

## Dynamiek van PFAS in de Maas en Rijn

*Tessa Pronk, Elvio Amato (KWR), Rona Vink (Evides), Koen Zuurbier (PWN)*

**Concentraties van verschillende PFAS in het Nederlandse deel van het stroomgebied van Rijn en Maas variëren met de tijd en per locatie. Met regressiemodellen en correlatieanalyses is onderzocht onder welke omstandigheden concentraties veranderden, hoe vaak er een onverklaard hoge concentratie van een PFAS werd aangetroffen, en welke stoffen in dat geval samen variëren. In het Nederlandse deel van de Maas en in de Rijn bij het Markermeer blijken PFAS-concentraties toe te nemen, wat de noodzaak onderstreept om lozingen van dit soort stoffen te beperken. Het onderzoek illustreert ook de positieve werking van het Europese verbod op het gebruik van PFOS.**

PFAS zijn een groep door de mens gemaakte chemische stoffen. Door de sterke koolstof-fluorverbindingen zijn PFAS-moleculen zeer stabiel. Hun gefluoreerde koolstofstaart is zowel water- als vetafstotend. De gunstige eigenschappen van PFAS vinden sinds enkele decennia veel verschillende toepassingen. Zo worden ze op grote schaal gebruikt om textiel waterafstotend te maken, pannen een antiaanbaklaag te geven of branden efficiënt te blussen. PFAS zijn echter een punt van toenemende zorg. Verschillende PFAS hebben in Nederland de status van zeer zorgwekkende stof (ZZS). Wetenschappelijke studies wijzen uit dat PFAS effecten kunnen hebben op ecosystemen, gewassen en de volksgezondheid [1]. Helaas is er nog veel onduidelijk over de precieze herkomst van PFAS in oppervlaktewater. Een analyse rond dynamiek en patronen kan wel uitwijzen of bronnen van PFAS naar verwachting constant zijn of variabel, en hoe voorspelbaar de PFAS zich gedragen aan de hand van omstandigheden in oppervlaktewater. Deze analyses rond dynamiek en patronen zijn geïnitieerd vanuit de 'Contactgroep PFAS' van de gezamenlijke drinkwaterbedrijven. Voor de analyse heeft KWR Water Research Institute concentratiegegevens van PFAS gebruikt (zie tabel 1). Deze zijn gemeten bij Nederlandse Rijn- en Maaslocaties in de afgelopen zeven jaar (2015-2022) en ter beschikking gesteld door de Vereniging van Rivierwaterbedrijven, secties RIWA-Rijn en RIWA-Maas.

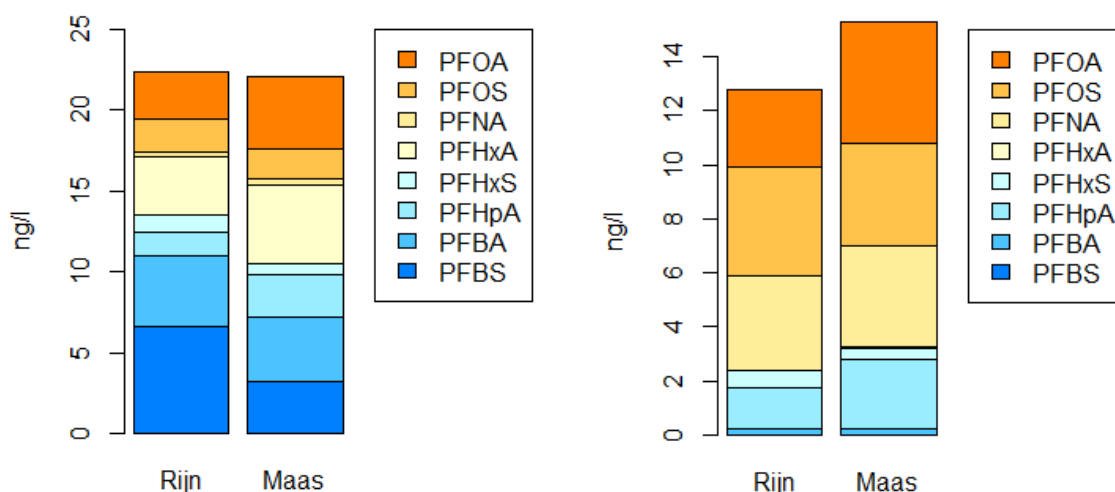
Tabel 1. PFAS en afkortingen gebruikt in dit artikel. De Aquo-standaard (Aquo) is de Nederlandse standaard voor het uitwisselen van gegevens binnen de watersector. De alternatieve code wordt gebruikt in de drinkwatersector

CAS-nummer	Code (Aquo)	Alternatieve code	Standaardstofnaam (Aquo)
375-22-4	PFBA	PFBA	perfluorbutaanzuur
2706-90-3	PFPA	PFPeA	perfluorpentaanzuur
307-24-4	PFHxA	PFHxA	perfluorhexaanzuur
375-85-9	PFHpA	PFHpA	perfluorheptaanzuur
335-67-1	PFOA	PFOA	perfluoroctaanzuur
375-95-1	PFNA	PFNA	perfluornonaanzuur
375-73-5	PFBS	PFBS	perfluorbutaansulfonzuur
335-76-2	PFDA	PFDA	perfluordecaanzuur
2706-91-4	PFC5asfzr	PFPeS	perfluor-1-pentaansulfonzuur
355-46-4	PFHxS	PFHxS	perfluorhexaansulfonzuur
1763-23-1	PFOS	PFOS	perfluoroctaansulfonaat
76-05-1	TFHAc	TFA	trifluorazijnzuur
13252-13-6	FRD-903	GenX	2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propionzuur

### Structurele verschillen tussen Rijn en Maas

Als eerste is gekeken naar de PFAS-‘vingerafdruk’ voor de Rijn en de Maas. Deze is gevisualiseerd in afbeelding 1. De PFAS-vingerafdruk is uitgerekend voor alle PFAS in die jaren waarvoor er voldoende bruikbare data waren. In sommige jaren werden er op sommige locaties geen PFAS gemeten. Dit resulteerde in de keuze voor een vingerafdruk van in totaal acht PFAS-stoffen, over de jaren 2019-2020. De vingerafdruk is uitgerekend als mediane concentratiewaarde per rivier, voor alle meetlocaties samen (afbeelding 1a).

De PFAS-vingerafdruk kan ook op een andere manier gevisualiseerd worden. Het is namelijk bekend dat niet alle PFAS toxicologisch even relevant zijn [2]. Daarom wordt vaak een correctiefactor toegepast op de concentratie, waarbij de concentratie wordt gerelateerd aan de toxiciteit van perfluoroctaanzuur (PFOA). De vingerafdrucken in afbeelding 1a zijn naast ng/l daarom ook uitgedrukt in ‘PFOA-equivalenten’ (afbeelding 1b). Dit geeft een maat om de schadelijkheid van verschillende PFAS te kunnen vergelijken [2].

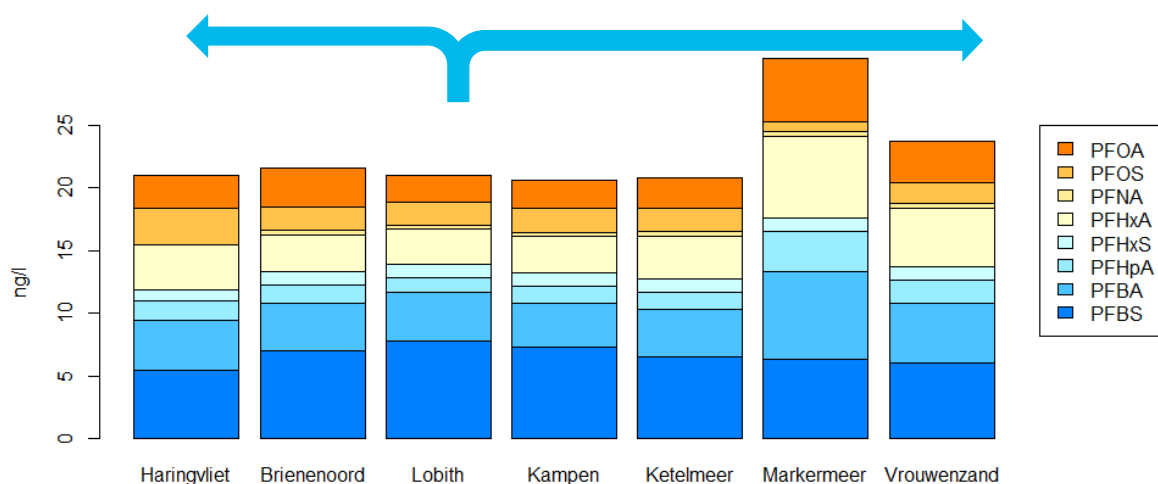


Afbeelding 1. Links: mediane concentraties (ng/l) over 2019-2020 voor alle locaties waar PFAS zijn gerapporteerd in zowel Rijn als Maas. Rechts: mediane concentraties uitgedrukt in PFOA-equivalenten

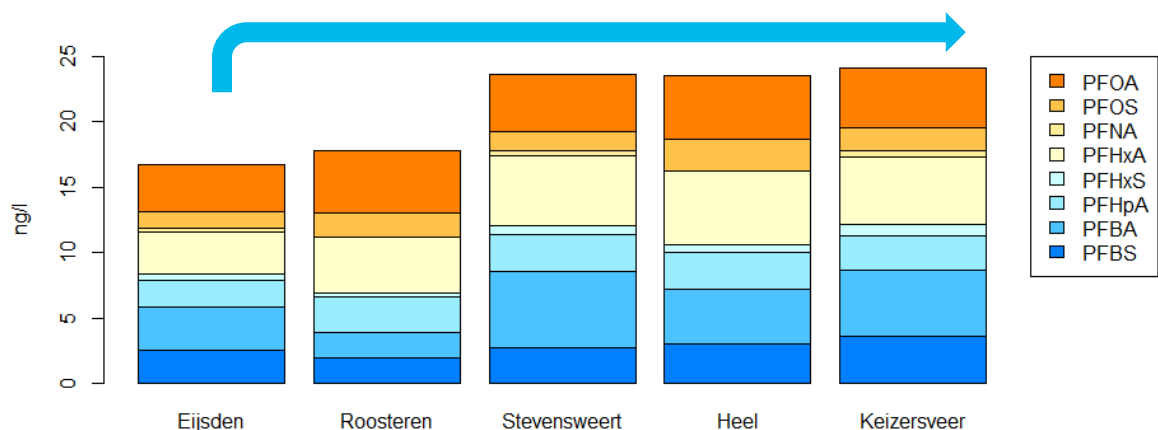
De vier PFAS met de hoogste concentraties in zowel Maas als Rijn zijn PFOA, PFHxA, PFBA en PFBS. De PFAS-vingerafdruk verschilt licht tussen Rijn en Maas. Vooral PFBS wordt in hogere concentraties aangetroffen in de Rijn. In de Maas worden juist hogere concentraties PFOA, PFHpA en PFHxA aangetroffen. Dit duidt op een (deels) unieke belasting met PFAS per rivier. Uitgedrukt in PFOA-equivalenten zijn, op basis van de tot dusver in voldoende mate gemeten soorten PFAS, de vier toxicologisch meest relevante PFAS in zowel Rijn als Maas PFOA, PFOS, PFNA en PFHpA.

Langs de rivierlopen van de Rijn en Maas zijn verschillende meetlocaties. Voor deze locaties is dezelfde PFAS-vingerafdruk als in afbeelding 1 gevisualiseerd in afbeeldingen 2 en 3. In afbeelding 2 is te zien dat de concentraties op meetlocaties in de (takken van de) Rijn vrij constant zijn, met uitzondering van het meer regionaal gevoede Markermeer, waar duidelijk hogere PFAS-concentraties gemeten zijn (met name PFOA, PFHxA, PFHxS, PFBA). Dit werkt door in de gemeten concentraties in het IJsselmeer (Vrouwenzand, maar ook merkbaar in Andijk).

In afbeelding 3 is te zien dat de totale concentratie van de beschouwde PFAS in de Maas stroomafwaarts telkens met grotere of kleinere stappen omhoog gaat, wat het eerdere onderzoek van KWR [4] bevestigt dat er een significante toename is van de totale PFAS-concentraties tussen Luik (innamepunt Monsin) en benedenstrooms gelegen innamepunten voor drinkwatervoorziening.



Afbeelding 2. Mediane concentraties (ng/l) over 2019-2020 per locatie voor gerapporteerde PFAS in de Rijn. Op locatie Haringvliet was de mediaan van de meetdata van PFNA kleiner dan de rapportagegrens. Blauwe pijlen geven de stroomrichting aan vanaf grenslocatie Lobith. Enerzijds via de Lek/Waal naar zee (Brienoord, Haringvliet), anderzijds via de IJssel naar het Ketelmeer, Markermeer en Vrouwenzand (IJsselmeer)



Afbeelding 3. Mediane concentraties (ng/l) over 2019-2020 per locatie voor gerapporteerde PFAS in de Maas. Op locaties Roosteren en Heel was de mediaan van de meetdata van PFNA kleiner dan de rapportagegrens. De blauwe pijl geeft de stroomrichting aan vanaf grenslocatie Eijsden

De verhoogde PFAS-concentraties tussen verschillende locaties betekenen dat er emissiebronnen zijn in het Nederlandse deel van het stroomgebied van de Rijn bij het Markermeer en van de Maas. Verlaagde concentraties, zoals PFOS tussen Ketelmeer en Markermeer of PFBS tussen Eijsden en Roosteren, geven aan dat er waarschijnlijk verdunning optreedt door water met lagere concentraties van bepaalde PFAS.

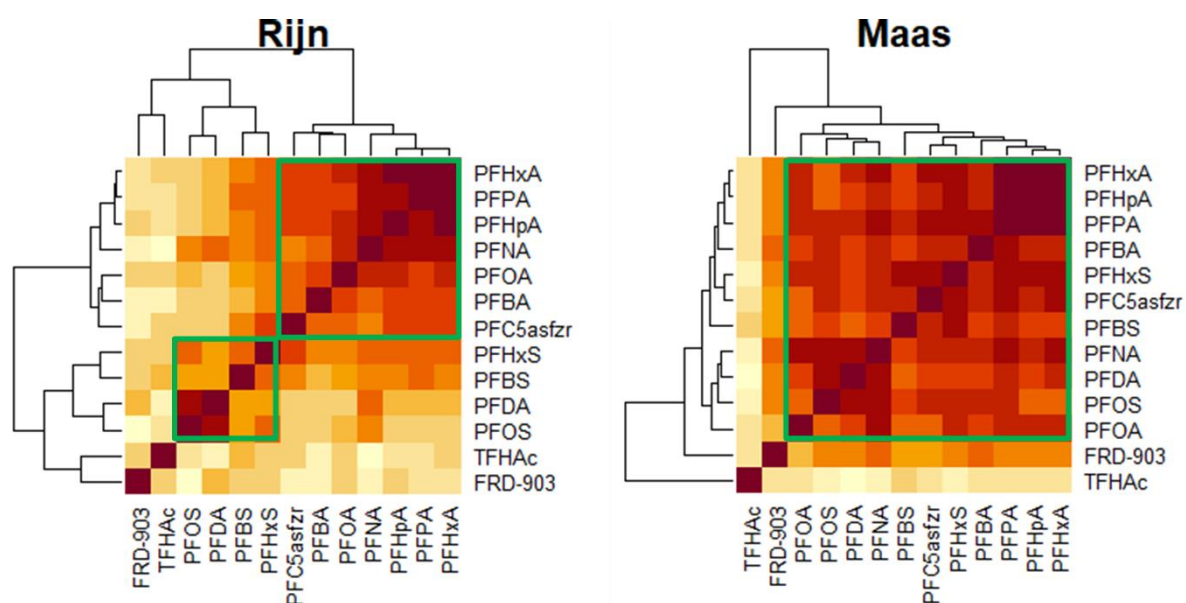
In het onderzoek zijn de concentratieverdelingen in de periode 2017 t/m 2022 beschouwd voor diverse locaties, inclusief drinkwaterinnamepunten. Hieruit blijkt dat alle (significante) trends over de meest recente vier jaren (2019-2022) duiden op een lichte afname over de tijd in concentraties: in de Maas PFBA, PFPA, PFHxA, PFOA, PFDA en in de Rijn PFHxA, PFOA, PFNA, PFC5asfzr (PFPeS), PFHxS, PFOS, PFDA. Ruimtelijk gezien werden voor diverse PFAS recente (2019-2022) lokale verhogingen van concentraties gevonden ten opzichte van de grenslocaties, zoals in de Maas stroomopwaarts van Brakel PFHxA en PFBS, bij Roosteren PFOA, bij Stevensweert PFNA, bij Heel PFOS, bij Keizersveer PFC5asfzr en PFHxS. In de Rijn werden verhogingen gevonden stroomopwaarts van Kampen van PFOA, bij het Markermeer van PFBA, PFPA, PFHpA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFC5asfzr, bij Ketelmeer-west PFPA

en PFHxA, bij Nieuwegein PFDA, PFOS, PFNA, PFOA, bij Andijk PFOS. In sommige gevallen waren deze verhogingen niet erg hoog maar wel consistent. Deze bevindingen bieden handvatten voor nader onderzoek naar bronnen in Nederland.

### Gecorreleerde PFAS-concentraties

De tweede analyse die is uitgevoerd, was een correlatieanalyse. Als twee stoffen hetzelfde patroon vertonen door de tijd en over de meetlocaties, onafhankelijk van de hoogte van de concentraties, dan kunnen we zeggen dat de concentraties correleren. Op deze manier komt naar voren hoe de variaties van individuele PFAS-concentraties gelijk zijn aan die van andere stoffen. Uit deze correlatieanalyse van de concentraties blijkt dat PFAS sterker correleren met andere PFAS dan met alle andere gemeten parameters, inclusief andere microverontreinigingen (niet getoond).

Door te clusteren op basis van correlatiecoëfficiënten van een individuele PFAS-stof met elke andere PFAS-stof, kunnen groepen van correlerende PFAS ontdekt worden. De resultaten zijn in afbeelding 4 gevisualiseerd als een 'heatmap'. De zuren PFHpA, PFHxA, PFPA clusteren in zowel de Rijn als de Maas onderling extra goed, net als PFOS en PFDA. De PFAS-stoffen TFHAc (TFA) en FRD-903 (GenX) clusteren het minst goed met de andere PFAS.



Afbeelding 4. Clustering van PFAS in de Rijn (links) en de Maas (rechts), gebaseerd op correlaties tussen concentraties. Hoe donkerder de kleur, hoe meer de concentratiepatronen van stoffen op elkaar lijken. Groene vierkanten geven sterke clusters aan, gebaseerd op visuele inspectie. De dendrogrammen bovenaan en links in de figuur geven de overeenkomsten tussen PFAS aan en zijn een andere manier om de clustering te visualiseren. Hoe lager de aftakking, hoe meer gelijkenis

De hoge correlatie tussen PFAS onderling wijzen erop dat ofwel de emissies van deze PFAS, of de factoren die de concentratie bepalen nadat ze in het milieu zijn terechtgekomen, vergelijkbaar zijn. In het eerste geval is de gemeten concentratie afhankelijk van emissiefrequentie en -hoogte en specifieke combinaties van PFAS in bijvoorbeeld productieprocessen. In het laatste geval is de gemeten concentratie vooral afhankelijk van stoffeigenschappen en milieuomstandigheden. Het feit dat in de Maas hogere clusteringcoëfficiënten tussen PFAS voorkomen, kan te maken hebben met de grotere

variatie in afvoer van deze rivier en het verband tussen PFAS-concentraties en deze rivierafvoer. Dit wordt in de volgende paragraaf nader toegelicht.

### **Constance bronnen en individuele incidenten**

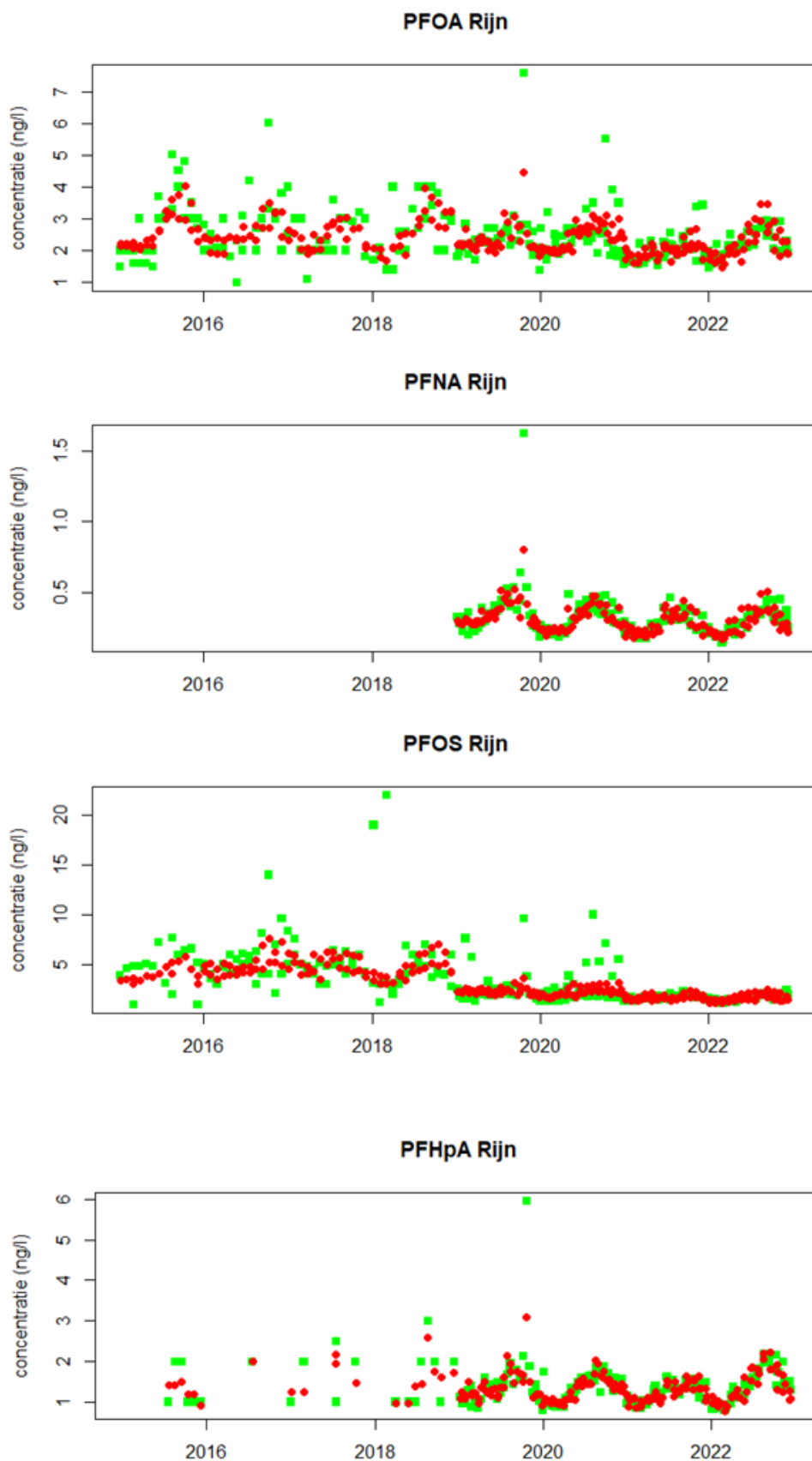
Het feit dat PFAS-concentraties correleren (afbeelding 4) geeft aan dat de concentraties niet onafhankelijk of willekeurig variëren. De oorzaak van de variatie is niet bekend. Met een regressiemodel kan in meer detail worden gekeken hoe groot de variatie is en waarmee deze is geassocieerd. In zo'n model wordt gekeken of de variabiliteit van een specifieke PFAS te koppelen is aan andere variabelen, in dit geval de gemeten omstandigheden. Voor deze analyse zijn naast variabelen in de datasets zelf ook data van het Koninklijk Nederlands Meteorologisch instituut (KNMI) gekoppeld.

In een model is het logischer om met vracht (gram PFAS per dag) te werken dan met concentratie (nanogram per liter). De vracht is namelijk de daadwerkelijke belasting van het water, onafhankelijk van eventuele verdunning of concentreren door veranderde rivierafvoeren. Elke voorspelde vracht kan eenvoudig weer teruggerekend worden naar concentratie, door de vracht te delen door de rivierafvoer.

De variatie in PFAS-vrachten in Rijn en Maas blijkt vrij nauwkeurig te relateren aan een aantal omgevingsvariabelen. Rivierafvoer is daarbij de belangrijkste. Voor de vracht geldt grofweg dat in elke liter extra afvoer ook een kleine hoeveelheid extra PFAS aanwezig is. PFAS zijn wijdverbreid aanwezig in het milieu en processen als afspoeling, uitspoeling of neerslag zouden hier verantwoordelijk voor kunnen zijn. Ook geleidbaarheid (EGV), temperatuur en totaal organisch gehalte (TOC) van het water kunnen gelinkt worden aan variatie in PFAS-vracht. Deze andere variabelen verbeteren de nauwkeurigheid van het model (ten opzichte van alleen rivierafvoer) met 10 tot 45%, afhankelijk van de PFAS. Incidenteel verklaren enkele andere variabelen, zoals windsnelheid of flinke regenval na langere droogte, ook iets van de variërende vracht (niet getoond).

Een correlatie is niet per se een oorzakelijk verband. Deze verbanden vragen om verdiepend onderzoek om onderliggende oorzaken van variaties in vrachten PFAS te verklaren. Als laatste zijn de locatie en het jaar van de meting verklarend voor de PFAS-vracht. Dit betekent dat er een structurele verhoging of verlaging in de PFAS-vracht is tussen sommige locaties en jaren, die niet toe te schrijven is aan een van de hierboven genoemde variabelen. Dit duidt op structurele wijzigingen in PFAS-emissies richting oppervlaktewater tussen jaren of locaties.

Delen van de vracht door de rivierafvoer is nodig om in de regressiemodel-uitkomsten van vracht naar concentratie te gaan. Voor de concentratie speelt de verdunning van de vracht een grote rol, zo blijkt. Bij lage rivierafvoer is de concentratie hoog, wat logisch te verklaren is door minder verdunning van de vracht, en vice versa. In afbeelding 5 worden, als voorbeeld, de door de regressiemodellen voorspelde concentraties voor de Rijn getoond voor de vier PFAS die toxicologisch het meest belangrijk zijn (zie afbeelding 1). Grofweg is in de winter de concentratie laag (veel verdunning) en in de zomer hoog (weinig verdunning). De meest recente PFOS-concentraties (na 1-1-2019) in de Rijn daarentegen zijn constant en laag (afbeelding 5). Het lijkt erop dat op dat moment een specifieke bron abrupt is gestopt met het uitstoten van PFOS. Beschikbare gegevens van een van de laboratoria impliceren ook dat er per deze datum geen aangepaste meetmethode is gebruikt. Dit is in lijn met het verbod op gebruik van PFOS in veel toepassingen sinds 2008. Voor PFOA geldt ook een verbod in consumentenproducten sinds 2020, maar hiervan is (nog) geen duidelijke vermindering te zien.



Afbeelding 5. Variatie PFHpA, PFOA, PFOS en PFNA voor locaties Lobith, Nieuwegein en Kampen (locaties samen in de afbeelding geplot) verklaard met een regressiemodel. Groen: gemeten concentraties (boven de rapportagemijet), rood: voorspelde concentraties aan de hand van omgevingsvariabelen

In afbeelding 5 is te zien dat voor deze PFAS nog enkele zeer verhoogde concentraties gemeten worden, ten opzichte van verwachte concentraties op basis van de modeluitkomst in de regressiemodellen. Voor de Rijn, waar de meeste metingen beschikbaar waren, is dit gekwantificeerd. In 1 (PFDA) tot 8 (TFHAc cq TFA) procent van de PFAS-metingen worden zeer hoge concentraties gevonden die niet met de modellen verklaard kunnen worden. Deze afwijkingen kunnen gezien worden als mogelijke 'pieklozingen' of 'incidenten'. De incidenten die op deze manier zijn vastgesteld in de Rijn zijn grotendeels uniek voor de individuele PFAS. Met andere woorden: in dezelfde meting komen over het algemeen niet meerdere incidenten met verschillende PFAS voor. Een uitzondering is een hoge concentratie eind 2019, die voor alle PFAS te zien is in de Rijn (afbeelding 5). Dit was een meting bij meetlocatie Kampen, in week 42 van 2019. Het is niet bekend wat dit incident heeft veroorzaakt. Omdat PFAS-concentraties in deze oppervlaktewateren over het algemeen goed met elkaar correleren (afbeelding 4) zijn de incidenten mogelijk veroorzaakt door emissies uit industriële productie of gebruik van individuele PFAS. Dit is belangrijk om te weten als men zulke incidenten wil voorkomen en naar bronnen zoekt. Omdat deze afwijkingen soms 3 tot 4 maal hoger zijn dan reguliere concentraties kan de totale bijdrage op de jaarvrucht relatief groot zijn.

In toekomstige analyses om PFAS in oppervlaktewateren te modelleren, kunnen variabelen worden toegevoegd die de omgeving rondom het meetpunt structureel beschrijven, zoals bevolkingsgrootte, PFAS-gerelateerde industrie, de bijdrage van rioolwater aan een meetlocatie [3], landgebruik, bodemtype en/of aanwezigheid van wegen. Een belangrijke indicator voor industriële invloeden zijn PFAS-precursoren. Als hiervoor voldoende betrouwbare metingen beschikbaar komen, zou het mogelijk zijn om precursorconcentraties mee te nemen als verklarende variabelen voor persistente PFAS. Hiermee zou een deel van de variatie weer meer specifiek toegewezen kunnen worden aan precursoren.

### **Hoe nu verder?**

Om het huidige verklarende regressiemodel om te zetten in een voorspellend regressiemodel voor PFAS-concentraties, moeten eerst de relaties van elk van de betrokken variabelen met voorspelbare processen (zoals afvoer, regenval, verdamping, grondwater/smeltwaterbijdrage) worden vastgesteld. Als de variabelen kunnen worden voorspeld, kunnen de PFAS-concentraties ook worden voorspeld, in verschillende scenario's.

Het blijft natuurlijk ook de vraag waar de PFAS vandaan komen. Wat zijn de belangrijkste bronnen en emissies? Een gedegen toewijzing van PFAS-concentraties en -vrachten aan specifieke emissiebronnen wordt op dit moment gehinderd door lage meetfrequenties en hoge aantoonbaarheidsgrenzen, in combinatie met weinig meetlocaties op strategische plekken in de stroomgebieden van Maas en Rijn. Daarnaast is er in Nederland ook geen goede emissieregistratie waarin bronnen van PFAS zijn opgenomen. Dit vraagt om aanvullende monitoring van een brede groep PFAS-verbindingen in regionaal oppervlaktewater en afvalwaterzuiveringen door waterbeheerders om het inzicht ten aanzien van PFAS in het watersysteem en emissiebronnen te vergroten. Uit het voorbeeld van PFOS in de Rijn is helder dat regulering uiteindelijk zeer effectief is om de aanwezigheid van PFAS in oppervlaktewater sterk te verlagen. Dit onderstreept nogmaals de noodzaak van het beoogde Europese totaalverbod op PFAS en extra inzet om via vergunningverlening, toezicht en handhaving meer grip te krijgen op lozingen van dit soort Zeer Zorgwekkende Stoffen.



## Referenties

1. Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling (2013). *Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety*. OECD Environment Directorate. OECD/UNEP Global PFC Group. [https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC\\_FINAL-Web.pdf](https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf)
2. Bokkers, B.G.H. et al (2019). *Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food contact materials*. RIVM Letter report 2018- 0181 <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0181.pdf>
3. Coppens, L. J. C., Gils J. A. G. van, Laak T. L. ter, Raterman B. W., Wezel A. P., van (2015). 'Towards spatially smart abatement of human pharmaceuticals in surface waters: Defining impact of sewage treatment plants on susceptible functions'. *Water Research*, 81, 356-365, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.061>.
4. Amato, E., Hoondert, R. P. J., Béen, F. M. (2023). *Statistische analyse PFAS-concentraties in de Maas*. KWR RAPPORT - KWR 2023.003 <https://library.kwrwater.nl/publication/69663926/statistische-analyse-pfasconcentraties-in-de-maas/>