

Biomonitoringsonderzoek naar persistente organische
verontreinigende stoffen in de omgeving van afvalverbrandingsoven REC,
Harlingen, Nederland 2023

		
Dioxins	PFAS	PAH
 		
<p>The Netherlands Harlingen 2023</p>	 <p>ToxicoWatch Biomonitoring research 2023-2025</p>	
		

A.Arkenbout, K.J.A.M. Bouman

Maart - 2024



Biomonitoringsonderzoek naar persistente organische verontreinigende stoffen in de omgeving van de afvalverbrandingsoven REC, Harlingen, Nederland 2023

Met dank aan Zero Waste Europe voor het mogelijk maken van dit onderzoek naar persistente organische verontreinigende stoffen (POPs) in de omgeving van een afvalverbrandingsoven. ToxicoWatch wil hierbij de participanten uit omliggende dorpen van Harlingen bedanken voor hun vertrouwen in dit onderzoek, en de verkregen toestemming om de kippeneieren, vegetatie, fruit en de schapenwol te mogen analyseren op dioxinen, PFAS, PAKs en zware metalen.



AUTEURS

A. ARKENBOUT – Hoofd onderzoek Stichting ToxicoWatch, Toxicoloog MSc
K.J.A.M. BOUMAN – Onderzoek Stichting ToxicoWatch

HARLINGEN, NEDERLAND, STICHTING TOXICOWATCH, MAART 2024
PUBLICATIENUMMER: 2024-NL-1
KLANT: Zero Waste Europe

DISCLAIMER

Stichting ToxicoWatch heeft dit biomonitoringsonderzoek onafhankelijk uitgevoerd met financiële ondersteuning van Zero Waste Europe. ToxicoWatch aanvaardt geen enkele aansprakelijkheid of verantwoordelijkheid jegens derden voor verlies of schade voortvloeiend uit de interpretatie of het gebruik van de informatie in dit rapport of het vertrouwen op de hierin geuite bevindingen van onderzoek.

Copyright © 2024 STICHTING TOXICOWATCH

De inhoud van deze publicatie is bedoeld voor publieke verspreiding, mits verwijzing naar het officiële document met titel, datum en Stichting ToxicoWatch als producent. Toestemming voor het kopiëren of verspreiden van enig deel van dit materiaal kan worden verleend middels een verzoek per email en kan niet worden gebruikt voor commerciële doeleinden. ToxicoWatch is een Algemeen Nut Beogende Instelling (ANBI). Alle foto's, grafieken en tabellen in deze publicatie zijn eigen materiaal en/of ontworpen door ToxicoWatch of gebruikt met toestemming voor publicatie.

www.toxicowatch.org

Inleiding

De Waste-to-Energy (WtE) verbrandingsoven REC in Harlingen, gebouwd in 2011, is uitgerust met een droog rookgasreinigingssysteem bedoeld om geen zichtbare rookgassen uit te stoten direct gelegen aan de kust van het UNESCO waddenzeegebied. Echter is de rookpluim dominant aanwezig, getuige de vele foto's en filmbeelden. Naar aanleiding van bezorgde inwoners Harlingen met betrekking tot mogelijk giftige emissies REC, heeft ToxicoWatch (TW) in 2013 een biomonitoringsonderzoek naar dioxinen in eieren van kippen van particulieren opgezet. Dit is uitgevoerd in een straal van 3 km rond de afvalverbrandingsoven REC. Dit onderzoek van ToxicoWatch toonde hoge dioxinegehalten aan in deze kippeneieren. Na verificatie van de resultaten door het Nederlandse Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) werd er een begeleidingscommissie opgericht met de gezondheidsdienst (GGD), het RIVM, ToxicoWatch en vertegenwoordigers van de Harlinger bevolking om duidelijkheid te verkrijgen in hoeverre de emissies van de afvaloven een toxische bijdrage leveren in de omgeving van de REC. A. Arkenbout als onafhankelijke toxicoloog, gespecialiseerd in persistente organische stoffen (POPs), was twee jaar (2014-2016) lid van deze commissie.

Deze commissie initieerde de installatie van een semi-continue meting (AMESA) van rookgassen in de schoorsteen van de afvalverbrandingsoven REC. Na een enorme calamiteit met sterk verhoogde dioxinen emissies tot gevolg, werd een tweede technische commissie opgesteld met het management van de afvalverbrandingsoven REC, handhavende instantie FUMO, ToxicoWatch en vertegenwoordigers van de eerste commissie. Door diverse onderzoeken (o.a. AMESA) kon een lijst met technische problemen worden opgesteld. Eén van de belangrijkste bevindingen is het voorkomen van emissies van ongezuiverde rookgassen door het structureel afsluiten van bypasspijpen en het implementeren van extra alarmsystemen voor noodgevallen. Na twee jaar van semi-continue metingen (AMESA 2014 tot begin 2017), toen er opnieuw een grote dioxine-emissie werd geconstateerd, staakte het management van de verbrandingsoven eenzijdig de samenwerking, zonder dat er een evalueerend rapport van de bevindingen van de semi-continue metingen zijn opgesteld. Hierdoor zijn een aantal belangrijke structurele problemen, als de vele storings, sinds 2017 niet meer opgepakt en is niet inzichtelijk wat de werkelijke POP-emissies zijn. Deze onduidelijkheden continueren tot op de dag van vandaag. Sinds 2017 volstaat slechts een keer meten van slechts 6 uur per jaar, vooraf aangekondigd en onder ideale omstandigheden, waarbij storings zijn uitgesloten. Het gaat juist om problemen zoals het vele af- en opstoken (opstarten), mogelijke te lage verbrandingstemperaturen (minimaal 2 seconden op 850 graden Celsius in de naverbrandingszone) en overmatige zoutzuur (HCl)-emissies. Onlangs zijn er vergunningen afgegeven om meer afval te verbranden met een aanzienlijk hogere emissies van HCl, dan volgens de EU is toegestaan. Verrassend genoeg werd de 'state-of-the-art' REC WtE verbrandingsoven zelfs genomineerd voor een prijs als de meest duurzame, groene, industrie van Nederland.

Dit rapport presenteert de eerste verkennende resultaten, na 10 jaar, van dioxinen, PFAS en PAKs in biomatrices zoals eieren van hobbykippen, nu ook op groenten en fruit. In 2024-2025 wordt het onderzoek naar deze Zeer Zorgwekkende Stoffen (*Substances of Very High Concern* - SVHC) door ToxicoWatch uitgebreid in de omgeving van de REC WtE verbrandingsoven in Harlingen naar andere biomatrices en tevens op de aanwezigheid van zware metalen.



Afbeelding 1 – Pluim van afvalverbrandingsoven REC, Harlingen 2023, Nederland

Bemonsteringsmethode

Het biomonitoringsonderzoek omvat biomarkers zoals eieren van hobbykippen, eierschalen en een selectie groenten zoals boerenkool en bloemkool, evenals fruit, met name appels. Daarnaast zullen in 2024 - 2025 monsters worden genomen van vegetatie, water, grond, stofneerslag en schapenwol.

Wat vegetatie betreft, ligt de nadruk op het verzamelen van groenblijvende bladeren van bomen en struiken, evenals mossen (Bryophyta), zowel uit privétuinen als genomen uit openbare natuurgebieden. Het onderzoeksgebied voor 2024-2025 zal de omgeving van zes (6) omliggende dorpen binnen een straal van 3 km rondom de REC-afvalverbrandingsoven omvatten. Er worden monsters genomen op locaties in Harlingen, Wijnaldum, Midlum, Sexbierum, Herbaijum en Kimsward. Referentielocaties zullen worden bemonsterd in de provincie Friesland, specifiek in de dorpen Tzummarum, (9,5 km afstand, noord), Zurich (8 km afstand, zuid), Winsum (15 km oost) en in dit analyserapport (2023-2024) uit de provincie Zuid-Holland (Warmond, zuidwest, 150 km afstand).

Eieren

In oktober 2023 bemonsterde TW eieren van hobbypluimvee op drie (3) particuliere locaties. Als referentie is op een locatie in Tzummarum bemonsterd, op 9,5 km afstand van de verbrandingsoven. Daarnaast is in Zuid-Holland, Warmond, op een historisch landgoed, eieren bemonsterd als een referentiepunt voor PFAS in dit rapport. Voor de eiermonsters Wijnaldum, Tzummarum en Warmond heeft TW 5-10 verse eieren van elke locatie (november 2023 – februari 2024) bemonsterd. De vloeibare inhoud van alle eieren (eigeel en eiwit) per locatie is gemengd en ingevroren opgeslagen in een HDPE-labcontainer, totdat uitvoering van analyse in het lab is uitgevoerd. Het TW-team onderneemt zelf de inspecties op de kippeneieren-locaties, plus een TW-vragenlijst om eventuele versturende factoren te kunnen identificeren.

Groenten en fruit

Verse groenten (boerenkool en bloemkool) en fruit (appels) werden geoogst in de herfst (oktober-november) van 2023, met een gewicht tussen 200-300 gram/monster, en in speciale HDPE-labzakken bewaard in een koele, droge omgeving tot de labanalyse.

Vegetatie

Mossen van referentielocatie Warmond (150 km verderop in de provincie Zuid-Holland) werden verzameld in februari 2024. Ongeveer 250 gram vers mos (Bryophyta) werd direct opgeslagen in HDPE zakken en in een koele, donkere en droge omgeving geplaatst. Vegetatiemonsters, 200-300 gram verse dennennaalden en groenblijvende bladeren zullen verzameld worden in juni-september 2024, evenals 200-300 gram verse mossen (Bryophyta) van woning/schuur daken en in openbaar terrein in de buurt van de UNESCO Waddenzeedijk (mei-juni 2024). Alle vegetatiemonsters worden in HDPE-labzakken verzameld en in een koele, donkere en droge omgeving bewaard tot de laboratoriumanalyse.

Schapenwol

Schapenwol, met een gewicht van 200 gram, werd verzameld van o.a. Fries Melkschaap, op minder dan 1,5 km van de afvalverbrandingsoven (noordoost). De wol werd in juli 2023 verkregen door een professionele schapenscheerder en opgeslagen in onbehandelde jutezakken in een droge, koele omgeving. Monsters van deze zakken werden in maart 2024 genomen en opgeslagen in HDPE-zakken voor laboratoriumanalyse. Een schapenwolmonster van de referentielocatie in Tzummarum werd verzameld en opgeslagen in februari 2024. Resultaten zijn in behandeling en niet opgenomen in dit rapport.

Analysemethoden

De verzamelde monsters worden geanalyseerd op persistente organische verontreinigende stoffen (POPs) met behulp van zowel bioassays (CALUX) als chemische analysemethoden. De beoogde stoffen zijn PCDD/F/dl-PCB (dioxinen), per- en poly-fluoralkylstoffen (PFAS), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK).

In dit onderzoek zijn de bioassay-analysemethoden DR CALUX® voor dioxinen/furanen (PCDD/F) en dioxineachtige PCBs (dl-PCBs), PAH CALUX voor PAK-stoffen en FITC-T4 voor de PFAS. Als de resultaten van DR CALUX de EU-grenswaarden voor eieren overschrijden (1,7 pg BEQ/g vet voor PCDD/F en 3,3 pg BEQ/g vet voor de som van dioxinen (PCDD/F/dl-PCB)), wordt de analyse uitgebreid met chemische analyses voor dioxinen, waarvoor de EU-grenswaarden 2,5 pg TEQ/g vet voor PCDD/F en 5,0 pg TEQ/g vet voor de som van dioxinen (PCDD/F/dl-PCB) zijn. De laboratoriumanalyses worden uitgevoerd door BioDetection Systems, Amsterdam, Nederland (NL), geaccrediteerd onder RvA L401.

Chemische analyses voor PAKs, PFAS en zware metalen worden uitgevoerd door Normec, Groen Agro Control, Delft, Nederland, een geaccrediteerd laboratorium. Bij chemische PFAS-analyses wordt LC-MS/MS gebruikt voor 24 PFAS, terwijl zware metalen worden geanalyseerd met ICP-MS

Resultaten

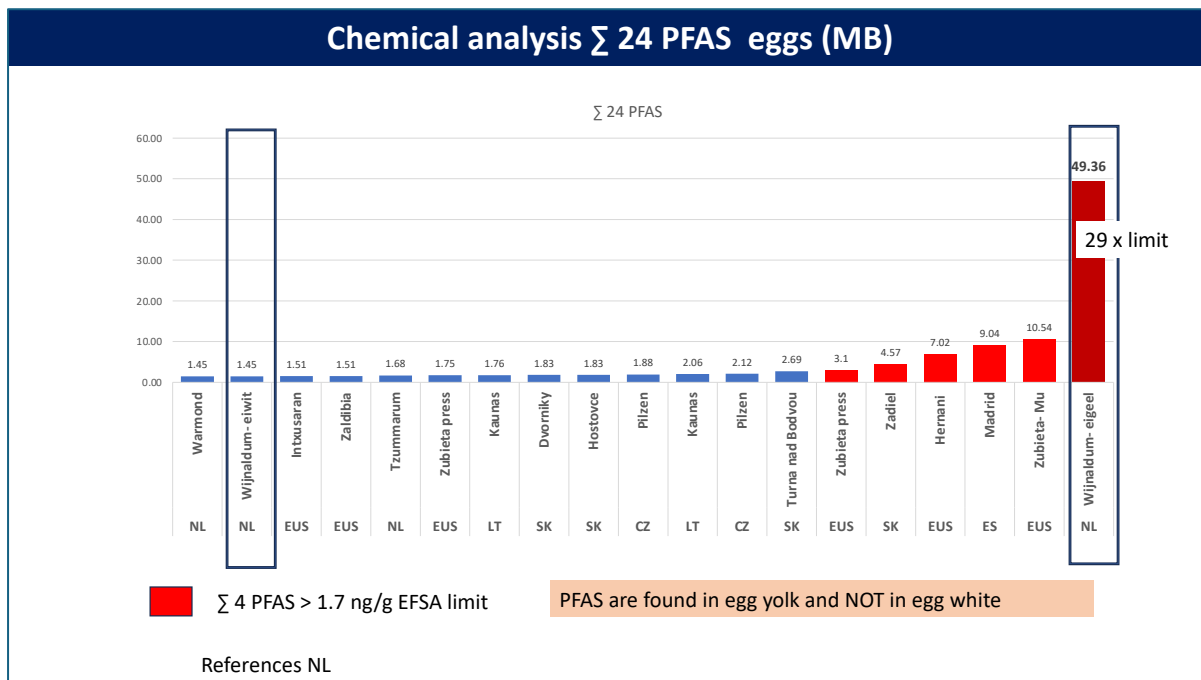
Resultaten van de analyse kippeneieren: dioxinen

Het resultaat van de dioxineanalyse (met de DR CALUX bioassay) op locatie Wijnaldum, gelegen op 2 km van de REC verbrandingsoven, laat een waarde zien van **9,8 pg BEQ/g vet**. Deze waarde overschrijdt de toegestane EU-grenswaarde van **3,3 pg BEQ/g vet voor dioxinen (PCDD/F/dl-PCB) met een factor van bijna 300%**. In het eerste TW-biomonitoringonderzoek in 2013 is op deze locatie een waarde van 1,7 pg BEQ/g vet gemeten. De chemische analyse (GC-MS), welke is vereist na overschrijding van de DR CALUX-limiet wanneer het gaat om commerciële kippeneieren, laat een waarde zien van 4,4 pg TEQ/g vet. De EU regelgeving voor voedsel is gebaseerd op slechts een beperkt aantal (29 congenere) gechlorideerde dioxinen (PCDD/F/dl-PCB). De bijdrage van o.a. gebromeerde dioxinen, naast (een mix) andere gehalogeniseerde dioxinen is daarmee niet gereguleerd en wordt met een chemische analyse niet gemeten, terwijl het (huishoudelijk) afval substantieel veel gebromeerde vlamvertragers bevat. Het resultaat voor dioxine-achtige PCBs (dl-PCBs) met de bioassay DR CALUX is 4,6 pg BEQ/g vet. De chemische analyse (GC-MS) laat een waarde zien van 2,0 pg TEQ/g vet, waarmee de EU-actiegrens voor dl-PCB van 1,75 pg TEQ/g vet wordt overschreden. Voor de bioassay DR CALUX analyse is geen EU-limiet vastgesteld voor dl-PCBs.

Resultaten van de eieranalyse: PFAS

Op de onderzoek locatie Wijnaldum, op 2 km van de afvalverbrandingsoven, wordt met de chemische PFAS-analyse (LC-MS/MS) 49,4 ng PFAS in het eiwit gevonden. De EU-regelgeving voor PFAS is gebaseerd op de som van $\sum 4$ PFAS verbindingen (PFOA, PFOS, PFNA en PFHxS). Deze som van de $\sum 4$ PFAS in de eieren van locatie Wijnaldum bedraagt 43,1 ng/g en overschrijdt daarmee de EU-limiet van 1,7 ng $\sum 4$ PFAS /g met een factor 29. Eén van de meest giftige PFAS, namelijk PFOS, overschrijdt 38 maal de EU-limiet voor deze stof. De PFOS-concentratie in de eieren van locatie Wijnaldum overschrijdt eveneens alle waarden die op 64 verschillende locaties in Nederland zijn aangetroffen in kippeneieren (Zafeiriki, maximaal 24,8 ng/g, 2016). Verder onderzoek is nodig om dit resultaat naar een bepaalde bron te kunnen duiden. Daarbij is locatie Wijnaldum gelegen in een landbouw gebied, in hoeverre dat een mogelijke bijdrage is geweest in de PFAS bevinding in deze eieren, vraagt om nader onderzoek. De PFAS concentratie in kippeneieren op de locatie Wijnaldum is vergelijkbaar met de PFAS waarden in kippeneieren die worden gevonden in omgeving van zware fluorchemische industrie in Antwerpen, alsook in biomatrices gevonden rondom zware fluorchemische industrie in Wuhan (Wang et al. 2010). In Wijnaldum werden maar liefst 11 verschillende PFAS-congeneren gedetecteerd, waaronder PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFDA, PFUnDA, PFDoA, PFTTrDA, PFTTeDA, PFHpS, 6:2FTS.

Op de referentielocatie in Tzummarum, een dorp op 9,5 km van de verbrandingsoven, werd alleen een PFOS-waarde gemeten, welke onder de EU-limiet van 1 ng/g PFOS uitkomt, namelijk 0,28 ng/g. Op de referentielocatie in Warmond (ZH), zonder afvalverbrandingsovens in de naaste omgeving, werd geen PFAS boven de detectielimiet aangetroffen in de kippeneieren.



Afbeelding 2 -Chemische analyse $\sum 24$ PFAS-eieren (MB)

Fluorverbindingen als PFAS zijn uiterst resistent (*for-ever-chemicals*), zelfs temperaturen tussen 900°C en 1100°C, zijn onvoldoende om PFAS verbindingen geheel te elimineren. De gebruikelijke huisvuilverbrandingsovens zoals de REC in Harlingen, verbranden afval op een temperatuur die zou moeten voldoen aan 2 seconden op 850°C in de naverbrandingszone (*Post Combustion Zone, PCZ*). Het nauwkeurig meten van temperaturen in de PCZ is een

moeilijke taak gebleken bij de REC.¹ Uit een onderzoek van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) in 2020 bleek dat de temperaturen die in de verbrandingsoven van REC worden toegepast nog steeds onbekend zijn.² In ander TW-biomonitoringsonderzoeken rond afvalverbrandingsovens in Europa, is de trend van stijgende PFAS-concentraties in de buurt van deze afvalindustrie aangetoond zorgwekkend, en verdient verder onderzoek. , ToxicoWatch heeft de bevindingen van PFAS in de emissie van de REC in 2018 gepresenteerd en gepubliceerd.

Fruit

Op de locatie Wijnaldum zijn in groenten en fruit geen PFAS verbindingen boven de detectiegrens (> *Limit of Detection*, LOD) aangetroffen. Dit betekent echter niet dat er geen PFAS-verbindingen aanwezig kunnen zijn, aangezien de huidige analyse-instrumenten niet gevoelig genoeg zijn voor analyse van alle PFAS. Vanwege de mogelijke aanwezigheid van niet-gedetectedeerde PFAS-verbindingen met de chemische analyse zal een TW-vervolgonderzoek worden opgezet met PFAS-bioassays, welke meer de totale toxiciteit van PFAS kunnen meten. In fruit en bloemkool zijn geen dioxinen boven de limiet detectiegrens (>LOD) aangetoond. Alleen in verse witte kool op locatie Wijnaldum werd dioxineachtige PCB (dl-PCB) met een concentratie van 0,1 pg TCDD eq./g (DR CALUX), nat gewicht (*wet weight*, ww) aangetroffen. De PAK-concentratie van een mengmonster van appels op deze locatie was 1,70 ng benzo(a)pyreneequivalent/gram product. In bloemkool werd 3,10 ng benzo(a)pyreneequivalent/gram product gevonden.

Zware metalen

Analyses van zware metalen in eierschalen laten een hoog aluminiumgehalte op locatie Wijnaldum zien. Aanvullende analyses in bodem zullen door TW worden uitgevoerd om mogelijke depositie van zware metalen in deze omgeving te bepalen. De resultaten zullen worden vergeleken met onderzoek naar zware metalen uit 2011, vlak voordat de afvalverbrandingsoven REC in bedrijf ging.

Conclusie

In de **kippeneieren van particulieren**, op 2 km afstand van de afvalverbrandingsoven REC, zijn dioxinen aangetroffen met een waarde van **9,8 pg BEQ /g vet geanalyseerd met de DR CALUX bioassay methode. Dit resultaat overschrijdt de toegestane EU-limiet** van 3,3 pg BEQ/g vet voor dioxinen (PCDD/F/dl-PCB) in kippeneieren met een factor **van 300%**. In 2013 is op dezelfde locatie in Wijnaldum nog 1,7 pg BEQ/g vet gemeten. Zorgwekkend is de bevinding van grote hoeveelheden PFAS in deze kippeneieren, namelijk **49,4 ng/gram PFAS** met een chemische analyse (LC-MS/MS). De EU-regelgeving voor PFAS is gebaseerd op de som van $\sum 4$ PFAS verbindingen (PFOA, PFOS, PFNA en PFHxS). Deze som van de **$\sum 4$ PFAS in de eieren van locatie Wijnaldum bedraagt 43,1 ng/g vet en overschrijdt daarmee de EU-limiet van 1,7 ng $\sum 4$ PFAS /g met een factor 29**. Eén van de meest giftige PFAS, namelijk **PFOS, overschrijdt 38 maal de EU-limiet** voor deze stof. De hoeveelheden PFAS zijn vergelijkbaar met concentraties die worden gevonden in de omgeving van zware fluorchemische industrie in Antwerpen of Wuhan.

¹ Arkenbout A., Bouman KJAM. (2020). *Hidden temperatures, Case study (Verborgene temperaturen, Casestudie)*, ToxicoWatch 2020.

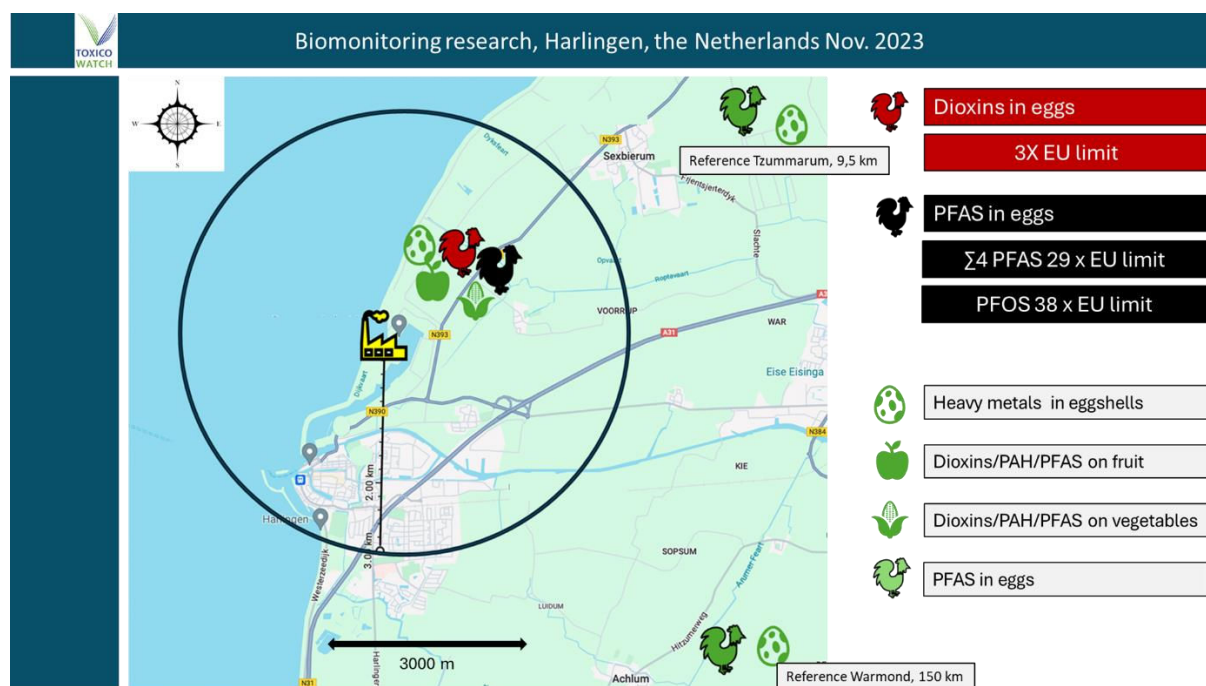
² Bakker J. et al (2020). *Per- and polyfluorinated substances in waste incinerator flue gases, RIVM report 2021-0143 (Per- en polygefluoreerde stoffen in rookgassen van afvalverbrandingsovens, RIVM rapport 2021-0143)*

Op een referentielocatie 9,5 km ten noorden van de afvaloven wordt 0,28 ng PFOS/g gevonden onder de limietwaarde. De referentielocatie in Zuid-Holland, waar geen afvaloven in de nabijheid aanwezig is, is geen PFOS boven de limietdetectiegrens (LOD) gemeten. Het PFAS-resultaat op locatie Wijnaldum benadrukt de noodzaak om de emissies van verbrandingsovens nader te onderzoeken. Afvalverbrandingsemissies van PFAS worden in Nederland en Europa niet verplicht gemonitord. Toxicowatch heeft in 2018 op de Dioxinen Conferentie in Krakow haar bevindingen met betrekking tot PFAS emissies en afvalverbranding gepresenteerd.

PFAS is niet aangetroffen in groente en fruit in Wijnaldum. Vanwege de beperkte analysemogelijkheid met de chemische methode (LC-MS/MS) zal door TW een aanvullend onderzoek worden gedaan in 2024-2025 met verschillende bioassays om de totale toxiciteit van PFAS te meten. Op groenten en fruit met bioassay-analyses op PAK's en dioxinen (PCDD/F/dl-PCB) zijn waarden gemeten onder de EU-grenswaarden voor levensmiddelen.

De schalen van kippeneieren zijn geanalyseerd op zware metalen, aansluitende TW- vervolgonderzoeken (2024-25) zijn nodig om de resultaten in een bredere context te kunnen plaatsen. De door TW geplande grondmonsters zullen worden vergeleken met historische gegevens van zware metalen in de bodem om mogelijke veranderingen te kunnen plaatsen.

Dit eerste verkennende TW-biomonitoringsonderzoek in de omgeving van de afvalverbrandingsoven REC laat na 10 jaar verontrustende resultaten zien. In 2024 -2025 zal het TW-biomonitoringsonderzoek worden voortgezet en uitgebreid in de regio Harlingen.



Afbeelding 3 -Biomonitoring onderzoeksresultaten, Harlingen, Nederland 2023