

Inventarisatie Perfluorverbindingen in Rijkswateren 2010

Rijkswaterstaat – Waterdienst

7 november 2011

Definitief

9W9477.A0



ROYAL HASKONING
Enhancing Society



Documenttitel Inventarisatie Perfluorverbindingen in
Rijkswateren 2010

Verkorte documenttitel

Status Definitief
Datum 7 november 2011
Projectnaam Presentatie en duiding meetresultaten
Perfluorverbindingen 2010
Projectnummer 9W9477.A0
Opdrachtgever Rijkswaterstaat – Waterdienst
M. Kotte, H. van den Heuvel
Referentie 9W9477/R0002/901849/Amst

Figuur voorpagina: PFOS [bron: commons.wikimedia.org]

Auteur(s) F. van Herpen, M. Schaeffer
Collegiale toets A. Belfroid
Datum/paraaf 7-11-2011
Vrijgegeven door F. Jorna
Datum/paraaf 8-11-2011





SAMENVATTING

In 2010 is Rijkswaterstaat gestart met de monitoring van 20 verschillende perfluorverbindingen op 10 representatieve locaties in de Rijkswateren (zoet en zout oppervlaktewater). Perfluorverbindingen zijn één van de zogenaamde “emerging substances”. Mogelijk worden in de toekomst één of meerdere perfluorverbindingen door de EU aangeduid als prioritaire (gevaarlijke) stof.

Voor perfluorverbindingen en de derivaten/zouten zijn nog geen wettelijke normen afgeleid waaraan getoetst kan worden. In deze studie zijn de resultaten daarom gepresenteerd aan de hand van de rapportagegrens.

Van alle metingen in 2010 ligt ca. 2 % van de meetwaarden boven de rapportagegrens. Hierbij gaat het om drie perfluorverbindingen: PFOS, PFOA en PFBS.

Er is sprake van geografische variatie. De gemiddelde hoogste concentraties PFOA en PFOS zijn gemeten bij locaties in het Noordzeekanaal en Twentekanaal. Wat betreft de zoute wateren worden in de Westerschelde hogere concentraties gevonden voor perfluorverbindingen dan in de Eems. Gehaltes in de Maas voor perfluorverbindingen liggen lager dan de gehaltes in de Rijn.

Gehaltes perfluorverbindingen in het oppervlaktewater van de Rijn in Nederland wijken niet af van de gehaltes die in Duitsland zijn gevonden. De meest voorkomende perfluorverbindingen in de Rijn in Duitsland zijn PFBA en PFBS. Dit zijn perfluorverbindingen met kortere koolstofketens dan stoffen die in verleden veel meer voorkwamen in het oppervlaktewater maar nu worden uitgefaseerd (PFOS, PFOA). In Nederland is in 2010 wel PFBS aangetroffen maar PFBA in zeer beperkte mate.

In vergelijking met Europese studies zijn de rapportagegrenzen voor belangrijke stoffen zoals PFBS en PFBA die Rijkswaterstaat hanteert erg hoog. Om perfluorverbindingen zoals PFBA en PFBS beter te kwantificeren is de aanbeveling om de analysemethode te verbeteren zodat rapportagegrenzen omlaag kunnen.

Een tweede aanbeveling betreft uitbreiding van het aantal monitoringslocaties. Momenteel worden perfluorverbindingen wel gemonitord daar waar rivieren Nederland binnenstromen (Eijsden, Lobith), maar is voor deze rivieren niet in beeld wat de concentraties zijn bij monding op zee. Dit zou kunnen worden afgedekt met een mariene locatie stroomopwaarts van de monding of meetpunten nabij de riviermondingen.

Tot slot wordt aanbevolen voor het zoute water om ook monitoring in sediment uit te voeren om aan te sluiten op het CEMP-programma. Perfluorverbindingen accumuleren sterk aan sediment. Voor de KRW is het geen verplichting om te meten aan sediment. Voor de toekomstige KRM gaat dit mogelijk wel het geval zijn.

In 2011 is de monitoring van perfluorverbindingen gecontinueerd en is Rijkswaterstaat bezig met het opstellen van het meetplan voor 2012. Dit maakt het de komende jaren mogelijk om veranderingen in de tijd te zien voor gehaltes perfluorverbindingen.

INHOUDSOPGAVE

	Blz.	
1	INLEIDING	1
1.1	Aanleiding	1
1.2	Doel	1
1.3	Leeswijzer	1
2	OVERZICHT MONITORINGSPROGRAMMA VAN PERFLUORVERBINDINGEN	2
2.1	Meetlocaties en parameters	2
2.2	Rapportagegrenzen	4
3	RESULTATEN MONITORING PERFLUORVERBINDINGEN 2010	6
3.1	Overzicht meetresultaten	6
3.2	PFOA, PFOS en PFBS	7
3.3	Trends	12
4	PERFLUORVERBINDINGEN IN HET AQUATISCH MILIEU IN EUROPA	13
4.1	Herkomst en bronnen van perfluorverbindingen	13
4.2	Vergelijking binnen Europa – rivieren	13
4.3	Vergelijking binnen Europa – kustwateren	16
5	DISCUSSIE	18
5.1	Rapportagegrenzen	18
5.2	Meetlocaties	18
5.3	Matrix	19
6	CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN	20
7	LITERATUUR	22

BIJLAGEN

Bijlage I: Boxplots meetresultaten per locatie

Bijlage II: Meetresultaten: gemiddelde, minimum en maximum



1 INLEIDING

1.1 Aanleiding

Elk jaar worden door Rijkswaterstaat (hierna te noemen als RWS) metingen verricht aan chemische stoffen in de Rijkswateren. Tijdens de evaluatie, op basis van de meetresultaten, vallen parameters af of komen erbij om het meetnet te optimaliseren. Hetzelfde geldt voor de meetlocaties. Sinds kort worden ook perfluorverbindingen in het oppervlaktewater gemonitord om een beeld te krijgen van de aanwezigheid van deze stoffen in de Rijkswateren. Dit jaar (2011) is de monitoring van perfluorverbindingen gecontinueerd en is RWS bezig met het opstellen van het meetplan voor 2012. De perfluorverbindingen zijn één van de zogenaamde “emerging substances”. Mogelijk worden in de toekomst één of meerdere perfluorverbindingen aangeduid als prioritaire (gevaarlijke) stof. Met de monitoring van de perfluorverbindingen is RWS hier al op voorbereid en is het mogelijk om 1) de monitoring van perfluorverbindingen te optimaliseren en 2) uit te dragen dat de perfluorverbindingen kunnen worden gemeten (PFOS en PFOA).

In 2010 zijn op 10 meetlocaties perfluorverbindingen gemonitord. Aan Royal Haskoning is gevraagd de meetresultaten te analyseren en aanbevelingen te doen gericht op de toekomstige monitoring. In deze rapportage zijn de meetresultaten gepresenteerd en zijn aanbevelingen gedaan als handvat voor RWS om de monitoring met betrekking tot perfluorverbindingen te optimaliseren.

1.2 Doel

Het doel van de opdracht is tweeledig:

- Presentatie van de meetresultaten van 2010 voor de perfluorverbindingen en een beknopte beschrijving hiervan.
- Een literatuurstudie om de relevantie van de perfluorverbindingen te duiden en aanbevelingen te doen voor toekomstige monitoring.

1.3 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van het monitoringsprogramma van RWS voor de perfluorverbindingen in 2010. In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de monitoring gepresenteerd en geanalyseerd. In hoofdstuk 4 worden de meetresultaten van 2010 in context met andere Europees oppervlaktewater geplaatst. Hoofdstuk 5 geeft een korte discussie over rapportagegrenzen, locaties en matrix. Tenslotte volgen in hoofdstuk 6 de conclusies en aanbevelingen voor de inrichting van het monitoringsprogramma voor toekomstige monitoring.

2 OVERZICHT MONITORINGSPROGRAMMA VAN PERFLUORVERBINDINGEN

2.1 Meetlocaties en parameters

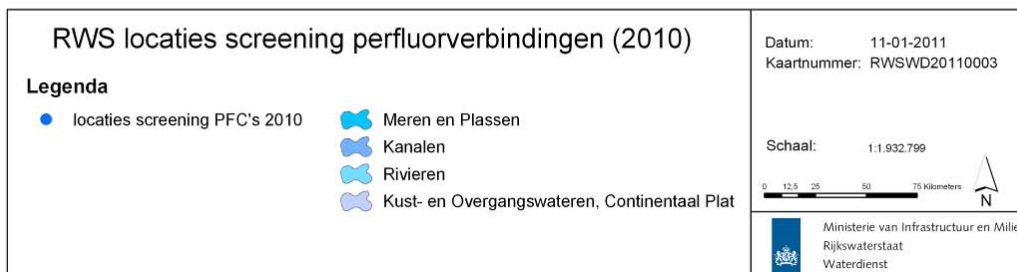
RWS is in 2010 op 10 locaties (zie figuur 2.1) in het oppervlaktewater gestart met de monitoring van 20 perfluorverbindingen (zie tabel 2.2). De monitoring van de geperfluoreerde stoffen PFOS en PFAO is eerder gestart, hiervoor zijn data beschikbaar vanaf 2008. Een geografisch overzicht van de meetlocaties is gegeven in figuur 2.1. In tabel 2.1 is de meetfrequentie gegeven van de meest gemonitorde perfluorverbinding (PFOS); voor de overige verbindingen kan de frequentie lager liggen.

In het kader van deze analyse zijn 2452 meetresultaten aangeleverd door de Waterdienst van RWS. Hiervan zijn 2414 meetresultaten van het jaar 2010 met een gemiddelde frequentie van 1 meting per maand. Daarnaast zijn er 16 meetresultaten van 2009 en 22 meetresultaten van 2008 beschikbaar. In 2008 zijn er metingen gedaan op meetlocaties IJmuiden, Lobith en Vrouwezand. In 2009 zijn er alleen metingen gedaan op locatie Lobith. Daarnaast zijn in 2008 en 2009 op een aantal andere meetlocaties perfluorverbindingen gemeten, maar deze meetlocaties zijn in de meetcampagne in 2010 komen te vervallen en zijn in deze studie verder niet behandeld.

Tabel 2.1: Meetlocaties figuur 3.1 met meetfrequentie voor PFOS

code meetlocatie Rijkswaterstaat	naam meetlocatie	Water	meetfrequentie PFOS		
			2008	2009	2010
AMSDM	Amsterdam	Noordzeekanaal			13
BOCHTVWTM	Bocht van Watum	Eems			12
EIJSDPTN	Eijsden	Maas			12
IJMDN1	IJmuiden	Noordzeekanaal	1		13
LOBPTN	Lobith	Rijn	9	8	14
NIEUWGN	Nieuwegein	Lekkanaal			13
VLISGBISSVH	Vlissingen	Westerschelde			12
VROUWZD	Vrouwezand	IJsselmeer	1		9
WESTZN	Westzaan	Noordzeekanaal			12
WIENE	Wiene	Twentekanaal			12

Locaties Vlissingen en Bocht van Watum zijn locaties in zout water. De drie meetlocaties in Noordzeekanaal geven een beeld van gehalten perfluorverbindingen in haven- en industriegebied. Daarnaast is het water in het Noordzeekanaal brak. Zeewater komt via de Noordzeesluizen binnen en vermengt zich met zoet water uit rivieren en kanalen totdat het bijna zoete water in het IJ. De drie meetlocaties geven een beeld voor perfluorverbindingen bij verschillende zoutconcentraties. Meetlocaties bij Eijsden en Lobith geven een beeld van inkomende hoeveelheden perfluorverbindingen uit buitenland. Meetlocatie Wiene in het Twentekanaal en meetlocatie Nieuwegein in Lekkanaal zijn meetlocaties in grote scheepvaartkanalen. Meetlocatie Vrouwezand geeft beeld van de kwaliteit in het IJsselmeer.



Figuur 2.1: Overzicht meetlocaties in Rijkswateren

Tabel 2.2: Gemonitorde perfluorverbindingen en aantal meetresultaten meetlocaties figuur 3.1.

	parameter	naam	structuurformule	CAS nummer	2008	2009	2010
Perfluoroalkyl carboxylic acids	PFBA	Perfluorobutanoate	C ₃ F ₇ COOH	375-22-4			121
	PFPeA	Perfluoropentanoate	C ₄ F ₉ COOH	2706-90-3			121
	PFHxA	Perfluorohexanoate	C ₅ F ₁₁ COOH	68259-11-0			121
	PFHpA	perfluoroheptanoate	C ₆ F ₁₃ COOH	375-85-9			121
	PFOA	Perfluorooctanoate (Perfluorooctanoic acid)	C ₇ F ₁₅ COOH	335-67-1	11	8	121
	PFNA	Perfluorononanoate	C ₈ F ₁₇ COOH	375-95-1			121
	PFDA	Perfluorodecanoate	C ₉ F ₁₉ COOH	335-76-2			121
	PFUdA	Perfluoroundecanoate	C ₁₀ F ₂₁ COOH	2058-94-8			121
	PFDoA	Perfluorododecanoate	C ₁₁ F ₂₃ COOH	307-55-1			121
	PFTTrDA	Perfluorotridecanoate	C ₁₂ F ₂₅ COOH	72629-94-8			121
PFTeDA	Perfluorotetradecanoate	C ₁₃ F ₂₇ COOH	376-06-7			121	
Perfluoro-alkyl sulfonates	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻	375-73-5			121
	PFHxS	perfluorohexanesulfonate	C ₆ F ₁₃ SO ₃ ⁻	432-50-7			121
	PFOS	Perfluorooctane sulfonate (Perfluorooctanesulfonic acid)	C ₈ F ₁₇ SO ₃ ⁻	1763-23-1	11	8	121
	PFDS	Perfluorodecanesulfonate	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ ⁻	335-77-3			121
Perfluoro Sulfonamides	PFOSA	Perfluorooctanesulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	754-91-6			121
	N-MeFOSA	N-Methylheptadecafluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₃	4151-50-2			121
	N-MeFOSE	N-Methylheptadecafluorooctane sulfonamidoethanol	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NCH ₃ C ₂ H ₄ OH	24448-09-7			118
	N-EtFOSE	N-Ethylheptadecafluorooctane sulfonamidoethanol	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NC ₂ H ₅ C ₂ H ₄ OH	1691-99-2			118
	N-EtFOSA	N-Ethylheptadecafluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHC ₂ H ₅	4151-50-2			121
	TOTAAL				22	16	2414

2.2 Rapportagegrenzen

Voor perfluorverbindingen en de derivaten/zouten zijn nog geen wettelijke normen afgeleid waaraan getoetst kan worden (www.rivm.nl). Wel zijn er voorstellen voor normen (Moermond et al 2010), maar deze worden niet gebruikt in deze studie (mogelijk bij de beschrijving van de monitoringsresultaten van 2011). In de studie zijn de resultaten daarom gepresenteerd aan de hand van de rapportagegrens.

De rapportagegrens geeft een beeld van de betrouwbaarheid van de meetwaarde als gevolg van de gehanteerde analysemethode. Als meetwaarden voor een component onder de rapportagegrens liggen dan zijn dit geen kwantitatieve meetwaarden. De detectielimiet is de laagste concentratie van een stof die met redelijke waarschijnlijkheid in een monster kan worden aangetoond. De detectielimiet is lager dan de rapportagegrens. Bij meetwaarden boven de detectiegrens maar onder de rapportagegrens is de component wel in het monster aanwezig, maar kan deze niet goed worden gekwantificeerd.



De rapportagegrens en detectielimiet geven geen oordeel over de waterkwaliteit met betrekking tot de perfluorverbindingen; ze zeggen alleen wat over de hoogte van de meetwaarden in relatie tot de analysemethode.

Tabel 2.3 geeft aan op welke manier in de uitgevoerde analyse en presentatie is omgegaan met meetwaarden.

Tabel 2.3: Omgang met rapportagegrenzen en detectiegrenzen.

meetwaarde	oordeel	toelichting
\geq Rapportagegrens	Kwantitatief	Meetwaarde gepresenteerd zoals gemeten.
$<$ Rapportagegrens, maar \geq detectielimiet	Semi-kwantitatief	De detectielimiet is de analytische ondergrens waarbij de aanwezigheid van een stof met zekerheid kan worden vastgesteld. De rapportagegrens is standaard vastgesteld als 3 x de detectielimiet. Voor het berekenen van jaargemiddelden zijn deze semi-kwantitatieve waarden niet gecorrigeerd.
$<$ Detectielimiet	Niet toetsbaar	Waarde is niet toetsbaar; het is niet zeker of de stof aanwezig is in hele lage concentraties of helemaal niet aanwezig is. Om toch jaargemiddelden te kunnen berekenen worden alle meetwaarden van 0 tot detectiegrens gecorrigeerd tot $\frac{1}{2}$ waarde van de detectiegrens. Dit is de standaard werkwijze van RWS bij de omgang met prestatie-indicatoren. Het weglaten van deze meetwaarden omdat ze niet toetsbaar zijn zou ertoe leiden dat o.a. jaargemiddelden op basis van (semi)-kwantitatieve jaargemiddelden hoger uitvallen doordat de lage waarden ($<$ detectiegrens) zijn weggelaten.

De rapportagegrenzen variëren per stof en vallen in de range 0,01 – 0,5 $\mu\text{g/l}$, zie tabel 2.4. Bij het vergelijken van de rapportagegrenzen valt op dat er voor 6 van de 20 stoffen een verschil bestaat tussen zoet en zout, waarbij de rapportagegrens in het zoute water lager ligt dan in het zoete water. Dit wordt veroorzaakt doordat in zoet water over het algemeen meer organisch materiaal wordt aangetroffen dan in zout water. Het verschil in detectiegrenzen tussen zoet en zout hoeft geen probleem te zijn, aangezien over het algemeen gehalten van deze stoffen in zoet water hoger liggen dan in zout water (zie hoofdstuk 4).

Tabel 2.4: Rapportagegrenzen ($\mu\text{g/l}$).

Stof	RG zoet	RG zout	Stof	RG zoet	RG zout
N-EtFOSA	0.1	0.05	PFHxA	0.01	0.01
N-EtFOSE	0.1	0.01	PFHxS	0.01	0.01
N-MeFOSA	0.1	0.1	PFNA	0.01	0.01
N-MeFOSE	0.01	0.01	PFOA	0.01	0.01
PFBA	0.5	0.5	PFOS	0.01	0.01
PFBS	0.1	0.01	PFOSA	0.5	0.05
PFDA	0.01	0.01	PFPeA	0.05	0.05
PFDoA	0.1	0.1	PFTeDA	0.1	0.1
PFDS	0.01	0.01	PFTTrDA	0.1	0.05
PFHpA	0.01	0.01	PFUdA	0.1	0.01

3 RESULTATEN MONITORING PERFLUORVERBINDINGEN 2010

3.1 Overzicht meetresultaten

Van de 2414 meetresultaten in 2010 liggen 45 meetwaarden (ca. 2 %) boven de rapportagegrens. Hierbij gaat het om drie verschillende perfluorverbindingen: (zie tabel 3.1):

- PFOS
- PFOA
- PFBS

Van PFOA en PFOS liggen respectievelijk 16 van de 121 meetwaarden (13%) en 19 van de 121 meetwaarden (16%) boven de rapportagegrens. Van beide stoffen zijn deze waarden gemeten bij de zoetwaterlocaties. Van PFBS liggen 10 van de 121 meetwaarden (8%) voor alle locaties tezamen boven de rapportagegrens. Van PFBS liggen 8 meetwaarden (67% van alle PFBS analyses op deze locatie) op de zoutwater meetlocatie Vlissingen. Op locatie IJmuiden en Lobith ligt op beide locaties 1 meetwaarde boven de rapportagegrens (respectievelijk 8% en 7% van alle PFBS analyses op de locatie). Op locatie Wiene liggen 75% van het aantal PFOA en PFOS metingen boven de rapportagegrens. In totaal liggen 8% van het totaal aantal metingen bij Wiene boven de rapportagegrens. Op meetlocaties Bocht van Watum, Eijsden en Vrouwezand zijn geen meetwaarden aangetroffen boven de rapportagegrens.

Tabel 3.1: Overzicht meetwaarden gelijk aan of boven rapportagegrenzen in 2010. Per component uitgedrukt als % meetwaarden van aantal metingen per component per locatie; voor totaal uitgedrukt als % van alle meetwaarden voor de stof op alle locaties samen.

Locatie	Type	Component			Totaal ≥ RG (%)	
		PFBS (%)	PFOA (%)	PFOS (%)		
Bocht van Watum	zout				0	
Vlissingen		67			3	
Amsterdam	zoet		8	8	<1	
Eijsden					0	
IJmuiden		8	17	25	3	
Lobith		7		21	1	
Nieuwegein			8		<1	
Vrouwezand					0	
Westzaan				25	25	3
Wiene				75	75	8
Aantal meetwaarden boven de RG uitgedrukt in % van de meetwaarden op alle locaties samen			8% (10/121)	13% (16/121)	16% (19/121)	2% (45/2414)



Van de 2414 meetresultaten in 2010 liggen 229 meetwaarden (ca. 9%) boven de detectiegrens. Hierbij gaat het om zeven verschillende perfluorverbindingen: (zie tabel 3.2):

- PFOS
- PFOA
- PFBS
- PFBA
- PFHxA
- PFHxS
- PFTeDA

Van PFOA en PFOS liggen respectievelijk 80 van de 121 meetwaarden (66%) en 93 van de 121 meetwaarden (77%) boven de detectiegrens. Van beide stoffen zijn deze waarden gemeten bij de zoetwaterlocaties en in Vlissingen (zout water), maar niet in Bocht van Watum. Van PFBS liggen 33 (27%) meetwaarden boven de detectiegrens, PFBA en PFTeDA zijn eenmalig op één locatie boven de detectiegrens aangetroffen, bij respectievelijk Nieuwegein en Bocht van Watum. PFHxA wordt vooral aangetroffen boven de detectiegrens in het Noordzeekanaal.

Tabel 3.2: Overzicht meetwaarden gelijk aan of boven detectiegrenzen* in 2010. Per component uitgedrukt als % meetwaarden van aantal metingen per component per locatie; voor totaal uitgedrukt als % van alle meetwaarden voor de stof op alle locaties samen.

Locatie	Type	Component							Totaal ≥ DG (%)
		PFBS (%)	PFOA (%)	PFOS (%)	PFBA (%)	PFHxA (%)	PFHxS (%)	PFTeDA (%)	
Bocht van Watum	zout	8						8	<1
Vlissingen		100	75	75					13
Amsterdam	zoet		100	100		15			11
Eijsden			50	25					4
IJmuiden		8	92	92		33	8		12
Lobith		50	43	93					9
Nieuwegein		54	31	100	8				10
Vrouwezand		44	78	78		11			11
Westzaan				100	100		50	8	13
Wiene		8	100	100		25	25		13
Aantal meetwaarden boven de DG uitgedrukt in % van de meetwaarden op alle locaties samen		27% (33/121)	66% (80/121)	77% (93/121)	<1% (1/121)	13% (16/121)	4% (5/121)	< 1% (1/121)	9% (229/2414)

*Detectiegrens is 1/3 van de rapportagegrens

3.2 PFOA, PFOS en PFBS

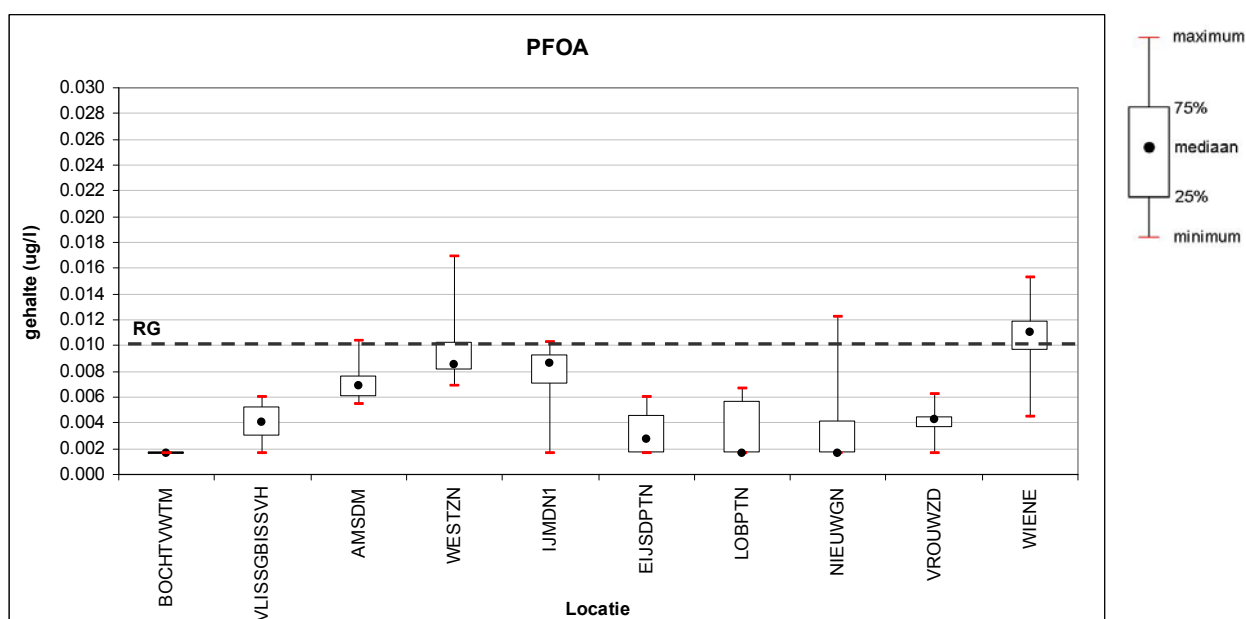
Uit het monitoringonderzoek blijkt dat drie van de 20 onderzochte perfluorverbindingen kwantitatief aantoonbaar aanwezig zijn in de Rijkswateren in 2010. Dit zijn de verbindingen PFOS, PFOA en PFBS. Voor deze drie stoffen is in figuren 3.1, 3.2 en 3.3 een overzicht gegeven van de meetresultaten op de 10 meetlocaties. In tabellen 3.3, 3.4 en 3.5 zijn de jaargemiddelde waarde, de maximale en minimale waarde per locatie

weergegeven. Van de overige perfluorverbindingen zijn de jaargemiddelden, de maximale en minimale waarden per locatie in bijlage II weergegeven.

PFOA

Voor PFOA liggen bij locaties Amsterdam (8%), IJmuiden (17%), Westzaan (25%), Nieuwegein (8%) en Wiene (75%) in totaal 13% van de meetwaarden boven de rapportagegrens (zie figuur 3.1).

De gemiddelde hoogste concentraties PFOA zijn gemeten bij locaties IJmuiden, Westzaan en Wiene. Meetwaarden voor de locaties Westzaan en IJmuiden in het Noordzeekanaal zijn wat hoger dan de waarden in Amsterdam. Meetwaarden voor Wiene liggen ook in de range die in het Noordzeekanaal wordt gevonden, maar zijn hoger dan locaties met Rijnwater (Lobith, Nieuwegein, Vrouwezand). In het estuarium van de Eems (Bocht van Watum) liggen alle meetwaarden voor PFOA beneden de detectiegrens. In Vlissingen (Westerschelde) is PFOA wel boven de detectiegrens aangetroffen.



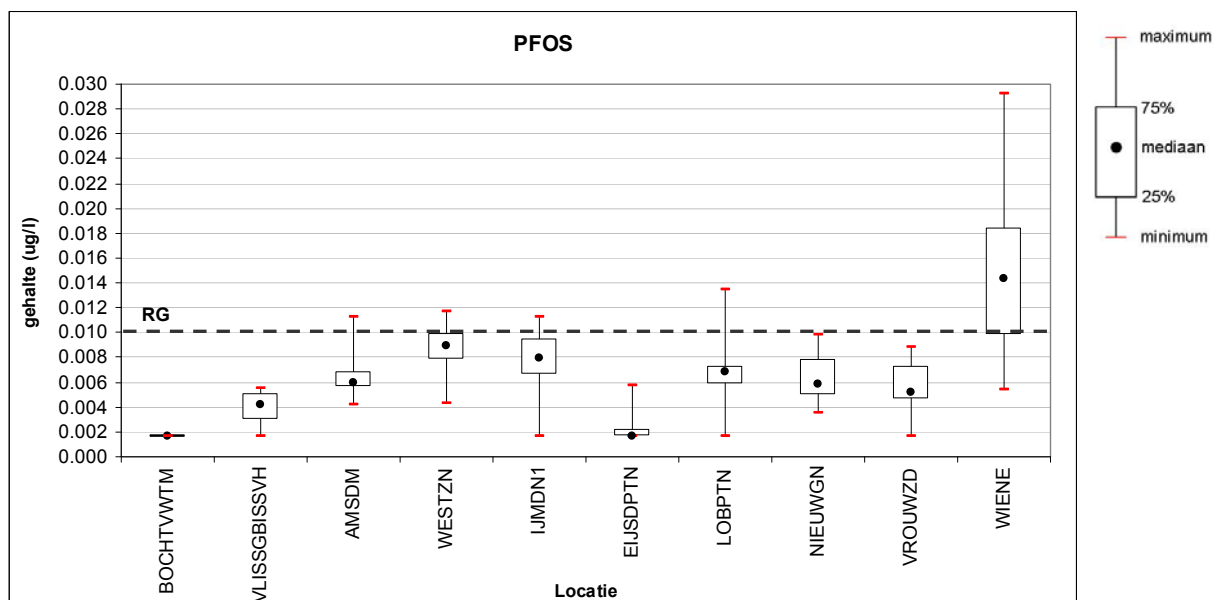
Figuur 3.1: Boxplots voorkomen PFOA in Rijkswateren in 2010.

PFOS

Voor PFOS liggen bij locaties Amsterdam (8%), IJmuiden (25%), Westzaan (25%), Lobith (21%) en Wiene (75%) in totaal 16% van de meetwaarden boven de rapportagegrens (zie figuur 3.3). De gemiddeld hoogste concentraties PFOS zijn gemeten bij locaties IJmuiden, Westzaan en Wiene. Locatie Amsterdam ligt qua meetwaarden in de range die ook is bepaald in de twee andere locaties in het Noordzeekanaal. In het estuarium van de Eems (Bocht van Watum) liggen alle meetwaarden voor PFOS beneden de detectiegrens. Bij Vlissingen (Westerschelde) is PFOS wel boven de detectiegrens aangetroffen.

Locatie Wiene ligt in het Twentekanaal. Dit kanaal voert in het algemeen in de winter water af naar de IJssel en in de zomer wordt water via de kanalen aangevoerd vanuit de

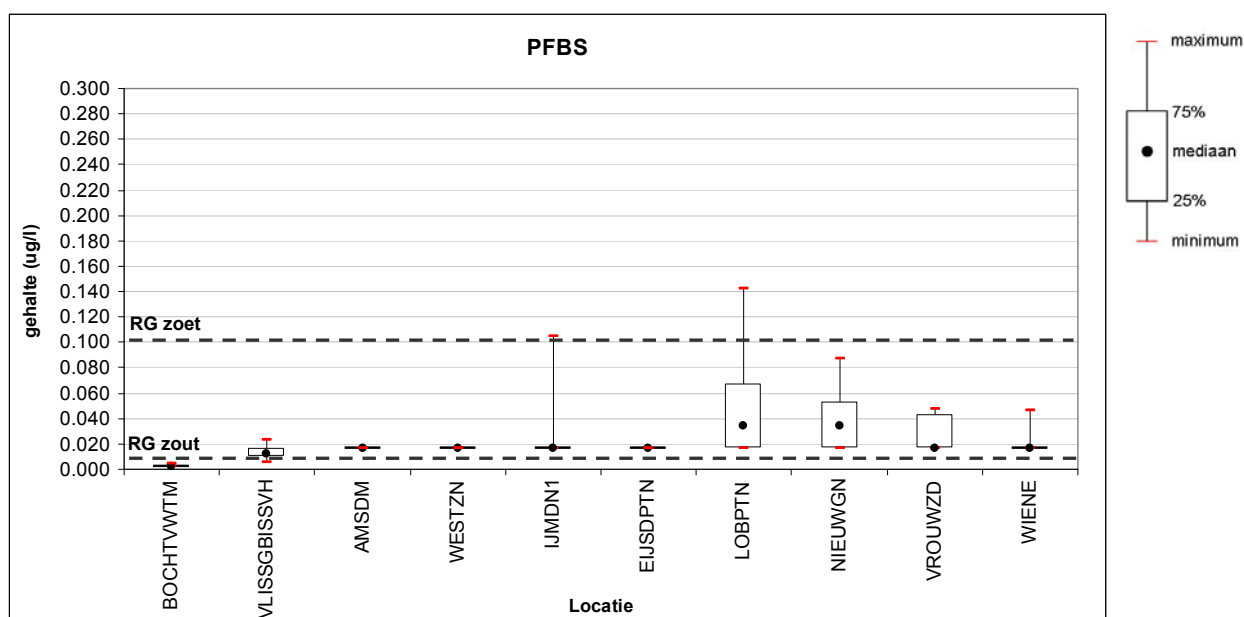
IJssel (= Rijnwater). Opvallend in dat licht zijn de meetwaarden voor PFOS en PFOA voor Wiene ten opzichte van de lagere waarden van meetpunt Lobith.



Figuur 3.2: Boxplots voorkomen PFOS in Rijkswateren in 2010.

PFBS

PFBS liggen bij locaties IJmuiden (8%), Lobith (7%), en Vlissingen (67%) in totaal 8% van de meetwaarden boven de rapportagegrens. Opmerking hierbij is dat de rapportagegrens in het zoete water 10 keer hoger is dan in het zoute water van Vlissingen; de meetwaarden gevonden in het zoute water zijn fors lager dan de meetwaarden in het zoete water. In Bocht van Watum is PFBS, net zoals overige perfluorverbindingen, nauwelijks aangetroffen boven de detectiegrens.



Figuur 3.3: Boxplots voorkomen PFBS in Rijkswateren in 2010.

De gemiddeld hoogste concentraties PFBS zijn gemeten bij locaties Lobith, Nieuwegein en Vrouwezand; alle drie deze meetpunten zijn eigenlijk Rijnwater. In het Noordzeekanaal en Wiene wordt PFBS (op uitschieters daargelaten) niet aangetroffen boven de detectiegrens in 2010.

Tabel 3.3: Jaargemiddelde waarden 2010 voor PFOS, PFOA en PFBS. RG = rapportagegrens; DG = detectiegrens. Voor meetwaarden < DG is bij bepalen jaargemiddelde ½ DG gebruikt.

locatie	PFBS rg zoet = 0,1 µg/l dg zoet = 0,03 µg/l rg zout = 0,01 µg/l dg zout = 0,003 µg/l	PFOA rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l	PFOS rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l
Bocht van Watum	< dg	< dg	< dg
Vlissingen	0,013	0,004	0,004
Amsterdam	< dg	0,007	0,006
Westzaan	< dg	0,010	0,009
IJmuiden	< dg	0,008	0,008
Eijsden	< dg	< dg	< dg
Lobith	0,046	< dg	0,007
Nieuwegein	0,038	0,003	0,006
Vrouwezand	< dg	0,004	0,005
Wiene	< dg	0,010	0,015

Tabel 3.4: Maximum waarden 2010 voor PFOS, PFOA en PFBS. RG = rapportagegrens; DG = detectiegrens.

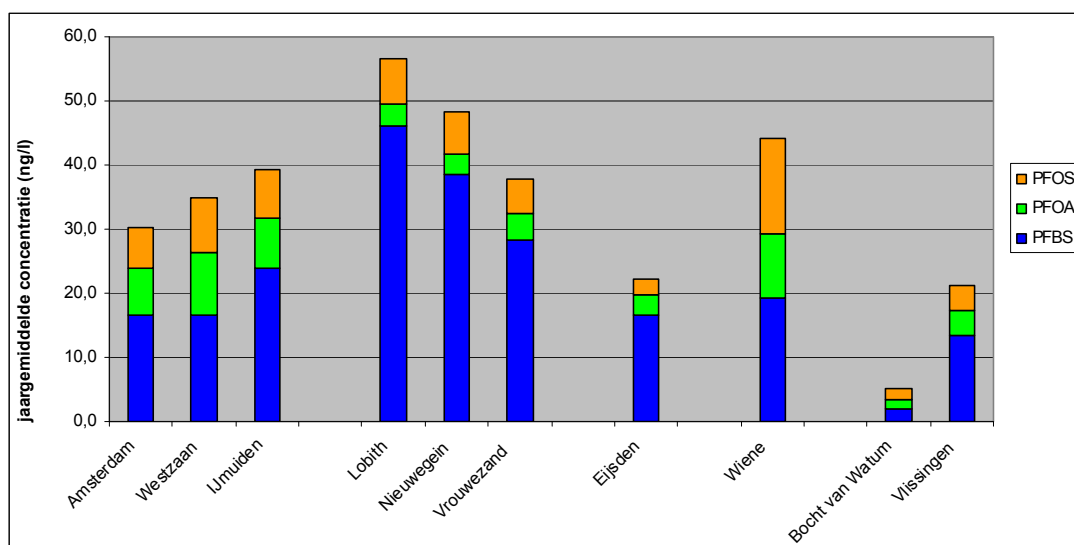
locatie	PFBS rg zoet = 0,1 µg/l dg zoet = 0,03 µg/l rg zout = 0,01 µg/l dg zout = 0,003 µg/l	PFOA rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l	PFOS rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l
Bocht van Watum	0,004	< dg	< dg
Vlissingen	0,024	0,006	0,006
Amsterdam	< dg	0,010	0,011
Westzaan	< dg	0,017	0,012
IJmuiden	0,105	0,010	0,011
Eijsden	< dg	0,006	0,006
Lobith	0,143	0,007	0,013
Nieuwegein	0,087	0,012	0,010
Vrouwezand	0,048	0,006	0,009
Wiene	0,047	0,015	0,029



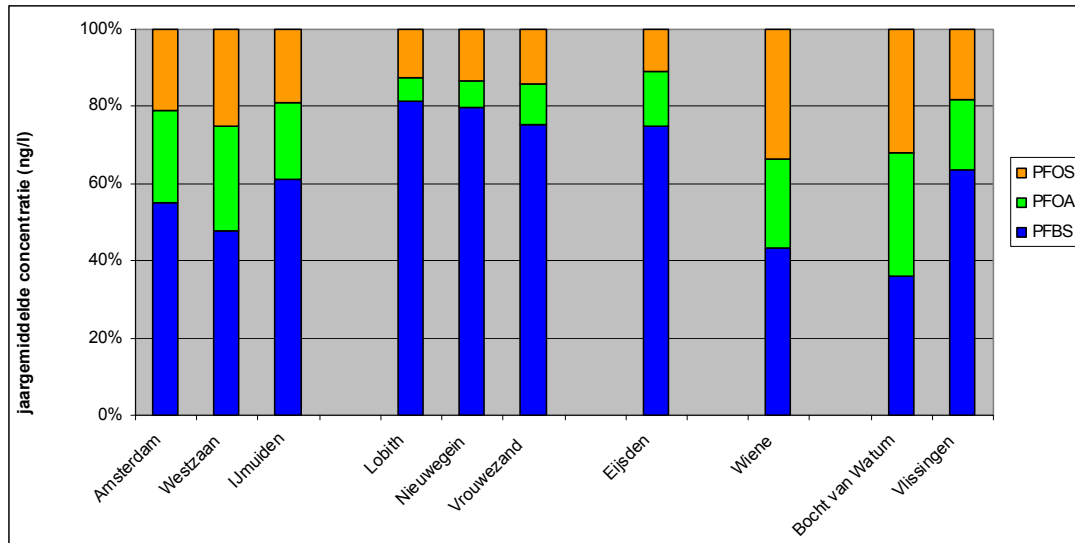
Tabel 3.5: Minimum waarden 2010 voor PFOS, PFOA en PFBS.
RG = rapportagegrens; DG = detectiegrens.

locatie	PFBS rg zoet = 0,1 µg/l dg zoet = 0,03 µg/l rg zout = 0,01 µg/l dg zout = 0,003 µg/l	PFOA rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l	PFOS rg = 0,01 µg/l dg = 0,003 µg/l
Bocht van Watum	< dg	< dg	< dg
Vlissingen	0,006	< dg	< dg
Amsterdam	< dg	0,005	0,004
Westzaan	< dg	0,007	0,004
IJmuiden	< dg	< dg	< dg
Eijsden	< dg	< dg	< dg
Lobith	< dg	< dg	< dg
Nieuwegein	< dg	< dg	0,003
Vrouwezand	< dg	< dg	< dg
Wiene	< dg	0,004	0,005

Figuur 3.4 geeft voor PFOS, PFOA en PFBS een semi-kwantitatief (meetwaarden < RG maar > DG zijn erin meegenomen) beeld van het aandeel van de perfluorverbindingen per locatie op basis van de jaargemiddelde concentratie. In figuur 3.5 is het aandeel nogmaals weergegeven als percentage.



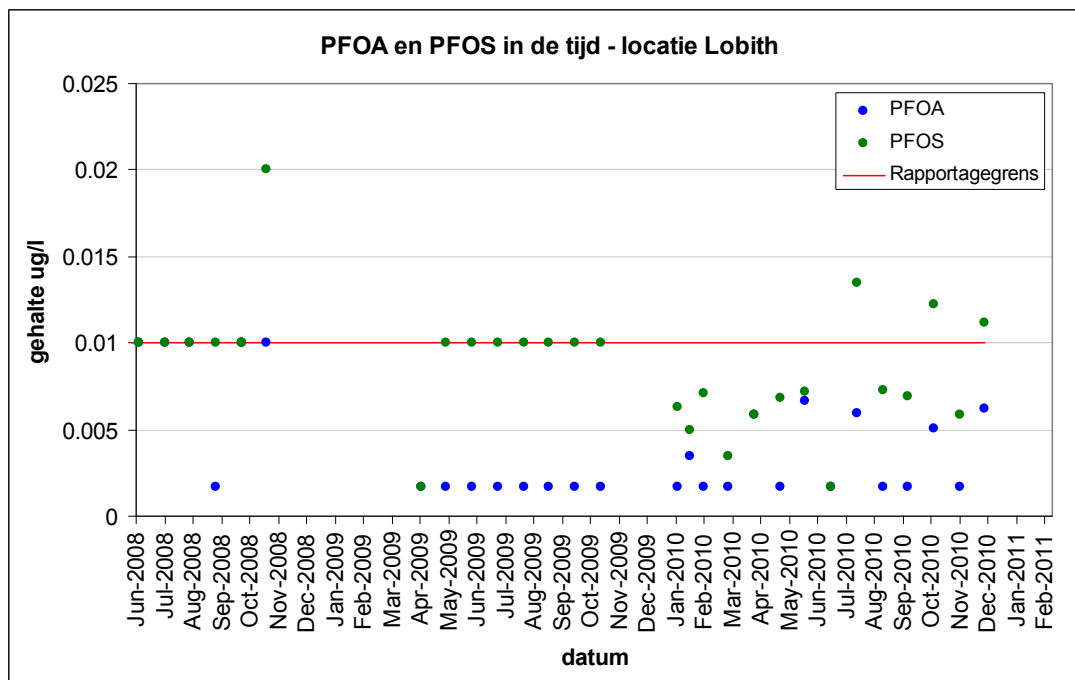
Figuur 3.4: Perfluorverbindingen (PFOS, PFOA, PFBS) in oppervlaktewater van Rijkswateren in 2010 (µg/l).



Figuur 3.5: Relatief aandeel van individuele componenten aan jaargemiddelde som PFOS, PFOA en PFBS voor Rijkswateren in 2010 (%).

3.3 Trends

Voor drie locaties zijn meetwaarden beschikbaar van de stoffen PFOS en PFOA voor 2008 waarbij het maar voor één meetpunt (Lobith) meerdere waarden per jaar zijn. Bij Lobith zijn de perfluorverbindingen ook in 2009 gemonitord. In figuur 3.6 zijn de meetwaarden voor PFOS en PFOA in periode 2008-2010 weergegeven. In 2010 is de analysemethode aangepast wat de abrupte overgang tussen meetwaarden van 2009 en 2010 kan verklaren.



Figuur 3.6: Ontwikkeling PFOA en PFOS op meetlocatie Lobith.



4 PERFLUORVERBINDINGEN IN HET AQUATISCH MILIEU IN EUROPA

4.1 Herkomst en bronnen van perfluorverbindingen

Perfluorverbindingen worden onder ander gebruikt om vloerbedekking en textiel water- en vuilafstotend te maken en om papier voor verpakkingen van etenswaren vetvrij te maken. Een andere toepassing van deze stoffen is de toevoeging aan brandblusmiddelen. Als gevolg van hun toepassing vinden perfluorverbindingen hun oorsprong op het land. Via verschillende routes kunnen de stoffen in de rivieren en ander oppervlaktewater terecht komen en vervolgens naar zee stromen.

Tijdens onderzoeken zijn een paar puntbronnen en locaties geïdentificeerd. In de Rijn is een industriële zuiveringsinstallatie bij Leverkusen gevonden als puntbron voor PFBA en PFBS. In 2008 zijn daar maatregelen getroffen om emissies van PFBA en PFBS te verminderen (Möller et al 2010).

Voor de stoffen PFOA en PFOS in Nederland lijken er bronnen te zijn in havengebied van Rotterdam en het Noordzeekanaal (Möller et al 2010). Ook de industrie in de haven van Antwerpen is mogelijk een herkomstbron voor perfluorverbindingen (met name PFBS en PFBA) (Möller et al 2010).

Ook incidenten kunnen bron zijn voor perfluorverbindingen. Perfluorverbindingen worden toegepast in brandblusmiddelen. Tijdens onderzoek in 2003 is ook oppervlaktewater onderzocht op perfluorverbindingen (toen nog experimentele analysemethode) waarin bluswater terecht was gekomen. Concentraties voor PFOS en PFOA zijn toen geschat op 3,0 en 0,16 µg/l (Schrapp et al 2004). Maximale waarden gemeten voor PFOS en PFOA in monitoringsonderzoek van 2010 is respectievelijk 0,029 µg/l en 0,017 µg/l.

4.2 Vergelijking binnen Europa – rivieren

Om de meetwaarden uit de monitoring voor 2010 in de Rijkswateren in context te plaatsen naar meetresultaten in Europees oppervlaktewater is een literatuurstudie uitgevoerd. In de laatste jaren zijn er een aantal studies verricht naar concentraties van perfluorverbindingen in het oppervlaktewater. De resultaten uit een aantal van deze studies staan in tabel 4.1.

In 2008 zijn de concentraties van 40 verschillende perfluorverbindingen in het stroomgebied van de Rijn onderzocht (Möller et al 2010). Uit de resultaten van deze studie blijkt duidelijk dat de perfluorverbindingen bovenstrooms van het Ruhrgebied nog niet zoveel aanwezig zijn. Ook is duidelijk dat de meest voorkomende perfluorverbindingen opgelost in het oppervlaktewater van de Rijn de componenten PFBA en PFBS zijn. De perfluorverbindingen met kortere koolstofketens (PFBS, PFBA) vervangen PFOS en PFOA in chemische processen en ook in het oppervlaktewater in stroomgebied van de Rijn na het udfaseren van deze PFOS en PFOA in 2002 (Möller et al 2010).

Tabel 4.1: Concentraties van perfluorverbindingen in oppervlaktewater: vergelijking meetresultaten 2010 met andere studies (waarden uitgedrukt in ng/l). Minimale en maximale waarde; tussen haakjes gemiddelde waarde.

studie	meetlocatie	PFBS	PFOS	PFOA
Deze studie*	Rijn (Lobith)	<dg - 143 (46)	<dg - 13 (7)	<dg - 7 (<dg)
	Noordzeekanaal (IJmuiden)	<dg - 105 (<dg)	<dg - 11 (8)	<dg - 10 (8)
	Twentekanaal (Wiene)	<dg - 47 (<dg)	5 - 29 (15)	4 - 15 (10)
	Maas (Eijsden)	<dg	<dg - 6 (<dg)	<dg - 6 (<dg)
Möller et al 2010 **	Nederrijn; Waal: IJssel (Kampen; Wijk bij Duurstede)	138-181 (163)	3,32-7,11 (4,88)	2,48-3,37 (3,05)
	Rijn bovenstrooms van Leverkusen	0,59 - 6,58 (3,19)	1,41-6,38 (3,70)	0,61-3,44 (2,13)
	Rijn benedenstrooms Leverkusen	15-118 (45,4)	3,03-7,34 (4,13)	2,26-4,07 (3,11)
	Ruhr (Did)	2,87 - 11,4 (7,08)	0,89-10,1 (4,21)	8,93 - 17,9 (14,3)
	Westerschelde (Nederland)	71,2 - 153 (108)	12,9-18,6 (15,4)	16,7 - 41,4 (34,1)
Loos et al 2009**	122 locaties in Europa	-	(39)	(12)
	Po (Italië)	-	-	200
	Schelde (België & Nederland)	-	110-154	73 - 88
	Rhône (Frankrijk)	-	-	116
	Severn (UK)	-	238	-
Skutlarek et al 2006	Rijn	< dg - 46	2 - 26	< dg - 9
	Ruhr	4 - 17	< dg - 22	24 - 177
	Moehne & zijrivieren	17 - 1450	2 - 5900	11 - 33.900

* Jaargemiddelden

** Gemiddelde over verschillende meetpunten; vaak maar één meetwaarde per meetpunt

In een studie van Loos et al (2009) is onderzoek gedaan naar onder andere perfluorverbindingen. In deze studie is gevonden dat de mediane concentratie van PFOS hoger is dan de concentratie PFOA voor 122 locaties in heel Europa. Voor de Rijkswateren in 2010 blijkt eveneens dat de jaargemiddelde concentraties voor PFOS hoger zijn dan voor PFOA in de meetpunten die sterk worden beïnvloed door water uit de Rijn (Lobith, Nieuwegein, Vrouwezand).

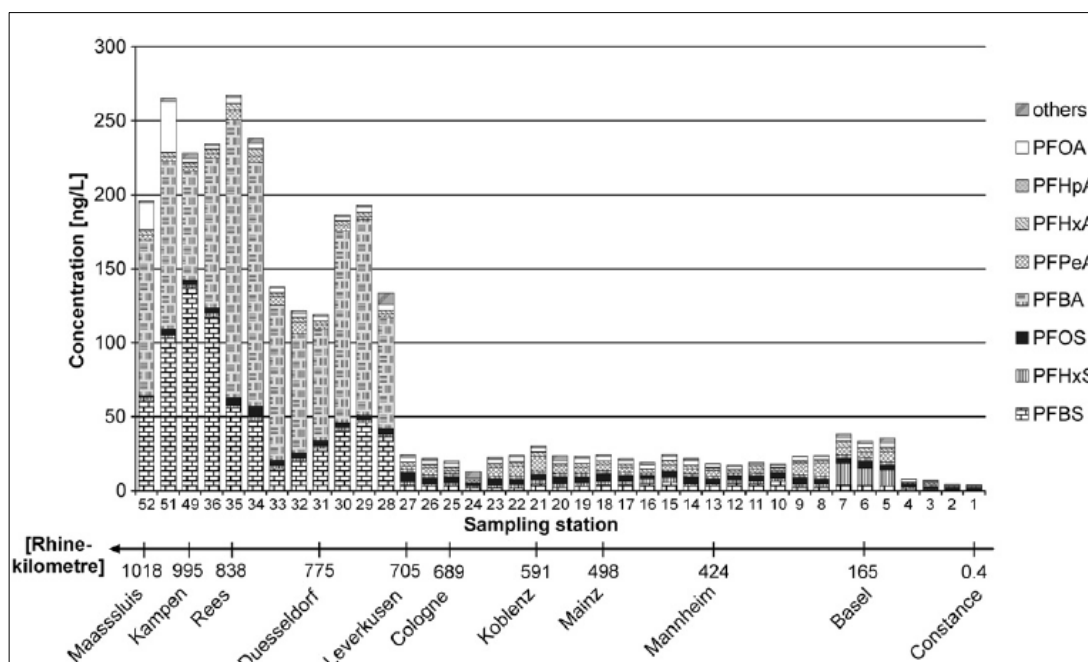
In een studie van Skutlarek et al (2006) bleek dat in de Rijn de gehalten PFBS (range < dg- 46 ng/l) hoger waren dan PFOS (range 2- 26 ng/l) en PFOA (range <dg - 9 ng/l). In de Ruhr en zijrivier van de Ruhr (de rivier Moehne) zijn nog hogere concentraties van deze verbindingen aangetroffen (maxima van 1,45 µg/l voor PFBS, 5,9 µg/l voor PFOS en 33,9 µg/l voor PFOA).

De concentraties perfluorverbindingen zoals gemeten in de Rijn in 2010 door RWS vallen in de range die door Möller et al zijn gemeten in de Rijn in 2008, maar zijn lager (PFOS) of hoger (PFBS) dan gemeten door Skutlarek et al in 2006. In de Westerschelde zijn gehalten PFOS en PFOA hoger dan in de Rijn (Loos et al 2009; Möller et al 2010). In zijrivieren van de Ruhr in Duitsland zijn in 2006 door Skutlarek et al waarden voor PFOS en PFOA gemeten die vele malen hoger zijn dan gemeten in de Rijkswateren in

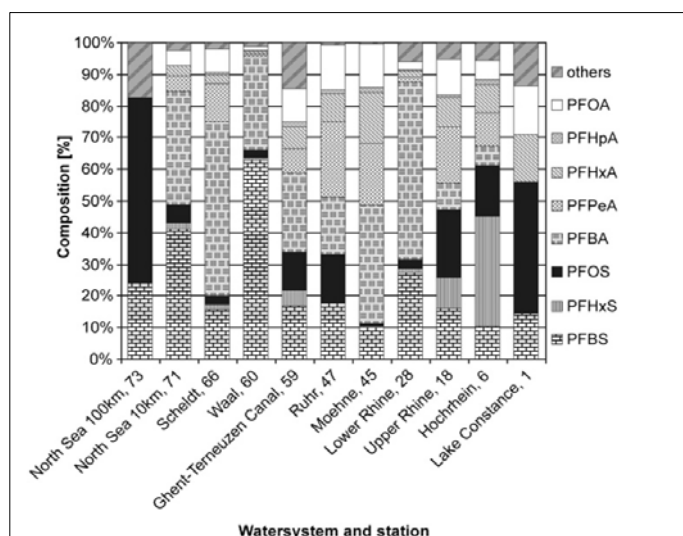


2010. Ook in de Po (Italië), Severn (UK) en Rhône (Frankrijk) zijn hogere maxima gemeten voor PFOS en PFOA.

Andere perfluorverbindingen zoals PFNA, PFDA, PFuDA, PFDoDA en PFHxS zijn alleen in relatief lage concentraties aangetroffen in de Rijn. Deze stoffen zijn echter wel aangetroffen in hoge(re) concentraties in zijrivieren van de Rijn (o.a Ruhr en Moehne, een zijrivier van de Ruhr) en in twee scheepvaartkanalen. De bestudeerde Europese studies aan perfluorverbindingen in oppervlaktewater leggen vooral de focus op perfluorverbindingen met 4-8 koolstofketens (PFBS t/m PFOS). Perfluorverbindingen met langere koolstofketens (> 8 koolstofatomen) komen weinig aan bod.



Figuur 4.1: Perfluorverbindingen in oppervlaktewater van de Rijn in jaargemiddelde concentratie (Möller et al 2010).



Figuur 4.2: Relatief aandeel verschillende perfluorverbindingen (Möller et al 2010).

Figuur 4.1 geeft voor 8 perfluorverbindingen (excl. overig) een beeld voor het aandeel van deze verbindingen aan gehalte perfluorverbindingen in jaargemiddelde concentratie. In figuur 4.2 zijn de aandelen nogmaals weergegeven als percentage.

De figuren kunnen worden vergeleken met figuren 3.4 en 3.5. Zoals uit de figuren van Möller et al (2010) (fig. 4.1 en 4.2) blijkt zijn PFBS en PFBA in het benedenstroomse gedeelte van de Rijn de belangrijkste perfluorverbindingen die zijn aangetroffen. Vooral het aandeel van PFBA in Rijnwater zoals gevonden door Möller et al (2010) kon voor de Rijkswateren in 2010 niet worden gekwantificeerd (alle meetwaarden lager dan de detectiegrens). In de metingen in 2010 in Rijkswateren is PFBA niet boven de RWS-rapportagegrens (500 ng/l) aangetroffen. Zie verder hoofdstuk 5.1 over discussie over de rapportagegrenzen.

Sediment & zwevend stof

Voor PFOS en PFOA is in 2003 onderzoek uitgevoerd naar gehalten gebonden aan zwevend stof en sediment (Schrap et al 2004). Methodes om de stoffen te analyseren in oppervlaktewater waren toen nog niet ver genoeg ontwikkeld om die analyse uit te voeren. Als de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in zwevend stof en sediment vergeleken worden, is te zien dat de hoogste concentraties in zwevend stof een ordegrrootte hoger zijn dan in sediment. Verder bleek dat de PFOS concentraties hoger lagen dan de PFOA concentraties. Dat kan komen door betere binding van PFOS aan sediment maar ook doordat de concentraties gewoon hoger waren.

4.3 Vergelijking binnen Europa – kustwateren

In tabel 4.2 staan meetwaarden voor perfluorverbindingen verzameld in kustwateren. In de studie van Möller zijn perfluorverbindingen in de Noordzee onder andere in een raai (transect) gemeten ter hoogte van Terschelling. Het blijkt dat met toenemende afstand van de kustlijn de gehalten perfluorverbindingen afnemen (van 11,6 ng/l tot 0,35 ng/l van de som perfluorverbindingen). Dichtbij de kustlijn zijn PFBS en PFBA de dominante perfluorverbindingen, verder op zee is dit PFOS.

De meetwaarden in 2010 voor de Rijkswateren zijn in overeenstemming met de waarden gevonden door Ahrens et al en Möller et al 2010. De Eems (Bocht van Watum) heeft in vergelijking tot Rijn en Westerschelde lage gehalten perfluorverbindingen (nauwelijks aangetroffen boven de detectiegrens).

Zoals eerder gesteld zijn de rivieren een belangrijke bron voor perfluorverbindingen. Water uit de Rijn en Westerschelde worden met de zeestromen langs de kust getransporteerd naar het noordoosten (richting Duitse Bocht) (Möller et al 2010). PFBS en PFBA zijn in hogere gehalten gevonden in de Duitse Bocht dan op basis van meetwaarden in estuarium van de Elbe verwacht zouden mogen worden (Ahrens et al 2009; Möller et al 2010). Gelet op de zeestromingen mag worden verwacht dat de perfluorverbindingen die verder van de kust worden aangetroffen worden beïnvloed door water uit het Kanaal en mogelijk perfluorverbindingen uit de Seine (Möller et al 2010).



**Tabel 4.2: Vergelijking meetresultaten 2010 met andere studies (waarden uitgedrukt in ng/l).
Minimale en maximale waarde; tussen haakjes staat de gemiddelde waarde.**

	meetlocatie	PFBS	PFOS	PFOA
Deze studie*	Westerschelde (Vlissingen)	6 – 24 (13)	<dg – 6 (4)	<dg – 6 (4)
	Eems (Bocht van Watum)	<dg – 4 (<dg)	<dg	<dg
Möller et al 2010 **	Noordzee (div meetlocaties)	<dg – 4,76 (1,72)	0,25 – 0,70 (0,42)	<dg – 0,59 (0,21)
Ahrens et al 2009	Noordzee (Duitse Bocht)	3,38-17,7		2,67-7,83

* = jaargemiddelden; ** gemiddelde over verschillende meetpunten, vaak maar één meting per locatie

Zoals eerder gemeld is de Schelde mogelijk een belangrijke bron van perfluorverbindingen. Desondanks bleven de concentraties van PFOS en PFOA in sediment van locatie Schaar van Oude Doelen, de monding van de Schelde, rond de detectiegrens (Van den Heuvel – Greve 2006). Dit geldt ook voor veel andere locaties in de Westerschelde. Alleen in sediment van Hansweert en Vlissingen werd PFOS gemeten, respectievelijk 3,1 en 2,7 ng/g ds. Bij Terneuzen en Saeftinge is geconstateerd dat PFOS ophoopt in de voedselketen (Van den Heuvel – Greve 2006). Het oppervlaktewater is in deze studie niet onderzocht.

5 DISCUSSIE

5.1 Rapportagegrenzen

In de studie van Möller et al uit 2010 zijn 30 van de 40 in 2008 onderzochte perfluorverbindingen gekwantificeerd. In de studie naar Rijkswateren is het voor 2010 gelukt om drie perfluorverbindingen te kwantificeren en voor nog eens 4 stoffen is het mogelijk om de resultaten semi-kwantitatief te beoordelen. Het is niet waarschijnlijk dat dit verschil komt doordat de perfluorverbindingen nu niet meer aanwezig zijn; het heeft eerder te maken met de rapportagegrenzen/detectiegrenzen van de gehanteerde analysemethoden. De gehanteerde analysemethoden in studies van Möller et al en Rijkswaterstaat monitoring in 2010 lijken globaal hetzelfde te zijn waarmee het niet waarschijnlijk is dat daar de verklaring van de verschillen in detectiegrenzen in gevonden kan worden.

Te beoordelen op basis van de gepresenteerde meetwaarden, liggen de rapportgrenzen voor aantal van een aantal uitgevoerde studies (o.a. Möller et al 2010) lager dan de rapportagegrenzen die worden gehanteerd door RWS in 2010. Voor sommige stoffen liggen deze wel een factor 1000 lager. Een vergelijking: de detectiegrens voor PFBS in de monitoring van RWS voor zoet water 2010 is 33 ng/l (1/3 van de rapportagegrens van 100 ng/l). Möller gebruikt een detectiegrens van 0,09 ng/l.

5.2 Meetlocaties

In het huidige RWS monitoringsprogramma worden perfluorverbindingen gemeten op 8 zoetwaterlocaties en 2 mariene locaties. De zoetwaterlocaties betreffen onder meer de locaties waar de Rijn en Maas Nederland binnenstromen, waarmee grensoverschrijdende verontreiniging in kaart wordt gebracht, en het transect Amsterdam – IJmuiden waar in deze studie maar ook tijdens de screeningstudie in 2004 (Schrap et al 2004) hoge concentraties werden gevonden. De 2 zoutwaterlocaties omvatten Vlissingen buitenhaven (Westerschelde) en Bocht van Watum (Eems). Het aantal zoutwaterlocaties is met 2 gering.

Opvallend ontbrekend is de zone langs de Noordzeekust. Gedacht kan worden aan één of meerdere locaties die de industrie langs de Nieuwe waterweg en bij Moerdijk (Hollands Diep) in beeld kunnen brengen. Dit zou kunnen worden afgedekt met een mariene locatie stroomopwaarts van de monding van deze zoetwaterstromen langs de Noordzeekust, bijvoorbeeld locatie Ter Heide, Noordwijk of een andere locatie van het huidige MWTL-monitoringsprogramma Noordzee van RWS.

Ook een locatie ten noorden van IJmuiden langs de Noordzeekust, bijvoorbeeld locatie IJmuiden buiten haven zou een toegevoegde waarde kunnen hebben als mariene locatie. Eventueel zou zelfs met locatie IJmuiden kunnen worden volstaan, aangezien deze ook noordelijk ligt van de monding van de Nieuwe waterweg.

Een andere locatie die aandacht verdient is Vlissingen buitenhaven. Hoewel bij Vlissingen veel industrie zit geldt dit eveneens voor het gebied langs het kanaal van Gent-Terneuzen en langs de monding van de Schelde. Hoewel concentraties in sediment van PFOS en PFOA in de Westerschelde rondom de detectiegrens liggen, zijn geen gegevens bekend voor concentraties in oppervlaktewater. Bovendien is



geconstateerd dat PFOS en PFOA in de Westerschelde ophopen in de voedselketen (visdieven bij Terneuzen en Saeftinge) (Van den Heuvel – Greve 2006). Om te bepalen welke aandeel van de perfluorverbindingen vanuit België komt, lijkt het zinvol om een aparte locatie voor Terneuzen of Antwerpen op te nemen.

5.3 Matrix

In het huidige RWS monitoringsprogramma worden perfluorverbindingen gemeten in oppervlaktewater. Echter, een aantal van deze stoffen, waaronder PFOS, zijn persistent en sterk bioaccumulerend. PFOS zelf is aangemerkt als POP (Persistent Organic Pollutant) onder de UNEP Stockholm POPs Convention en als zodanig wereldwijd verboden, maar door zijn persistente eigenschap blijft de stof nog lange tijd in het milieu aanwezig (OSPAR 2009). Uit onderzoek blijkt dat deze verbindingen sterk aan sediment en zwevend stof adsorberen. Zo zal PFOS door zijn eigenschappen vooral in sediment worden aangetroffen en PFOA vooral in de waterfase (Schrap, 2004). Het is daarom nuttig de matrix (oppervlaktewater, sediment, zwevend stof) voor monitoring tegen het licht te houden.

In 2003 voerde RWS een eerste screening uit naar perfluorverbindingen in Nederlands sediment, zwevend stof en biota (Schrap 2004). Analyses in water waren toen nog niet goed uitvoerbaar. Resultaten toonden aan dat PFOS en PFOA overal aangetroffen werden in sediment en zwevend stof in zoet en zout oppervlaktewater. In biota werd alleen PFOS aangetroffen, met name in biota op zoetwaterlocaties.

De KRW omvat alle zoetwaterlocaties. Binnen KRW geldt de verplichting chemische analyses uit te voeren in oppervlaktewater, hoewel perfluorverbindingen niet tot de prioritair stoffen binnen KRW vallen (Schrap 2004, RIVM 2011). Voor de zoetwaterlocaties wordt geen andere matrix aanbevolen dan oppervlaktewater.

Voor de zoutwaterlocaties geldt de KRM (KaderRichtlijn Marien) als leidraad. Hoewel deze op dit moment nog niet in werking is, worden binnen OSPAR wel initiatieven daartoe opgezet. Zo heeft de OSPAR PFOS aangemerkt als “Chemicals for priority action” en heeft zij hierover een Background document geschreven (OSPAR 2006). PFOS is inmiddels ook opgenomen in het pre-CEMP programma (Coordinated Environmental Monitoring Programme) van OSPAR (OSPAR 2011). Als matrix worden daarin sediment, biota en water genoemd.

Om aan te sluiten bij het CEMP programma wordt daarom aanbevolen om voor zoutwaterlocaties, naast de monitoring in het oppervlaktewater, tevens monitoring in sediment uit te voeren. Het voordeel van sediment is dat het in tegenstelling tot oppervlaktewater geen momentopname is, maar een meer geïntegreerd beeld van de verontreinigingen over de tijd geeft. Biota zou in theorie ook een optie kunnen zijn, echter aangezien tijdens de screening in 2003 door RWS slechts bij uitzondering gehalten werden aangetroffen in biota in het mariene milieu ligt dit minder voor de hand. Het monitoren van PFOS in zwevend stof is minder aantrekkelijk, aangezien de praktijk heeft geleerd dat monsternamen van marien zwevend stof bijzonder duur kan zijn en dit niet aansluit bij het CEMP programma. De monitoring van perfluorverbindingen in marien oppervlaktewater kan worden voortgezet, zodat op die wijze een vergelijking met zoet oppervlaktewater kan worden gemaakt.

6 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

Conclusies

Op basis van de analyses en literatuurstudie wordt het volgende geconcludeerd:

- PFOS, PFOA en PFBS zijn de perfluorverbindingen die kwantitatief zijn aangetroffen in de Rijkswateren voor 2010; overige perfluorverbindingen zijn slechts incidenteel semi-kwantitatief vastgesteld.
- Voor PFBS zijn hoge meetwaarden in de Rijn (Lobith) aangetroffen evenals in de watersystemen die worden beïnvloed door de Rijn (Lekkanaal en Vrouwezand). Lage meetwaarden van PFBS zijn er in de Maas en Noordzeekanaal. In vergelijking met zoete water zijn de gehalten PFBS in het zoute water een stuk lager (rapportagegrens ligt ook factor 10 lager). Wel zijn er verschillen te zien: In de Westerschelde ligt 67% van de meetwaarden voor PFBS boven de rapportagegrens. In de Eems is PFBS niet boven de rapportagegrens aangetroffen.
- De hoogste meetwaarden voor PFOS zijn gevonden in Wiene en Noordzeekanaal en de Rijnwateren. In de Maas en zoute wateren zijn lagere meetwaarden gevonden.
- PFOA is vooral gemeten in Noordzeekanaal en bij Wiene.
- Gehaltes perfluorverbindingen in het oppervlaktewater van de Rijn in Nederland wijken niet af van de gehalten die in Duitsland worden gevonden; Voor een aantal Europese rivieren zijn hogere maximale gehalten gemeten van perfluorverbindingen dan in de Nederlandse Rijkswateren.
- Perfluorverbindingen in zoute estuaria zijn voornamelijk aangetroffen in de Westerschelde. In de Eems zijn nauwelijks perfluorverbindingen (semi)-kwantitatief vastgesteld.

Aanbevelingen

Op basis van de analyses en literatuurstudie worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- Rapportagegrenzen voor belangrijke stoffen PFBS en PFBA die veel worden aangetroffen in oppervlaktewater van de Rijn in Europese studies zullen voor RWS monitoring omlaag moeten gaan om deze stoffen goed te kunnen kwantificeren.
- Maandelijks meten is waardevol om temporele variatie op te merken; Bijvoorbeeld op locatie Wiene waar het Twentekanaal in de winter water afvoert naar de IJssel en in de zomer water aanvoert uit de IJssel (= Rijnwater).
- De Rijn en Maas worden alleen gemeten bij binnenkomst van land maar niet bij de monding naar de Noordzee. Hierdoor is niet duidelijk wat er in Nederland zelf gebeurt; er zijn metingen uit Europees onderzoek die o.a. Rijnmond aanwijzen als mogelijke bron voor perfluorverbindingen. Aanbeveling is om meetpunten Maasluis, Haringvliet en Kampen op te nemen in monitoringsprogramma voor 2012. Meetpunt



Kampen in de IJssel kan ook helpen om de meetwaarden voor PFOS en PFOA in Wiene beter te duiden.

- De Westerschelde is een belangrijke bron van perfluorverbindingen op de Noordzee. De herkomst van de perfluorverbindingen is mogelijk de Antwerpse Haven maar ook industrie bij Terneuzen en Vlissingen kunnen niet worden uitgesloten. Om effecten hiervan goed in beeld te krijgen is een extra meetpunt in de Westerschelde bij Antwerpen en bij Terneuzen aan te raden.
- Een meetpunt in het midden van Noordzeekanaal wijkt niet veel af van meetpunt IJmuiden. Dit meetpunt kan in 2012 eventueel komen te vervallen.
- Van de 20 perfluorverbindingen waarop wordt gemonitord zijn er 3 stoffen die kwantitatief zijn aangetroffen en nog eens vier daarbovenop die semi-kwantitatief zijn aangetroffen. Dertien verbindingen zijn niet (semi-)kwantitatief aantoonbaar aangetroffen: dit zijn de perfluorverbindingen met ketens langer dan 8 koolstofatomen en de groep van de perfluoro-sulfonamides. Voor deze verbindingen valt het te overwegen om de rapportagegrenzen te verlagen door verbetering van de analysemethode. Mocht dit niet mogelijk zijn dan is het de vraag of het relevant is om al deze stoffen maandelijks te meten of dat het een mogelijkheid is om het aantal meetpunten of de meetfrequentie te verlagen voor deze perfluorverbindingen.
- Voor perfluorverbindingen is een gradiënt in gehalte en samenstelling te zien vanaf de kustlijn. In het huidige monitoringsprogramma wordt alleen in de estuaria gemeten (Eems-Dollard, Westerschelde). Om een beeld te krijgen van de gehalten op de Noordzee is het raadzaam om een aantal meetpunten op te nemen voor de kustlijn en op open zee. Deze meetpunten, in combinatie met meetpunten aan de mondingen van de Maas/Schelde/Rijn/Eems helpen om de bijdrage vanuit de rivieren in te schatten op deze gehalten.
- Het uitbreiden van monitoring van alleen de zoutwaterlocaties met monitoring in sediment.

7 LITERATUUR

- Ahrens L, Felizeter S, Ebinghaus R. (2009) Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight. *Chemosphere* 76(2): 179-84.
- Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157 (2), pp. 561-568.
- Moermond CTA, Verbruggen E.M.J., Smit C.E. (2010). Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive.
- Möller A., Ahrens L., Surm R., Westerveld J., Van Der Wielen F., Ebinghaus R., De Voogt P. (2010). Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environmental Pollution*, 158 (10), pp. 3243-3250.
- OSPAR (2006). Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). Hazardous Substances Series. OSPAR Commission. Beschikbaar via http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/P00269_BD%20on%20PFOS%20_2006%20version_.pdf.
- OSPAR (2009). Status and trend of marine chemical pollution. Hazardous Substances Series. OSPAR Commission. Publication 395/2011. London 2009. Beschikbaar via http://qsr2010.ospar.org/en/qsr_assessments.html.
- OSPAR (2011). CEMP. Beschikbaar via http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=00900301400000_000000_000000.
- Schrap S.M. , J.A.M.C.M. Pijnenburg, R.B. Geerdink (2004). Geperfluoreerde verbindingen in Nederlands oppervlaktewater. Een screening in 2003 van PFOS en PFOA. RIZA-rapport 2004.025. RIKZ-rapport 2004.037. ISBN 903695682.
- RIVM (2011), KRW prioritaire stoffenlijst. Beschikbaar via http://www.rivm.nl/rvs/stoffen/priokrwtotale_krw_lijt.jsp.
- Van den Heuvel - Greve, M.J., P.M.G. Leonards en A.D. Vethaak (2006). Dioxineonderzoek Westerschelde; meting van gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen in visserijproducten, sediment en voedselketens van de Westerschelde. Rapport RIKZ/2006.011. Rijkswaterstaat Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg.



Bijlage samenstelling projectteam



Rijkswaterstaat – Waterdienst

Marcel Kotte
Henny van den Heuvel

Adres
Postbus 17
8200 AA Lelystad

T. +31 (0)320-298411
E. marcel.kotte@rws.nl



Royal Haskoning:

Marius Schaeffer (correspondentie),
Jonathan Lekkerkerk,
Frank van Herpen,
Angelique Belfroid

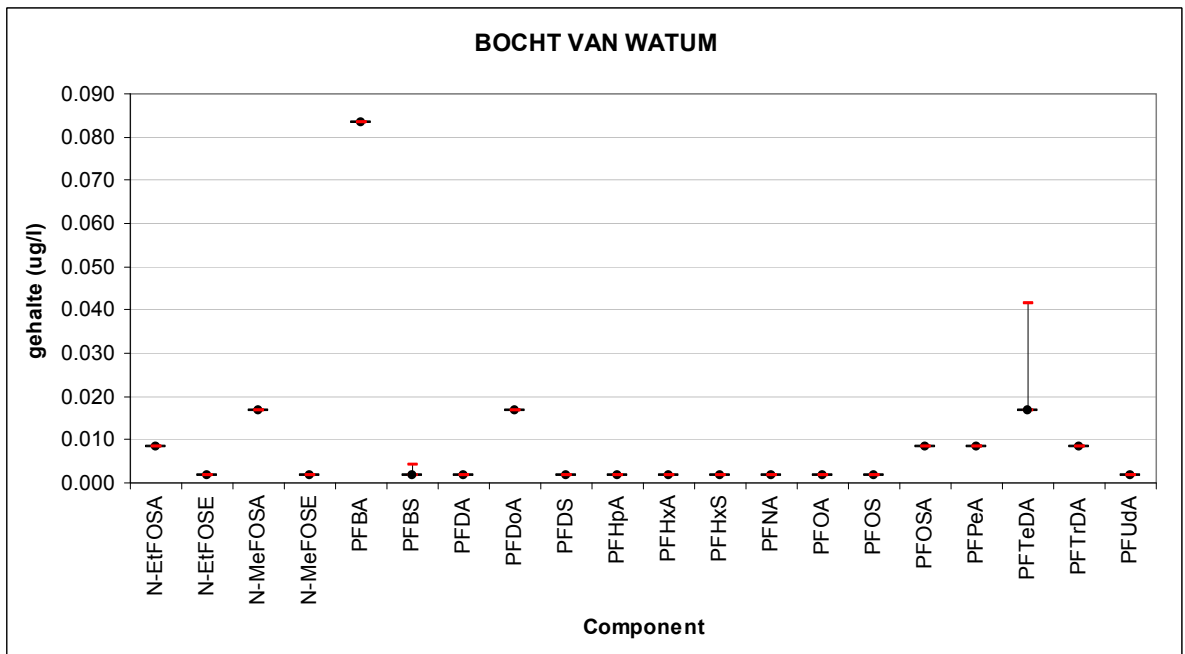
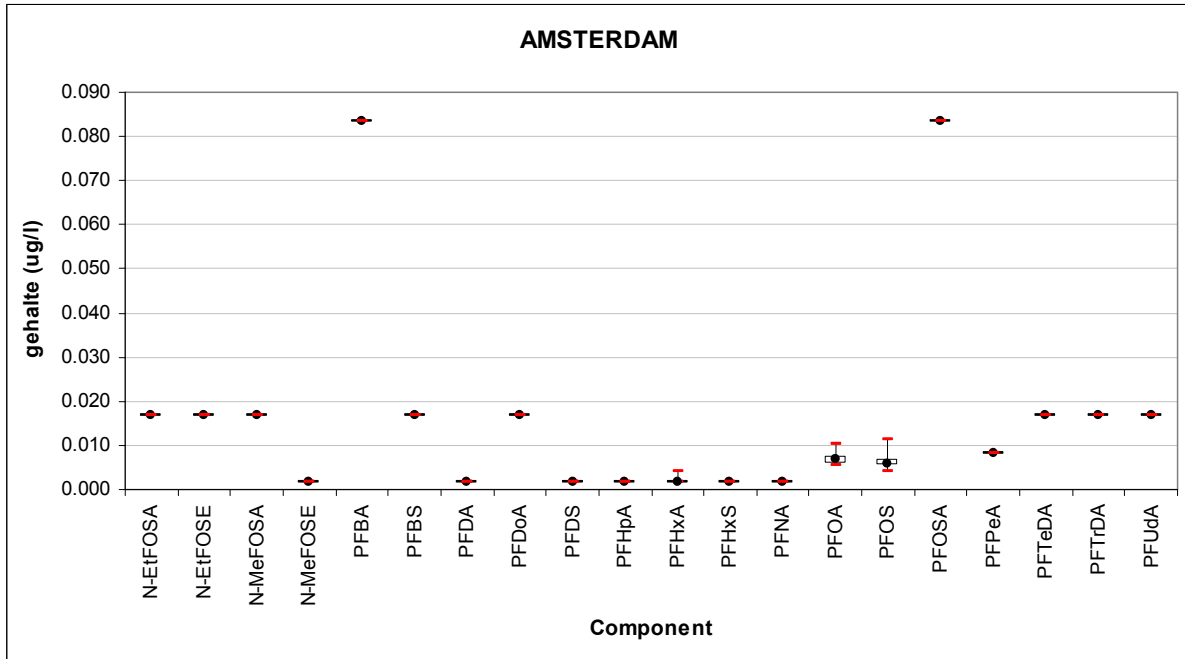
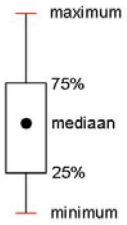
Adres
Postbus 94241
1090 GE Amsterdam

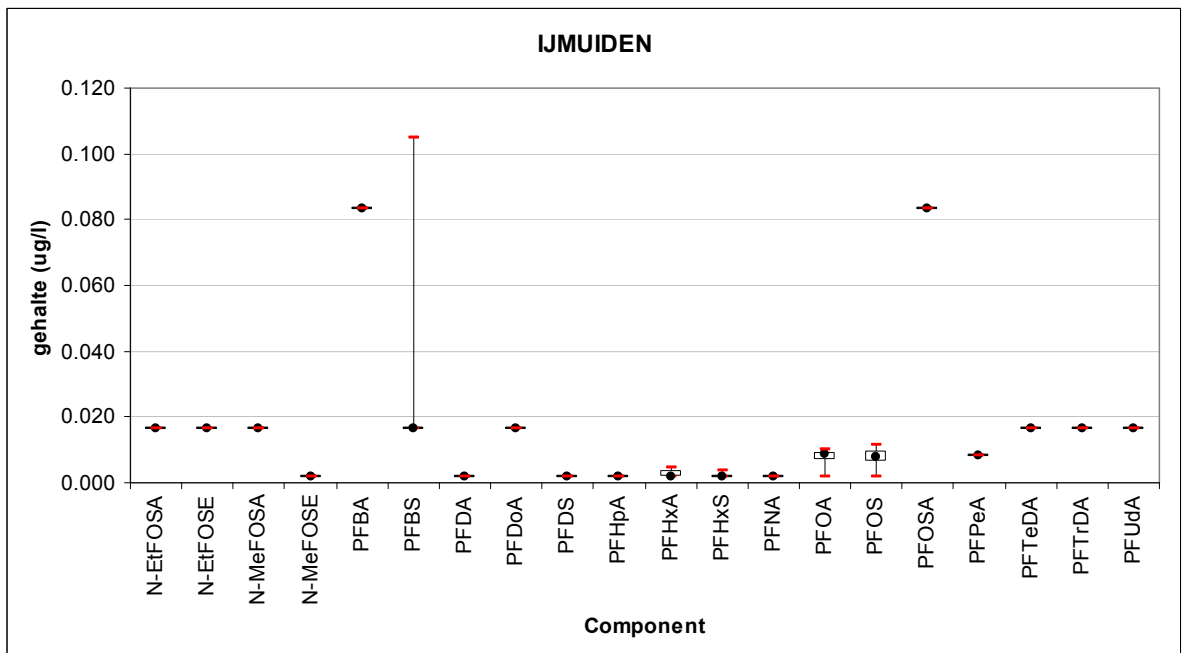
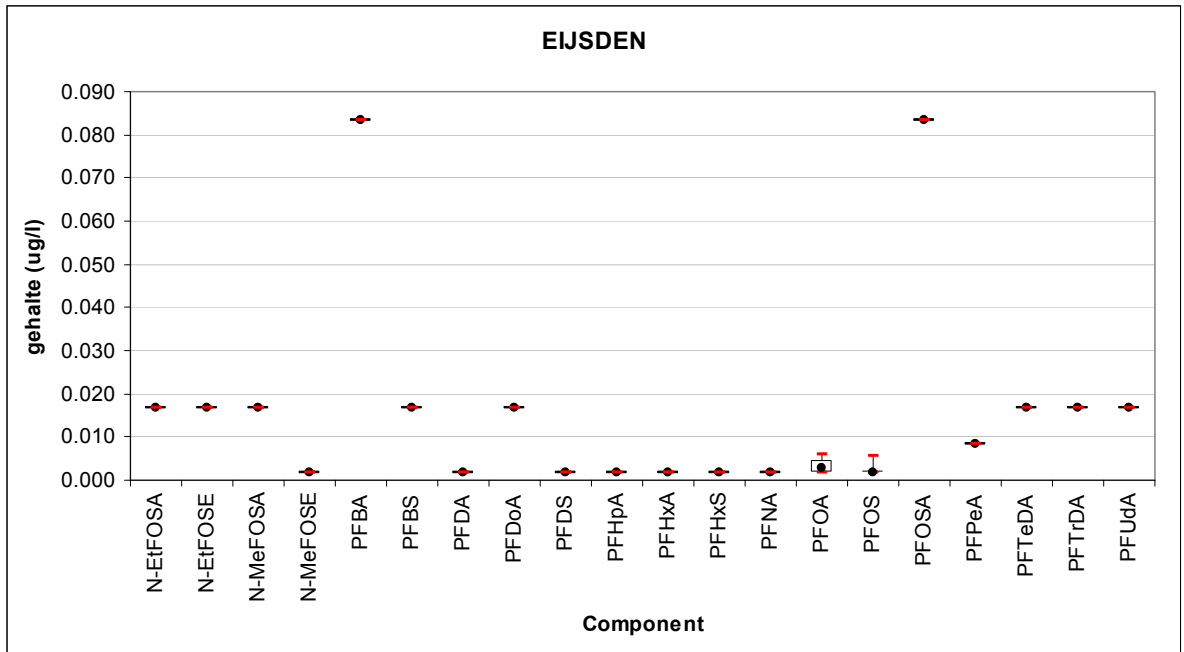
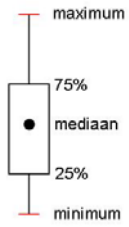
T. +31 (0)20 569 7817
M. +31 (0)6 27229316
E. m.schaeffer@royalhaskoning.com

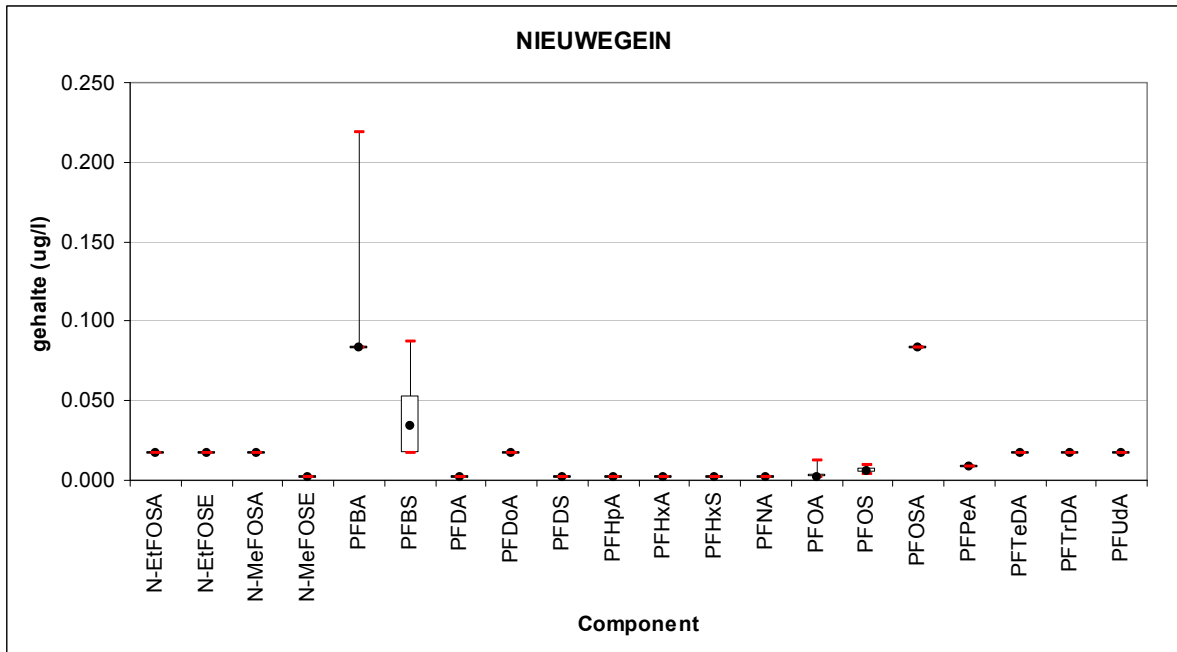
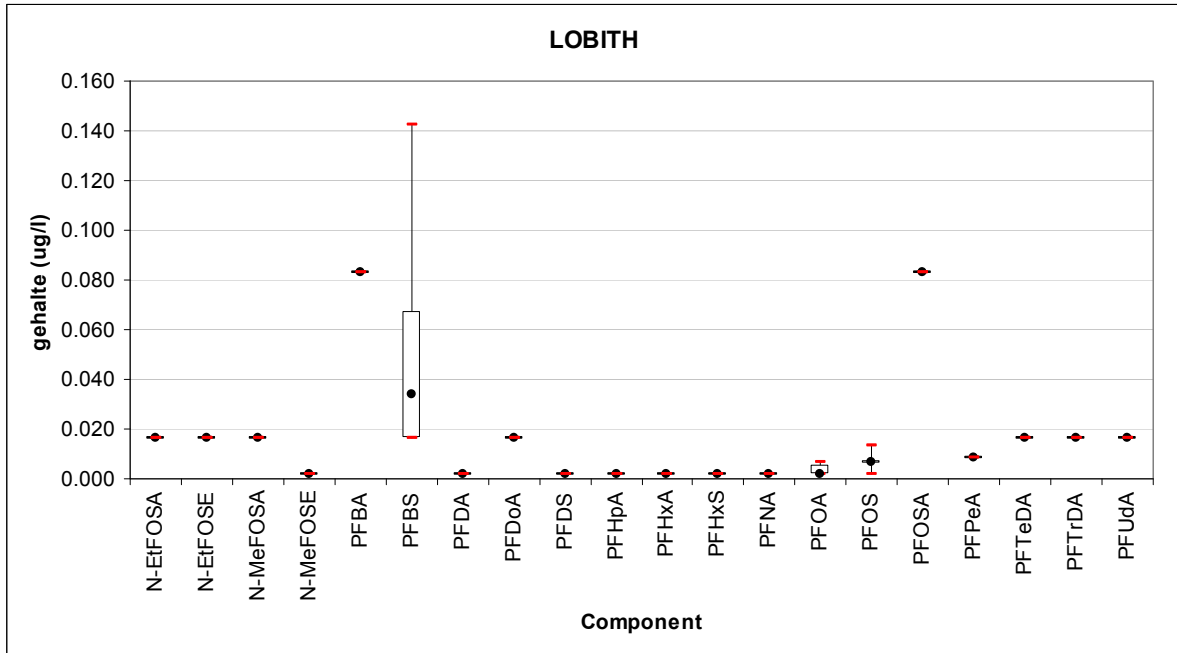
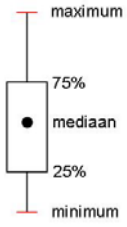


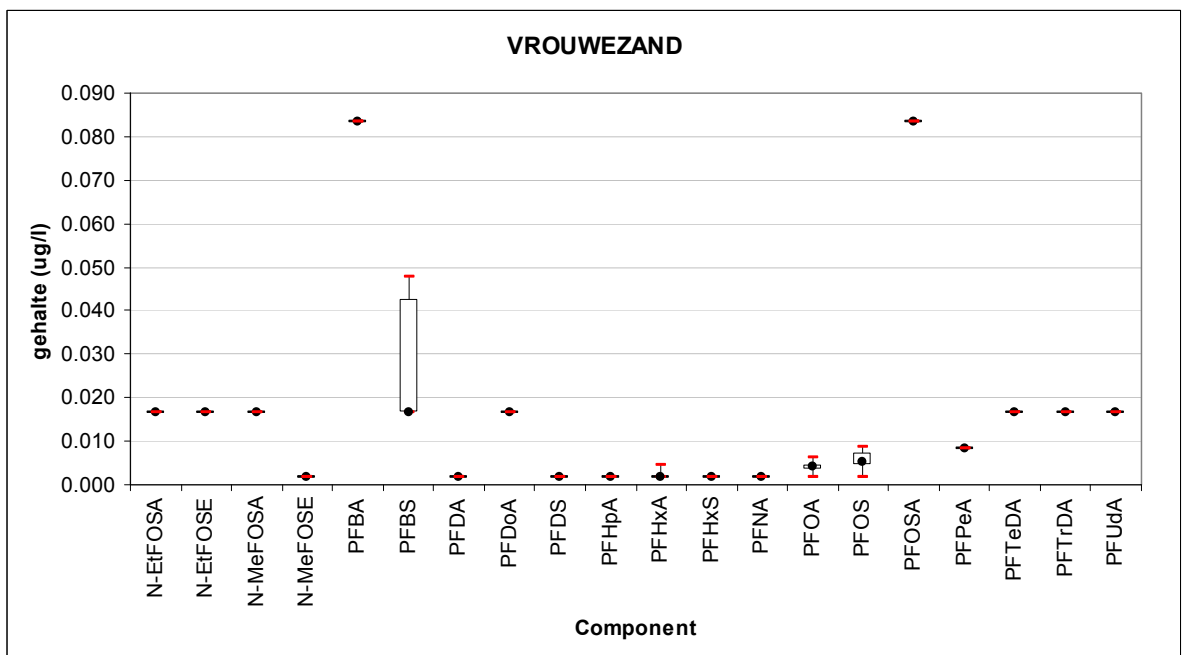
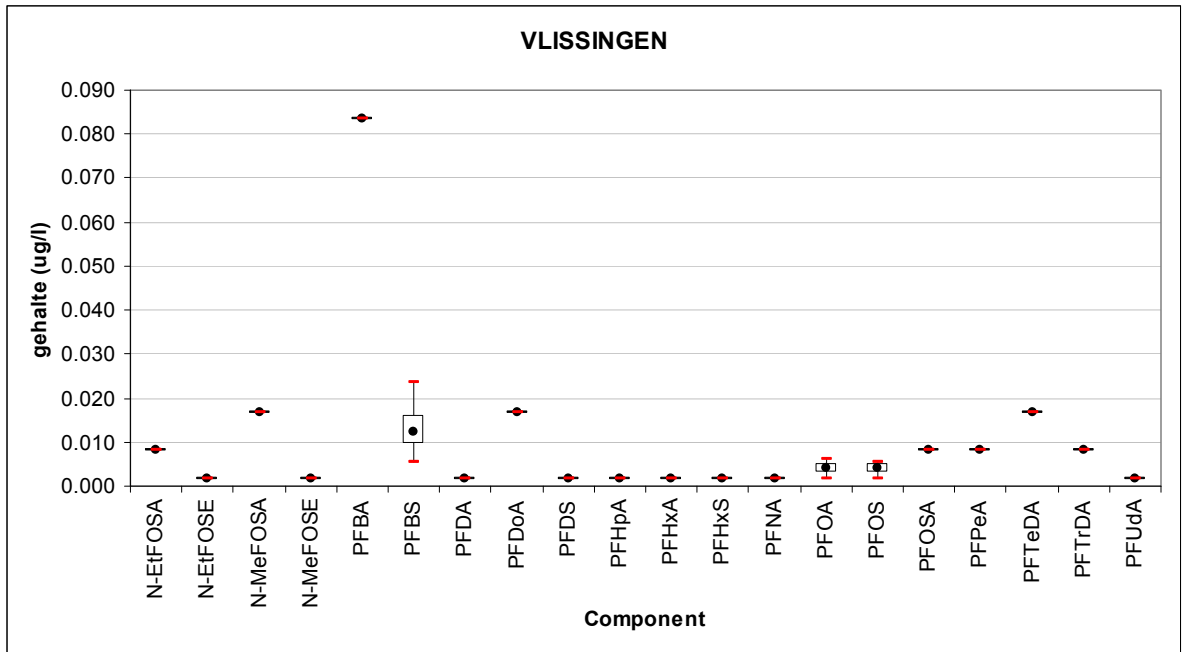
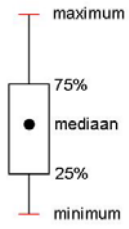
Bijlage I

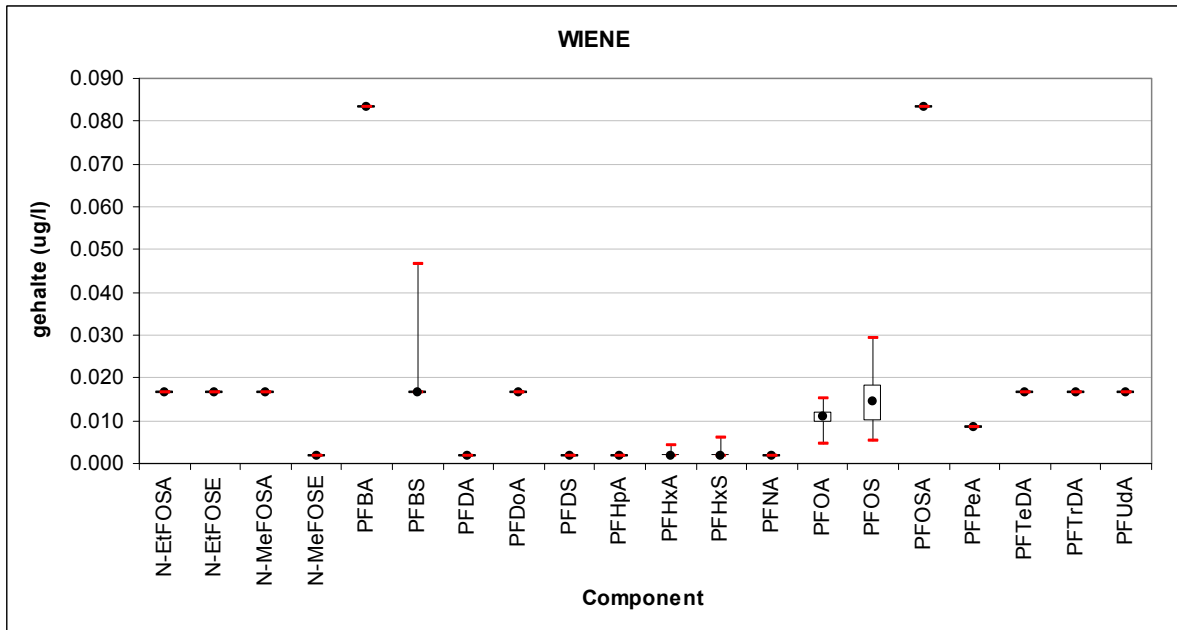
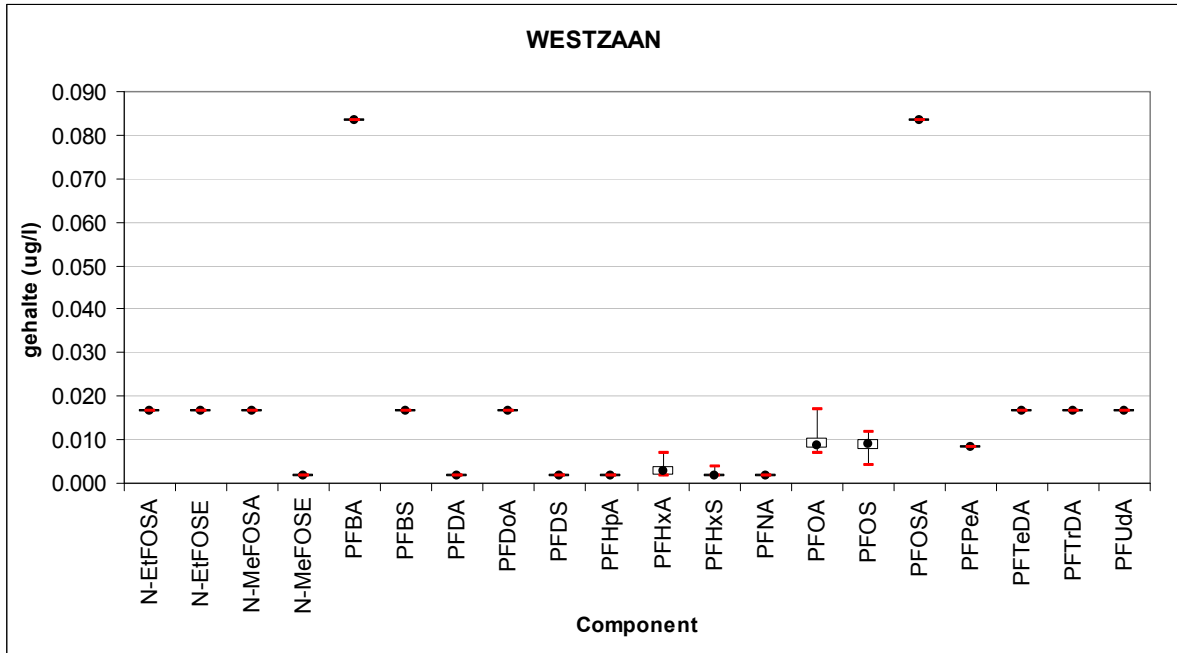
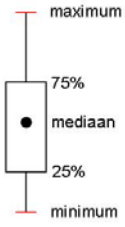
Boxplots meetresultaten per locatie













BIJLAGE II
Meetresultaten:
gemiddelde, minimum en maximum

De gemiddelde (gem), minimum (min) en maximum (max) waarden van de perfluorverbindingen per locatie.

De meetwaarden beneden de detectiegrens zijn niet weergegeven in onderstaande tabellen.

Componenten	AMSTERDAM			Bocht van WATUM			EIJSDEN		
	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max
N-EtFOSA									
N-EtFOSE									
N-MeFOSA									
N-MeFOSE									
PFBA									
PFBS						0.004			
PFDA									
PFDaA									
PFDS									
PFHpA									
PFHxA			0.004						
PFHxS									
PFNA									
PFOA	0.007	0.005	0.010						0.006
PFOS	0.006	0.004	0.011						0.006
PFOSA									
PFPeA									
PFTeDA						0.041			
PFTrDA									
PFUdA									

Componenten	IJMUIDEN			LOBITH			NIEUWEGEIN		
	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max
N-EtFOSA									
N-EtFOSE									
N-MeFOSA									
N-MeFOSE									
PFBA									0.219
PFBS			0.105	0.046		0.143	0.038		0.087
PFDA									
PFDaA									
PFDS									
PFHpA									
PFHxA			0.005						
PFHxS			0.004						
PFNA									
PFOA	0.008		0.010			0.007	0.003		0.012
PFOS	0.008		0.011	0.007		0.013	0.006	0.003	0.010
PFOSA									
PFPeA									
PFTeDA									
PFTrDA									
PFUdA									



Componenten	VLISSINGEN			VROUWEZAND			WESTZAAN		
	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max	Gem	Min	Max
N-EtFOSA									
N-EtFOSE									
N-MeFOSA									
N-MeFOSE									
PFBA									
PFBS	0.013	0.006	0.024			0.048			
PFDA									
PFDoA									
PFDS									
PFHpA									
PFHxA						0.005			0.007
PFHxS									0.004
PFNA									
PFOA	0.004		0.006	0.004		0.006	0.010	0.007	0.017
PFOS	0.004		0.006	0.005		0.009	0.009	0.004	0.012
PFOSA									
PFPeA									
PFTeDA									
PFTTrDA									
PFUdA									

Componenten	WIENE		
	Gem	Min	Max
N-EtFOSA			
N-EtFOSE			
N-MeFOSA			
N-MeFOSE			
PFBA			
PFBS			0.047
PFDA			
PFDoA			
PFDS			
PFHpA			
PFHxA			0.004
PFHxS			0.006
PFNA			
PFOA	0.010	0.004	0.015
PFOS	0.015	0.005	0.029
PFOSA			
PFPeA			
PFTeDA			
PFTTrDA			
PFUdA			