



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Perfluoralkylzuren in Nederlands oppervlaktewater 2008-2012

Eschauzier, C.; de Voogt, P.

Publication date

2014

Document Version

Final published version

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Eschauzier, C., & de Voogt, P. (2014). *Perfluoralkylzuren in Nederlands oppervlaktewater 2008-2012*. Rijkswaterstaat. <http://publicaties.minienm.nl/documenten/rapportage-van-pfc-s-in-hoofdwatersysteem-2008-2012-beschrijving>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.



Rijkswaterstaat
Ministerie van Infrastructuur en Milieu

Perfluoralkylzuren in Nederlands oppervlaktewater 2008-2012





Rijkswaterstaat
Ministerie van Infrastructuur en Milieu

Perfluoralkylzuren in Nederlands oppervlaktewater 2008-2012

Datum	16 januari 2014
Status	Definitief

Colofon

Uitgegeven door	Rijkswaterstaat - auteur: UvA IBED-ESS
Informatie	Marcel Kotte
Telefoon	0651249257
Fax	0320 249218
Uitgevoerd door	Universiteit van Amsterdam IBED-ESS
	C. Eschauzier
	P. de Voogt
Opmaak	Rijkswaterstaat
Datum	16 januari 2014
Status	Definitief
Versienummer	

Inhoud

	Voorwoord	7
	Samenvatting	9
1	Inleiding	11
1.1	Fysisch chemische eigenschappen	11
1.2	Wettelijk kader	12
1.3	Doel en afbakening	12
1.4	Leeswijzer	13
2	Materialen en methodes	15
2.1	Gemonitorde stoffen	15
2.2	Monsterlocaties	16
2.3	PFASs Analyses	17
2.4	Statistische analyses	17
3	Resultaten en Discussie	19
3.1	PFASs-concentraties in NL oppervlaktewater	19
3.2	PFASs profielen	26
3.3	PFASs vrachten	28
3.4	Exploratieve statistiek	30
4	Conclusies	33
5	Literatuur	35
Bijlage	Annex 1	37
Bijlage	Annex 2	38
Bijlage	Annex 3	39
Bijlage	Annex 4	41

Voorwoord

Sinds 2008 worden er in Nederland op een groot aantal locaties perfluoralkylzuren (PFAAs) gemeten door Rijkswaterstaat. Dit rapport heeft als doel de verzamelde meetgegevens tussen 2008 en 2012 te inventariseren en samen te vatten.

Samenvatting

De geanalyseerde dataset van Rijkswaterstaat (RWS) bevat voor de jaren 2008-2009 alleen data voor perfluorooctaanzuur (PFOA) en perfluorooctansulfonzuur (PFOS). In de jaren 2010 tot en met 2012 zijn ook andere perfluoralkylzuren (PFAAs) gemeten door RWS. Het aantal locaties waar gemonitord werd steeg van 10 in 2010 naar 27 in 2011 en 2012 waardoor de laatste twee monitoringsjaren een completer beeld laten zien van de verspreiding en herkomst van PFAAs in het Nederlands oppervlaktewater. In totaal ligt ongeveer 2% van de gemeten poly- en perfluoroalkylzuren (PFAS) data boven de rapportagegrens van RWS. Van alle gemonitorde PFASs zijn de PFAAs met een relatief korte keten, die hydrofieler zijn, het meest aanwezig in het oppervlaktewater, de lange ketens PFAAs en de neutrale perfluorsulfonamidoethanols en de perfluorsulfonamides werden slechts sporadisch in het oppervlaktewater aangetroffen.

De PFAA die in de hoogste concentraties voorkomt in het Nederlandse oppervlaktewater is perfluorbutaanzuur (PFBA) in de Westerschelde bij Schaar van Ouden Doel: gemiddeld 207 (std=148) ng/L in 2011 en 274 (std=82) ng/L in 2012. Een dalend concentratiepatroon met toenemende afstand vanaf de grens met België maakt aannemelijk dat de bron van PFBA hoogstwaarschijnlijk in België ligt. Concentraties nemen significant toe tussen 2010 en 2012. Hetzelfde patroon is aanwezig voor perfluorbutaanzuur (PFBS) met gemiddelde concentraties van 101 (std=68) ng/L en 195 (std=93) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk. Omdat de productiemethodes van PFBA vaak een mengsel geven van verschillende PFAAs (perfluorhexaanzuur (PFHxA) en PFOA) is het logisch dat deze stoffen een vergelijkbaar patroon volgen in de Schelde (in een lagere concentratie). De eveneens hoge concentraties van PFBA in de Rijn die vóór 2010 waargenomen werden zijn na de identificatie van een puntbron in Duitsland sterk afgenomen eind 2010 (naar onder de 10 ng/L) en nemen weer licht toe in 2012.

De hoogste concentraties aan PFOA worden in Nederland gemeten bij Schaar van Ouden Doel en Maassluis. Te Schaar van Ouden Doel werd 26 ng/L (std=8,1) ng/L en 31 (std=5,8) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk gemeten. Bij Maassluis, waren de concentraties 22 (std=11) ng/L en 22 (std=14) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk, met uitschieters naar 49 ng/L. Alhoewel PFOA onderdeel is van een vrijwillig initiatief van de producerende en verwerkende industrieën om uitstoot naar het milieu terug te dringen is een lichte stijging van de concentraties waar te nemen de stroomgebieden van de Rijn, Maas, Eems en Schelde.

Evenals de andere PFAAs worden de hoogste PFOS concentraties in Nederland gemeten in de buurt van Schaar van Oude Doel: in 2011 en 2012 respectievelijk 29 (std=12) ng/L en 37 (std=7,6) ng/L.

De waargenomen PFOS-concentraties in 2010, 2011 en 2012 liggen bijna zonder uitzondering boven de Maximum Permissible Concentration_{water} (MPC_w) van 0.65 ng/L (95% van alle PFOS metingen) die door het RIVM is voorgesteld en vormen derhalve een probleem voor de nabije toekomst wanneer Nederland zal moeten voldoen aan de KRW vereisten.

Tijd trends analyses per stroomgebied (i.e. alle locaties in een stroomgebied bij elkaar over 2010 tot en met 2012) laat zien dat PFOA en PFOS in alle stroomgebieden significant toenemen. De reden hiervoor is onduidelijk maar PFOS tegenwoordig op de Annex B van de Stockholm Conventie voor POPs staat en PFOA vervangen zou zijn door PFHxA en PFBA zou men juist dalende trends verwachten. Voor het stroomgebied Schelde geldt dat alle zes stoffen waarvoor voldoende gegevens zijn (PFBA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS, PFOS) een significante toename in concentratie

te zien is in de periode 2010-2012. In de Rijn, Schelde en de Eems lijken de verhoogde PFAAs concentraties uit de buurlanden te komen, in tegenstelling tot de Maas waar een PFOS verhoging is waargenomen tussen het Eijsden ponton en Keizersveer.

De concentraties van PFAAs in zout water, bemonsterd in 2011 en 2012, zijn over het algemeen zeer laag of onder de detectielimiet, daardoor valt er statistisch weinig te zeggen over patronen en ontwikkelingen in de tijd.

Ruimtelijke trend analyse aan de hand van vrachten van de verschillende PFAAs laat zien dat de door de rivieren aangevoerde vrachten het grootst zijn in de Rijn, gevolgd door de Schelde en de Maas. De meest opvallende verandering in de vracht die NL uitstroomt (naar zee) (797 en 768 kg/j te Maassluis in 2011 en 2012) t.o.v. de vracht die NL binnenkomt (126 en 250 kg/j te Lobith in 2011 en 2012) is waar te nemen in de Rijn waar een driemaal zo hoge vracht van PFOA duidt op een bron ergens in het Rotterdamse industrie- en havengebied.

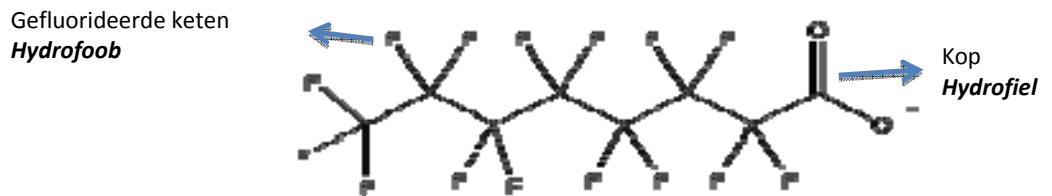
De meetgegevens zijn met behulp van unsupervised multivariate analyse geanalyseerd om trends in de data set naar voren te brengen. Een principale componenten-analyse (PCA) leverde geen significant beeld van de gegevensstructuur. Een MANOVA-analyse van de concentraties van de PFAAs met "jaar" als factor laat zien dat er een verschil tussen de gemonitorde jaren is. Een vergelijkbare analyse met locatie en stroomgebied als factoren laat zien dat in de Rijn bij Maassluis en in de Schelde bij Schaar van Ouden Doel significante verschillen ten opzichte van de overige meetlocaties aanwezig zijn. Dit is ook wat uit de reguliere analyse van de concentraties en vrachten naar voren kwam.

1 Inleiding

Perfluoralkyl zuren (PFAAs) zijn stoffen die sinds de jaren '50 geproduceerd worden en in de afgelopen decennia veelvuldig in de belangstelling geweest zijn door hun aanwezigheid in verschillende milieuc compartimenten en humaan bloed [1, 2]. Ze hebben een breed toepassingsgebied als stof zelf of als onderdeel van een chemische verbinding (bijv. polymeren). Door hun (bij milieu relevante pH) geladen kop en hydrofobe staart gedragen deze stoffen zich anders dan de klassieke persistente hydrofobe stoffen zoals PCBs of Dioxines. De belangrijkste eigenschappen zijn persistentie, relatief hoge wateroplosbaarheid en in sommige gevallen (vooral de PFAAs met langere koolstofketens) ook bioaccumulatie en toxiciteit.

1.1 Fysisch chemische eigenschappen

Voor de duidelijkheid en uniformiteit wordt in dit rapport de terminologie gebruikt zoals voorgesteld in Buck et al. [3]. Per- en poly fluoroalkyl substances (PFASs) is de naam van de groep stoffen die alle volledig- en deels gefluorideerde alkylverbindingen omvat. PFAAs zijn de volledig gefluorideerde alkaanzuren en bestaan uit een volledig gefluorideerde hydrofobe koolstofketen (R_f) van variërende lengte en een hydrofiele functionele groep zoals sulfonaat ($R_f-SO_3^-$) of carboxylaat (R_f-COO^-). De sulfonaten (perfluorosulfonic acids) worden met de afkorting PFSAs, en de carboxylaten met de afkorting PFCAs aangeduid. De meest bestudeerde PFAAs zijn perfluorocctaansulfonaat (PFOS) en perfluoroctaanzuur (PFOA), andere PFAAs zoals perfluorbutaansulfonaat (PFBS) en perfluorbutaanzuur (PFBA) worden in toenemende mate gemeten in het milieu en worden gebruikt als vervanging voor PFOS en PFOA [4]. In Figuur 1 is de structuur van PFOA weergegeven.



Figuur 1 Structuur van PFOA met de hydrofobe staart en de hydrofiele kop weergegeven.

De ketenlengte van de verschillende PFAAs bepaalt in belangrijke mate hoe de verschillende stoffen zich in het water zullen gedragen. De hydrofobiciteit (uitgedrukt in $\log K_{ow}$) van de PFAAs neemt toe met de ketenlengte, in de praktijk betekent dit dat boven een gefluorideerde koolstofketenlengte van C8 (dus PFNA voor de PFCAs en PFOS voor de PFSAs) de PFAAs over het algemeen niet meer in water gemeten worden maar vooral in sediment (concentraties in sediment correleren dikwijls met de fractie organisch koolstof, f_{oc}) en mogelijk zwevend stof. Dit ziet men terug in rioolwaterzuiveringsinstallaties waar de PFAAs met langere koolstofketens vooral in het slib aanwezig blijken te zijn [5].

Naast de PFAAs monitort Rijkswaterstaat perfluorsulfonamidoethanols en de perfluorsulfonamides (zie Tabel 1).

1.2 Wettelijk kader

Door de persistente, bioaccumulatieve en toxische eigenschappen van PFOS is deze stof in 2009 op de Annex B lijst van de Stockholm conventie gekomen [6] en gelden er nu milieunormen, zoals Environmental Quality Standards (EQS) voor deze stof [7]. Hoewel PFOS op de Water Framework Directive 2000/60/EC nog als kandidaat voor de nieuwe prioritaire stoffen lijst stond is PFOS inmiddels een nieuwe prioritaire stof onder de voorgestelde COM(2011)876. PFOS is daarom een wettelijk verplicht onderdeel van het RWS monitoring programma. Het RIVM heeft voorlopige EQS voor PFOS opgesteld [7], zie resultaten en discussie sectie PFOS voor meer detail.

PFOA, de tweede bekendste PFAA, is onderdeel geworden van een vrijwillig initiatief om milieuemissies terug te dringen [8]. Dit heeft ertoe geleid dat PFAA-producerende bedrijven overgestapt zijn op de productie van PFAAs met kortere koolstofketens zoals PFBA, perfluorhexaanzuur (PFHxA) en PFBS. Voor al deze PFAAs zijn er geen wettelijke normen vastgesteld. Recentelijk (op 13/06/2013) is PFOA opgenomen op de ECHA lijst¹ voor stoffen waarvoor "very high concern" bestaat.

Om de Nederlandse oppervlaktewaterkwaliteit te bepalen en te monitoren of deze voldoet aan de eisen van de Europese Kaderrichtlijn Water beschikt Rijkswaterstaat over een uitgebreid meetnet. RWS analyseert PFOA en PFOS sinds 2008 en de andere PFAA sinds 2010 [9]. Ook in 2011 en 2012 zijn er maandelijkse metingen gedaan op een tiental locaties in het kader van deze monitoring.

1.3 Doel en afbakening

Dit rapport vat de monitoringsresultaten van de jaren 2008 tot 2012 samen, analyseert de verschillende trends in concentraties van PFAAs over de afgelopen jaren en plaatst de Nederlandse concentraties in een Europees perspectief. Het al in 2004 verschenen rapport over PFOA en PFOS in Nederlands oppervlaktewater [10] rapporteert vooral over biota, sediment en zwevend stof. In dat rapport wordt weinig betreffende oppervlaktewaterconcentraties vermeld. In 2011 publiceerde Rijkswaterstaat een analyse van de monitoringsdata van 2010 [11]; het voorliggende rapport neemt deze data ook mee en plaatst deze in een breder perspectief met een focus op oppervlaktewater concentraties.

De PFAAs die gerapporteerd worden zijn de carboxylzuren met een ketenlengte van C3 PFBA tot C8 PFNA en C4 PFBS, C6 perfluorhexaansulfonaat (PFHxS) en PFOS voor de sulfonzuren. PFCAs of PFSAs met langere koolstofketens werden, zoals verwacht, slechts sporadisch aangetroffen in oppervlaktewateren. Zwevend stof, sediment, biota en actief slib zijn matrices waar de verbindingen met lange koolstofketens (welke hydrofober zijn dan de homologen met korte koolstofketens) te verwachten zijn [5, 12]. De verschillende perfluoralkylsulfonamides (zie Tabel 1) werden in maximaal 3% van de metingen aangetroffen zonder duidelijke trend naar locatie of tijd en worden daarom niet gerapporteerd. Ter vergelijking, PFBA werd in 67% en 98% van de watermonsters in 2011 en 2012 aangetroffen waarbij zeewater verantwoordelijk is voor de minst gemeten PFAAs. Tabel 1 geeft een overzicht van de gemonitorde stoffen.

¹ <http://echa.europa.eu/candidate-list-table>

1.4 Leeswijzer

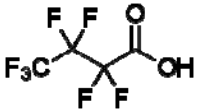
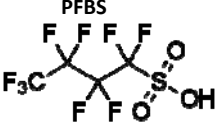
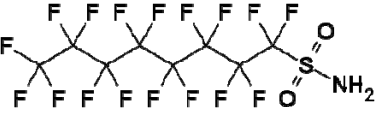
Hoofdstuk 2 verschaft inzicht in de manier waarop de monitoringsdata zijn verkregen door Rijkswaterstaat: meetlocaties, meetmethode en kwaliteitscontrole worden besproken. Hoofdstuk 3 behandelt deze data zowel in kwalitatieve als kwantitatieve zin.

2 Materialen en methodes

2.1 Gemonitorde stoffen

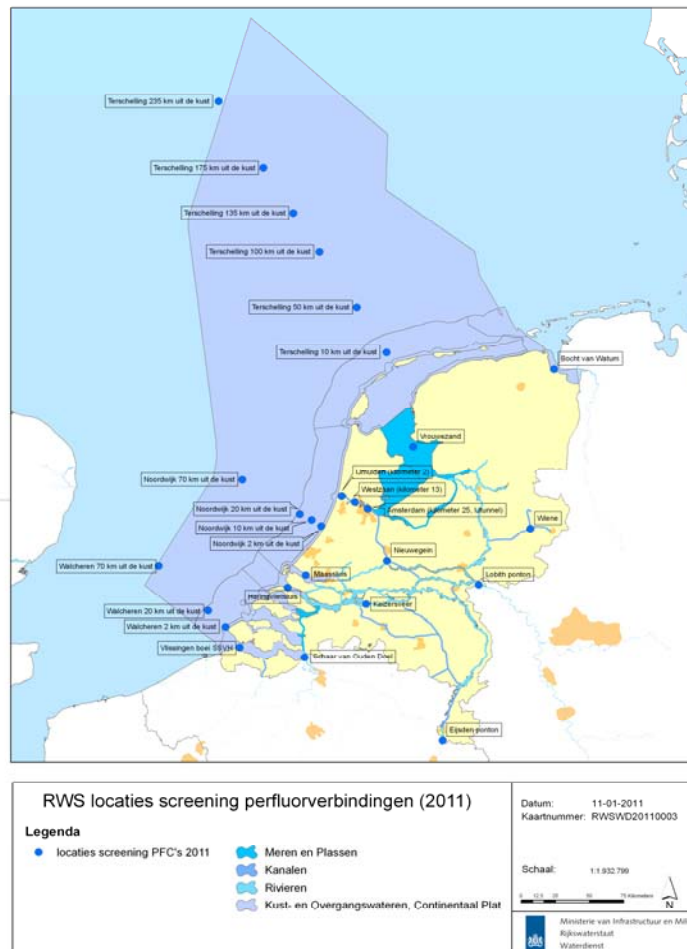
De door Rijkswaterstaat gemonitorde stoffen worden in Tabel 1 weergegeven. Drie hoofdcategorieën kunnen onderscheiden worden: de carboxylzuren ($CF_2 \cdot n + F$; $n = 3$ t/m 12), de sulfonzuren ($n = 4$; 6; 8 en 10) en de sulfonamidoethanols. In dit rapport zijn alleen de perfluorcarboxylzuren en de perfluorsulfonzuren opgenomen omdat deze het meest voorkwamen. Sulfonamides en de perfluors met een keten $>C9$ worden zelden aangetroffen in oppervlaktewater. Momenteel omvat het PFASs monitoringsprogramma de stoffen weergegeven in Tabel 1 (sinds 2010), in de jaren 2008 en 2009 werd alleen PFOA en PFOS gemeten.

Tabel 1 Overzicht van de door Rijkswaterstaat gemonitorde PFAS.

RWS Afkorting	Stofnaam	Structuurformule	Voorbeeld
Perfluorcarboxyl zuren			
PFBA	Perfluorbutaanzuur	C_3F_7COOH	
PFpEA	Perfluorpentaanzuur	C_4F_9COOH	
PFHxA	Perfluorhexaanzuur	$C_5F_{11}COOH$	
PFHpA	Perfluorheptaanzuur	$C_6F_{13}COOH$	
PFOA	Perfluoroctaanzuur	$C_7F_{15}COOH$	
PFNA	Perfluornonaanzuur	$C_8F_{17}COOH$	
PFDA	Perfluordecaanzuur	$C_9F_{19}COOH$	
PFUdA	Perfluorundecaanzuur	$C_{10}F_{21}COOH$	
PFDoA	Perfluordodecaanzuur	$C_{11}F_{23}COOH$	
PFTrDA	Perfluortridecaanzuur	$C_{12}F_{25}COOH$	
PFTeDA	Perfluortetradecaanzuur	$C_{13}F_{27}COOH$	
Perfluoralkyl sulfonaten			
PFBS	Perfluorbutaan sulfonaat	$C_4F_9SO_3H$	
PFHxS	Perfluorhexaan sulfonaat	$C_6F_{13}SO_3H$	
PFOS	Perfluorocataan sulfonaat	$C_8F_{17}SO_3H$	
PFDS	Perfluordecaan sulfonaat	$C_{10}F_{21}SO_3H$	
Perfluoralkylsulfonamidoethanols			
PFOSA	Perfluorocataanesulfonamide	$C_8F_{17}SO_2NH_2$	
N-MeFOSA	N-Methylheptadecafluorocataan Sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2NHCH_3$	
N-MeFOSE	N-Methylheptadecafluorocataan Sulfonamidoethanol	$C_8F_{17}SO_2NCH_2C_2H_4OH$	
N-EtFOSA	N-Ethylheptadecafluorocataan Sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	
N-EtFOSE	N-Ethylheptadecafluorocataan sulfonamidoethanol	$C_8F_{17}SO_2NC_2H_5C_2H_4OH$	

2.2 Monsterlocaties

Het aantal locaties dat het monitoringsprogramma van de RWS omvatte betrof in 2011 en 2012 een 27 tal locaties waar maandelijks monsternamen heeft plaatsgevonden. In de periode 2008-2010 zijn minder locaties bemonsterd. Figuur 2 geeft een overzicht van de bemonsterde locaties. Monsternamenpunten Vlissingen, Bocht van Watum, Noordwijk, Terschelling en Walcheren zijn zoutwaterlocaties. Daarvan zijn de laatste drie slechts tweemaal bemonsterd. De meetlocaties bij Eijsden, Lobith en Schaar van Ouden Doel zijn gebruikt om inkomende vrachten uit België en Duitsland te berekenen. Tabel A1 in Annex 1 geeft een overzicht van de bemonsterde locaties en het aantal monsters genomen in elk jaar op die locatie.



Figuur 2 Geografisch overzicht van de locaties in de monitoring van PFAAs in 2010 en 2011.

2.3 PFASs Analyses

Alle monsters zijn geanalyseerd in de laboratoria van de Waterdienst. De extractie van PFAAs uit ongefilterd (zoet of zout) water geschiedt met OASIS-WAX solid phase extraction (SPE) kolommen (6cc; 150 mg; 30 µm). Deze worden geconditioneerd met 4 ml 0,1% ammonia/methanol oplossing, 4 ml methanol en 4 ml milli-Q-water. Daarna wordt een oppervlaktewatermonster van 200 ml met interne standard oplossing (met een concentratie van 10 µg/l) over de SPE kolom geleid met een snelheid van een druppel per seconde. Nadat het water monster over de SPE kolom is geleid wordt 4 ml acetaat buffer (pH=4) over de SPE kolom geleid en vervolgens wordt de kolom gedroogd op een vacuüm manifold gedurende 20 min. De PFASs worden geëluëerd met 4 ml methanol (neutralen fractie) en 4 ml 0,1% ammonia/methanol oplossing (zuren fractie) bij een snelheid van 1 druppel per seconde. Het eluens wordt vervolgens ingedampt onder een zachte stikstofstroom bij een temperatuur van 40 °C tot 1 ml.

Het extract wordt gemeten met een HPLC-Orbitrap (Thermo LTC Orbitrap) in de negatieve electrospray ionisatie modus.

Analyse-kwaliteitsparameters zoals analyte/interne standaard combinatie, LOD en LOQ en recovery worden weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2 Verschillende kwaliteitsparameters van de gerapporteerde PFAAs: PFAA met bijbehorende interne standard, LOD en LOQ (hetzelfde voor zoet en zout water) en de recovery van gespiked water monsters (n=11).

Stof	interne standaard	LOD	LOQ	Recovery %
PFBA	13C4 PFBA	0,01	0,5	105±21 ^a
PFPeA	13C5 PFPeA	0,01	0,05	114±7
PFHxA	13C2-PFHxA	0,001	0,01	117±13
PFHpA	13C4 PFHpA	0,001	0,01	73±24
PFOA	13C4 PFOA	0,001	0,01	124±6
PFNA	13C5 PFNA	0,005	0,01	120±12
PFBS	18O2 PFHxS	0,001	0,1 ^a	125±23
PFHxS	18O2 PFHxS	0,001	0,01	111±6
PFOS	13C4 PFOS	0,001	0,01	119±6

^a± relatieve standaard deviatie

^bLOQ een factor 10 lager in zout water.

2.4 Statistische analyses

Statistische analyse van de data is uitgevoerd met Matlab (v. 2010b). Voor alle berekeningen werd aan waarden onder de LOD de waarde van 0 toegekend. Waarden tussen de LOD en de LOQ zijn gebruikt zoals gerapporteerd door Rijkswaterstaat. De data waren niet normaal verdeeld en daarom zijn de statistische analyses met een robuuste methodologie geanalyseerd. Drie testen zijn uitgevoerd op de gehele data set: i. Robuuste lineaire regressie analyse per locatie en stof in de tijd met bisquare als "loss functie", in plaats van gewone least squares. Dit is een robuuste methode om af- of toename van PFAAs te testen gebruikmakend van alle monsters die genomen zijn op één punt. Echter, dit veronderstelt een lineaire variatie in de tijd. ii. Kruskal-Wallis analyse per locatie en stof in de tijd gegroepeerd per jaar (in plaats van ANOVA); dit is de enige test geschikt voor het vergelijken van meer dan twee

gemiddeldes (corresponderend met verschillende jaren) op een statistisch robuuste manier. Aan de voorwaarde dat een Kruskal-Wallis test alleen toegepast kan worden indien er genoeg vrijheidsgraden zijn (meer dan vijf replica's per categorie) wordt voldaan. Deze methode maakt geen gebruik van de lineaire variatie-aanname. Echter in dit geval gaat de informatie over het tijdstip (dag) dat het monster is genomen verloren (bij een jaar tot jaar variatie). Methode iii: Multivariate analyse met de gehele dataset, met als doel om de significantie van de verschillen tussen de factoren: jaar, locatie en stroomgebied, te onderzoeken. In dit geval is voor MANOVA analyse gekozen, zie 3.4 voor verdere beschrijving van de gebruikte methodes. Wanneer nodig werden de significantie-waardes op $\alpha=0,05$ gezet. Voor een uitgebreide beschrijving van de toegepaste statistiek en bijbehorende resultaten zie Annex 2.

3 Resultaten en Discussie

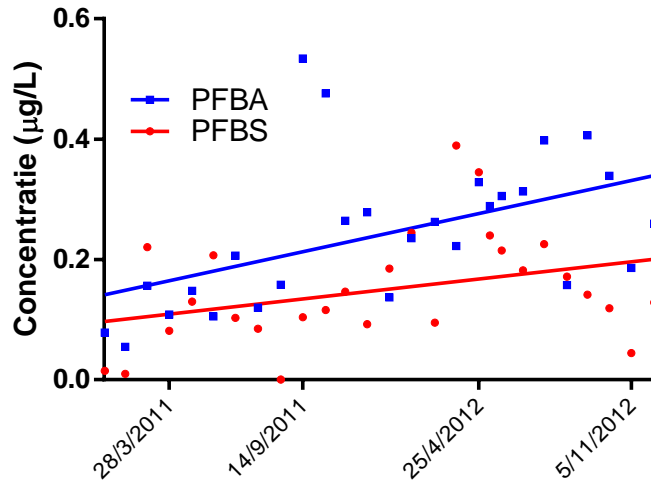
Voor een overzichtelijke analyse van de monitoringdata worden de meetlocaties ingedeeld naar stroomgebieden, te weten Rijn met Lobith, Nieuwegein, Amsterdam Rijnkanaal en Maassluis; de Maas met Eijsden en Keizersveer; de Schelde met Schaar van Ouden Doel en de Vlissingen boei; en tot slot de Eems met de Bocht van Watum als monstername punt. De concentraties van de PFAAs zijn geëvalueerd, evenals de vrachten die Nederland binnenkomen en uitgaan (naar zee), relatieve profielen zijn berekend om veranderingen in samenstelling op te sporen en ongesuperviseerde statistische analyse.

3.1 PFAAs-concentraties in NL oppervlaktewater

In de jaren 2008 tot 2012 is een grote hoeveelheid gegevens over het voorkomen van PFAS in Nederlands oppervlaktewater gegenereerd. In totaal ligt ongeveer 2% van de gemeten data boven de rapportagegrens van RWS. PFBA, PFOA, PFBS en PFOS zijn de meest gemeten PFAAs in het Nederlandse oppervlaktewater. De aanwezigheid van PFAAs in oppervlaktewater in concentraties rond de 10 ng/L is voor het grootste deel te verklaren uit de bijdragen die effluenten van gemeentelijke RWZI's leveren. [13], zoals in diverse Europese rivieren is waargenomen [4]. Alhoewel deze vier PFAAs de hoogste concentraties, vrachten en relatieve aandelen in de totale concentraties hebben, worden de perfluorcarboxyl zuren (PFBA en PFOA) en de perfluorsulfonzuren (PFBS en PFOS) niet door elkaar gebruikt en worden ze langs een andere syntheseroute geproduceerd. Tabel A2 in Annex 3 geeft een overzicht van de jaarlijkse gemiddelde concentraties van de belangrijkste PFAAs in oppervlaktewater die tussen 2008 en 2012 zijn gemeten (PFBA, PFBS, PFHxA, PFHxS, PFOA en PFOS).

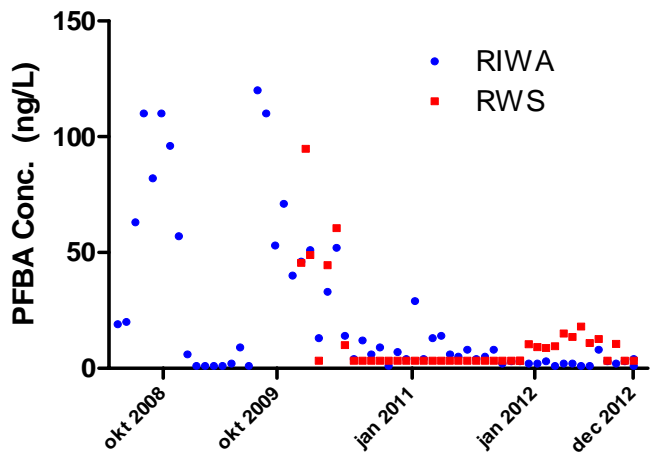
PFBA

Veruit de hoogste concentraties aan PFBA in Nederland worden in de Westerschelde bij Schaar van Ouden Doel gemeten: 207 (std=148) ng/L in 2011 en 274 (std=82) ng/L in 2012. Lineaire regressie analyse van de data in Figuur 3 laat zien dat de concentraties tussen 2011 en 2012 (statistisch significant bij $\alpha=0,05$) toenemen (p-waarde < 0,01), dit is ook te zien in Figuur A2 (de 2010 boxplot bevat geen data van Schaar van Ouden Doel). De tweede hoogste concentraties worden bij de Vlissingen boei SSHV gemeten en zijn gemiddeld 11 (std=10) ng/L met een maximale waarde van 35 ng/L in 2011, en 26 (std=9,3) ng/L in 2012 met een maximale waarde van 41 ng/L. Dat de Schelde de hoogste concentraties aan PFBA bevat van alle stroomgebieden is duidelijk te zien in Figuur A1. Dit figuur laat tevens duidelijk zien dat de waargenomen concentraties afkomstig zijn uit België. Omdat de productiemethodes van PFBA kunnen leiden tot een mengsel geven van verschillende PFAAs [14] (PFHxA, zie Figuur A5, A6 en PFOA, zie Figuur A9, A10) is het logisch dat deze stoffen een vergelijkbaar patroon volgen (in een lagere concentratie).



Figuur 3 Concentraties van PFBA en PFBS in monsters afkomstig van Schaar van Ouden Doel

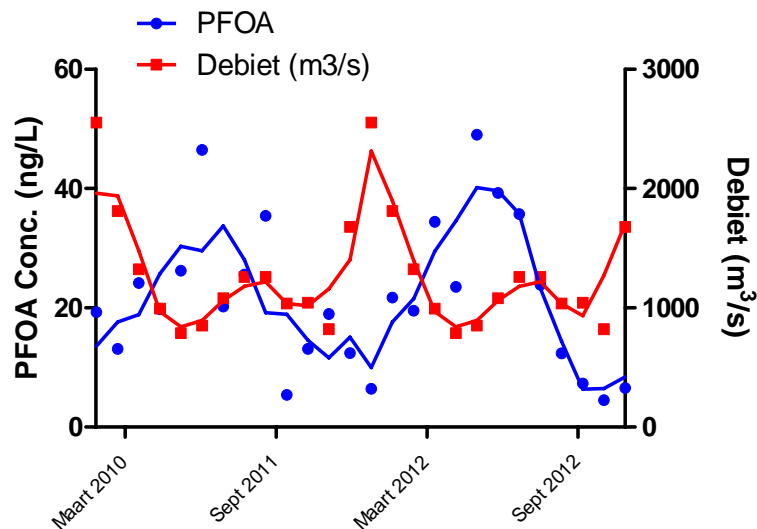
Vanaf dat de RIWA PFBA is gaan meten in 2008, gevolgd door RWS in 2010 zijn tot medio 2010 relatief hoge concentraties PFBA (en PFBS niet getoond) gemeten in de Rijn (zie Figuur 4). De bron van deze hoge concentraties is een afvalwaterzuiveringsinstallatie over de grens bij Leverkusen [15]. Er lijkt een goede overeenkomst te zijn tussen de monitoringsdata van RWS en de RIWA. Hoewel de concentraties na de identificatie van de puntbron zijn gereduceerd, lijken deze weer enigszins toe te nemen in de metingen die door RWS zijn uitgevoerd in 2012, zoals weergegeven in de RWS data in Figuur 4.



Figuur 4 PFBA concentratie gemeten door RIWA en RWS bij Lobith Van 2008 tot 2012

PFOA

De hoogste concentraties van PFOA worden in Nederland gemeten bij Schaar van Ouden Doel en Maassluis. Te Schaar van Ouden Doel werd 26 ng/L (std=8,1) ng/L en 31 (std=5,8) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk gemeten. Lineaire regressie analyse laat zien dat deze toename statistisch significant is met $a = 0,05$ (p-waarde = 0,01) met gemiddeld een lineaire toename van $1,15 \cdot 10^{-5}$ ng/L/dag over twee jaar. Bij Maassluis werd er 22 (std=11) ng/L en 22 (std=14) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk gemeten met uitschieters naar 49 ng/L, geen lineaire significante trends werden hier waargenomen, noch in concentraties inde tijd noch in vrachten (i.e. gecorrigeerd voor de variatie van concentratie als gevolg van fluctuerende debieten). In 2010 waren deze meetlocaties niet opgenomen in het meetprogramma. De variatie in concentraties in de tijd blijkt, niet verassend, vooral een gevolg te zijn van de debietvariatie (en dus verdunning) te Maassluis. Figuur 5 laat zien dat wanneer concentratie PFOA hoog is, het debiet laag is en vice versa (lijn is het drie maanden gemiddelde). Uit deze grafiek valt daarom niet te halen of de gemeten concentraties een lozing betreffen of een diffuse verontreiniging. Figuur A8 laat zien dat de concentraties in het Rijnstroomgebied redelijk constant zijn tussen Lobith en Nieuwegein, en dat bij Maassluis een toename valt waar te nemen. Dit duidt op een bron van PFOA in de omgeving van Rotterdam. Een kleinere toename valt waar te nemen tussen Amsterdam, Westzaan, en Ijmuiden (Figuur A8). Alhoewel PFOA onderdeel is van een vrijwillig initiatief van de producerende en gebruikende industrieën om uitstoot naar het milieu terug te dringen laat Figuur A9 zien dat gedurende de jaren 2010 tot en met 2012 een lichte stijging van de concentraties waar te nemen is in alle stroomgebieden.



Figuur 5 PFOA concentratie (ng/L) en debiet (m³/s) te Maassluis in 2011 en 2012 (met bewegend 3 jaar gemiddelde getoond). Voor het debiet van 2012 is 2011 genomen, geen beschikbare data op waterbase.

PFBS

Evenals bij PFBA worden de hoogste PFBS-concentraties bij Schaar van Ouden Doel aangetroffen: 101 (std=68) ng/L en 195 (std=93) ng/L in 2011 en 2012 respectievelijk (zie Figuur 3 voor het verloop van de concentratie in de tijd). Een duidelijke toename tussen april 2011 en april 2012 is te zien waarna de concentraties aan het eind van 2012 weer richting de 100 ng/L gingen. Lineaire regressie analyse laat zien

dat deze toename niet statistisch significant (met $\alpha = 0,05$) is (p -waarde = $0,10$), een Kruskal-Wallis test laat echter wel zien dat de jaarlijkse gemiddelde concentraties tussen 2011 en 2012 verschillend zijn (p -waarde = $0,006$), dit duidt op een hoge variatie in de gemeten concentraties op jaarbasis. PFBS concentraties bij Lobith waren in 2010 gemiddeld 45 (std= 38) ng/L; in 2011 15 (std= 13) ng/L en in 2012 22 (std= 19) ng/L, dus een stuk lager dan de concentraties gemeten bij Schaar van Ouden Doel. Dat evenals het geval met PFBA - de concentraties gemeten bij Schaar van Ouden Doel uit België afkomstig zijn valt op te maken uit Figuur A3. Kwadijk et al. [16] rapporteerden in 2010 een PFBS concentratie van 290 ng/L te Lobith, dus in dezelfde orde van grootte als de maximale waardes die in dat jaar gemeten zijn door de RWS (143 ng/L op 27/01/10). Mogelijke bronnen waren destijds een RWZI vlak voor de Nederlands Duitse grens [17] en een bron wat verder stroomopwaarts in de Rijn bij de Aalze rivier [18].

PFOS

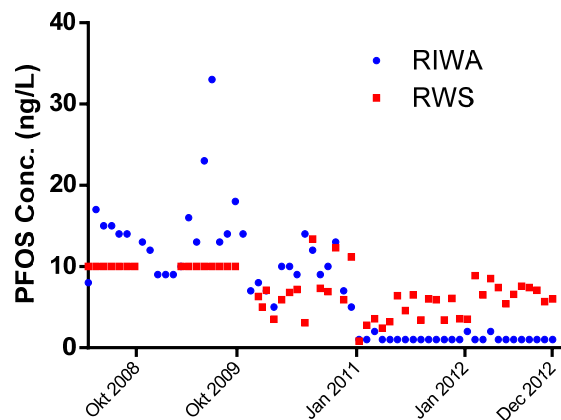
De hoogste gemiddelde PFOS-concentraties in Nederland worden gemeten in de buurt van Schaar van Oude Doel waar in 2011 en 2012 respectievelijk 29 (std= 12) ng/L en 37 (std= $7,6$) ng/L werd gemeten (eerdere metingen zijn er niet voor deze locatie), de toename is op deze locatie statistisch significant (met $\alpha = 0,05$) over de afgelopen twee jaar (p -waarde = $0,03$), een Kruskal-Wallis test geeft een niet significant verschil (p -waarde = $0,11$), dit geeft aan dat de toename over de jaren geleidelijk is (zie Figuur A12). Het feit dat de p -waardes dicht bij elkaar liggen geeft aan dat de resultaten in overeenstemming met elkaar zijn (ook al is een van de twee niet significant). Op locatie Wiene wordt een gemiddelde concentratie van 14 (std= $7,0$) ng/L gemeten in 2010, waarna de concentratie weer zakte naar onder de 10 ng/L. Het is bekend dat er bij Nijverdalen een RWZI is die afvalwater verwerkt van fluoropolymeer-gebruikende bedrijven, en deze zijn zeer waarschijnlijk dan ook de bron van de PFAAs die in het Twentekanaal bij Wiene worden gemeten [19]. Locatie Keijzersveer ($5,2$ (std= $5,4$) ng/L 2011 en 25 (std= 54) ng/L 2012) toonde over het algemeen lage concentraties (<5 ng/L) met twee uitschieters naar 186 en 108 ng/L in december 2012 die het hoge gemiddelde verklaren. Bronnen van de waargenomen concentraties zullen waarschijnlijk industrieel van aard zijn.

De concentraties PFOS die Nederland binnenstromen via Duitsland (Lobith) liggen over het algemeen onder de 20 ng/L (Figuur 6). Slechts eenmalig werd een waarde van 110 ng/L gemeten door de RIWA op 22-10-2008 (niet weergegeven in Figuur 6). De vergelijking van de RIWA en RWS data laat zien dat alhoewel op dezelfde locatie bemonsterd wordt twee verschillende situaties naar voren komen. De RIWA data in Lobith laten een dalende PFOS trend zien over de afgelopen 6 jaar, en ook de RWS data laten een, weliswaar niet significante ($\alpha = 0,05$ (p -waarde = $0,51$), daling zien met concentraties die over het algemeen tussen de 3 en 20 ng/L liggen. De daling in concentratie bij de RWS data lijkt te maken te hebben met een verlaging in de LOQ vanaf eind 2009 (zie Figuur 6), vanaf 2010 lijkt er juist weer een toename plaats te vinden in PFOS concentraties in de Rijn bij Lobith (zie verderop). Een gepaarde t -test van de regressie analyse laat overigens zien dat de beide data sets (RIWA en RWS) significant van elkaar verschillen (met $\alpha = 0,05$ en p -waarde = $2,5E-12$).

In juli 2008 is oppervlaktewater gecontamineerd geraakt door een in werking getreden sprinklerinstallatie bij Schiphol. Uitgebreide monitoring in het Noordzeekanaal in opdracht van RWS liet een contaminatie van PFHxS en PFOS zien [20]. Maximale concentraties PFOS van $1,3$ $\mu\text{g/L}$ bij Halfweg, 400 ng/L bij de Amerikahaven en 270 ng/L bij IJmuiden werden gemeten. De PFOS-metingen van de RWS in de Amerikahaven in september, oktober en november 2008 geven als resultaat: 65 ; 72 en 64

ng/L, waarna concentraties in december weer zakken naar 41 ng/L. Mogelijkerwijs is de Schipholcalamiteit hier dus de bron van. De concentraties van PFOS waren binnen een maand ongeveer weer op het oude niveau.

Ondanks dat PFOS tegenwoordig op de Stockholm Annex B staat lijken de concentraties in alle stroomgebieden (Rijn, Maas, Schelde en Eems) in de afgelopen 3 jaar licht toe te nemen (Figuur A12) (zie verderop voor significantie). In de Schelde en de Eems lijken de verhoogde concentraties uit de buurlanden te komen, in tegenstelling tot de Maas, die een concentratieverhoging tussen het Eijsden ponton en Keizersveer laat zien (Figuur A11).



Figuur 6 PFOS-concentraties in de Rijn te Lobith door de RIWA en de RWS gemeten. De data van RWS in de periode tot okt 2009 zijn LOQs.

Concentraties van PFOS in de Maas bij het Eijsden ponton zijn gemiddeld (2010-2012 stroomde er 2,2 (std=2,0) ng/L binnen) aanzienlijk lager dan bij Lobith (6,0 (std=2,6) ng/L gemiddeld over 2010-2012).

De waargenomen PFOS-concentraties in 2010, 2011 en 2012 liggen bijna constant boven de Maximum Permissible Concentration Water (MPC_w) van 0.65 ng/L (95% van alle PFOS metingen) die door de RIVM is voorgesteld. De MPC_{sp} (secondary poisoning) van 2.6 ng/L (77% van alle PFOS metingen) en de $MPC_{eco,water}$ van 23 ng/L (5% van alle PFOS metingen), gebaseerd op ecotoxicologische waarden worden ook regelmatig overschreden. Voor berekeningen van de verschillende MPC's zie RIVM rapportage [7]. Het feit dat 95% van de waargenomen PFOS-concentraties boven de MPC_w liggen is een probleem voor de nabije toekomst wanneer Nederland zal moeten voldoen aan de KRW vereisten, de monitoringsdata laten echter wel zien dat een groot deel van de PFOS uit Duitsland aangevoerd wordt.

Stijgingen en dalingen in concentratie per stroomgebied

Om een idee te krijgen van de trends van concentraties in de tijd in elk stroomgebied zijn tijdtrendplots gemaakt en geanalyseerd op (lineaire) trends. Bestudering van de tijdtrendplots van 2010 tot en met 2012 in Annex 2 (figuren A2, A4, A6, A8, A10, A12) laat zien dat voor het stroomgebied Schelde (dus alle locaties in dat stroomgebied bij elkaar) geldt dat alle zes stoffen waarvoor voldoende gegevens zijn (PFBA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS, PFOS) een toename in concentratie verto-

nen in de periode 2010-2012. Deze toename is (lineair) significant ($\alpha = 0,05$ (p-waarde $< 0,05$)) voor alle stoffen.

In de Rijn (het Lobith, Nieuwegein en Maassluis deel bij elkaar, zonder het Noordzee kanaal en IJsselmeer) nemen de concentraties PFBS in die periode significant af (p-waarde = 0,007). PFOA (p-waarde = 0,004); PFBS (p-waarde = 0,007), PFHxS (p-waarde = 0,001) en PFOS (p-waarde = 0,02) nemen significant toe.

In de Maas wordt in de periode 2010-2012 een significante toename van PFOA (p-waarde = $6,4 \cdot 10^{-7}$) en PFOS (p-waarde = 0,03) waargenomen, terwijl voor de andere stoffen geen duidelijke trend waarneembaar is. In de Eems wordt in de periode 2010-2012 ook een significante toename van PFOA (p-waarde = 0,004) en PFOS (p-waarde = 0,04) waargenomen, terwijl voor de andere stoffen geen duidelijke trend waarneembaar is.

Het valt op dat PFOA en PFOS in alle stroomgebieden significant toenemen. De reden hiervoor is onduidelijk daar de belangrijkste producent van PFOS de productie ervan in Europa heeft beëindigd en PFOA vervangen zou zijn door PFHxA en PFBA.

Bronnen van PFAA: diffuus vs. industrieel

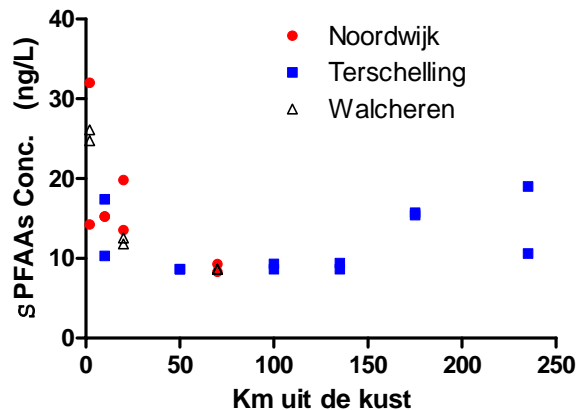
De reciproque van de waterdebieten ($1/Q$) uitgezet tegen de concentraties van PFOA en PFOS laten te Lobith een verhouding van 3:1 zien in de richtingscoëfficiënt van de lineaire fit van de data. Dit is in eerder onderzoek ook aangetoond voor de Rijn [4] en laat zien dat de bron van de PFOA en PFOS in het Rijnwater tot en met Lobith veelal diffuus van aard is. De verhouding van 3:1 is bij Maassluis helemaal weg: $\approx 27:1$, dit is een aanwijzing dat de toename in PFOA concentratie (ook terug te zien in de vrachten berekening van Tabel 3) nabij Maassluis industrieel van aard is.

Dat de bron van PFOA en PFOS bij Lobith voornamelijk diffuus is valt naast de $\approx 3:1$ verhouding ook op te maken uit de relatieve stabiliteit van de concentraties van PFOA en PFOS t.o.v. PFBA en PFBS die veel meer variëren in de tijd. Van deze laatste twee stoffen is ook bekend dat ze worden geloosd op de Rijn door een industriële RWZI [15], [17]. De hoge variatie in de tijd van geldt ook voor de extreem hoge PFBA- en PFBS-concentraties die bij Schaar van Ouden Doel gemeten worden. Van het Noordzeekanaal vlak na Westzaan te Nauerna is ook bekend dat de RWZI die het percolaat van de lokale stortplaats behandelt verhoogde concentraties van PFAAs loost op het kanaal [24]. Echter door de hoge mate van verdunning is dit niet meer te zien in de concentraties.

Zout water

In de jaren 2011 en 2012 zijn er op de locaties Walcheren, Noordwijk en Terschelling in de Noordzee (Figuur 7) twee maal per jaar watermonsters genomen. Concentraties van de verschillende PFAAs zijn over het algemeen genomen een stuk lager dan in zoet oppervlaktewater, terwijl de gemiddelde concentraties in 2011 lager zijn dan in 2012. Voor de locaties Walcheren en Noordwijk is een duidelijk afnemende trend met bemonsteringsafstand uit de kust waar te nemen (zie Figuur 7, som PFAAs weergegeven), het fysische proces van verdunning van het rivierwater door het Noordzeewater is hier hoogstwaarschijnlijk de oorzaak van. Door de grote hoeveelheid aan data onder de LOD of dichtbij de LOD (zelfs met gegroepeerde data van de verschillende bemonsterings jaren) is er echter geen statistisch significant verschil tussen de afstanden tot de kust (Noordwijk: ANOVA test, p-waarde = 0,25; Walcheren, Kruskal-Wallis test doordat varianties in de een richting ANOVA niet homogeen waren, p-waarde=0,11). Voor de Terschelling-raai is geen afname niet te zien en is het verschil in concentraties tussen de afstanden tot de kust niet significant (ANOVA test; p-waarde = 0,34). De meest waarschijnlijke oorsprong van de hier waargenomen concentraties is de aanvoer vanuit de Schelde, Maas en Rijn.

Omdat bij de Terschelling raai zelf geen instroom is van een grote rivier is een eventueel patroon van afnemende concentraties met toenemende afstand uit de kust een stuk vlakker. Op alle drie de gemonitorde zeelocaties komt PFBA in de hoogste concentraties voor: gemiddeld op de locaties Walcheren, Noordwijk en Terschelling over 2011 en 2012 10; 5,5 en 6,1 ng/L respectievelijk. De aanvoer van PFBA en PFBS uit de Schelde is hiervoor waarschijnlijk verantwoordelijk, evenals voor het feit dat PFBS de tweede meest voorkomende stof is bij Walcheren en Noordwijk. Verdere verspreiding van rivierwater richting het Noorden via de reststroom langs de Nederlandse kust verklaart waarschijnlijk de aanwezigheid van PFBA bij Terschelling, evenals die van PFOA, dat de tweede meest aanwezige PFAA is bij Terschelling.



Figuur 7 Som concentraties van PFAAs in zout water met toenemende afstand uit de kust in 2012 ($n=2$ per locatie).

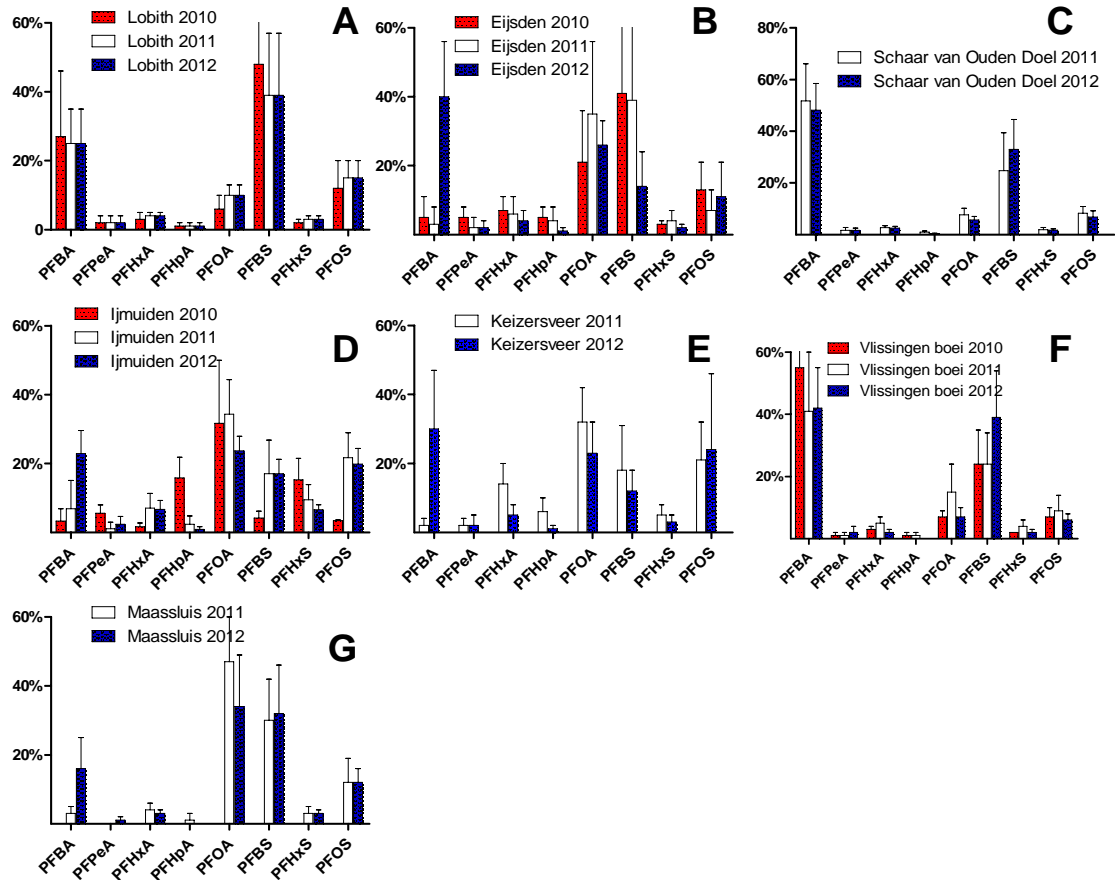
PFAAs concentraties vs. drinkwater

In Nederland wordt ongeveer 40% van het drinkwater uit oppervlaktewater geproduceerd. De aanwezigheid van PFAAs in oppervlaktewater betekent automatisch dat PFAAs ook aanwezig zijn in het innamepunt van drinkwaterbedrijven. Uit onderzoek is gebleken dat PFAAs moeilijk te verwijderen zijn tijdens de waterzuiveringsstappen die door waterbedrijven gehanteerd worden [4]. Actief kool verwijdert lange keten PFAAs (bijv. PFOS en PFNA) in redelijke mate, de mate waarin is afhankelijk van de regeneratie-frequentie van de actief kool bedden, PFAAs met korte ketens worden slechter verwijderd [21]. Een rapport uitgebracht door "Het Waterlab" [25] in 2012 laat zien dat PFAAs aanwezig zijn in het oppervlaktewater dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. Een variërende samenstelling van PFAAs per oppervlaktewater innamepunt en stroomgebied wordt gemeten (PFAA met de hoogste conc. Getoond tussen haakjes), waarbij de som PFAAs in het Lekkanaal varieerde tussen de 33 en 63 ng/L (met PFBS tussen 3,9 en 27 ng/L), in het IJsselmeer tussen 25 en 48 ng/L (met PFBS tussen 5,3 en 20 ng/L) en bij Brakel in de Maas tussen de 11 en 54 ng/L (met PFOS tussen 3,9 en 20 ng/L). Of deze PFAAs ook in het bijbehorende drinkwater worden gemeten is vertrouwelijke informatie. De concentraties PFOS in het Lekkanaal (gemiddeld 9,2 (std=2,2) ng/L) zijn vergelijkbaar met de meetgegevens van Rijkswaterstaat van dezelfde locatie (7,0 (std=1,3) ng/L in het Lekkanaal bij Nieuwegein in 2012). De PFOSconcentraties die door het Waterlab [25] in de Maas bij Brakel zijn gemeten (10 (std=5,1) ng/L) zijn iets hoger dan de gemiddelde concentraties die bij het Eijsden ponton bij de Nederlands Belgische grens gemiddeld gemeten worden door RIWA of RWS (2,2 (std=2,0) ng/L van 2010

tot 2012), maar vergelijkbaar met de concentraties die bij Keizersveer worden gemeten (16 (std=40) ng/L).

3.2 PFAAs profielen

Van de verschillende meetlocaties in een stroomgebied is een relatief profiel gemaakt (i.e. percentage individuele concentraties gedeeld door somconcentraties) van de verschillende PFAAs die op alle gemeten locaties aanwezig zijn. Relatieve profielen kunnen potentiële bronnen aanwijzen, onafhankelijk van variërende debieten en verdunningen door instroom van zijrivieren die onderweg naar de Noordzee kunnen plaatsvinden. Tevens kan het verschil tussen de stroomgebieden duidelijk in kaart gebracht worden. In Figuur 8 zijn de relatieve profielen in rivierwater dat Nederland binnenkomt te Lobith (Figuur 8A), Eijsden (Figuur 8B) en Schaar van Ouden Doel (Figuur 8C) weergegeven. Relatieve percentages van individuele PFAAs in het water dat Nederland binnenkomt lijken over de verschillende jaren vrij constant voor Lobith en Schaar van Ouden Doel. In het water van de Maas bij Eijsden is in 2012 een relatief hoog percentage PFBA zichtbaar t.o.v. 2010 en 2011, ook is de bijdrage van PFOA in Eijsden hoger dan in Lobith. Te Schaar van Ouden Doel valt te zien dat PFBA en PFBS het meest bijdragen aan de totale PFAA-hoeveelheid.



Figuur 8 Relatieve jaar profielen (n=12) van de PFAA van de drie rivieren die Nederland binnenstromen (A, B en C) (excl. Bocht van Watum) en uitstromen (D, E, F en G)

In het stroomgebied van de Rijn, die Nederland weer verlaat via Maassluis (grootste deel) en deels via IJmuiden (klein deel) is de grootste verandering in profielen zien, zie Figuur 8 (van A naar D en G). Relatieve percentages in water van de locaties Lobith en Nieuwegein (niet getoond) zien er vergelijkbaar uit. Dit laat zien dat de PFAAs die in het Lekkanaal worden gemeten afkomstig zijn uit Lobith. Dit is al eerder geconstateerd in verschillende wetenschappelijke publicaties [21, 22]. Profiel D van water van locatie IJmuiden laat een profiel zien dat verschilt van dat van Lobith. Profiel G van water afkomstig van locatie Maassluis, waar de meerderheid van het Rijnwater langs stroomt, laat een hoger aandeel van PFOA zien in het profiel.

3.3 PFAAs vrachten

Om een idee te krijgen van de absolute hoeveelheid en de herkomst van de verschillende perfluorverbindingen die in Nederlands oppervlaktewater worden gemeten zijn de inkomende en uitgaande vrachten van PFAA berekend. Een bijkomend voordeel is dat hiermee verdunningen door waterdebiet hierdoor worden tenietgedaan en dat men een flow onafhankelijk idee kan vormen van de verschillende vrachten. Statistische analyse van concentratietrends gecorrigeerd voor debieten (dus vrachten) levert echter weinig bruikbare resultaten op omdat slechts van in een aantal gevallen debietgegevens voorhanden waren, met als gevolg dat de significantie van veel trends niet aantoonbaar is.

Voor de berekening van de vrachten die Nederland binnenkomen zijn de maandelijkse gemeten PFAA concentraties bij Lobith (Rijn), Eijsden (Maas) en Schaar van Ouden Doel (Schelde) vermenigvuldigd met het gemiddelde maandelijkse instromende debiet. Voor wat Nederland weer uitstroomt zijn de maandelijkse PFAA concentraties bij Maassluis (t.o.v. Lobith), Haringvliet (Maas), en Vlissingen Boei (Schelde) vermenigvuldigd met de maandelijkse uitstromende water hoeveelheid.

Tabel 3 Vrachten van PFAA (kg/jaar)

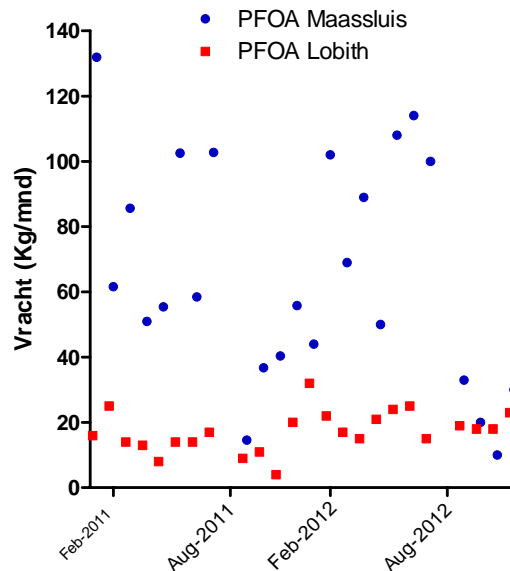
			PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS	ΣPFAA	
Rijn	Lobith	2008	na	na	na	na	<LOQ	na	na	<LOQ	-	
		(NL in)	2009	na	na	na	na	<LOQ	na	na	<LOQ	-
			2010	1618	74	122	39	252	2615	80	511	5311
			2011	88	11	49	20	126	501	39	162	996
			2012	688	53	106	13	250	1348	73	402	2933
		Maassluis	2011	47	5.3	53	15	797	513	52	175	1652
	(NL uit)		2012 ^a	323	20	59	8.7	768	786	61	251	2268
		IJmuiden	2011	4.9	0.9	5.0	1.9	21	12	5.8	14	47
	(NL uit)		2012	33	3.3	9.9	1.0	33	24	10	28	128
	Maas	Eijsden	2010	9.6	12	15	8.3	35	101	6.3	27	190
(NL in)			2011	1.2	0.4	1.7	2.3	18	13	1.5	2.6	31
			2012	74	2.8	5.2	1.2	40	20	2.9	21	155
		Keizersveer	2011	2.8	2.0	12	9.2	35	23	6.1	29	99
(NL uit)			2012 ^a	73	5.5	13	2.5	57	36	23	241	443
Schelde	Schaar van Ouden Doel	2011	655	22	29	11	81	301	22	88	1209	
		(NL in)	2012 ^a	911	29	44	6.9	100	659	31	124	1898
		Vlissingen Boei	2011	Geen	Debieten	beschikbaar						
	(NL uit)		2012	Geen	Debieten	beschikbaar						

^a Berekend met de debieten van 2011, debieten 2012 niet beschikbaar via http://live.waterbase.nl/waterbase_wns.cfm?taal=nl.

Zoals te zien is in Tabel 3 blijkt dat ver uit de meeste PFAAs Nederland binnenkomen via de Rijn uit Duitsland, vervolgens de Schelde uit België en als laatste de Maas ook uit België. De variatie per jaar is ook gepresenteerd in Tabel , waarin in de laatste kolom de som vrachten van de verschillende PFAA is weergegeven. In 2010 is de met de Rijn de aangevoerde vracht het hoogst, met een totale hoeveelheid van 5310 kg die Nederland binnenstroomde via Lobith. De maandelijkse vrachten te Lobith van PFOA (Zie Figuur 9) en PFOS (niet getoond) tonen een kleinere standaard deviatie dan die van PFBA en PFBS (niet getoond), de standaarddeviatie in de jaarlijkse vrachten uit Tabel 3 laat een zelfde patroon zien. Dit wijst er op dat een

min of meer constante diffuse toevoer verantwoordelijk is voor de gemeten PFOA en PFOS concentraties ; PFBA en PFBS echter laten een grilliger patroon zien dat mogelijk wordt veroorzaakt door meer incidentele industriële lozingen.

De meest opvallende verandering in vracht is waar te nemen in de Rijn waar een driemaal zo hoge vracht van PFOA (797 en 768 kg/j) bij Maassluis in 2011 en 2012 t.o.v. Lobith (126 en 250 kg/j in 2011 en 2012) wordt berekend. Deze waarnemingen duiden op een bron ergens in het Rotterdamse industrie- en havengebied. Figuur 9 laat zien dat de maandelijkse vracht PFOA die via Maassluis naar de Noordzee wordt afgevoerd een grilliger patroon vertoont dan die te Lobith, die veel constanter is. Industriële puntbronnen, zoals fluoroelastomeren- en Teflon producerende bedrijven te Dordrecht, zijn een voorbeeld van industrieën die PFOA gebruiken en mogelijk verantwoordelijk zijn voor de waargenomen vrachten. Naar verwachting worden de productie processen waarbij PFOA gebruikt wordt binnen enkele jaren aangepast en zal de vracht in de loop van de tijd afnemen.



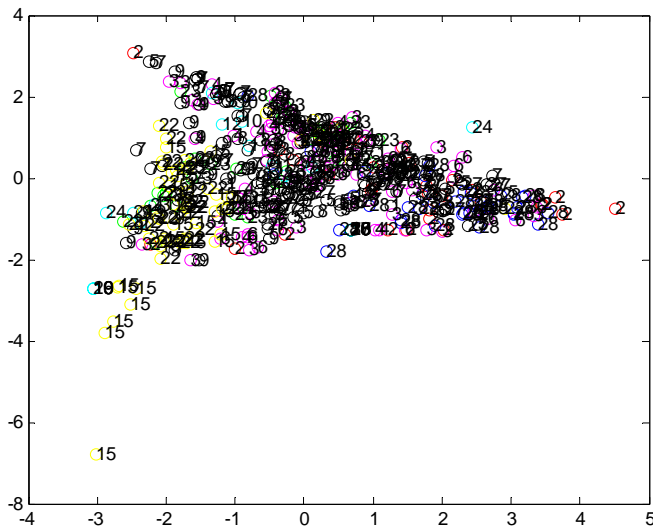
Figuur 9 Maandelijks vrachten (kg/mnd) van PFOA te Maassluis en Lobith van 2011 tot en met 2012.

Ook voor PFBS wordt een ander patroon gezien dan voor de meest andere PFAAs. Waar de meeste vrachten van de andere PFAAs te Maassluis over het algemeen ongeveer de helft van wat er bij Lobith NL instroomt zijn (te zien voor de jaren 2010, 2011 en 2012) is deze verhouding voor PFBS 1.0 en 0.6 voor 2011 en 2012 respectievelijk. Een lozingsbron van PFBS tussen Lobith en Maassluis zou hiervan de oorzaak kunnen zijn.

Uit Tabel 3 volgt dat de jaarlijkse vrachten van PFAAs iets toenemen. Een voorbeeld hiervan is de opvallende stijging van PFOS in de Maas, een stof die in de periode 2011 en 2012 met een factor 10 toeneemt te Keizersveer t.o.v. van het Eijsden meetpunt. Het grootste deel van die vracht (220 kg) kwam voorbij in december 2012 en betreft hoogstwaarschijnlijk een eenmalige puntlozing, mogelijk veroorzaakt door een brand waarbij PFOS-houdend blusschuim is gebruikt. Hoewel de debieten van de Schelde veel lager zijn dan de Rijn, is de vracht aan PFAA die voorbij komt slechts een factor 2 lager.

3.4 Exploratieve statistiek

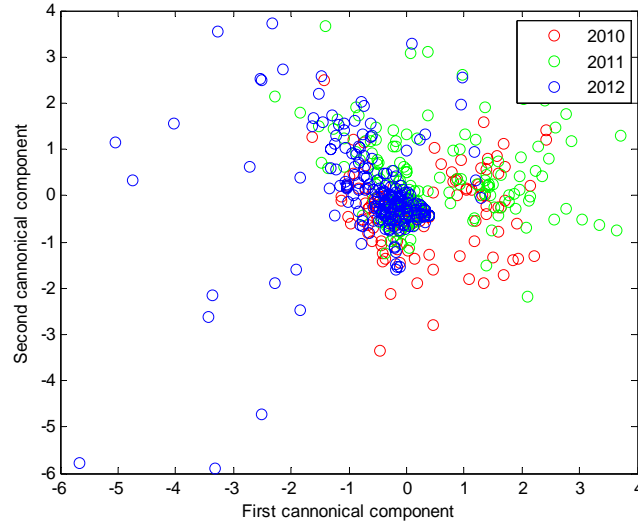
Unsupervised multivariate analyse is gebruikt om de structuur van de data te inspecteren en om trends in de dataset naar voren te brengen. Een principale componentenanalyse (PCA) die is uitgevoerd leverde een weinig significante structuur op (Figuur 10), waaruit geen duidelijke conclusies getrokken kunnen worden behalve de aanwezigheid van een outlier (locatie Wiene op 09/05/2011; niet getoond in Figuur 10).



Figuur 10 PCA-analyseresultaat van de gehele PFAAs dataset, uitbijters zijn niet getoond. Nummers (en kleuren, die naar stroomgebieden verwijzen) corresponderen met locaties.

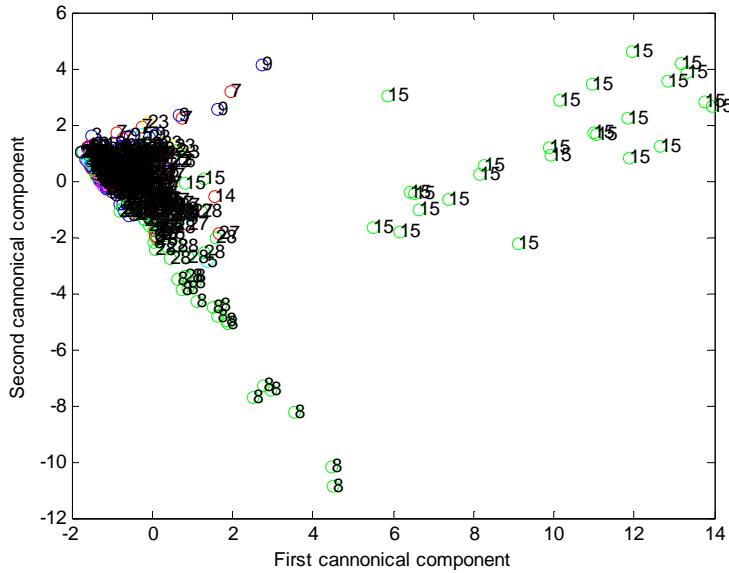
Om de multivariabele verschillen tussen de factoren (locaties, jaren en stroomgebieden) en de variabelen (de afzonderlijke PFAAs) te testen werd een zogenaamde MANOVA (multivariate analysis of variance) uitgevoerd. Het bleek niet mogelijk om de MCR-ALS methode [23] toe te passen omdat er teveel variatie in de beschikbare data per jaar is (locaties zijn niet elk jaar bemonsterd). Om dezelfde reden was een n-way MANOVA onuitvoerbaar en is gekozen voor een one-way (enkelvoudige) MANOVA voor elke afzonderlijke factor die bij de analyse betrokken was.

Een MANOVA analyse van de concentraties van de PFAAs met "jaar" als factor laat een verschil tussen de jaren zien (Figuur 11). Gebruik makend van de Wilk's lambda om de p-waardes te berekenen, blijkt uit de gegevens en dat er significante verschillen zijn tussen de jaren: p-waardes $< 0,01$.

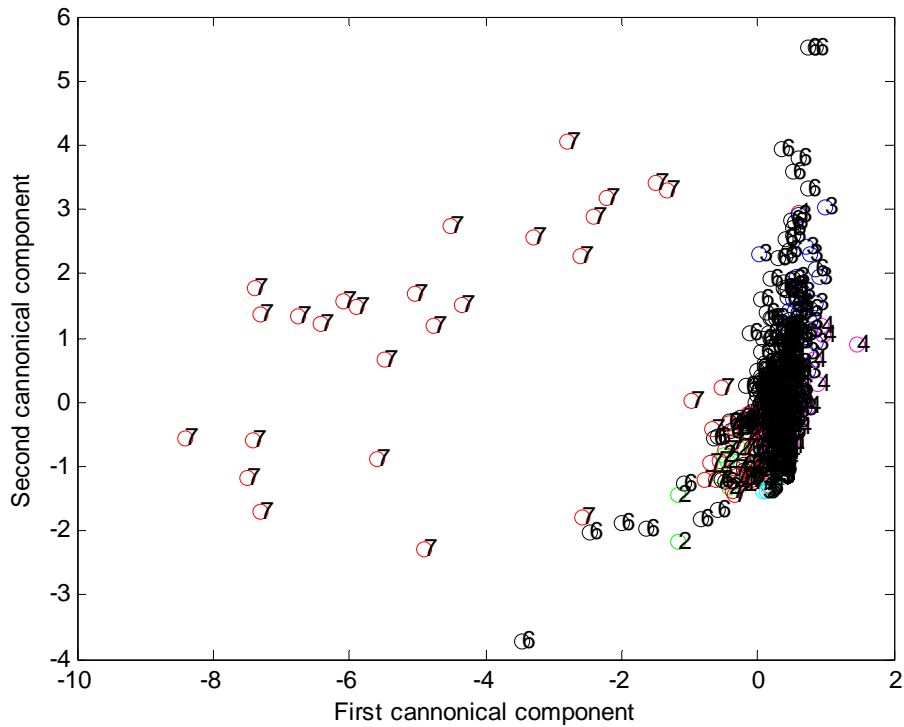


Figuur 11 Score plot gebruik makend van canonische variabelen met "jaar" als factor.

Een vergelijkbare multivariate analyse van de concentraties van de PFAAs met locatie als factor (MANOVA) laat zien dat er twee locaties zijn die afwijken: Schaar van Ouden Doel (nummer 15) en Maassluis (nummer 8), zie Figuur 12. Voor de MANOVA analyse is de p-waarde significant tot op vier dimensies. Dat Schaar van Ouden Doel een verschil laat zien met andere locaties in Nederland is het gevolg van de hoge concentraties PFBA en PFBS die in sectie 3.1 beschreven zijn en die resulteren in hoge vrachten PFOA en PFBS op die locatie (zie Tabel 3). Wat de locatie Maassluis betreft lijkt de afwijking veroorzaakt te worden door de hoge concentraties PFOA en PFBS. Blijkbaar is er in Nederland ergens tussen Maassluis en Lobith een bron van deze PFAAs. Een vergelijkbare MANOVA analyse met de stroomgebieden als factor laat zien dat de Schelde (#7) en de Rijn (#6, locaties Lobith, Nieuwegein en Maassluis) een vergelijkbaar resultaat geven (zie Figuur 13).



Figuur 12 Score plot gebruik makend van canonische variabelen met "locatie" als factor, locatie 8 en 15 stellen Maassluis en Schaar van Ouden Doel voor, respectievelijk.



Figuur 13 Score plot gebruik makend van canonische variabelen met "stroomgebied" als factor. Locaties zijn: 1. Eems; 2. IJsselmeer, 3 Kanaal (Locaties nabij Amsterdam); 4 Maas; 5 Noordzee; 6 Rijn; 7 Schelde.

4 Conclusies

Uit de evaluatie van de monitoringsgegevens van PFAS verzameld in de periode 2008-2012 valt op te maken dat de PFAAs de stoffen zijn uit deze groep die in de hoogste concentraties voorkomen. Hoewel de PFAAs met langere ketens zoals PFOS en PFOA onderdeel zijn geworden van wettelijke beperkingen, vrijwillige emissievermindering en er in de productie van PFAS een verschuiving gaande is naar stoffen met korte(re) ketens zijn PFOA en PFOS nog immer aanwezig in het Nederlands oppervlaktewater en nemen de concentraties ervan toe in de onderzochte periode. De hoge concentraties van PFBA en PFBS die door Rijkswaterstaat gemeten zijn in Rijn en Schelde zijn voor een groot deel al in het via Lobith en via Schaar van Ouden Doel Nederland binnenstromende water aanwezig. Voor het stroomgebied Schelde geldt dat de concentraties van PFBA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS, en PFOS toenemen in concentratie in de periode 2010-2012. In de Rijn nemen de concentraties van PFBS en PFBA in die periode af, die van PFHxA blijven gelijk, en die van (PFOA, PFHxS, en PFOS) nemen licht toe. In de Maas en de Eems wordt in de periode 2010-2012 een toename van PFOA en PFOS waargenomen, terwijl voor de andere stoffen geen duidelijke trend waarneembaar is.

De concentraties PFOS die in het oppervlaktewater gemeten worden liggen over het algemeen boven de milieukwaliteitsnormen die zijn voorgesteld door het RIVM. Het is de vraag hoe we hiermee moeten omgaan in de toekomst nu dat PFOS op de KRW stoffenlijst komt te staan. PFOA, een stof die nu op de zorgstoffenlijst staat, zal in de toekomst mogelijk hetzelfde ten deel vallen.

Het aantal gemonitorde locaties in het Nederlands oppervlaktewater is tussen 2010 en 2011 flink uitgebreid. De beschikbare informatie over herkomst en gedrag van stoffen is daarmee een stuk groter geworden. Het grootste deel van het water dat Nederland binnenstroomt via Lobith (Rijn) verlaat Nederland weer via Maassluis (respectievelijk de Waal, Beneden Merwede en Nieuwe Waterweg). Hoewel het hier om de rivier met het grootste debiet van Nederland gaat zijn er slechts twee meetpunten in het betreffende deel van dit stroomgebied, nl. Lobith en Maassluis, wat de opsporing van bronnen van verontreiniging moeilijk maakt. Een extra meetpunt in de buurt van Dordrecht (PTFE producerende bedrijven), en een of twee punten in het Rotterdamse havengebied zouden een betere afspiegeling van het Rijnstroomgebied opleveren. Er zijn relatief veel meetlocaties in en om Amsterdam (Amsterdam, Westzaan en IJmuiden). Het lage debiet, de vergelijkbare relatieve profielen en de lage Σ PFAAs concentraties die in dit gebied zijn aangetroffen laten zien dat één meetpunt, bv. Westzaan, geschrapt zou kunnen worden.

Omdat in Nederland 40% van het drinkwater wordt bereid uit oppervlaktewater en omdat uit wetenschappelijk literatuur blijkt dat PFAAs vaak slecht worden verwijderd uit drinkwater wordt aanbevolen om de concentraties van deze stoffen te blijven volgen in oppervlaktewater.

5 Literatuur

1. Hekster, F. M.; Laane, R. W. P. M.; De Voogt, P., Environmental and toxicity effects of perfluoralkylated substances. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **2003**, *179*, 99-121.
2. Glynn, A.; Berger, U.; Bignert, A.; Ullah, S.; Aune, M.; Lignell, S.; Darnerud, P. O., Perfluorinated Alkyl Acids in Blood Serum from Primiparous Women in Sweden: Serial Sampling during Pregnancy and Nursing, And Temporal Trends 1996–2010. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, (16), 9071-9079.
3. Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. J., Perfluoralkyl and polyfluoralkyl substances (PFASs) in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* **2011**, *7*, (4), 513-541.
4. Eschauzier, C.; de Voogt, P.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T., Polyfluorinated Chemicals in European Surface Waters, Ground- and Drinking Waters. In *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*, Knepper, T. P.; Lange, F. T., Eds. Springer Berlin / Heidelberg, 2012; Vol. 17, pp 73-102.
5. Guo, R.; Sim, W.-J.; Lee, E.-S.; Lee, J.-H.; Oh, J.-E., Evaluation of the fate of perfluoralkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Research* **2010**, *44*, (11), 3476-3486.
6. Stockholm convention on POPs.
<http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx> (10-12-09),
7. Moermond, C. T. A.; E.M.J., V.; Smit, C. E. *Environmental Risk Limits for PFOS: A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive*; RIVM rapport #: 601714013/2010; 2010.
8. US-EPA U.S. Environmental Protection Agency: 2010/2015 PFOA Stewardship Program. <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/> (22-03-2010),
9. Rijkswaterstaat-Waterdienst *Inventarisatie Perfluorverbindingen in Rijkswateren 2010*; 9W9477.A0; 2011.
10. Rijkswaterstaat *Geperfluoreerde verbindingen in Nederlands oppervlaktewater: een screening in 2003 van PFOS en PFOA*; RIZA-rapport 2004.025; 2004.
11. van Herpen, F.; Schaeffer, M. *Inventarisatie Perfluorverbindingen in Rijkswateren 2010*; Rijkswaterstaat -Waterdienst- Rapport # 9W9477.A0; 2011.
12. Higgins, C. P.; Field, J. A.; Criddle, C. S.; Luthy, R. G., Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, (11), 3946-3956.
13. Becker, A. M.; Gerstmann, S.; Frank, H., Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* **2008**, *72*, (1), 115-121.
14. Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H., Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, (1), 32-44.
15. Möller, A.; Ahrens, L.; Surm, R.; Westerveld, J.; van der Wielen, F.; Ebinghaus, R.; de Voogt, P., Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environmental Pollution* **2010**, *158*, (10), 3243-3250.
16. Kwadijk, C. J. A. F.; Korytár, P.; Koelmans, A. A., Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in the netherlands. *Environmental Science and Technology* **2010**, *44*, (10), 3746-3751.
17. Möller, M.; Ahrens, L.; Sturm, R.; Ebinghaus, R., Identification of point sources of polyfluoroalkyl compounds (PFCs) along the River Rhine watershed and their transportation into the North Sea. *Coastline Reports* **2009**, *13*, 143 - 154.

18. Lange, F. T.; Schmidt, C. K.; Brauch, H. J. *Perfluoralkylcarboxylates and -sulfonates. Emerging contaminants for drinking water supplies?*; 90-6683-116-2; Association of River Waterworks (RIWA): June 2006, 2006.
19. de Voogt, P.; Berger, U.; de Coen, W.; de Wolf, W.; Heimstad, E.; McLachlan, M. S.; van Leeuwen, S.; van Roon, A. *Perfluorinated organic compounds in the european environment*; Institute for biodiversity and ecosystem dynamics, Universiteit van Amsterdam: 2006.
20. Van Leeuwen, S. *Bluswater calamiteit Schiphol juli 2008: Monitoring van PFOS in het oppervlaktewater*; Instituut voor Milieuvraagstukken: 2009.
21. Eschauzier, C.; Beerendonk, E.; Scholte-Veenendaal, P.; de Voogt, P., Impact of treatment processes on the removal of perfluoralkyl acids from the drinking water production chain. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, (3), 1708-1715.
22. Eschauzier, C.; Haftka, J.; Stuyfzand, P. J.; de Voogt, P., Perfluorinated compounds in infiltrated river rhine water and infiltrated rainwater in coastal dunes. *Environmental Science and Technology* **2010**, *44*, (19), 7450-7455.
23. Malik, A.; Tauler, R., Extension and application of multivariate curve resolution-alternating least squares to four-way quadrilinear data-obtained in the investigation of pollution patterns on Yamuna River, India—A case study. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *794*, (0), 20-28.
24. Eschauzier, C. and de Voogt, W.P. Bepaling van Perfluoroalkylacids (PFAA) in influent en effluent van de Afvalzorg waterzuiveringsinstallatie. Onderzoeksrapport naar de kwaliteit van gezuiverd geloosd afvalwater. Universiteit van Amsterdam 2012.
25. Sloopweg, T., Aanwezigheid van geperfluorideerde verbindingen in ruw water en drinkwater in 2011. Rapport 201215 Het Waterlaboratorium.

Bijlage Annex 1

Tabel A1 Meetlocaties voor het monitoringsprogramma voor PFAAs met bijbehorende aantallen metingen

Code meetlocatie RWS	Naam meetlocatie	Stroomgebied	Aantal metingen per jaar				
			2008	2009	2010	2011	2012
AMSDM	Amsterdam	Noordzeekanaal	5	4	13	12	13
AMRKHVN2	Amerikahaven	Noordzeekanaal	5	-	-	-	-
BOCHTVWTM	Bocht van Watum	Eems	-	-	12	12	12
EIJSDPTN	Eijsden	Maas	-	-	12	13	13
HARVSS	Harlingvlietsluis	Rivierengebied	-	-	-	13	14
IJMD1	IJmuiden	Noordzeekanaal	5	4	13	11	13
KAMPN	Kampen		8	8	-	-	-
KEIZVR	Keizersveer	Rivierengebied	-	-	-	13	14
LOBTN	Lobith	Rijn	7	8	14	14	13
MAASS	Maassluis	Maas	7	8	-	13	13
NIEUWGN	Nieuwegein	Lekkanaal (Rijn)	-	-	13	13	13
NOORDWK2	Noordwijk 2 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
NOORDWK10	Noordwijk 10 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
NOORDWK20	Noordwijk 20 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
NOORDWK 70	Noordwijk 70 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
SASVGT	Sas Van Gent Kanaal	Noordzeekanaal	-	-	-	-	1
SCHAARVODDL	Schaar van Ouden Doel	Westerschelde	-	-	-	13	14
TERSLG10	Terschelling 10 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
TERSLG50	Terschelling 50 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
TERSLG100	Terschelling 100 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
TERSLG135	Terschelling 135 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
TERSLG175	Terschelling 175 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
TERSLG235	Terschelling 235 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
VLISSEGBISSVH	Viissingen	Westerschelde	-	-	12	12	13
VROUWZD	Vrouwzand	IJsselmeer	-	-	9	11	11
WALCRN2	Walcheren 2 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
WALCRN20	Walcheren 20 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
WALCRN70	Walcheren 70 km uit de kust	Noordzee	-	-	-	2	2
WESTZN	Westzaan	Noordzeekanaal	5	4	12	11	13
WIENE	Wiene	Twentekanaal	-	-	12	13	13

Bijlage Annex 2

Statistical analysis. Statistical analysis of the monitoring data was performed using Matlab (v. 2010b). For all calculations values below LOD were considered as zero. Values between LOD and LOQ were used such as reported. Data were not normally distributed, therefore, data were analyzed using robust statistical methodology. A total of three tests was performed on the entire data set: i. Robust linear regression analysis per location and compound in the time with bisquare as "loss function", instead of usual least squares; the significance of the slope of a straight-line (robust) regression was tested. This is a powerful way to test for (significant) increase/decrease of the contaminant, using full information of the times in which the sample was measured. However, it assumes a linear variation (increase or decrease) against time (which is a strong assumption). ii. Kruskal-wallis analysis per location and compound in time grouped per year (instead of ANOVA). Kruskal-Wallis) doesn't make use of the linear-variation assumption. However, in this case the information from the dates in which the sample was collected is lost (only the year-to-year variation is considered). Note that methods i and ii are aimed to inspect the variation of the contaminants as a function of time. Finally iii. Unsupervised multivariate analysis with the entire data set which aimed to explore the significance of the differences between the different factors (years, location, watershed), making use of the multivariate nature of the data. In this case, due to the inexistence of robust hypothesis testing alternative, a MANOVA test was. When needed, the significance values were adjusted to $\alpha=0.05$.

Statistical analysis results. The results of the linear regression analysis and the Kruskal-Wallis analysis are shown for the relevant locations in the text body. Unsupervised multivariate analysis (e.g. PCA) fail to produce any meaningful results (there is no natural separation between the data). MCR-ALS (without the constraint of quadri-linearity), was not applied because the data is not properly aligned (data do not have exactly the same date at different years/locations). The (one-way) manova analysis (coupled to canonical correlation analysis), separating the data by watershed, location and time revealed interesting findings: There is a multivariate evolution within years (although not very strong) with p-values: 0.0000 and 0.0109. This means that there is a separation between "years" and the different years lie at least in a space of 2 dimensions (a plane). It is not possible to test if more dimensions are needed since only three data years to test are available. The use of canonical correlations to visualize the data (in a plane, in this case) gives Figure 11. The manova analysis separating the data by location shows that there is a multivariate variation between sample locations and that up to 4 dimensions are necessary to explain the data. Especially locations Schaar van Ouden Doel and Maassluis look completely different from the rest (see Figuur 12). Finally, a multivariate variation between the watersheds Schelde and Rhine watersheds was found when separating the data per watershed. This is not surprising since Schaar van Ouden Doel is located in the Schelde and Maassluis in the Rhine (see Figuur 13). Also in this case up to 4 dimensions are necessary to explain the data.

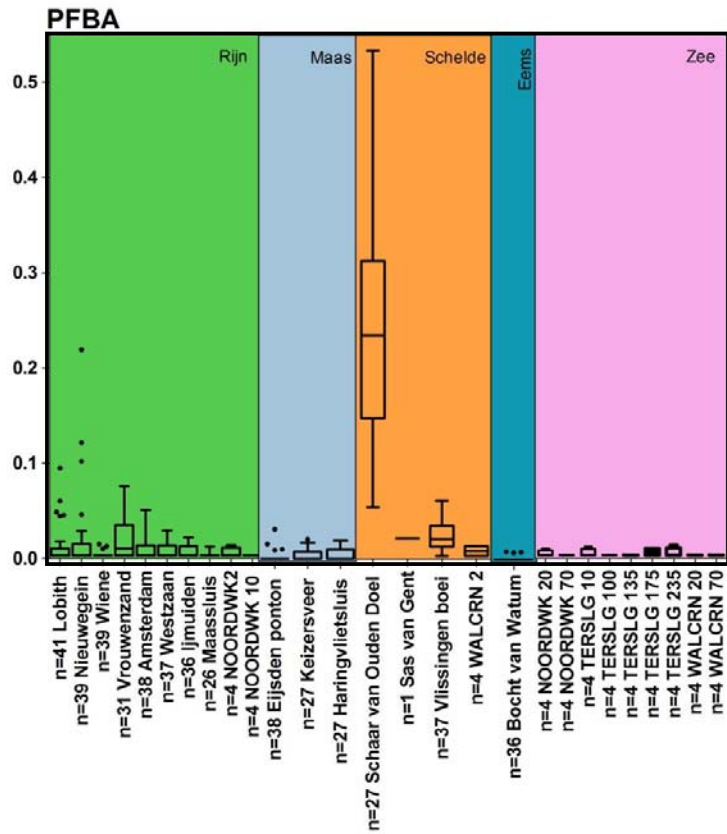
Bijlage Annex 3

Tabel A2 Jaarlijkse (n= 12, behalve locaties op zee, n=2) gemiddelde concentraties (ng/L) op de verschillende gemonitorde locaties.

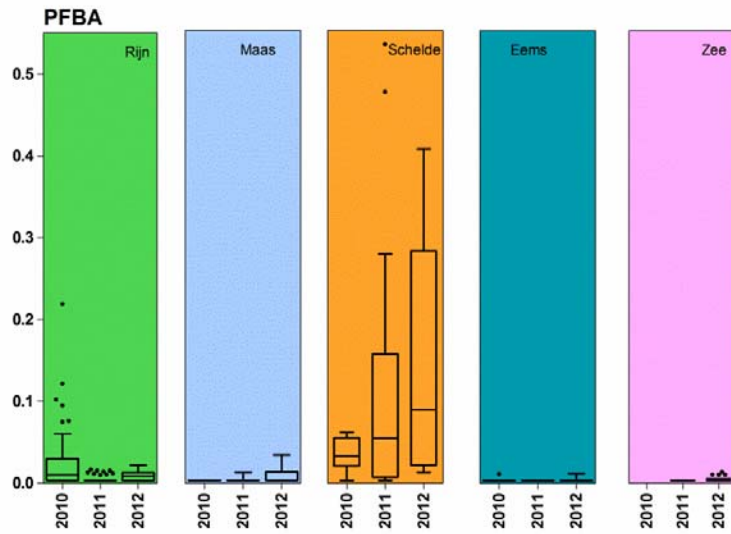
Stroomgebied	Locatie	Jaar	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS	Som
Rijn	Lobith ponton	2010	24±30	<3,3	1,8±0,83	0,55±0,45	3,6±2,0	45±38	1,1±0,53	7,3±3,0	87±60
		2011	<3,3	<3,3	1,2±0,97	0,52±0,37	3,2±1,1	15±13	1,1±0,6	4,3±1,9	32±14
		2012	9,9±4,5	<3,3	1,7±0,48	<0,33	3,9±0,67	22±19	1,7±1,0	6,5±1,6	49±19
	Nieuwegein	2010	44±65	<3,3	1,5±0,71	0,63±0,51	3,8±3,0	38±25	1,2±0,65	6,5±2,0	99±74
		2011	6,1±5,3	<3,3	1,7±1,1	0,47±0,34	3,2±1,4	16±9,2	1,2±0,58	4,1±2,2	36±14
		2012	9,6±5,6	<3,3	1,6±0,71	<0,33	4,9±1,8	22±18	1,7±0,3	7,0±1,3	50±19
	Amsterdam	2010	17±16	<3,3	2,4±0,97	0,73±0,46	7,2±1,6	20±6,0	1,5±0,31	6,4±1,8	59±18
		2011	4,6±3,1	<3,3	1,9±1,1	0,79±0,73	6,4±1,8	9,3±4,9	1,0±0,68	3,0±1,4	30±10
		2012	9,0±4,9	<3,3	2,5±1,5	<0,33	9,0±2,0	12±3,2	1,7±0,58	7,0±1,3	45±8,1
	Westzaan	2010	14±9,4	<3,3	3,6±1,3	1,2±0,68	9,6±2,8	14±4,1	2,3±0,62	8,7±2,0	58±7,0
		2011	<3,3	<3,3	1,9±1,1	0,91±0,81	7,7±1,8	5,2±3,9	2,4±1,1	5,7±2,4	30±7,6
		2012	7,5±5,8	<3,3	3,0±1,3	0,41±0,27	11±1,7	9,3±3,0	3,1±1,3	11±4,0	49±9,8
	Ijmuiden	2010	11±7,8	<3,3	2,9±1,2	0,78±0,58	8,4±3,7	21±26	2,3±1,3	8,4±3,9	58±21
		2011	3,9±2,0	<3,3	2,0±1,1	0,73±0,64	8,1±1,3	4,8±3,5	2,3±0,83	5,4±2,2	31±6,6
		2012	10±5,6	<3,3	3,2±1,3	0,41±0,27	11±1,9	8,1±2,3	3,1±0,91	9,3±2,3	49±10
	Maassluis	2011	<3,3	<3,3	1,4±0,72	0,45±0,29	22±11	15±9,6	1,3±0,56	5,0±2,9	51±19
		2012	6,5±4,3	<3,3	1,6±0,83	<0,33	22±14	20±12	1,6±0,48	6,5±2,2	62±22
	Maas	Eijsden ponton	2010	<3,3	<3,3	1,3±1,0	0,70±0,46	3,3±1,7	9,3±7,5	0,46±0,30	2,3±1,7
2011			<3,3	<3,3	1,4±1,6	0,79±0,81	5,7±2,4	9,6±8,5	0,47±0,35	1,6±1,5	26±11
2012			8,3±9,2	<3,3	0,84±0,89	0,38±0,18	6,2±1,7	3,6±2,6	0,50±0,38	2,8±2,5	26±10
Keizersveer		2011	<3,3	<3,3	3,2±2,3	1,3±1,0	6,4±2,4	3,9±2,7	1,1±0,80	5,2±5,4	28±11
2012		9,0±6,8	<3,3	2,1±1,4	<0,33	8,0±2,0	4,8±2,7	2,3±4,4	25±54	55±61	
Eems	Bocht van Watum	2010	4,0±2,2	<3,3	0,86±0,59	<0,33	1,8±1,0	2,0±1,0	<0,33	0,99±0,62	14±2,9
		2011	<3,3	<3,3	1,7±1,4	0,67±0,44	2,5±1,1	1,3±1,1	2,5±3,4	8,2±10	23±17
		2012	4,6±3,0	<3,3	1,1±0,82	<0,33	3,3±0,81	1,8±0,99	0,56±0,43	3,8±1,7	19±5,0
Schelde	Schaar van	2011	207±148	5,0±3,2	9,8±3,7	3,8±1,9	26±8,1	101±68	7,0±3,1	29±12	389±194
	Ouden Doel	2012	274±82	6,2±4,7	14±4,0	2,3±1,4	31±5,8	195±93	9,6±1,9	37±7,6	568±133
	Viissingen	2010	35±19	<3,3	1,5±0,77	0,53±0,46	4,2±1,3	13±5,7	1,1±0,46	3,9±1,5	63±21
	BISSVH	2011	11±10	<3,3	1,2±0,48	0,41±0,25	3,2±1,0	5,9±2,4	0,81±0,44	2,3±1,1	29±12
Divers	Vrouwenzand	2010	45±17	<3,3	2,1±1,2	0,72±0,64	4,2±1,3	31±13	0,78±0,35	5,5±2,3	93±26
		2011	5,2±4,1	<3,3	1,8±1,2	0,74±0,60	4,0±1,6	13±5,6	1,1±0,74	2,9±2,0	32±10
		2012	8,3±6,1	<3,3	2,3±1,2	<0,33	5,3±0,51	14±6,2	1,5±0,34	6,9±1,8	42±11
	Wiene	2010	<3,3	<3,3	2,5±1,2	1,2±0,75	10±3,0	8,2±14	2,7±1,2	14±7,1	46±14

		2011	4,1±2,7	5,3±7,0	5,4±9,4	4,8±13	8,9±3,7	3,6±5,7	1,9±1,8	5,4±4,4	39±30
		2012	4,8±3,7	<3,3	1,7±2,3	0,72±0,52	13±3,1	2,3±1,3	2,1±1,0	9,4±3,3	38±9,2
	Harvss	2011	4,6±3,1	<3,3	1,5±1,0	0,62±0,45	3,8±0,98	14±10	1,0±0,56	4,0±2,5	33±13
		2012	9,3±7,5	<3,3	1,2±1,2	<0,33	5,0±0,60	12±9,1	1,2±0,58	6,0±1,8	39±15
Zee	WLCRN	2011	<3,3	<3,3	<0,33	<0,33	<0,33	0,44±0,26	0,44±0,26	<0,33	8,9±0,5
		2012	6,8±5,3	<3,3	0,34±0,03	<0,33	0,83±0,58	3,1±2,8	<0,33	0,49±0,39	16±8,0
	Terschl	2011	<3,3	<3,3	<0,33	<0,33	0,47±0,47	<0,33	<0,33	<0,33	8,8±0,47
		2012	6,1±4,2	<3,3	<0,33	<0,33	0,76±0,71	<0,33	<0,33	<0,33	12±3,9
	Noordwijk	2011	<3,3	<3,3	<0,33	<0,33	1,4±1,4	0,75±0,70	<0,33	<0,33	10±2,1
		2012	5,5±4,3	<3,3	0,23±0,27	<0,33	2,3±1,3	3,6±2,7	<0,33	<0,33	16±7,4

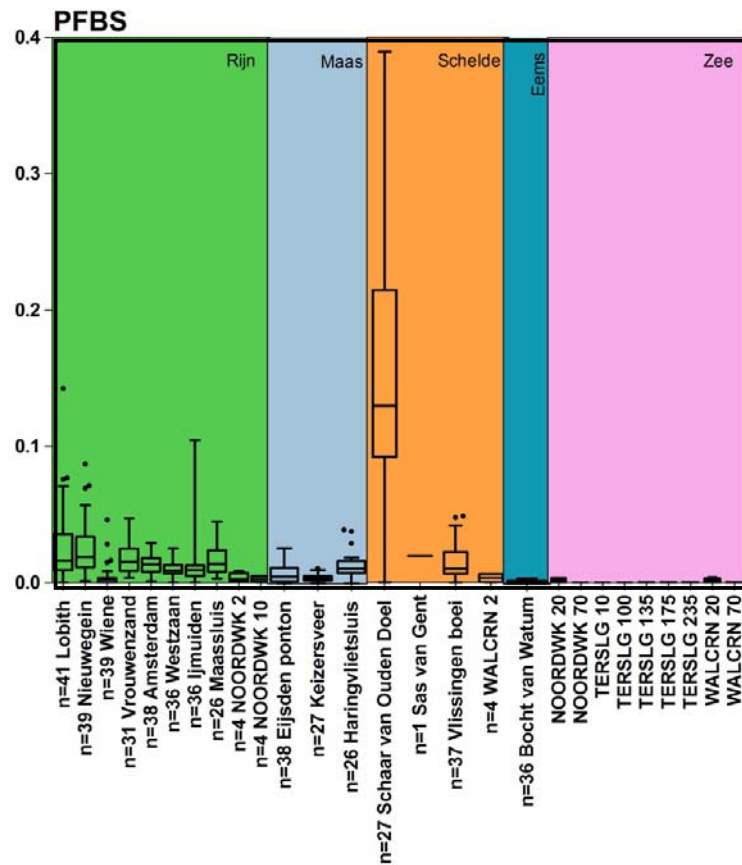
Bijlage Annex 4



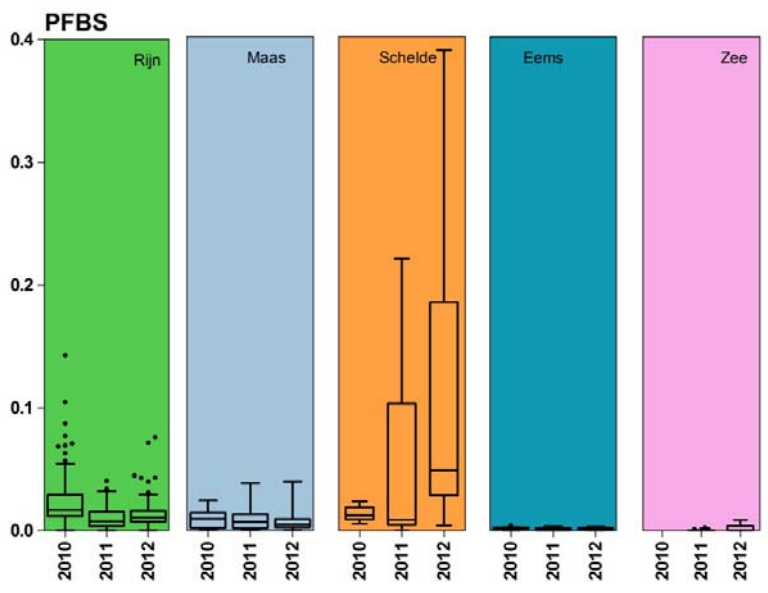
Figuur A1



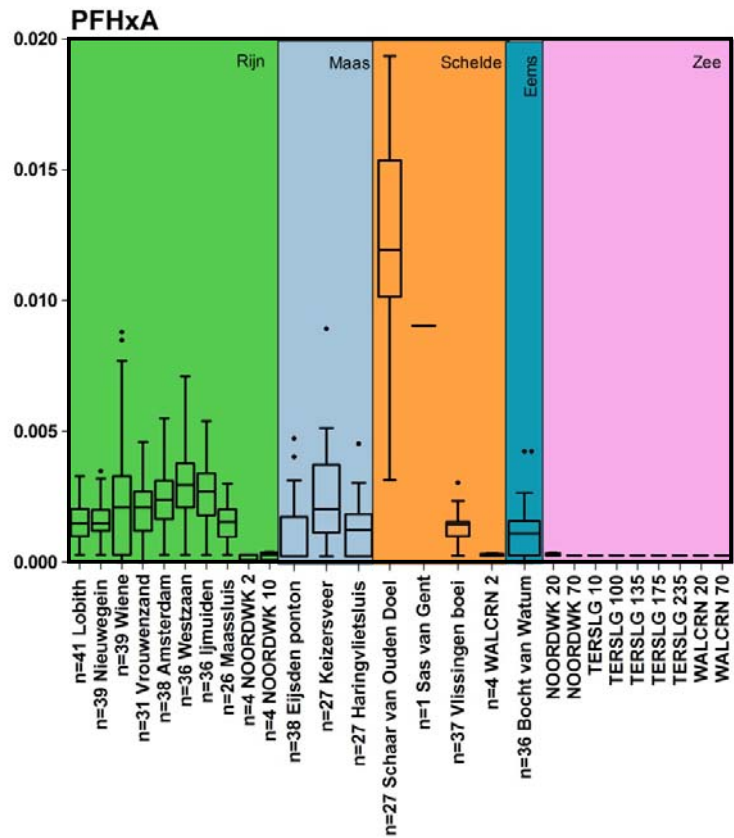
Figuur A2



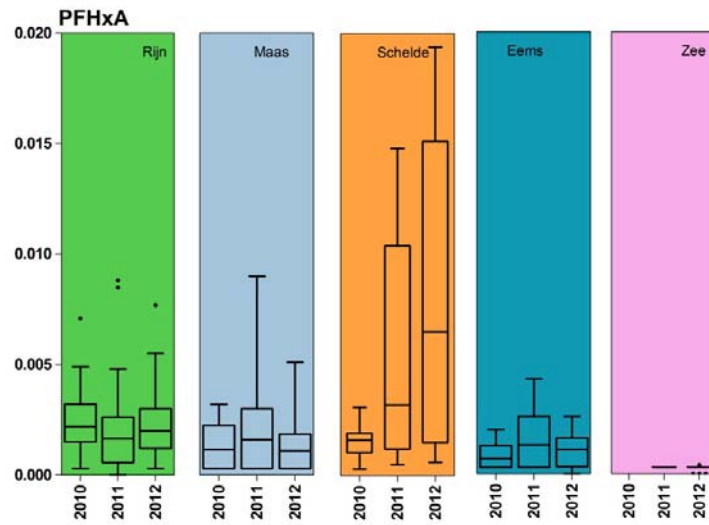
Figuur A3



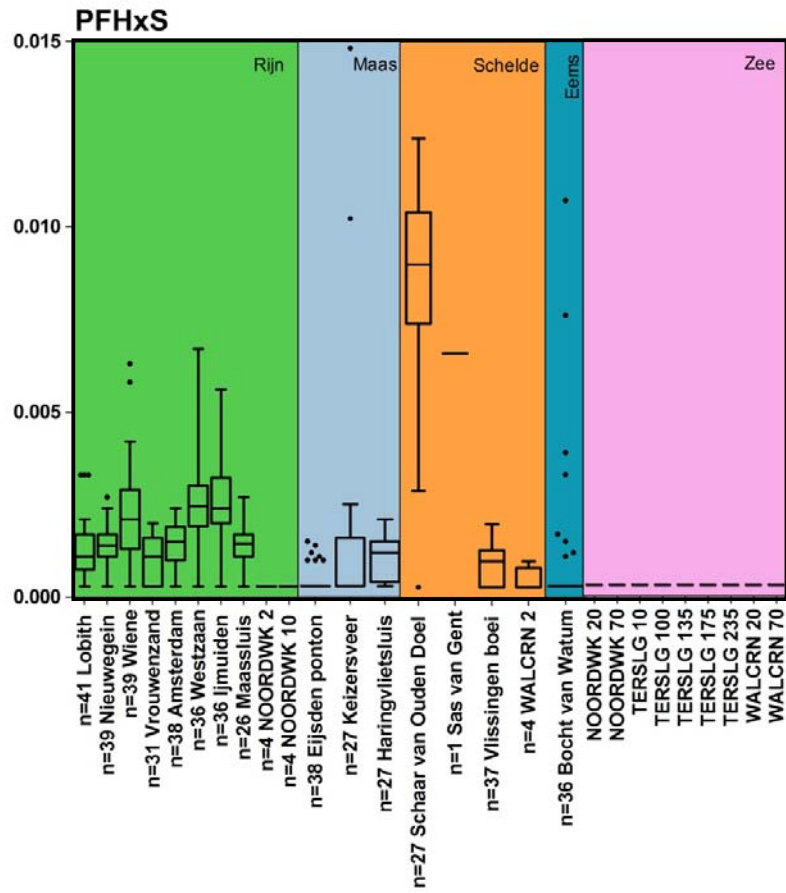
Figuur A4



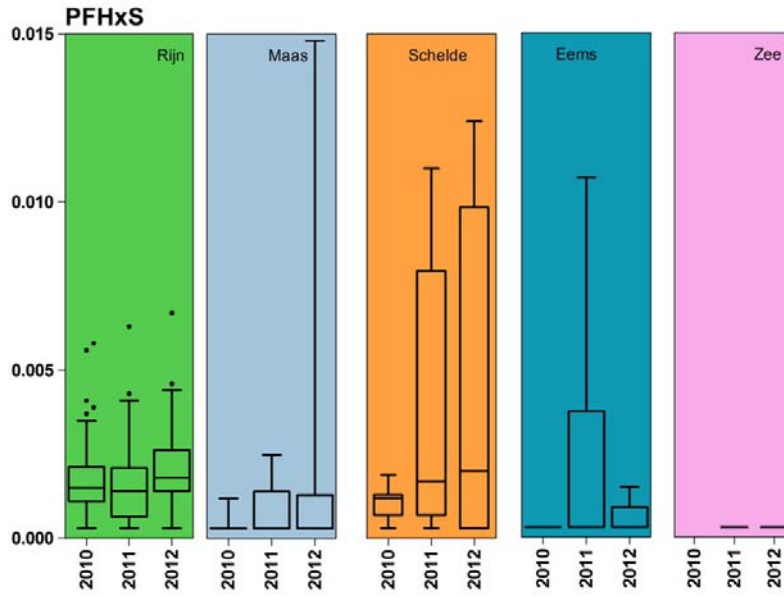
Figuur A5



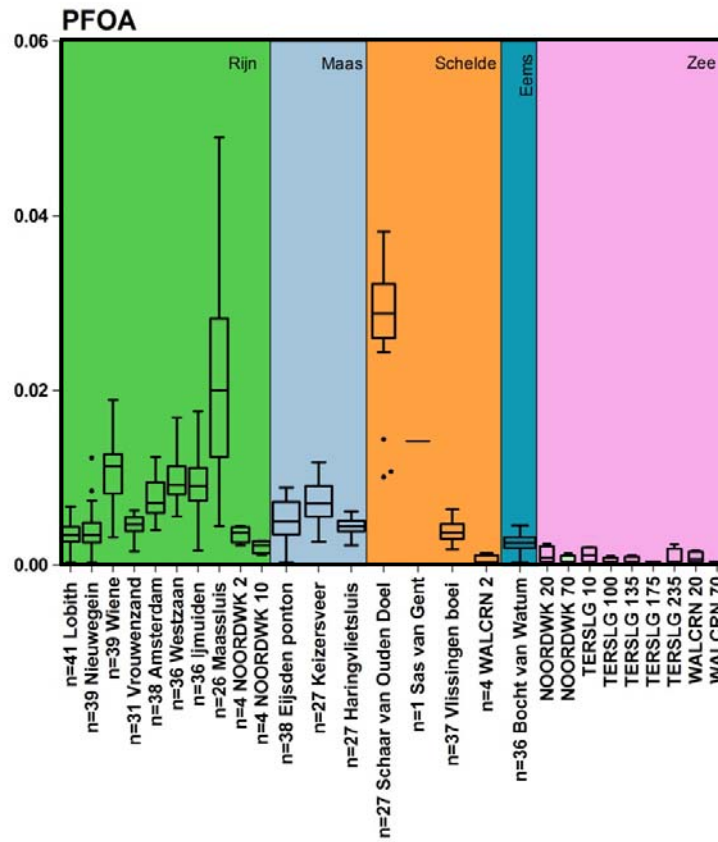
Figuur A6



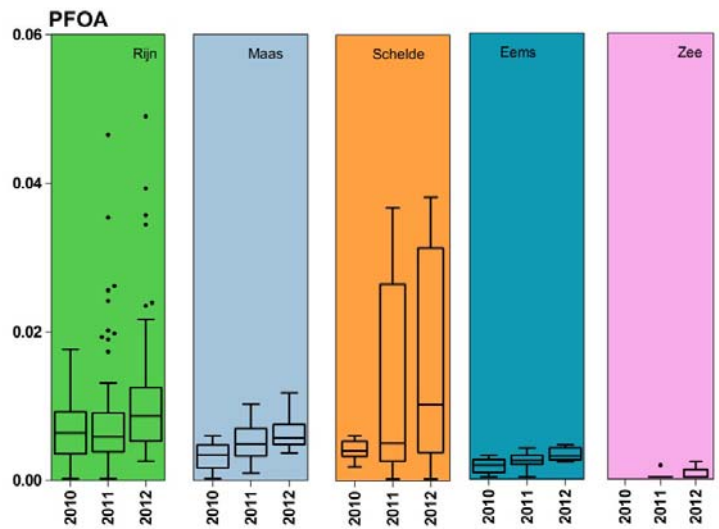
Figuur A7



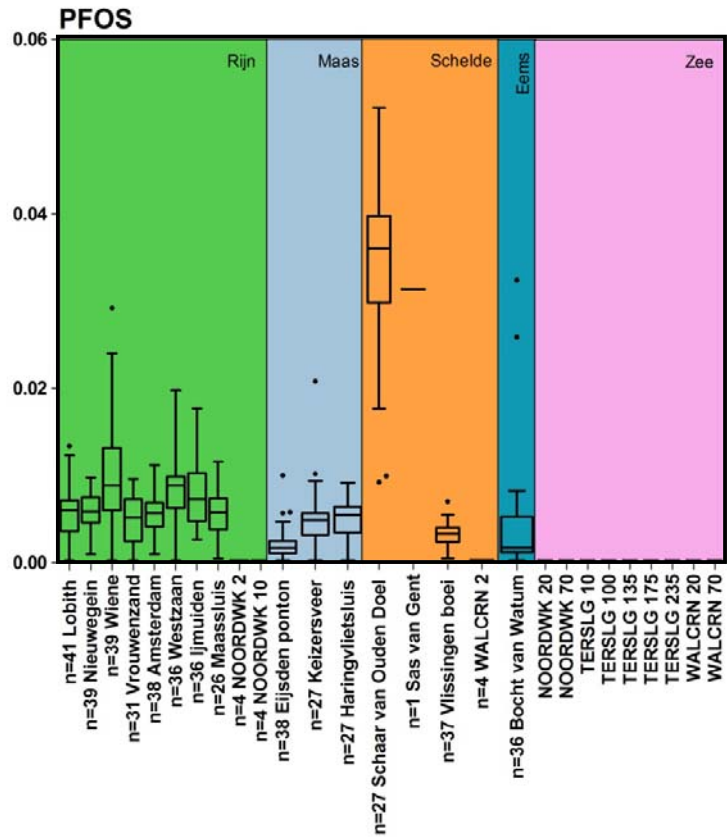
Figuur A8



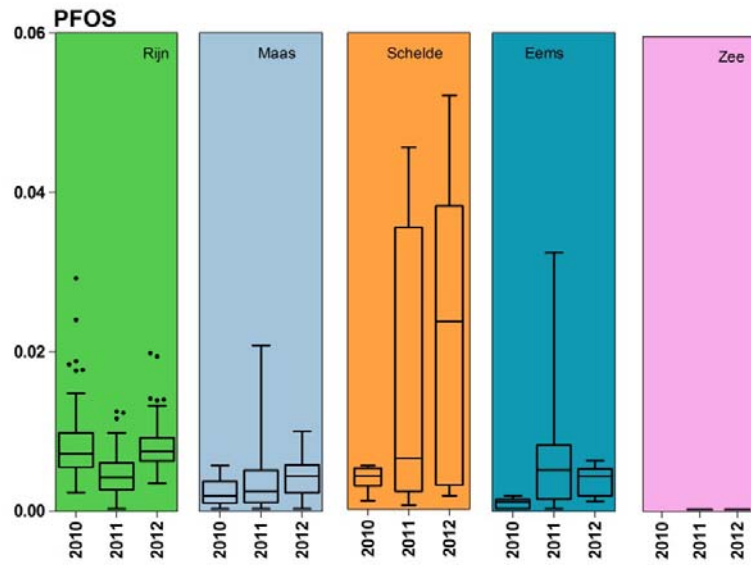
Figuur A9



Figuur A10



Figuur A11



Figuur A12