

PFOS onderzoek in waterbodem en vis

M.J.J. Kotterman en C.J.A.F. Kwadijk

Rapport C064/09



Institute for Marine Resources and Ecosystem Studies

Wageningen *IMARES*

Vestiging IJmuiden

Opdrachtgever: Hoogheemraadschap van Rijnland
Bart Schaub en Harm Gerrits
Postbus 1256
2300 AD Leiden

Publicatiedatum: 09/07/2009

- Wageningen **IMARES** levert kennis die nodig is voor het duurzaam beschermen, oogsten en ruimte gebruik van zee- en zilte kustgebieden (Marine Living Resource Management).
- Wageningen **IMARES** is daarin de kennispartner voor overheden, bedrijfsleven en maatschappelijke organisaties voor wie marine living resources van belang zijn.
- Wageningen **IMARES** doet daarvoor strategisch en toegepast ecologisch onderzoek in perspectief van ecologische en economische ontwikkelingen.

© 2009 Wageningen **IMARES**

Wageningen IMARES is geregistreerd in het Handelsregister Amsterdam nr. 34135929, BTW nr. NL 811383696B04

De Directie van Wageningen IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van Wageningen IMARES; opdrachtgever vrijwaart Wageningen IMARES van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets uit dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

A_4_3_1-V5.2

Inhoudsopgave

Samenvatting	4
1. Inleiding.....	5
2. Kennisvraag.....	5
3. Methoden	5
4. Resultaten en Discussie.....	8
5. Conclusies.....	11
6. Kwaliteitsborging	12
Referenties	13
Verantwoording	14

Samenvatting

In juli 2008 heeft er een calamiteit (met bluswater) plaatsgevonden op het terrein van Schiphol. Hierdoor zijn aanzienlijke hoeveelheden PFOS in het oppervlaktewater geloosd. Op vier door het Hoogheemraadschap van Rijnland gekozen locaties is tussen 24 september en 8 oktober 2008 aal en/of baars en snoek bemonsterd en geanalyseerd op PFOS. Tevens zijn er in dezelfde periode negen sediment en negen watermonsters genomen (zowel op Schiphol terrein als in de Haarlemmer Ringvaart) en geanalyseerd op PFOS

Van deze locaties is locatie 9854 vervallen en op de locatie 9857, Schiphol terrein, was het niet mogelijk vis te bemonsteren. Concentraties in bodem varieerden van 6.5 tot 8400 µg/kg drooggewicht, fractie <63µm uit sediment. De laagste concentratie werd gevonden op de referentielocatie, de hoogste op locatie 9864. De biota, bestaande uit aal, baars en snoek, bevatte 30 tot 1500 µg/kg. De laagste concentratie werd gevonden in aal gevangen op de referentielocatie, de hoogste in baars op locatie 9872. Over het algemeen is er een positieve relatie tussen PFOS gehalte in slib en in vis. De waterconcentraties waren alle <1 µg/l (bepalingsgrens voor deze monsters). De waarden van de referentielocatie komen goed overeen met waarden van slib en aal uit een eerdere Nederlandse studie. De concentraties op de vervuilde locaties zijn echter extreem hoog vergeleken bij 21 'random gekozen' locaties in Nederland.

Begeleiding vanuit het Hoogheemraadschap van Rijnland heeft plaatsgevonden door Bart Schaub en Harm Gerrits.

1. Inleiding

In juli 2008 heeft er een calamiteit (met bluswater) plaatsgevonden op het terrein van Schiphol. Hierdoor zijn aanzienlijke hoeveelheden PFOS in het oppervlaktewater geloosd. Een gedeelte van dit verontreinigde water is opgevangen in de daarvoor bedoelde spaarbekkens, echter een deel is via de Ringvaart naar het Noordzeekanaal afgevoerd.

2. Kennisvraag

De waterbodem in de watergangen op Schiphol, en mogelijk ook de Ringvaart zijn mogelijk sterk met PFOS vervuild als gevolg van de (tijdelijke) hoge PFOS concentraties in het water. PFOS heeft de neiging om aan sediment te absorberen. Een hoge concentratie van PFOS, geabsorbeerd in het slib, kan leiden tot langdurige nalevering van PFOS aan het watersysteem. Omdat PFOS sterk kan ophopen in de voedselketen (bv vis) is de vraag hoe hoog deze gehalten op dit moment zijn in het slib, vis en water en wat dit kan betekenen voor de PFOS concentraties in het gehele watersysteem in de toekomst.

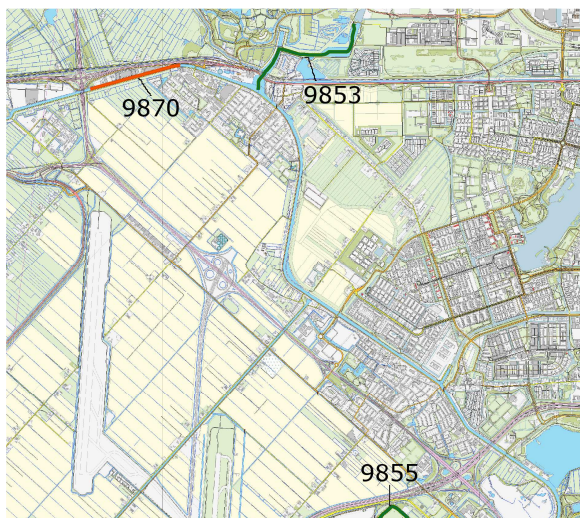
Gezien de specifieke chemische eigenschappen van PFOS zal deze stof zich niet alleen in het vetweefsel ophopen van vis maar ook in eiwitrijk weefsel. Mede daarom zijn zowel aal als minder vette vis (bijvoorbeeld blankvoorn of baars) geschikt om de blootstelling van het watersysteem aan PFOS te bepalen. Blankvoorn en andere witvis staan lager in de voedselketen dan aal. Door deze lagere plaats in de voedselketen geeft witvis een goed beeld voor het gevaar van doorvergiftiging. Doordat er bij IMARES recent een database is opgebouwd over PFOS in water, sediment en aal gebaseerd op metingen van verschillende locaties in Nederland kan deze database gebruikt worden voor een vergelijking met de waarden in het onderzoeksgebied. De database bestaat vooral uit gegevens over aal. In de praktijk heeft aal de voorkeur als de te bemonsteren en onderzoeken vis. Aal is ook voor vele andere waterkwaliteit monitoringprogramma's de eerste keus.

3. Methodes

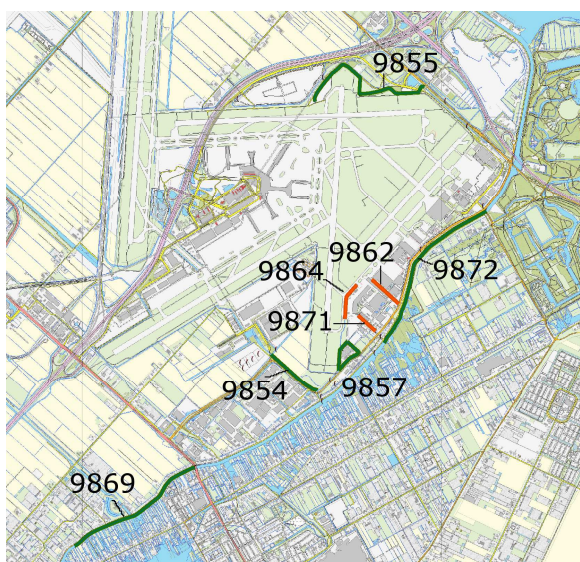
Op vier door het Hoogheemraadschap van Rijnland gekozen locaties (zie tabel 1 en figuur 1 en 2) is tussen 24 september en 8 oktober 2008 aal en/of baars bemonsterd en geanalyseerd op PFOS. De vis is vanuit een boot gevangen met behulp van elektrobevissing.

Tevens zijn er in dezelfde periode negen sediment en negen watermonsters genomen door het Hoogheemraadschap van Rijnland zelf. Bemonstering heeft plaatsgevonden volgens NEN 5472. Hierbij is steeds de bovenste 10 cm van de sliblaag bemonsterd.

Bij de bemonstering en later bij de verwerking van de monsters is ieder contact met teflon vermeden om besmetting van de monsters met perfluorverbindingen tegen te gaan. Watermonsters zijn daarvoor in glazen flessen met aluminiumfolie tussen de fles en de dop aangeleverd.



Figuur 1: Bemonsteringslocaties boven Schiphol



Figuur 2: Bemonsteringslocaties rond Schiphol

Tabel 1: Bemonsteringdata

Monsterlocatie	Monsterdatum waterbodems	Monsterdatum vis
9855	02-10-08	02-10-08
9857	02-10-08	Vervallen
9862	02-10-08	NVT
9864	02-10-08	NVT
9869 (referentie)	06-10-08	24-09-08
9872	06-10-08	24-09-08
9853	06-10-08	08-10-08
9870	29-09-08	NVT
9871	02-10-08	NVT

De sedimenten zijn bij IMARES gekarakteriseerd en gezeefd en daarna (evenals de watermonsters) geanalyseerd op PFOS.

De analyse van PFOS in de monsters is uitgevoerd volgens voorschrift A025. Dit houdt voor de verschillende matrices het volgende in:

Water

Watermonsters zijn met behulp van een Oasis HLB kolom geëxtraheerd en gezuiverd. Hierna volgde een concentratiestap en een clean-up met actieve kool. Het eindextract is uiteindelijk geanalyseerd met behulp van LC-MS-ESI.

Vis

Voor aal zijn per locatie de filets van de gevangen aalmonsters verzameld en samengevoegd tot één monster. Voor baars geldt dat per locatie de gevangen hoeveelheid baars met een gehaktmolen is vermalen tot één monster. Dit laatste geldt eveneens voor snoek.

Na homogeniseren is 1-5 g monster genomen en geëxtraheerd door middel van ultrasone extractie met acetonitril. Vervolgens zijn de extracten gedroogd over een glasfilter met natriumsulfaat waarna er een opschoningstap met actieve kool plaatsvond. Het eindextract is geanalyseerd met behulp van LC-MS-ESI.

Slib

De sedimentmonsters zijn gefractioneerd waarna de fractie <63 µm is gevriesdroogd. De gevriesdroogde monsters zijn geëxtraheerd door middel van ultrasone extractie met acetonitril. Vervolgens zijn de extracten gedroogd over een glasfilter met natriumsulfaat en opgeschoond met actieve kool. Het PFOS gehalte in de extracten is hierna bepaald met behulp van LC-MS-ESI.

4. Resultaten en Discussie

Tabel 2: Lengte en gewicht van de verzamelde vissen

Locatie	Soort	Aantal	Gewicht (g)			Lengte (cm)		
			Gem	Min	Max	Gem	Min	Max
9853	Aal	17	145	15	414	38.9	20.8	59.7
9853	Baars	20	25	5	38	12.9	7.8	21.3
9855	Baars	20	8	4	23	6.8	5.0	10.0
9869 (referentie)	Aal	18	245	110	344	49.2	38.4	54.5
9872	Aal	15	315	157	474	52.6	41.5	59.5
9872	Aal >60cm	5	620	457	988	65.3	61.0	75.2
9872	Snoek	2	132	127	137	27.0	26.6	27.3
9872	Baars	24	70	20	202	16.3	11.4	23.5

Bij de bemonstering op locatie 9872 was het opvallend dat, hoewel het hele beviste traject met het referentietraject vergelijkbaar was, er vanaf het loospunt stroomafwaarts de eerste kilometer van het traject geen aal is aangetroffen. Na deze eerste kilometer werd er echter wel weer genoeg aal aangetroffen waardoor er voor dit traject wel gehalten konden worden gerapporteerd. Bij het referentietraject 9869 werd ruim voldoende aal over het hele traject aangetroffen.

Tabel 3: Analyse resultaat in slib en in de verzamelde vissen

Monsterlocatie	Slib (μg PFOS/kg dw)	Aal (μg PFOS/kg)	Aal >60cm (μg PFOS /kg)	Baars (μg PFOS/kg)	Snoek (μg PFOS/kg)
9855	120			370	
9857	160				
9862	860				
9864	8400				
9869 (referentie)	6.5	30			
9872	14	400	400	1500	760
9853	16	100		630	
9870	11				
9871	230				

De concentraties PFOS in het water waren gedurende de meetcampagne voor alle locaties en trajecten $<1 \mu\text{g/l}$.

Traject 9869 is een bovenstrooms traject welke als referentiegebied dient. Als de hier gevonden concentraties PFOS in aal en sediment (tabel 3) worden vergeleken met die van een eerdere grootschalige studie van rivieren en waterwegen in heel Nederland uit 2007 (tabel 4) dan blijkt dat in dit referentiegebied de PFOS concentraties vergelijkbaar zijn.

De concentratie van PFOS in aal bij traject 9872 is met $400 \mu\text{g/kg}$ echter bijna 7x hoger dan de hoogst gemeten waarde bij de studie uit 2007 en 12.5x zo hoog als het landelijk gemiddelde. Ook in het geval van de aal bij traject 9853 welke enkele kilometers verder benedenstrooms ligt, is er met een concentratie van $100 \mu\text{g/kg}$ ook sprake van een verhoogd gehalte.

Tabel 4: Gemiddelde waarden gevonden in Nederland in 2007 vergeleken met de referentielocatie (9869) (uit Kwadijk e.a., in prep).

	Slib	Water	Aal
	µg/kg	ng/l	µg/kg
Gemiddelde concentratie	3.7	15	31.9
Min-max	1.1 - 8.7	6.5 – 32	7.1 - 58
Aantal metingen	19	20	21
Referentie Locatie (9869)	6.5		30

Voor baars zijn er geen vergelijkbare studies uitgevoerd, de waarden in baars (en snoek) op locatie 9872 zijn erg hoog, wat aantoont dat een hoog vetgehalte geen voorwaarde hoeft te zijn voor de ophoping van PFOS. De geconstateerde hoge concentratie in deze vissen kan mede worden veroorzaakt door de plaats in de voedselketen; de vissen zijn pure carnivoren (visetend). Absoluut gezien zijn deze waarden erg hoog vergeleken met literatuurdata voor schone gebieden. Bij een eerdere calamiteit met blusmiddel in Canada in 2000 werden zeven maanden na de calamiteit in vislever PFOS concentraties tussen de 2000 en 40000 µg/kg aangetroffen (Moody et al 2002). De concentraties PFOS in (vis)lever is doorgaans een factor 5 hoger dan in spierweefsel (Martin et al 2003). Dit onderschrijft dat de PFOS concentratie in baars bijzonder hoog is.

De achtergrondverhoudingen in PFOS die worden gevonden in aal, sediment en water op de referentielocatie 9869 in dit onderzoek (tabel 3) zijn van de zelfde orde van grootte als de gemiddelde waarden in Nederland (tabel 4). Na de plotselinge extreme PFOS concentraties van 1 - 4 µg/l in het water gemeten tijdens de calamiteit tussen 17 en 26 juli 2008 zijn de concentraties in water weer sterk gedaald. Tijdens de zuivering van de PFOS verontreinigde opslagbassins zijn waarden in de Ringvaart van ongeveer 0.05 µg/l gemeten op 12 maart 2009. Deze piek in PFOS concentratie in het water heeft geleid tot verhoogde PFOS concentraties in sediment en in vis, in vergelijking met de referentielocatie. De dalende PFOS concentratie in water suggereert dat het watersysteem zich langzaam stabiliseert, maar normale achtergrondconcentraties in vis zullen waarschijnlijk pas optreden als de concentraties in het sediment ook zijn gedaald naar achtergrondwaarden. Met een halfwaardetijd van 15 dagen (Martin et al 2003) in niet gecontamineerd water met niet gecontamineerd voedsel zou de concentratie in de vis na ongeveer 60 dagen weer op 'normaal' niveau kunnen zitten. In dit geval is echter zeer waarschijnlijk dat in het hele watersysteem sprake is van verhoogde gehalten die langzaam dalen (in water, sediment en in prooidieren). Hierdoor zal de afname van PFOS gehalten tot de normale achtergrondwaarden in werkelijkheid veel langer duren.

De tijd benodigd voor de daling van PFOS concentraties in het sediment naar achtergrondwaarden is erg lastig in te schatten. Hieronder is met sterk vereenvoudigde aannames een berekening uitgevoerd:

Op locatie 9872 (de Ringvaart) is de PFOS concentratie in het gedroogde slib 14 ng/g. Gezien de concentratie van 6.5 ng/g op de referentielocatie 9869 zou er in totaal dus ongeveer 7.5 ng/g kunnen uitspoelen naar de waterlaag toe ("nalevering"). 1 liter nat slib bevat ongeveer 200 gram droog sediment (vocht percentage voor dit monster was 80 %). Er is dus 2800 ng (200 x 14 ng = 2800ng) aan PFOS in 1 liter slib aanwezig. Uitgaande van een diepte van de Ringvaart van 4.5 m staat er boven bodem voorgesteld als één liter slib (beschouwd als een kubus van 1000 ml) een waterkolom van ongeveer 45 liter. Bij een instelling van het theoretische evenwicht tussen slib en water (evenwicht 500:1) zal er in eerste instantie 5.6 ng/l vanuit het slib naar het water uitspoelen. Dit is dus 45*5.6 is 252 ng vanuit het slib naar de waterkolom. Echter, het water dat langsstroomt is niet vrij van PFOS. Als wordt aangenomen dat het slib en water stroomopwaarts (de referentielocatie) gelijk is in samenstelling, met een PFOS concentratie van 1300 ng per liter slib, dan zit in het water al 2.6 ng/l. Daarom zal maar 252 min 117 is 135 ng PFOS per verversing uitspoelen.

De nieuwe hoeveelheid PFOS in 1 liter slib is dan 2800-135=2665 ng. Bij een constante verdelingsfactor tussen water en sediment gaat er dan bij elke volgende verversing minder PFOS vanuit het slib naar het water. Deze afname per verversing wordt steeds lager naarmate de concentratie in het slib dat van de referentielocatie benadert. Na 61 verversingen bedraagt de concentratie in het sediment 1305 ng per liter en neemt met 30 extra verversingen slechts af tot 1300 ng/liter.

In totaal duurt het dan ongeveer 90 verversingen om in het sediment uit te komen op een concentratie van 6.5 ng/g. In de Ringvaart, die voortdurend wordt doorgespoeld, duurt dit ongeveer een half jaar. In de sloten zal de verversing lager zijn en zullen de concentraties in de waterkolom waarschijnlijk gedurende langere tijd hoger blijven. Ook zijn er locaties met een veel hogere PFOS concentratie in het sediment. Nalevering zal op die locaties gedurende langere tijd een probleem blijven. In de praktijk zal volledige menging van de waterkolom (evenwicht tussen slib en waterkolom volledig ingesteld) niet snel optreden en zullen meer verversingen nodig zijn om het sediment schoon te spoelen. Daarentegen kan de flux van PFOS van sediment naar de waterfase ook veel hoger zijn als het water, waarmee de ringvaart wordt doorgespoeld, veel schoon zwevend stof bevat. PFOS zal aan dit zwevend materiaal absorberen, wat resulteert in een veel hogere PFOS afvoer per verversing en daarmee een snellere uitputting van het slib. Ook opwerveling van slib door bv scheepvaart, gecombineerd met een hoge waterafvoer kan zorgen voor een snellere afname van de sedimentconcentratie.

5. Conclusies

De PFOS concentraties in de vis en bodem monsters genomen op de referentielocatie (9869) komen overeen met achtergrondconcentraties gevonden tijdens een eerdere Nederlandse studie (Kwadijk e.a., in prep).

De concentraties gevonden in de overige locaties zijn alle significant hoger dan de referentielocatie. In vis zijn de hoogste concentraties gevonden op de locatie naast het Schiphol bedrijventerrein (9872) wat erop wijst dat de bron van de verhoogde concentraties zich hier bevindt. Dit wordt verder bevestigd door de hoge concentraties gevonden in sloten op het Schiphol terrein zelf, en dan vooral op locatie 9864.

Laboratoriumtests laten een bioconcentratiefactor van 1100 ± 150 zien voor forel (Martin et al., 2003). Bioaccumulatiefactoren berekend voor aal in de studie uit 2007 komen op 2200 (Kwadijk in prep). Gezien de hoge gehalten welke tijdens de calamiteit in het water gemeten zijn (enkele $\mu\text{g/l}$) is het dan ook zeer waarschijnlijk dat de verhoogde concentraties in de vis door deze calamiteit veroorzaakt zijn.

De relatie tussen PFOS concentraties in vis, water en bodem is slechts op een paar locaties bepaald, maar wel is duidelijk dat een verhoogde PFOS concentratie in het slib tov de referentie locatie resulteert in meer PFOS in de vis. Deze relaties zijn ook in eerder onderzoek aangetoond.

De data laten zien dat een deel van de geloosde PFOS nu in slib en biota is opgehoopt. Biota, waarvan vis de belangrijkste vormt, zal pas schoon worden als de waterconcentratie is gedaald tot achtergrondwaarden. De waterconcentratie zal pas naar achtergrondwaarden dalen als de nalevering uit het sediment stopt. De hoeveelheid PFOS in slib, hoewel slecht gekwantificeerd, en de theoretische benadering van de snelheid van uitspoeling suggereert dat er geruime tijd (ongeveer een half jaar) nalevering vanuit het sediment in de Ringvaart naar het water kan optreden. De sterk verhoogde concentraties in vis zullen gedurende die tijd door excretie en groeiverdunning ook langzaam dalen. In welke mate en voor hoelang dit proces nog optreedt op de andere verontreinigde locaties is sterk afhankelijk van plaatselijke condities zoals de PFOS concentratie in het sediment, verversingstijd en menging van het bovenstaande water. Zo kan bij locatie 9864 met een veel hogere PFOS concentratie in het slib een langdurige en grotere nalevering aan het water plaatsvinden. Een heranalyse van de locaties kan meer duidelijkheid verschaffen over de snelheid van de uitspoeling (nalevering) processen en de daarmee gepaard gaande verlaging van PFOS concentraties in vis.

6. Kwaliteitsborging

IMARES beschikt over een ISO 9001:2000 gecertificeerd kwaliteitmanagementsysteem (certificaatnummer: 08602-2004-AQ-ROT-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2009. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV Certification B.V. Het laatste controlebezoek vond plaats op 23-25 april 2008. Daarnaast beschikt het chemisch laboratorium van de afdeling Milieu over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2005 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 2009 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997; deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie. Het laatste controlebezoek heeft plaatsgevonden op 5 oktober 2007. Voor PFOS heeft IMARES (nog) geen certificering aangevraagd; de criteria die we voor de analyse van PFOS hanteren zijn echter vergelijkbaar met die van geaccrediteerde stoffen.

Specifiek voor de LC-MS analyse van PFOS wordt er gebruik gemaakt van ¹³C-gelabelde PFOS als interne standaard wat zorgt voor een betrouwbaar analyse resultaat. Tevens worden bij iedere serie monsters een intern referentie monster, een blanco en een duplo monster meegenomen. Daarnaast doet IMARES regelmatig mee aan ringtesten voor PFOS, met goede resultaten.

Referenties

Higgins, C.P., et al., *Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(11): p. 3946-3956.

Higgins, C.P. and R.G. Luthy, *Sorption of perfluorinated surfactants on sediments*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(23): p. 7251-7256.

Houde, M., et al., *Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(11): p. 3463-3473.

Kwadijk, C.J.A.F., Korytár, P., Koelmans, A.A., *Spatial Distribution of Perfluorinated Compounds in the Aquatic Environment*. SETAC North American Meeting 19 Nov 2008 Platform Presentation

Lau, C., et al., *Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings*. Toxicological Sciences, 2007. **99**(2): p. 366-394.

Martin, J.W., et al., *Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003. **22**(1): p. 196-204.

Moody, C.A., et al., *Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(4): p. 545-551.

Verantwoording

Rapport C064/09
Projectnummer: 4395102401

Verantwoording

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het betreffende afdelingshoofd van Wageningen IMARES.

Akkoord: drs. J.H.M. Schobben
Afdelingshoofd Milieu

Handtekening:

Datum:



Akkoord: dr. ir. T.P. Bult
Afdelingshoofd Visserij

Handtekening:

Datum:

Aantal exemplaren:	8
Aantal pagina's:	14
Aantal tabellen:	4
Aantal figuren:	2
Aantal bijlagen:	0