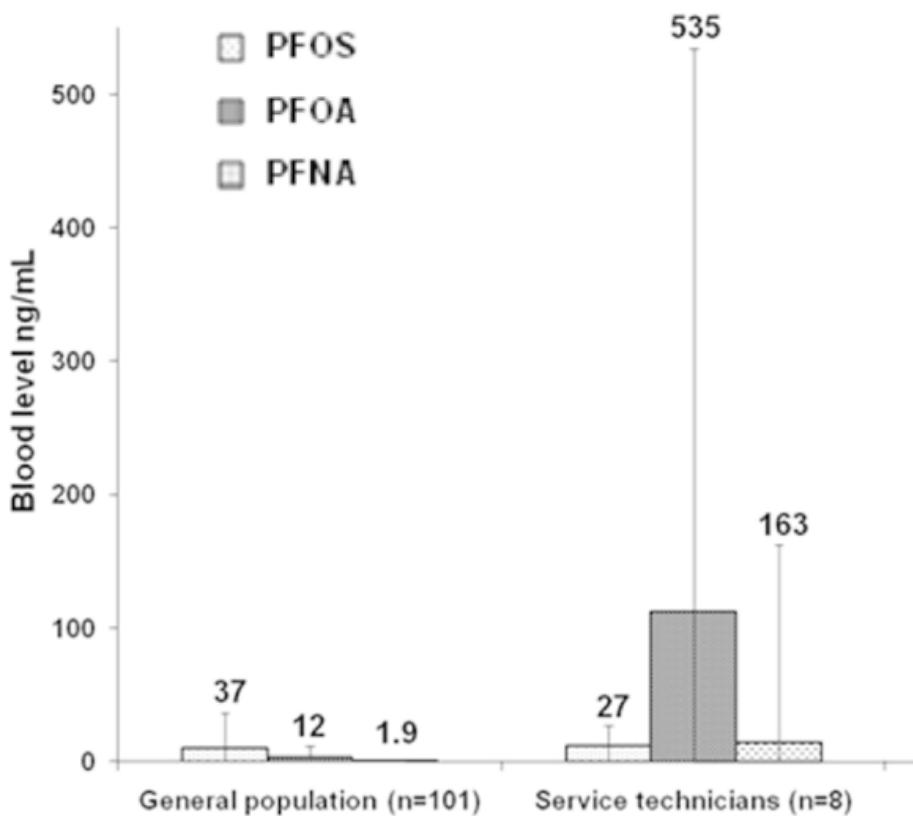
= 57 blood samples in total

11 PFASs were analysed, including PFOS en PFOA

Nilsson et al., ES&T, 2010

Ski-wax study: results

PFASs concentrations in blood



Median PFOA concentration in blood:

- Control group: 2.7 ng/mL
- Ski-waxers: 112 ng/mL

- Initial levels of PFOA low (<10 ng/mL)
→ increase: 120-250%
- Initial levels of PFOA high (>100 ng/mL)
→ increase 6-29%

Nilsson et al., ES&T, 2010

Exposure to PFASs



Toxische Effecten van PFAS

- Nierkanker
- Teelbal kanker
- Schildklier effecten
- Verhoogd cholesterol
- Lager geboortegewicht
- Lever- en darmaandoeningen

Immuun system

Teflon productie in Nederland (en de VS)

- Chemours/Dupont in Nederland gebruikte PFOA als an intermediair in de Teflon productie van 1970 tot 2012
- PFOA is een zeer zorgwekkende stof
- In 2014 heeft de EU het gebruik en de productie van PFOA verboden
- Producenten moisten hun process aanpassen en zijn overgegaan op alternatieve gefluoreerde verbindingen
- Eén daarvan heet GenX



Dark Waters

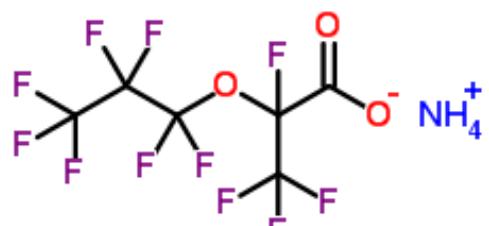


PFOA levels in blood of workers and locals around the plant

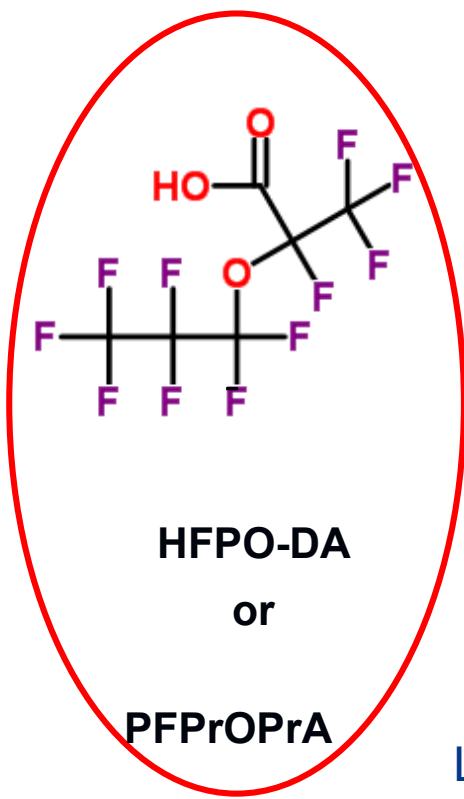
- Locals* (RIVM study, n=382):
 - Range 1.3-147 ng/ml
 - Safe level: 89 ng/ml
 - Most locals will have had for several years levels of 90-130 ng/ml, exceeding the safe level
 - Workers (Du Pont, 2005, n=57)
 - Mean: 220 ng/ml
 - Range: 75 – 11387 ng/ml
 - Mean: ca. 3x safe level
 - **Max: 127x safe level !!!**
 - No action was taken
-
- People living within 1.5-2 km from the factory
 - Median PFOA background level in serum in European studies is 3.5 ng/ml

GenX is the commercial name for the ammonium salt of 2,3,3,3- tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoic acid (HFPO-DA)

HFPO-DA can therefore be used to monitor the GenX concentration



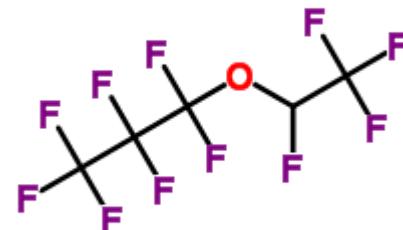
GenX



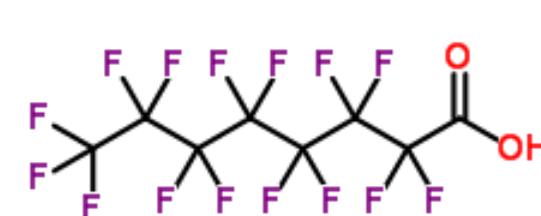
HFPO-DA

or

PFPrOPrA



Heptafluoropropyl 1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether

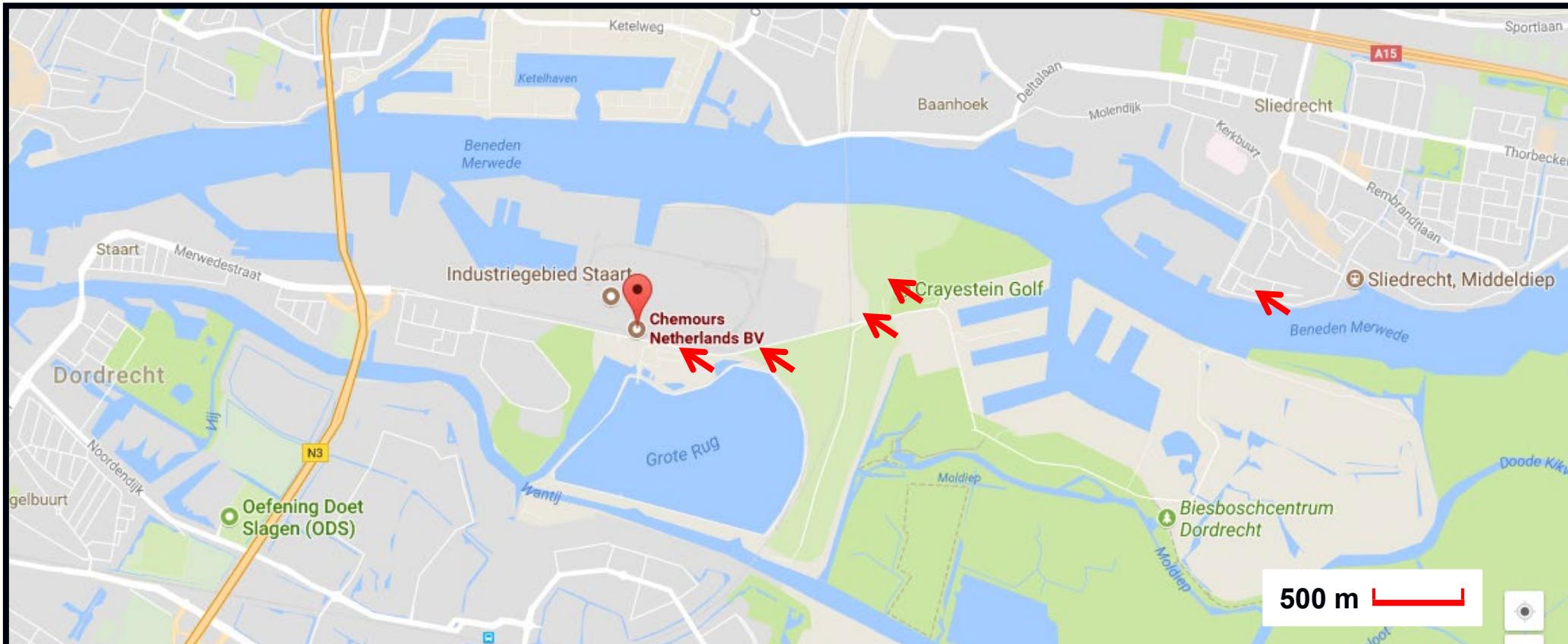


PFOA

Lagere bioaccumulatie, wel persistent en toxic

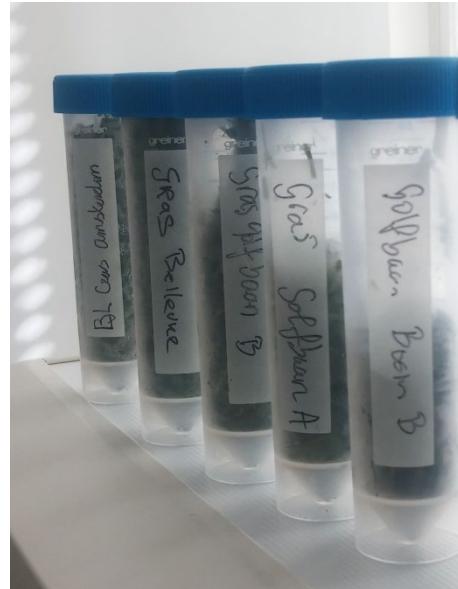
Sample locations grass and leaves

Amsterdam, 85 km from Chemours factory, was used as reference location



Sampling information

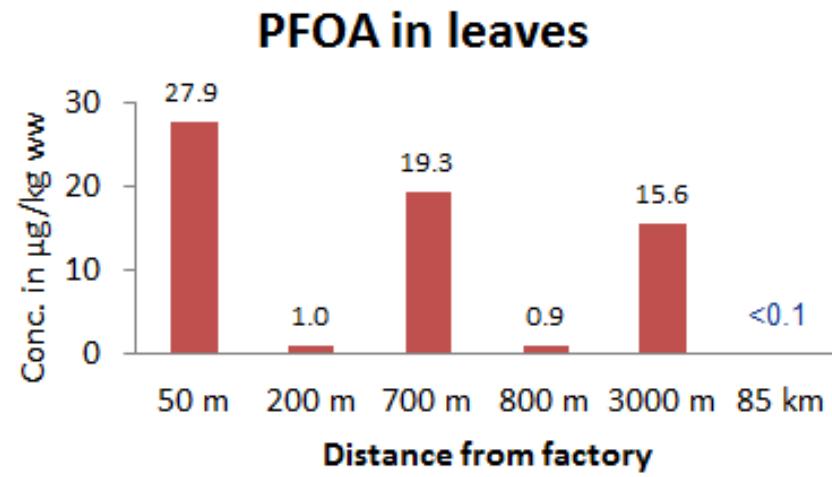
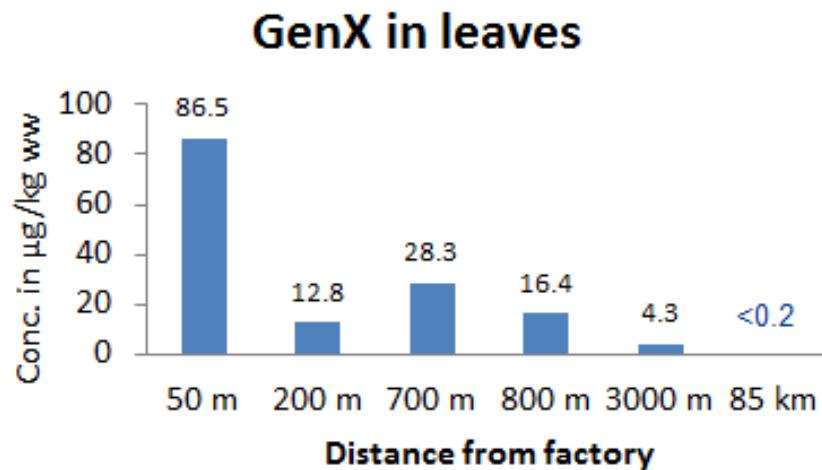
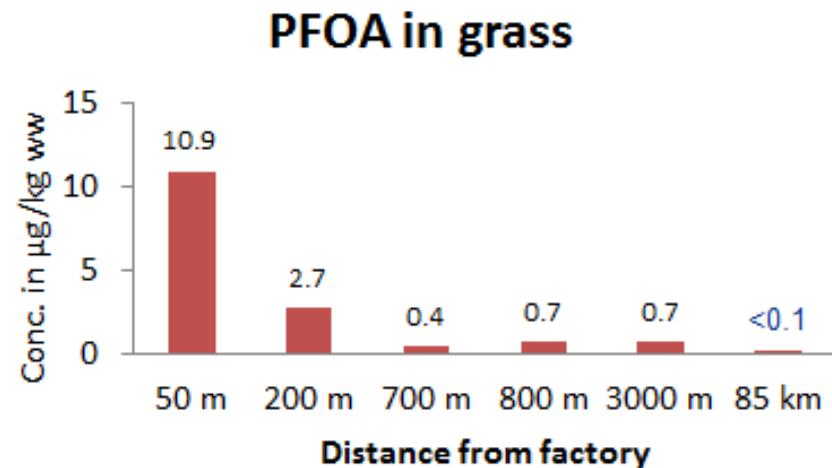
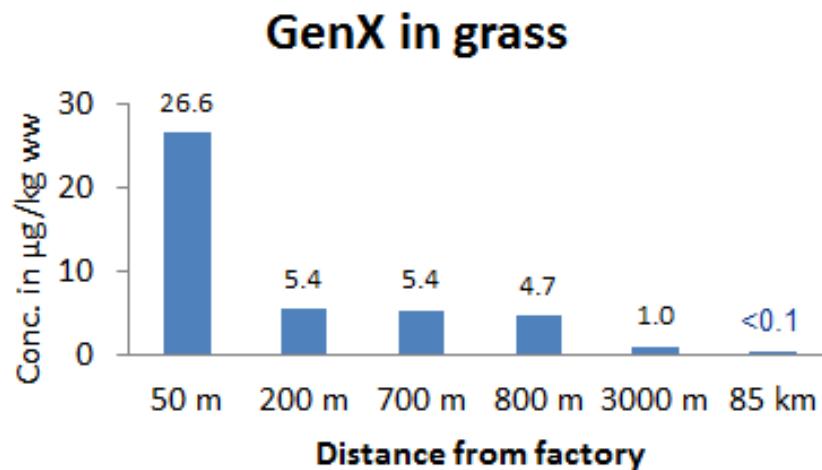
- Grass and leaves were collected at five locations
- Samples were collected within 3 km north-east from the factory
- The leaves were collected at 80-150 cm from the ground
- Leaves taken from different trees: hawthorn, blackberry bush, ash, birch, platanus
- In Amsterdam grass and leaves from the hawthorn were collected



Objective

- To better understand the emission and occurrence of **GenX** in the neighbourhood of the Teflon plant
 - Grass and leaves were collected within 3 km north-east from the Dordrecht plant
 - Drinking water from Dordrecht, Rotterdam, Gouda, Goeree, Spijkenisse en Alblasserdam was analysed
 - **GenX** levels were compared with **PFOA** levels

Results



No acceptable alternative...

- The release of Gen X to the atmosphere and surface water causes increasing concentrations in vegetation and drinking water
- Although not bioaccumulative, the release of such a persistence substance will on the long run be harmful to the environment and humans
- GenX is therefore not an acceptable alternative for PFOA
- The upcoming EFSA PFAS re-evaluation should also pay attention to the substitutes of PFOA

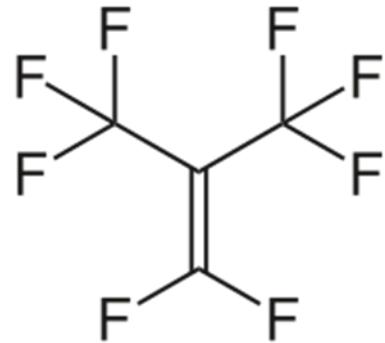
GenX in drinkwater

- Warning levels for GenX is 150 ng/L and for PFOA 87.5 ng/L
- Similar levels detected by 3 other drinking water companies in the neighborhood
- Monitoring is needed to see if levels will increase
- Levels are much lower than the GenX levels (average 631 ng/L n=37) recently detected by Sun et al. (2016)** in drinking water from a DWTP on the Cape Fear River in North Carolina (downstream of a PFAS factory)
- GenX removal from drinking water is expensive and challenging
- To secure safe levels in the future, emission of GenX into the river Merwede was initially decreased from 6400 kg to a maximum of 2035 kg, and now to 2 kg/yr

Location	GenX ng/L	PFOA ng/L
Alblasserdam	8.0	7.1
Dordrecht	3.1	2.4
Goedereede	1.8	5.2
Gouda	1.4	1.9
Rotterdam	5.9	3.9
Spijkernisse	5.9	4.0

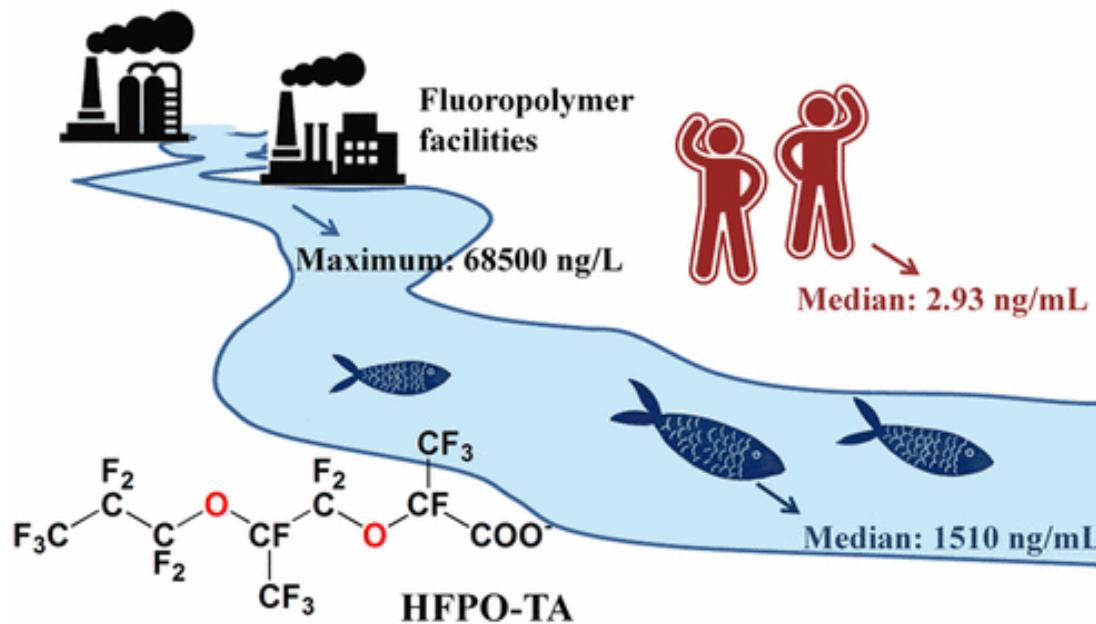
**Sun et al. Environ. Sci. Technol. Lett. 2016, 3, 415–419

Perfluor iso-buteen



- Produces fluorophosgogene with moisture
- PFIB is 10-fold more toxic than phosgene
- PFIB is a war gas, which is not allowed to be used
- Chemours has an official permit to release 48 kg PFIB/yr

In China....



First Report on the Occurrence and Bioaccumulation of Hexafluoropropylene Oxide Trimer Acid: An Emerging Concern

Yitao Pan, Hongxia Zhang, Qianqian Cui, Nan Sheng, Leo W. Y. Yeung, Yong Guo, Yan Sun, and Jiayin Dai. Environ. Sci. Technol., 2017, 51 (17), 9553–9560



EU Chemicals Strategy for Sustainability

#ChemicalsStrategy

#EUGreenDeal



Photo: GettyImages

Objectives:

- Better protect citizens and the environment
- Boost innovation for safe and sustainable chemicals

14 October 2020

Nieuwe EFSA Opinie (2020)

- ❑ EFSA decided to perform the assessment for the sum of four PFASs: PFOA, PFNA, PFHxS and PFOS
- ❑ Single group TWI of 4.4 ng/kg bw per week this sum
- ❑ Europeans partly exceed this TWI, which is of concern

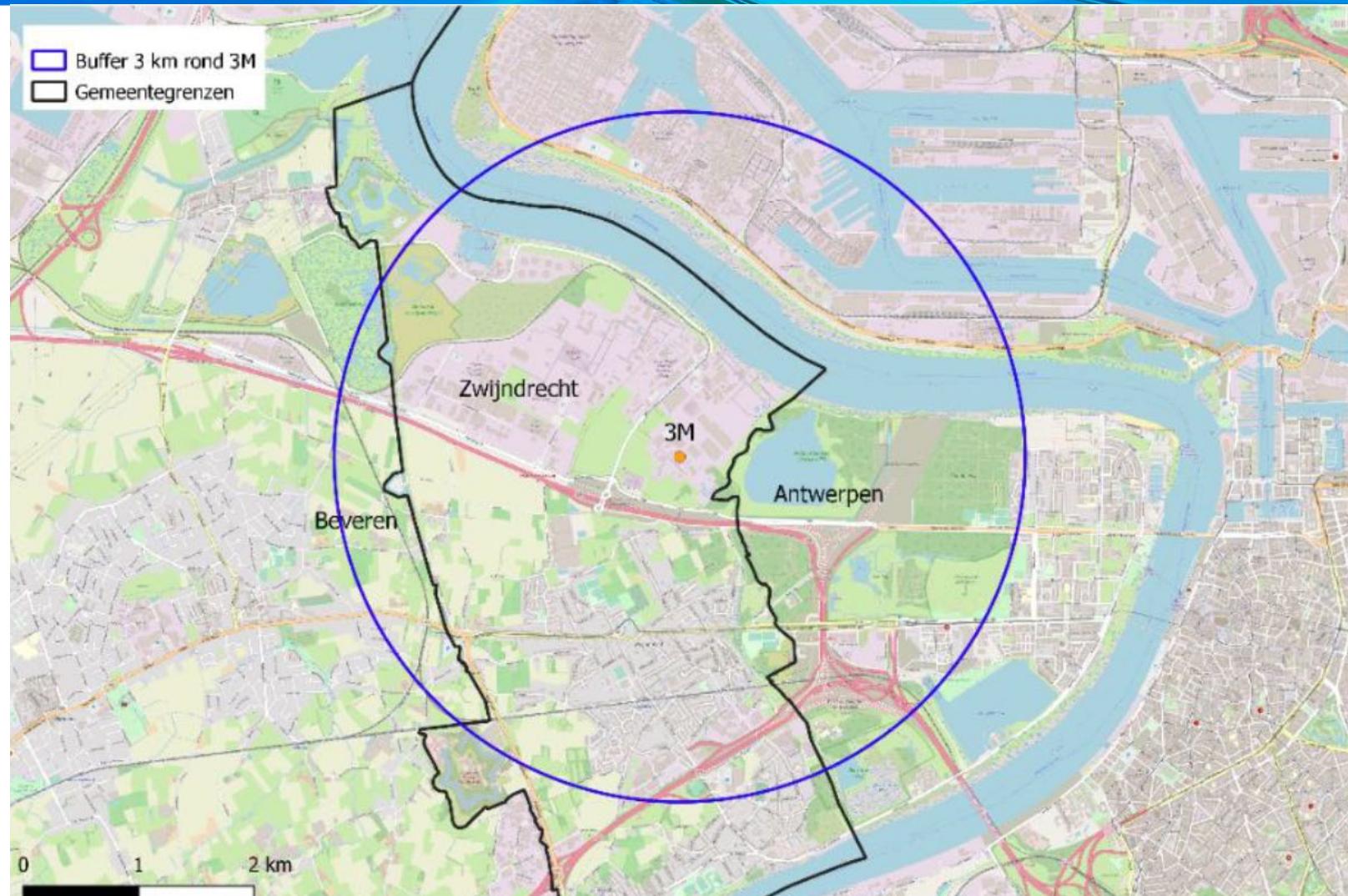
Old TDI PFOS: 150 ng/kg bw/d en TDI PFOA: 1500 ng/kg bw/dag

EFSA Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain, 2012.

EFSA journal 10 (6), 2012

EFSA Scientific Opinion
ADOPTED: 9 July 2020
doi: 10.2903/j.efsa.2020.6223

3M in Zwijndrecht/Antwerpen



Belgium: PFOS (3 M) near Antwerp

- Dutch max. tolerance levels soil (dw): PFOS: 3, PFOA 7, GenX 3 µg/kg
- Belgium: Target value PFOS: 70 µg/kg dw



■ **2 million m³**

- PFOS in Soil 3M Antwerp (2018): Ca. 400 samples, Total PFAS (mainly PFOS) in µg/kg dw range 0-576,



PFAS in bloed Antwerpen en Dordrecht, 26-10-2021

Human serum	PFOS mean ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PFOS max. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PFOA mean ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PFOA max. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Safe level ($\mu\text{g}/\text{L}$) (EFSA)
Inwoners Antwerpen (dichtbij 3M)	410	1100			2
Arbeiders 3M	900	6000			2
Inwoners Dordrecht			74	147	2
Arbeiders DuPont			220	11387	2

Hoeveel zit er in ons bloed?

Component	In serum (ng/ml)	Jaar	Referentie
PFOS	0.65	2012-2015	http://www.milieu-engezondheid.be/
PFOA	0.65	2012-2015	id
PFHxS	0.19	2012-2015	id

P. Leonards et al. (2015). SHINE – Target and non-target screening of chemicals in the Indoor environment for human exposure assessment
Final report LRI-B17, CEFIC, Brussels.

PFOA inwoners Dordrecht: 1.3-147 ng/ml, arbeiders Du Pont Dordrecht: 75 – 11387 ng/ml

- Veilige waarde was 89 ng/ml, nu: 7 ng/ml voor som van 4 PFAS

T_{1/2} in serum:

PFOS: 3.9–6.9 yr

PFHxS: 5.8–10.6 yr

PFOA: 3.1–4.4 yr

- Mediaan EU PFOA: 3.5 ng/ml

Olsen et al., EHP, 2007

Groot bloedonderzoek Zwijndrecht/Antwerpen

Som van PFOA, PFNA, PFOS en PFHxS

Onder EFSA-richtwaarde

*Geen gezondheidseffecten
te verwachten*

7%

Boven EFSA-richtwaarde

*Nadelige gezondheidseffecten
niet uit te sluiten*

93%

n=796

- Nu: bloedonderzoek van 70.000 inwoners

Vrijdag 29 Oktober

De Standaard - Zaterdag 30 oktober 2021 - Productieverbod PFAS.pdf - Adobe Acrobat Pro DC

File Edit View Sign Window Help

Home Tools

3M moet PFAS-productie tijdelijk stilleggen

MILIEU Een ongeziene beslissing van de milieu-inspectie: omdat 3M geen sluitende gegevens over zijn uitstoot kan voorleggen, wordt de productie van PFAS stilgelegd. 'Dit is hallucinant.'

Het chemiebedrijf 3M moet in Zwijndrecht alle PFAS-productieprocessen stilleggen. Dat heeft de milieu-inspectie samen met het agentschap Zorg en Gezondheid beslist, nadat het bedrijf had nagelaten te zeggen hoeveel PFAS het uitstoot. Volgens een veiligheidsmaatregel kreeg het bedrijf twee dagen om die informatie door te geven. Maar 3M gaf dus geen gehoor aan die eis.

'De betrokken productieprocessen tijdelijk stilleggen is momenteel dan ook de enige manier om zeker te zijn dat de blootstellingsrisico's voor de omwonenden niet verder toenemen', zegt de inspectie.

Na een hoorzitting oordeelde de inspectie vrijdagavond dat 3M zijn verweer niet voldoende kon toelichten. Zo'n 11.000 documenten werden voorgelegd. 'Maar op de simpele vraag of er extra blootstelling aan PFAS was, konden ze niet

(N-VA). 'Als je dat als bedrijf niet kunt zeggen, is dat hallucinant. De minister steunt de beslissing van de omgevingsinspectie volledig.'

Demir had de veiligheidsmaatregel uitgevaardigd nadat was gebleken dat zo'n 800 omwonenden van de fabriek alarmerende hoeveelheden PFAS in het bloed hadden.

Ongeveer een derde van de fabriek moet nu stilgelegd worden. Dat vergt uitvoerige procedures, die vrijdagavond opgestart moesten worden. Het proces kan enkele dagen duren, dat is 'niet zoals een aan- en uitknop op de tv', laat de milieu-inspectie weten. Het bedrijf kan beroep antekennen bij de Raad van State, maar dat werkt niet opschortend.

Tijdelijke maatregel

De overheid benadrukt dat het om een 'tijdelijke situatie' gaat, tot 3M die nodige zekerheden kan geven.

legging desastreuze gevolgen zou hebben voor de werkgelegenheid. 'Dat wil echter wel zeggen dat 3M eindelijk bereid moet zijn om zijn verantwoordelijkheid opte nemen ten opzichte van de omgeving en in het bijzonder zijn werknemers', zegt de milieu-inspectie.

Preventie

De gemeente Zwijndrecht, die 3M deze week nog in gebreke stelde en verklaarde dat ze zich burgerlijke partij zou stellen in het gerechtelijk onderzoek, juicht de beslissing toe. 'Het is flink en het is terecht', zegt Steven Vervaet, schepen van Leefmilieu (Groen). '3M zegt niet te weten wat ze aan het doen zijn, of ze willen het nietweten, maar dat is even erg. Het bedrijf heeft geen cultuur van voorzorg. Het is goed dat de overheid die nu oplegt.'

Volgens het verslag van de hoorzitting claimde 3M in zijn verweer dat het geen tijd had om te ant-

gezondheid. 'Dat is onvoorstelbaar.'

Een eerdere vraag van het departement Omgeving naar meer informatie over de uitstoot liep echter al enkele maanden. 3M liet gisteren weten 'het oneens te zijn' met de beslissing van de inspectie. Het bedrijf belooft wel te blijven

meewerken. 3M zegt ook dat het informatie over de luchtemissies overgedragen heeft.

Omdat het onduidelijk blijft hoeveel PFAS het bedrijf uitstoot, vraagt Groen om de verspreidingsroutes via de lucht in kaart te brengen en meer metingen uit te voeren op naburige punten. Als blijkt dat de concentraties te hoog zijn, moet het bloedonderzoek uitgebreid worden naar heel Antwerpen, zegt Mieke Schauvliege (Groen), die ook in de PFOS-onderzoekscommissie zetelt.

In die commissie werd vrijdag ook toxicoloog Jan Tytgat onderworpen aan een stevig verhoor. 'De belangrijkste opname van PFAS gebeurt via de voeding', zei hij. 'Maar misschien hebben we de opname via de lucht onderschat. Er zijn mensen met te hoge waarden in het bloed die zeggen dat ze geen groenten of eieren van eigen tuin eten want die zijn gezond. We moet

'Het bedrijf heeft geen cultuur van voorzorg. Het is goed dat de overheid die nu oplegt'

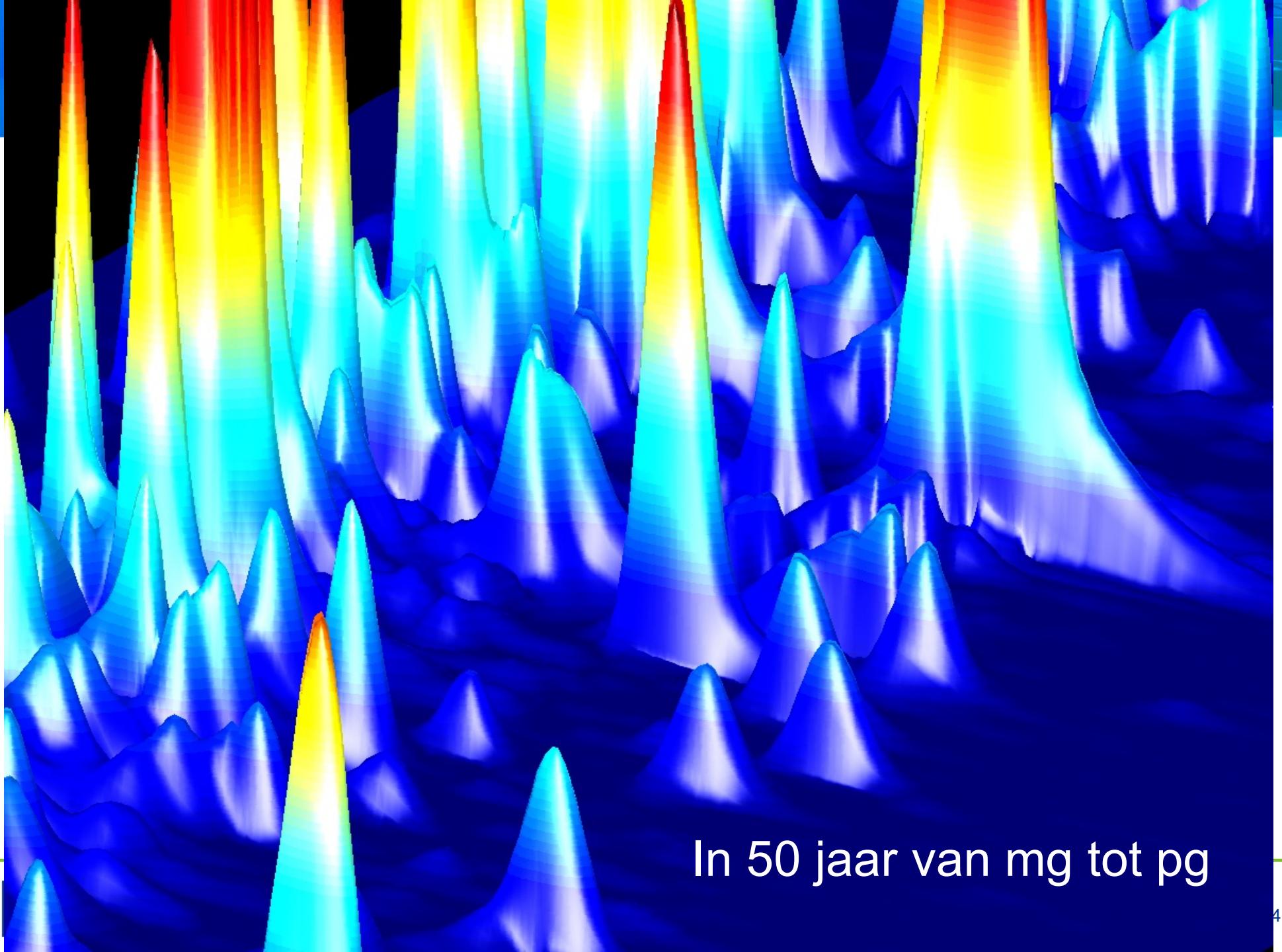
Steven Vervaet
Schepen van Leefmilieu
Zwijndrecht



Schone producten.....



..... maar ook schone processen



In 50 jaar van mg tot pg

