



Ministerie van Verkeer en Waterstaat

Rijkswaterstaat

Geperfluoreerde verbindingen in Nederlands oppervlaktewater

een screening in 2003

van PFOS en PFOA

RIZA-rapport 2004.025

RIKZ-rapport 2004.037

ISBN 903695682

Auteurs: S. Marca Schrap (RIZA)

Janny A.M.C.M. Pijnenburg (RIKZ)

René B. Geerdink (RIZA)

RIZA/RIKZ

Lelystad, december 2004

Voorwoord

Het voorliggende onderzoek is een inventarisatie van Rijkswaterstaat (RIZA en RIKZ) naar het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen in het Nederlandse oppervlaktewater. Na milieuonderzoeken in o.a. Canada en de Verenigde Staten, is deze screening uitgevoerd om een beeld van de Nederlandse situatie te krijgen. Dit onderzoek kan ook ter ondersteuning dienen bij de voorbereidingen voor een regulering van deze stoffen waar door de Europese lidstaten inmiddels aan gewerkt wordt.

De chemische analyses zijn uitgevoerd bij het Laboratorium voor Milieu- en Toxicologische Chemie van de Universiteit van Amsterdam (UvA), Dr. P. de Voogt, en bij het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) te IJmuiden, Drs. S.P.J. van Leeuwen. Voor RIZA en RIKZ waren de projectleiders respectievelijk Dr. S.M. Schrap en Drs. A.M.C.M. Pijnenburg.

Voor het tot stand komen van dit onderzoek zijn de inspanningen van een groot aantal mensen essentieel geweest. Bij deze willen wij ze allemaal hartelijk danken voor hun bijdrage aan dit onderzoek. Roel Venema, Marga Holierhoek, Marga Boogaart van RIZA en Bert Bellert, Johan Akerman, Ton van de Zande van RIKZ voor het coördineren van de monsternames, Pieter Slot, Peter Serné, Aschwin van der Horst, van de UvA, en Ike van der Veen van het RIVO voor het uitvoeren van de chemische analyses.

Monstername van zwevend stof en sediment vond plaats in samenwerking met verschillende regionale diensten van Rijkswaterstaat: RWS Zuid-Holland, RWS Oost-Nederland, RWS IJsselmeergebied, RWS Noord-Nederland, RWS Zeeland, RWS Noordzee en met de RWS-maatstations in Lobith/Bimmen en Eijsden.

Marca Schrap
Janny Pijnenburg
René Geerdink

Inhoudsopgave

Samenvatting 5

1	Inleiding 9
2	Geperfluoreerde verbindingen 11
2.1	Milieuchemische eigenschappen 11
2.2	Gebruik en emissies 12
2.3	Risico van PFOS 13
2.4	Beleid 13
3	Materialen en Methodes 15
3.1	Opzet van de monitoring 15
3.1.1	Locaties 15
3.1.2	Monsternamen en transport 15
3.2	Chemisch analytische methodes 17
3.2.1	Algemene parameters 17
3.2.2	Zwevend stof en sediment 17
3.2.3	Biota 17
4	Resultaten en discussie 19
4.1	Chemisch analytische methodes 19
4.1.1	Optimalisatie van de gebruikte methodes 19
4.1.2	Ringtest 20
4.2	Resultaten in zwevend stof en sediment 20
4.3	Resultaten in biota 22
4.4	Vergelijk van de resultaten met andere studies 23
4.5	Metingen in oppervlaktewater na gebruik van brandblusmiddelen 25
5	Conclusies en aanbevelingen 27
5.1	Conclusies 27
5.2	Aanbevelingen 27

Bijlagen

Bijlage I.	Bemonsteringen van zwevend stof, sediment en biota 32
Bijlage II.	Extractie en analyse 33
Bijlage III.	Vergelijk nat en droog sediment 36
Bijlage IV.	Gedetailleerde resultaten van de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in zwevend stof en sediment 37
Bijlage V.	Gedetailleerde resultaten van de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in biota 38

Samenvatting

Geperfluoreerde (volledig gefluoreerde) verbindingen worden sinds 1950 veelvuldig gebruikt om vloerbedekking en textiel water- en vuilafstotend te maken. Ze worden ook gebruikt om papier voor het verpakken van etenswaren vetvrij te maken. Een heel andere toepassing van deze stoffen is de toevoeging aan brandblusmiddelen. Sinds het begin van de negentiger jaren bestaat er in Canada en de Verenigde Staten aandacht voor deze geperfluoreerde verbindingen in het milieu en de laatste jaren is er ook in Europa aandacht voor deze stoffen. Dat er pas recent in het milieu gemeten wordt, heeft voor een groot deel te maken met het feit dat analysetechnieken voor deze stoffen pas sinds kort beschikbaar zijn.

Geperfluoreerde verbindingen zijn zeer persistent en sterk bioaccumulerend. Het grootste risico van deze stoffen voor het milieu is de ophoping in de voedselketen (doorvergiftiging). Over de manier waarop de verspreiding van de stoffen in het milieu plaatsvindt is nog veel onduidelijkheid. Wel duidelijk is dat geperfluoreerde verbindingen wereldwijd, tot in ijsberen uit het Noordpoolgebied, worden aangetroffen.

In 2003 heeft Rijkswaterstaat een screening naar het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen in zoet en zout oppervlaktewater gedaan, om een beeld voor de Nederlandse situatie te krijgen. Hiervoor zijn twee geperfluoreerde verbindingen, PFOS en PFOA, in sediment, zwevend stof en verschillende soorten biota gemeten. Opgemerkt moet worden dat de analysemethodes voor deze stoffen nog niet volledig uitontwikkeld zijn, zodat de resultaten als globale indicatie van de concentraties in het Nederlandse aquatische milieu gezien moeten worden. Analyses in het water zelf waren ten tijde van het onderzoek nog niet goed uitvoerbaar.

De resultaten van deze screening laten zien dat PFOS in Nederland overal aangetroffen worden, zowel in de zoete binnenwateren als in zee. PFOA wordt in zwevend stof slechts in enkele monsters aangetroffen, in sediment daarentegen relatief veel vaker. De aangetroffen concentraties zijn voor beide stoffen vergelijkbaar. In zwevend stof worden concentraties tot enkele tientallen nanogrammen per gram gevonden, terwijl in het sediment de concentraties over het algemeen lager liggen.

In sedimentmonsters afkomstig uit een gebied waar perfluorhoudende brandblusmiddelen zijn gebruikt, zijn verhoogde concentraties van PFOS (factor 2 tot 5 hoger) aangetroffen.

In vis wordt alleen PFOS aangetroffen, met de hoogste concentraties in aal tot meer dan 100 nanogram per gram vis. PFOA was in geen enkel biotamonster boven de detectiegrens aanwezig.

De PFOS gehalten in aal zijn van dezelfde orde grootte als polychloorbifenylen, bijv. PCB153, en gebromeerde brandvertragers zoals BDE47 en HBCD. Ook voor zwevend stof en sediment gaat het om vergelijkbare concentraties als die van PCB153 en bijvoorbeeld de

veel voorkomende gebromeerde brandvertrager BDE 209. De resultaten van deze Nederlandse studie geven aan dat geperfluoreerde verbindingen ook in het Nederlandse milieu alom aanwezig zijn. Dit ondersteunt het belang van de beleidsmatige aandacht die er binnen de EU, ook vanuit Nederland, voor deze stoffen is.

Summary

Since 1950, perfluorinated (fully fluorinated) compounds have been widely used to improve the water and stain-resistance of carpets and textiles. They are also used to make grease-proof paper for use in food packaging. Another, completely different, application of these substances is their use as an additive in fire fighting foams. Since the early 1990s, there has been concern in Canada and the United States about the presence of these perfluorinated compounds in the environment and in recent years this concern has also spread to Europe. The delay in monitoring the occurrence of these compounds in the environment is largely due to the fact that appropriate chemical analytical methods have only recently become available.

Perfluorinated compounds are extremely persistent and may accumulate in organisms. The greatest risk that they present to the environment is accumulation in the food chain (secondary poisoning). Much is still unclear about distribution pathways in the environment. It is evident, however, that perfluorinated compounds are now found all over the world, even in polar bears living in Arctic regions.

In 2003 Rijkswaterstaat carried out a survey of fresh and salt surface waters in the Netherlands in order to gain an impression of the occurrence of perfluorinated compounds in the Dutch environment. Levels of two perfluorinated compounds (PFOS and PFOA) were measured in sediment, suspended matter and various species of biota. It should be noted that, because the chemical analytical methods for these substances are still under development, the results are to be regarded as no more than a broad indication of their concentrations in the aquatic environment of the Netherlands. At the time of the study, it was not yet possible to carry out reliable analyses in the water itself.

The results of the survey show that PFOS can be found throughout the Netherlands, both in fresh inland waters and in the sea. PFOA was found in only a few samples of suspended matter, but far more frequently in sediment. The concentrations of both substances proved to be similar. The highest concentrations found in suspended matter were a few tens of nanograms per gram, whereas the concentrations in sediment tended to be lower than this.

Sediment samples from an area in which fire fighting foams containing perfluorinated compounds had been used proved to contain increased concentrations of PFOS (between 2 and 5 times higher than elsewhere).

The only one of the substances found in fish was PFOS, the highest concentrations of which amounted in eels to more than 100 nanograms per gram of fish. PFOA was not present in any sample of biota in concentrations above the limit of detection.

The PFOS concentrations in eels were of the same order of magnitude

as those of polychlorinated biphenyls such as PCB153, and brominated flame retardants such as BDE47 and HBCD. In the case of suspended matter and sediment, the concentrations found were similar to those of PCB153 and, for example, the very common brominated flame retardant BDE 209.

The results of this study show that perfluorinated compounds are ubiquitous in the Dutch environment. This confirms the importance of the interest being shown in these substances by policymakers in the EU, with support from the Netherlands and other countries.

1 Inleiding

Geperfluoreerde verbindingen vormen een grote groep van enkele honderden verschillende verbindingen, waaronder gefluoreerde oppervlakte actieve stoffen (surfactanten) en gefluoreerde organische polymeren. Ze worden sinds begin jaren vijftig gebruikt in o.a. tapijten en textiel, in waterafstotend papier en in brandblusmiddelen. Lang is verondersteld dat deze stoffen volledig inert zouden zijn en geen schade aan mens en milieu zouden aanrichten. Twijfel hierover ontstond aan het begin van de tachtiger jaren, toen er aanwijzingen waren dat de stoffen in menselijk weefsel zouden accumuleren, iets dat pas in het midden van de negentiger jaren bevestigd kon worden [Gilliland en Mandel, 1993 en 1996]. Daarna is, mede door verbeterde analysemethoden, meer gepubliceerd over het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen in de mens en milieu [Hekster *et al.*, 2002 en referenties daarin; Giesy, 2002; RPA, 2004]. Geperfluoreerde verbindingen zijn aangetroffen in vis [o.a. Hoff *et al.*, 2003], in vogels [o.a. Kannan *et al.*, 2001], in zeezoogdieren [o.a. van de Vijver *et al.*, 2003] en in ijsberen en andere zoogdieren in Noord Canada [o.a. Martin *et al.*, 2004].

Ook zijn er (inter)nationale onderzoekprogramma's gestart naar de fysisch/chemische eigenschappen en de giftigheid van deze groep verbindingen door o.a. 3M en USEPA [Hekster, 2002 en referenties daarin].

Deze publicaties hebben ertoe geleid dat één van de producenten van deze verbindingen in de USA, 3M, in 2000 begonnen is om op vrijwillige basis de productie van een aantal stoffen te beëindigen.

Naar aanleiding van deze internationale aandacht heeft Rijkswaterstaat (RIKZ) in 2002 een deskstudie laten uitvoeren door de Universiteit van Amsterdam [Hekster *et al.*, 2002] om te bepalen hoe groot het gebruik van geperfluoreerde verbindingen in Nederland is en een inschatting te maken of deze stoffen mogelijk een probleem vormen voor het Nederlandse oppervlaktewater. Als vervolg hierop is in 2003 een screening van deze stoffen in het Nederlandse watermilieu uitgevoerd.

Het hoofddoel van het voorliggende onderzoek is het in kaart brengen van de aanwezigheid van geperfluoreerde verbindingen in het Nederlandse watermilieu. Hiertoe zijn twee geperfluoreerde verbindingen (PFOS en PFOA (zie hoofdstuk 2)) bepaald in zwevend stof en sediment en in verschillende biota uit het zoete en het mariene oppervlaktewater. Omdat de geperfluoreerde verbindingen (nog) moeilijk te analyseren zijn, is eerst veel aandacht besteed aan het verbeteren van de analysetechnieken.

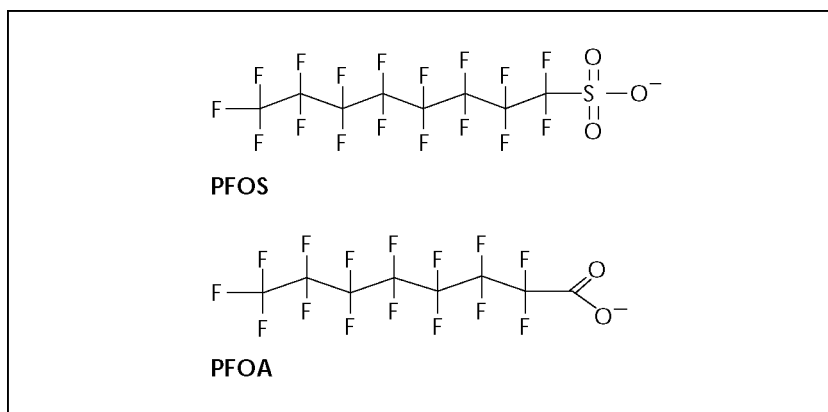
2 Geperfluoreerde verbindingen

2.1 Milieuchemische eigenschappen

Geperfluoreerde verbindingen zijn fluorhoudende verbindingen die bestaan uit een gefluoreerde koolstofketen (apolair deel) en een niet gefluoreerde 'kop' (polair deel). De koolstofketen kan in lengte verschillen, maar is volledig gefluoreerd (geperfluoreerd). In figuur 1 is de structuur gegeven van twee geperfluoreerde verbindingen, perfluorooctylsulfonaat (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA).

Figuur 1

De structuur van
perfluorooctylsulfonzuur (PFOS-zuur)
en perfluorooctaanzuur (PFOA)



Geperfluoreerde verbindingen hebben zodanige chemische en fysische eigenschappen dat ze chemisch inert zijn, bestand zijn tegen hoge temperaturen en een lage oppervlaktespanning hebben. Vanwege deze eigenschappen zijn ze zo geschikt voor een groot aantal toepassingen; het water- en vuilafstotend maken van tapijten, textiel, papier en karton en als toevoeging in brandblusmiddelen [Hekster *et al.*, 2002].

Omdat de stoffen zowel een apolaire 'staart' (hydrofoob) als een polaire 'kop' (hydrofiel) hebben, is het niet zonder meer mogelijk de gebruikelijke milieuchemische modellen, zoals bijvoorbeeld gebruikt worden bij risicoschatting [EUSES, 2004], te gebruiken voor voorspellingen over de verspreiding van deze stoffen in het milieu. Een belangrijke parameter die gebruikt wordt bij deze voorspellingen en bij beschrijvingen van het milieuchemisch gedrag van stoffen is de K_{ow} (octanol/water partiticoëfficiënt). Deze is voor de gefluoreerde verbindingen niet goed bruikbaar vanwege de aanwezigheid van zowel een polair deel ('wateroplosbaar') als een apolair deel ('vetoplosbaar'). Bij de verspreiding van deze stoffen in het milieu spelen dan ook niet alleen de hydrofobe en hydrofiële interacties een belangrijke rol, maar kunnen ook electrostatische interacties van belang zijn [Hekster *et al.*, 2002].

Twee geperfluoreerde verbindingen worden veelvuldig in milieumonsters aangetroffen, PFOS en PFOA. Beide stoffen zijn belangrijke omzettingproducten van een groot aantal geperfluoreerde

verbindingen. Daarnaast wordt PFOA zelf ook als commercieel product gebruikt. Beide stoffen zijn over het algemeen slecht afbreekbaar in het milieu. PFOS is zowel aërobisch als anaërobisch persistent, dwz dat er onder milieuomstandigheden geen hydrolyse, geen fotolyse en geen biodegradatie optreedt. Dit geldt aërobisch ook voor PFOA, terwijl voor de afbraak onder anaërobische omstandigheden geen gegevens bekend zijn [Hekster et al., 2002, 2003].

PFOS blijkt sterk aan sediment en zwevend stof te sorberen. Hoewel de informatie over de bioaccumulatie beperkt is, worden bioaccumulatiefactoren (BCF) tot 2800 gerapporteerd [Brooke, 2004]. De bioaccumulatie wordt nog eens bevestigd door het feit dat PFOS veelvuldig in hogere organismen wordt aangetroffen [o.a. van de Vijver *et al.*, 2003; RPA, 2004; Martin *et al.*, 2004]. De stof wordt vooral in bloed, nieren en lever van de organismen teruggevonden [Martin, 2003]. PFOA accumuleert en sorbeert in veel mindere mate dan PFOS.

PFOS zal door zijn eigenschappen vooral in sediment en biota terechtkomen, terwijl voor PFOA de waterfase belangrijker zal zijn. Verschillende geperfluoreerde verbindingen kunnen makkelijk vanuit de waterfase naar lucht ontsnappen en zo verspreid worden over grote afstand. Dit kan verklaren waarom deze stoffen, waaronder PFOS en PFOA, wereldwijd worden aangetroffen. Een andere verklaring is dat vluchtige tussenproducten bij de productie van perfluorverbindingen in de lucht terechtkomen en getransporteerd worden, en tijdens transport of daarna kunnen worden omgezet in PFOA en vervolgens uitregenen of neerslaan in ver(der) afgelegen gebieden.

2.2 Gebruik en emissies

Gebruik

De grootste hoeveelheden geperfluoreerde verbindingen worden gebruikt bij de toepassing in waterafstotend en vetvrij papier. De hoeveelheid die hiervoor in Nederland wordt gebruikt is geschat op 6000-7000 ton per jaar. Geschat is dat hierin maximaal 60-105 ton geperfluoreerde verbindingen zit verwerkt [Hekster *et al.*, 2002]. Dit papier wordt niet in Nederland geproduceerd, maar geïmporteerd vanuit het buitenland. In Nederland worden wel geperfluoreerde verbindingen gebruikt voor het vuilafstotend maken van weefsels (vloerbedekking, leer en textiel). Bij de productie van vloerbedekking en leer wordt maximaal naar schatting 25-35 ton per jaar gebruikt, de hoeveelheid gebruikt bij de leerindustrie is onbekend. Een derde significant gebruik is in brandblusmiddelen, waarin naar schatting jaarlijks 1-3,8 ton wordt gebruikt [Hekster *et al.*, 2002, 2003].

Emissies

Hoe groot de emissies van geperfluoreerde verbindingen vanuit waterafstotend en vetvrij papier zijn is niet bekend. De grootste emissies vinden waarschijnlijk plaats naar de producten die in het vetvrij papier verpakt worden, en vanuit de vuilstortplaatsen waar dit papier als afval terechtkomt. Bij vuilverbranding worden de

geperfluoreerde verbindingen afgebroken. Een "worst case" schatting van de emissie uit vloerbedekking in Nederland bedraagt 10 ton per jaar. Voor textiel en leer was het niet mogelijk schattingen te maken. Vanuit brandblusmiddelen zal 100% emissie optreden: 1-3,8 ton/jaar [Hekster *et al.*, 2002].

De toepassing van geperfluoreerde verbindingen in huishoudelijke producten zoals tapijt en vetvrij papier is in het Verenigd Koninkrijk gestopt. [RPA, 2004]

In heel Europa worden de stoffen zeker nog in vijf industriële sectoren gebruikt: coating van metaal, fotografie industrie, in halfgeleiders en fotolithografie, in de vliegtuigindustrie en in brandblusmiddelen. Het gebruik van de eerste vier toepassingen is in Europa ruim 11 ton/jaar. In brandblusmiddelen, opgeslagen over heel Europa, is geschat dat 122 ton op PFOS gebaseerde stoffen aanwezig is [RPA, 2004]

2.3 Risico van PFOS

Het risico van een stof voor het milieu wordt bepaald door verschillende factoren. Belangrijke factoren zijn Persistentie, Bioaccumulatie en Toxiciteit (PBT). Onder andere de EU heeft criteria vastgesteld voor deze PBT-factoren op grond waarvan beoordeeld wordt of beleidsmaatregelen voor de betreffende stof noodzakelijk zijn [RPA, 2004]. Persistentie en bioaccumulatie van PFOS overschrijden de PB-criteria van de EU.

PFOS is toxisch voor algen, evertibraten en vissen, maar de toxiciteit ligt onder het EU toxiciteits-criterium [RPA, 2004].

Het grootste risico van PFOS betreft echter doorvergiftiging, zowel voor zoetwater als marine (top)predatoren. Op basis van zoogdierstudies uit risicobeoordelingsrapporten van de OECD [OECD, 2002] en van 3M zou het kaliumzout van PFOS geclassificeerd moeten worden als: "Risk Phrase R48, Danger of serious damage to health by prolonged exposure". Op grond van deze classificatie wordt PFOS wel aangemerkt als T stof. Op basis van deze gegevens is PFOS gekwalificeerd als een 'PBT-stof'.

2.4 Beleid

In 2000 heeft 3M, de grootste producent van geperfluoreerde verbindingen in de USA besloten om vanaf 2001 de productie te verminderen. Nu, anno 2004, produceert 3M geen PFOS meer. In de USA bestaat een SNUR (Significant New Use Rule) voor geperfluoreerde verbindingen. Dit houdt in dat producenten en importeurs de overheid moeten informeren over eventueel nieuw gebruik van deze stoffen, zodat de USEPA gelegenheid heeft om dit nieuwe gebruik te evalueren [www.epa.gov].

Het Verenigd Koninkrijk stelt momenteel een risicobeoordelingsrapport op en heeft tegelijkertijd een risicoreductiestrategie gemaakt. De overheid van het Verenigd Koninkrijk geeft aan actie te ondernemen om vervangende middelen te promoten. Over een gedetailleerd

programma is binnen het Verenigd Koninkrijk verregaande overeenstemming. In dit concept risicoreductieprogramma staan plannen voor beëindiging van de toepassingen tussen nu en 5 jaar. [RPA, 2004]

Ook in EU verband is er aandacht voor deze stoffen, waar het bovengenoemde risicobeoordelingsrapport en de risico-reductie-strategie van het Verenigd Koninkrijk bij betrokken worden. Er zijn op Europees niveau nog geen maatregelen genomen, maar aan de voorbereiding wordt hard gewerkt [persoonlijke mededeling Dick Sijm, RIVM, oktober 2004].

3 Materialen en Methoden

3.1 Opzet van de monitoring

Voor het in kaart brengen van de aanwezigheid van geperfluoreerde verbindingen in het Nederlandse waterig milieu zijn zwevend stof, sediment en verschillende soorten biota bemonsterd. De analysemethode voor het water zelf was op het moment van onderzoek nog niet voldoende ontwikkeld om ook watermonsters in het onderzoek mee te kunnen nemen.

3.1.1 Locaties

De bemonsteringen vonden zowel in de zoete wateren als in het zoute water plaats in 2003 tussen mei en oktober (voor gedetailleerde bemonsteringsgegevens zie bijlage I).

Voor de bemonstering van biota kon volledig gebruik gemaakt worden van het lopende monitoringprogramma voor aquatische organismen van Rijkswaterstaat en het ministerie van Landbouw Visserij en Voedselveiligheid, uitgevoerd door het RIVO te IJmuiden. Er hoefden daarom voor dit onderzoek geen extra dieren bemonsterd te worden. De zwevend stof locaties zijn voor het zoete water, aansluitend op de landelijke monitoring [Gilde *et al.*, 1999], zo veel mogelijk verspreid over het land gekozen. De locaties Eijsden (Maas), Lobith (Rijn), Schaar van Oude Doel (Schelde) en Sas van Gent (kanaal van Gent naar Terneuzen) zijn gekozen als grenslocaties. Maassluis (Rijn, Maas) en Ketelmeer (IJssel) zijn locaties aan de monding van de rivieren. Keizersveer is een verzamelpunt van rivieren en riviertjes uit Brabant en Limburg.

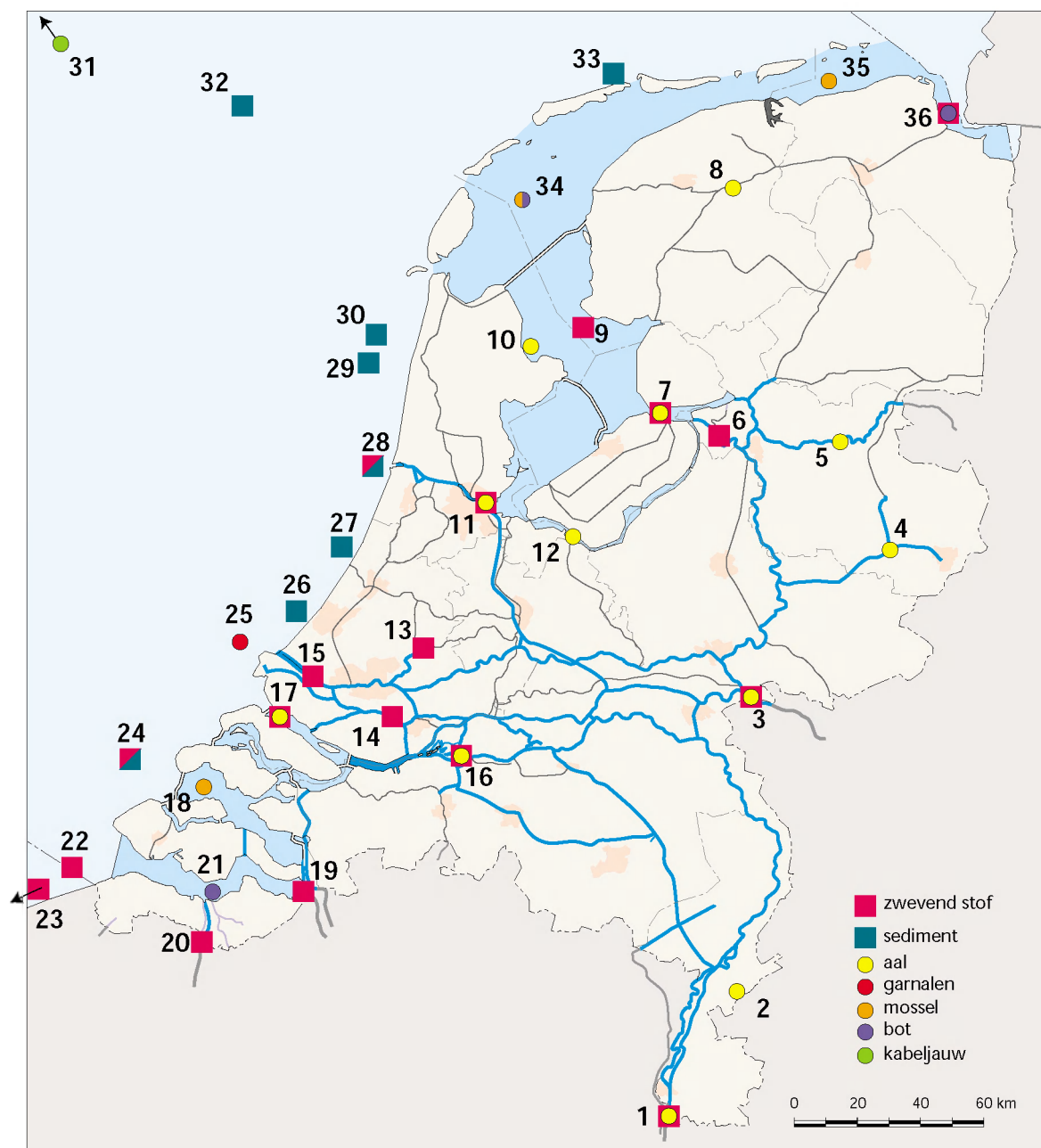
In het zoute water is zwevend stof en sediment langs de Noordzeekust en in het Eems-Dollard gebied bemonsterd. Hierbij is gebruik gemaakt van een bemonsteringscampagne opgezet voor het project Toestand van de Zee (in opdracht van RWS Noordzee), Lakmoes (in opdracht van RWS Noord-Nederland) en het MWTL-monitoringprogramma Noordzee van Rijkswaterstaat. Er is bemonsterd vanaf de Belgische kust tot in het noorden van ons land in de Eems Dollard. In figuur 2 staan alle bemonsterde locaties van zowel zwevend stof, sediment als biota in een kaartje weergegeven.

3.1.2 Monsternamen en transport

Zwevend stof en sediment

Bemonstering van zwevend stof vond plaats door centrifugeren van zoet of zout oppervlaktewater tot er voldoende zwevend stof verzameld was. Sediment werd bemonsterd in de zee volgens het standaard voorschrift van Rijkswaterstaat [RIKZ, 2000]. Zowel voor zwevend stof als sediment werd minimaal 5 gram natgewicht per monster verzameld.

Monsters werden bewaard in polypropyleen flessen die vooraf waren gereinigd met methanol. Contact met materiaal dat fluoropolymeren



.....
Figuur 2

Bemonsterde locaties (de nummering correspondeert met de nummering in bijlage I).

(teflon slangetjes, etc.) bevat is zoveel mogelijk vermeden. De monsters zijn zo min mogelijk overgeschonken of van opslagvat of monsterpot verwisseld.

Zwevendstofmonsters zijn nat ingevroren (-20° C) en getransporteerd naar het laboratorium voor Milieu-en Toxicologische Chemie van de Universiteit van Amsterdam voor analyse. Echter, vier van de zwevendstofmonsters uit de Noordzee zijn gevriesdroogd voor transport naar het laboratorium. Van de sedimentmonsters is de helft nat ingevroren en ingevroren bewaard tot transport en analyse, de andere helft is gevriesdroogd.

Biota

Aalmonsters zijn gevangen met behulp van elektrische visserij. De botmonsters in de Waddenzee en Eems-Dollard zijn door Rijkswaterstaat gevangen met een boomkor van 3m. De andere vissen zijn verkregen via de beroepsvisserij (via de afslag). Per locatie zijn 25 vissen genomen (voor aal lengteklasse 30-40 cm), waarvan gelijke hoeveelheden filet van elke vis zijn samengevoegd tot één mengmonster. De mosselen (een kilo) zijn uit hun schelp genomen en het vlees is samengevoegd tot een mengmonster. De garnalen (een kilo) zijn samengevoegd tot een mengmonster zonder ze te pellen.

3.2 Chemisch analytische methodes

3.2.1 Algemene parameters

Van alle zwevendstofmonsters en sedimentmonsters zijn drooggewicht (droging bij 110° C tot constant gewicht) en organisch stof gehalte (RIKZ, 2001) bepaald. Als dit niet van het monsters zelf mogelijk was, bijvoorbeeld omdat er te weinig materiaal bemonsterd kon worden, zijn de waarden gebruikt van monsters die op dezelfde dag bemonsterd zijn voor de landelijke Rijkswaterstaat monitoring.

3.2.2 Zwevend stof en sediment

De natte monsters worden eerst gehomogeniseerd. Aan het homogenaat, alsmede aan de gevriesdroogde monsters wordt direct 1,1,2,2 H-perfluorooctaansulfonaat (THPFOS) als interne standaard toegevoegd. Daarna worden tetrapropylammonium waterstofsulfaat (TPA) en een buffer toegevoegd en wordt het monster vervolgens geëxtraheerd met MTBE.

Voor de verwijdering van zwavelhoudende verbindingen wordt koperpoeder gebruikt. Analyse vindt plaats met een HPLC-ESI-MS bepaling, met methanol en een ammoniumacetaat oplossing in water als eluentia. De gerapporteerde concentraties zijn berekend met behulp van de interne standaard THPFOS. Een gedetailleerde beschrijving van de extractie en analyse is te vinden in bijlage II.

3.2.3 Biota

Visfilet (mengmonsters van 2 gram) wordt met milliQ water en THPFOS als interne standaard gehomogeniseerd. Na toevoegen van tetrabutylammonium waterstofsulfaat (TBA)-oplossing en een

natriumcarbonaatbuffer, wordt het monster geëxtraheerd met MTBE. Analyse vindt plaats met een HPLC-ESI-MS bepaling, met methanol en een oplossing van ammoniumacetaat als eluentia. De gerapporteerde concentraties zijn gecorrigeerd met een gemiddelde recovery bepaald met gespikede monsters. Een gedetailleerde beschrijving van de extractie en analyse is te vinden in bijlage II.

4 Resultaten en discussie

4.1 Chemisch analytische methodes

4.1.1 Optimalisatie van de gebruikte methodes

Tijdens de opwerking en analyses van de monsters is contact met materiaal dat fluorpolymeren bevat vermeden, en is alleen gebruik gemaakt van oplosmiddelen die vrij zijn van fluorpolymeren. Dit blijkt nodig te zijn, zoals blanco metingen laten zien, om contaminatie van de monsters met PFOS en/of PFOA tijdens de procedure te voorkomen.

Recoveries

In de beide gebruikte methodes, voor sediment en zwevend stof en voor biota, zijn recoveries voor PFOS en PFOA op verschillende manieren bepaald. De recoveries in biota zijn bepaald aan de hand van gespikede monsters. Dit geeft voor PFOA recoveries tussen de 11% en 39% en voor PFOS tussen de 35% tot 78%. Vooral voor PFOA is dit erg laag. Dit wordt veroorzaakt door de verliezen tijdens de opwerking van de monsters, waarbij met name de vetverwijdering nog niet optimaal is. Resultaten voor PFOA zijn niet gecorrigeerd voor deze recoveries.

In zwevend stof en sediment zijn recoveries bepaald aan de hand van de toegevoegde interne standaard aan het begin van de opwerkprocedure.

THPFOS blijkt het meest geschikt als interne standaard.

Heptadecafluornonaanzuur (PFNA) bijvoorbeeld wordt in diverse blanco monsters aangetroffen, en is daarom niet bruikbaar als interne standaard.

De gemiddelde recovery voor deze interne standaard is 45%. De resultaten voor PFOS en PFOA concentraties in de monsters zijn gecorrigeerd met deze 45%, waarbij de aanname is dat het verlies van PFOS en PFOA tijdens de hele procedure gelijk is aan het verlies van THPFOS.

Detectiegrenzen

Voor PFOS en PFOA zijn detectielimieten (tabel 1) vastgesteld voor de analysemethode gebruikt voor sediment (ng/g drooggewicht (dw)) en voor biota (ng/g natgewicht (ww)).

Tabel 1
Detectielimieten voor PFOS en PFOA in sediment en biota.

Sediment	ng/g dw
PFOA	0,4
PFOS	0,4
Biota	ng/g ww
PFOS	2,9-3,8
PFOA	2,5 -2,7

Bovenstaande beschrijving van de optimalisatie van de analysemethodes laat zien dat de gebruikte methodes, zowel in zwevend stof en sediment als in biota nog niet uitontwikkeld zijn. Voor een inventarisatie van het voorkomen van PFOS en PFOA in het milieu zijn de methodes echter in staat een goede schatting van de aangetroffen concentratierange te geven.

4.1.2 Ringtest

In heel beperkte omvang is een interlaboratorium studie uitgevoerd, om inzicht te krijgen over de variabiliteit in meetresultaten wanneer een monster door verschillende laboratoria wordt geanalyseerd. Drie laboratoria deden mee in het onderzoek waarin monsters van sediment en bot (uit de Westerschelde) werden geanalyseerd op PFOS, PFOA en PFNA. Naast het milieuchemisch laboratorium van de Universiteit van Amsterdam en het laboratorium van het RIVO in IJmuiden deed het milieuchemisch laboratorium van IRAS van de Universiteit van Utrecht mee aan het onderzoek. De monsters zijn na bemonstering gehomogeniseerd bij het RIVO en vervolgens voor opwerking en analyse verdeeld over de drie genoemde laboratoria. De resultaten van deze beperkte ringtest laten zien dat voor sediment de resultaten van de verschillende laboratoria in dezelfde orde van grootte liggen (zie tabel 2). Voor vis (bot) zijn minder data beschikbaar, omdat laboratorium 2 nog niet in staat was vismonsters te analyseren. De resultaten voor PFOS in vis zijn goed vergelijkbaar voor de andere twee laboratoria. Voor PFOA is dat niet goed te zeggen omdat er bij één laboratorium (nog) een hoge detectiegrens voor deze analyse is.

Tabel 2

Resultaten van een interlaboratorium studie (in ng/g natgewicht).

	PFOA	PFOS
<i>Sediment</i>		
Lab1	2,0	2,8
Lab 2	2,0	5,4
Lab 3	<12	2,0
<i>Bot</i>		
Lab1	<det. grens	15
Lab 2	-	-
Lab 3	30	13

4.2 Resultaten in zwevend stof en sediment

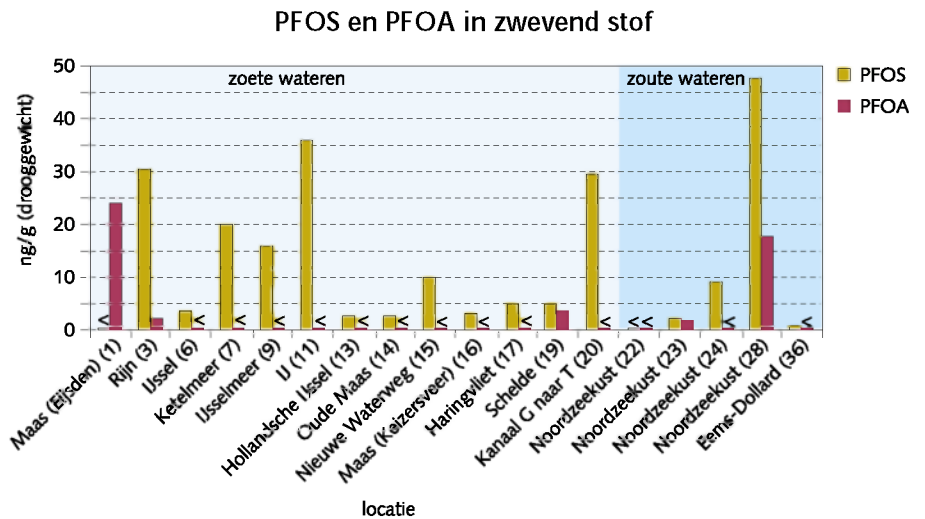
Op de meeste locaties is zwevend stof en op een aantal locaties op de Noordzee is sediment bemonsterd (zie bijlage I en figuur 2). In figuur 3 en 4 staan de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in respectievelijk zwevend stof en sediment weergegeven (zie bijlage IV voor gedetailleerde resultaten). Voor de nat geëxtraheerde monsters zijn alle gemeten concentraties omgerekend naar het drooggewicht van het zwevend stof of sediment. Hoewel nog niet duidelijk is wat de invloed van vriesdrogen van het monster op de uiteindelijk gemeten concentratie is (zie bijlage III), zijn de resultaten van beide soorten

monsters door elkaar gebruikt. Dat van beide soorten monsters gebruik gemaakt is, heeft te maken met de mogelijkheden tijdens de bemonsteringscampagne.

PFOA wordt in de meeste zwevendestofmonsters niet boven de detectiegrens aangetroffen, in slechts enkele monsters (5 van de 18) zijn de concentraties boven de detectiegrens, variërend van enkele nanogrammen per gram tot boven de 20 nanogram per gram. Het gaat hier om de drie grenslocaties in de rivieren Maas, Rijn en Schelde (respectievelijk Eijsden, Lobith en Schaar van Ouden Doel) en de Noordzee bij de kust van IJmuiden en bij de Frans-Belgische grens. PFOS daarentegen wordt in vrijwel alle zwevendestofmonster aangetroffen, zowel op de zoete als op de zoute locaties. De concentraties variëren van enkele nanogrammen per gram tot enkele tientallen nanogrammen per gram, met de hoogste concentraties in het zwevend stof uit de Noordzee bij de kust van IJmuiden (boven de 40 ng/g dw).

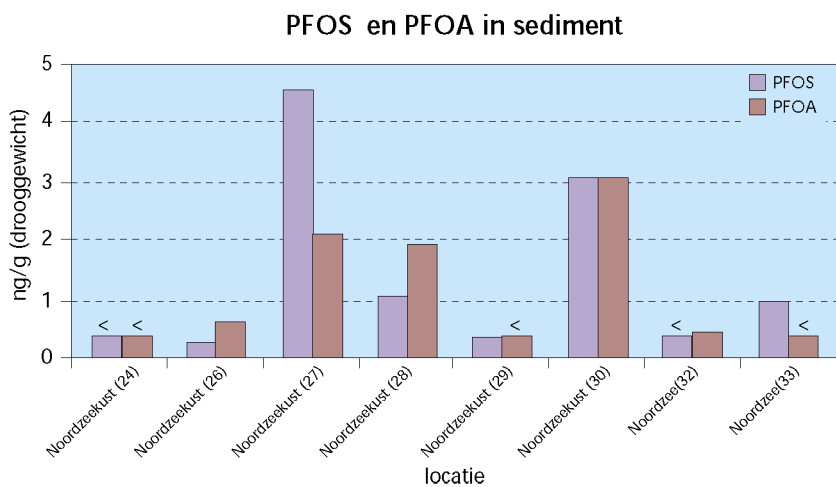
Figuur 3

PFOS en PFOA concentraties in zwevend stof bemonsterd in verschillende zoete en zoute wateren.



Figuur 4

PFOS en PFOA concentraties in sediment bemonsterd in zoute wateren.



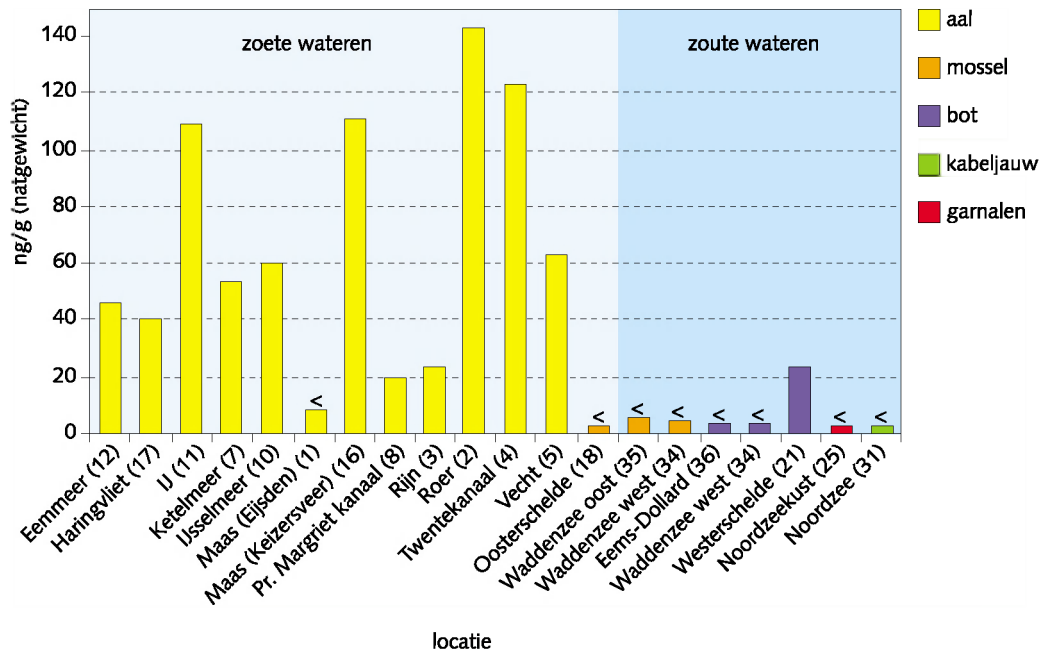
Een oorzaak voor het veel minder aantreffen van PFOA kan liggen in het feit dat PFOA in veel mindere mate sorbeert dan PFOS [Hekster, 2002]. Meting van opgelost PFOA in de waterfase is daarom relevant. Op het moment van het onderzoek waren de analysemethodes daar echter nog niet ver genoeg voor ontwikkeld. Aan de andere kant laten de metingen in sediment zien dat PFOA in meer dan de helft van de sedimentmonsters wordt aangetroffen, zij het in concentraties van maximaal enkele nanogrammen per gram sediment (figuur 4).

Als de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in zwevend stof en sediment vergeleken worden, is te zien dat de hoogste concentraties in zwevend stof een ordegrrootte hoger zijn dan in sediment; 10-tallen ng/g in zwevend stof tegen enkele ng/g in sediment (zie figuur 3 en 4). Dit zou, wat PFOA betreft, mogelijke een gevolg kunnen zijn van de bemonstering van het zwevend stof. Bij het verzamelen van zwevend stof uit oppervlaktewater wordt standaard gebruik gemaakt van centrifuges die aan de binnenkant bekleed zijn met teflon. Omdat teflon mogelijk PFOA bevat, zouden de zwevendstofmonsters hiermee verontreinigd kunnen zijn. Het is echter niet bekend of PFOA ook daadwerkelijk in dit teflon aanwezig is en zo ja, in welke mate dit eventuele de monsters heeft verontreinigd. Voor PFOS is er echter ook een verschil tussen de hoogst gemeten concentraties in sediment en zwevend stof. En ook voor andere stoffen zoals ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, nonylfenolen en nonylfenoethoxylaten is eerder geconstateerd dat concentraties in het zwevend stof vaak hoger liggen dan in sediment [Vethaak *et al.*, 2002; Jonkers *et al.*, 2005]. Zwevend stof heeft meestal een hoger organisch koolstofgehalte dan sediment, bovendien zijn de deeltjes kleiner zodat er relatief een groter oppervlak is. Deze beide factoren spelen een rol bij de sterkere sorptie van stoffen aan zwevend stof dan aan sediment.

4.3 Resultaten in biota

PFOS en PFOA concentraties zijn in verschillende vissoorten (aal, bot en kabeljauw) als ook in mosselen en garnalen bepaald. PFOA werd in geen van de monsters boven de detectiegrens aangetroffen (zie bijlage V). PFOS wordt vooral in aal aangetroffen, in enkele gevallen zelfs in concentraties boven de 100 ng/g (zie figuur 5). Naast aal werd PFOS in één ander vismonster aangetroffen; in een botmonster uit de Westerschelde in een concentratie van ca. 20 ng/g ww. In de overige bemonsterde organismen (mosselen, garnaal, kabeljauw en overige bot) is PFOS nergens boven de detectiegrens aangetroffen. Helaas was het niet mogelijk een zelfde soort organisme in zowel de zoete als in de zoute wateren te bemonsteren, zodat niet duidelijk is of het hier om soortverschillen gaat of om een verschil tussen zoet en zout water. Dit laatste is echter minder waarschijnlijk, omdat een verschil tussen zoet en zout ook niet bij de gemeten concentraties van PFOS in zwevend stof te zien is.

PFOS concentraties in biota



Figuur 5

PFOS concentraties in biota bemonsterd in verschillende zoete en zoute wateren.

4.4 Vergelijk van de resultaten met andere studies

De gemeten concentratieranges voor PFOS en PFOA in zwevend stof en sediment en in verschillende biota staan in tabel 3 en 4 weergegeven. Een overzicht van de literatuur (tot 2002) met betrekking tot het aquatische milieu wordt gegeven in een studie van Hekster *et al.* [2002]. Hieruit komt naar voren dat er slechts enkele studies zijn waar PFOS en PFOA concentraties in sediment worden gerapporteerd. De gegevens die er zijn betreffen sediment dat is bemonsterd in water in de buurt van grote steden in de Verenigde Staten. Voor sediment uit het marine milieu zijn er helemaal geen gegevens over PFOS en/of PFOA. Voor zwevend stof zijn evenmin data gevonden. De Amerikaanse sedimentstudies laten een beeld zien dat vergelijkbaar is met de voorliggende screening: PFOS is in sediment aanwezig in enkele nanogrammen per gram en PFOA wordt vrijwel niet boven de detectiegrens aangetroffen.

Voor biota zijn veel meer gegevens gerapporteerd dan voor sediment en zwevend stof. Het overzicht van Hekster *et al.* [2002] laat zien dat de meeste studies in de Verenigde Staten zijn verricht. Uit een vergelijk van de beschikbare studies blijkt dat PFOS concentraties in biota uit de Verenigde Staten in het algemeen hoger zijn dan in biota uit Europa. Bovendien zijn concentraties het hoogst in de buurt van stedelijk gebied en nemen af naar ver afgelegen gebieden.

In een recente Belgische studie [Hoff *et al.*, 2003] is vis in de Westerschelde en langs de Belgische kust bemonsterd. Hier zijn concentraties gevonden in schol variërend van <10 tot 87 ng/g ww en in steenbolk van <10 tot 110 ng/g ww. Concentraties in de Noordzee waren over het algemeen lager dan in de Westerschelde. In de voorliggende screening is in bot uit de Westerschelde een vergelijkbare concentratie voor PFOS gevonden (ca. 20 ng/g ww, figuur 5). Voor de

gemeten concentraties in aal uit het zoete water zijn geen gegevens in de literatuur gevonden.

Tabel 3

Concentratieranges van PFOS in sediment, zwevend stof (ng/g drooggewicht (dw)) en biota (ng/g natgewicht (ww)).

	Zoet water		Zout water	
	Aantal monsters (aantal boven de detectielimiet)	Concentratie ng/g dw (zwevend stof en sediment) ng/g dw (biota)	Aantal monsters (aantal boven de detectielimiet)	Concentratie ng/g dw (zwevend stof en sediment) ng/g ww (biota)
Sediment	-	-	8 (6)	<0,4 - 4,6
Zwevend stof	13 (12)	<0,4 - 36	5 (4)	<0,4 - 47
Aal	12 (11)	<8 - 143	-	-
Mossel	1 (0)	<3	2 (0)	<3,1
Bot	-	-	3 (1)	<3,7 - 23
Kabeljauw	-	-	1 (0)	<2,9
Garnaal	-	-	1 (0)	<3

- = niet gemeten

Tabel 4

Concentratieranges van PFOA in sediment, zwevend stof (ng/g drooggewicht (dw)) en biota (ng/g natgewicht (ww)).

	Zoet water		Zout water	
	Aantal monsters (aantal boven de detectielimiet)	Concentratie ng/g dw (zwevend stof en sediment) ng/g dw (biota)	Aantal monsters (aantal boven de detectielimiet)	Concentratie ng/g dw (zwevend stof en sediment) ng/g ww (biota)
Sediment	-	-	8 (5)	<0,4 - 3,1
Zwevend stof	13 (3)	<0,4 - 24	5 (2)	<0,4 - 18
Aal	12 (0)	<2,6	-	-
Mossel	1 (0)	<2,6	2 (0)	<2,6
Bot	-	-	3 (0)	<2,6
Kabeljauw	-	-	1 (0)	<2,5
Garnaal	-	-	1 (0)	<2,6

- = niet gemeten

De gemeten concentraties van PFOS in sediment zijn vergelijkbaar met waarden die voor PCB153 gevonden worden in de Waddenzee (1,5-2,1 ng/g dw), de centrale Noordzee (0,3-3,3 ng/g dw) en de Ooster- en Westerschelde (3,0-5,0 ng/g dw) [Bovelander, 2004]. Ook de concentraties in zwevend stof zijn vergelijkbaar met PCB153 concentraties in zwevend stof uit bijv. de Haringvliet, de Rijn bij Lobith of het IJsselmeer bij Vrouwenzand (5-30 ng/g dw) [Waterstat, 2001]. Concentraties van PCB153 gemeten in aal variëren van 20 ng/g ww (Lelystad) tot 170 ng/g ww (Lobith) en 450 ng/g ww (Haringvliet) [Waterstat, 2001]. De gemeten concentraties van PFOS in aal (figuur 5) zijn van vergelijkbare grootte; van <8 ng/g ww tot ca. 140 ng/g ww. Ook HBCD, een gebromeerde vlamvertrager komt in vergelijkbare concentraties voor in aal uit de Nederlandse rivieren (2,3 - 850 ng/g ww) [de Boer *et al.*, 2002]. Samenvattend kan gezegd worden dat de geperfluoreerde verbinding PFOS in sediment, zwevend stof en biota in vergelijkbare concentraties aanwezig zijn als PCB's en gebromeerde vlamvertragers.

4.5 Metingen in oppervlaktewater na gebruik van brandblusmiddelen

Tijdens het screeningsonderzoek was er op een industrieterrein in Nederland een grote brand. Bij het blussen van deze brand zijn brandblusmiddelen gebruikt die zeer waarschijnlijk ook geperfluoreerde verbindingen bevatten. Twintig dagen na het blussen zijn monsters genomen van het oppervlaktewater waarin bluswater was weggestroomd.

Ook het sediment uit dit water is toen op twee plekken bemonsterd. Hoewel de analysemethode voor water nog in ontwikkeling is, is hiermee toch een schatting van de PFOS en PFOA concentratie in het water gemaakt (zie bijlage II voor een beschrijving van de analytische methode).

De sedimentmonsters uit dit gebied zijn op dezelfde manier geanalyseerd als de sedimentmonsters van de screening. De concentraties van PFOS en PFOA die zijn gemeten in de water- en sedimentmonsters uit het oppervlaktewater na het blussen van de brand zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5

Concentraties PFOS en PFOA in sediment en water na het blussen van de brand.

locatie	monster	Droog- gewicht	concentratie	
			PFOS	PFOA
		%	ng/g dw	
Aangrenzend oppervlaktewater	nat sediment	79,6	9	< 0,4
ca. 1,5 km verderop	nat sediment	58	26,5	< 0,4
ca. 2 km verderop	nat sediment	52	18,5	< 0,4
			µg/liter	
Aangrenzend water	water		3,0	0,16

In de literatuur zijn gegevens beschikbaar over het voorkomen van PFOS en PFOA in water uit rivieren en meren. De concentraties lopen tot 0,14 µg/l voor PFOS en tot 0,06 µg/l voor PFOA, met eenmalige piekconcentraties van respectievelijk 2,2 en 0,75 µg/l in de Verenigde Staten [Hekster *et al.*, 2002], tot 0,6 µg/l voor PFOS en tot 0,17 µg/l voor PFOA in Tennessee River [Hansen *et al.*, 2002], tot 0,026 µg/l in Japanse rivieren (n=126) [Saito *et al.*, 2003; Taniyasu *et al.*, 2002].

Geconcludeerd mag worden dat de gevonden concentratie van PFOS in het oppervlaktewater na het blussen van de brand (3 µg/l), verhoogd is ten opzichte van gemeten concentraties in oppervlaktewater gerapporteerd in andere studies.

Er zijn ook PFOS concentraties bekend in oppervlaktewater van locaties die waren blootgesteld aan blusschuim met geperfluoreerde verbindingen.

Concentraties van PFOS in grondwater afkomstig van een brandweeroefengebied lagen tussen de 3 en 120 µg/l [Moody *et al.*, 2003]. In een stroompje bij een vliegveld in Canada waar een brand bestreden

was met perfluorhoudend blusschuim (AFFF-blusschuim) werden in het water PFOS concentraties tussen <0,017 en 2260 µg/l en PFOA concentraties tussen <0,009 en 11,3 µg/l gevonden [Moody *et al.*, 2002]. De aangetroffen PFOS- en PFOA concentraties in het oppervlaktewater 20 dagen na het blussen van de brand uit het voorliggende onderzoek liggen binnen deze ranges.

De PFOS concentraties in het sediment uit dit gebied zijn hoger dan de concentraties in de sedimenten bemonsterd in de Noordzee (figuur 4), en van vergelijkbare grootte als de concentraties in zwevendstofmonsters (figuur 3).

De resultaten van deze monsters, uit een gebied waar perfluorhoudende brandblusmiddelen zijn gebruikt, laten zien dat na het blussen de geperfluoreerde verbindingen PFOS en in mindere mate PFOA in verhoogde concentraties terug te vinden zijn in water en sediment.

Opgemerkt moet worden dat hier slechts enkele monsters van een eenmalige bemonstering ca. 3 weken na de brand zijn geanalyseerd.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Uit de screening is duidelijk geworden dat geperfluoreerde verbindingen wijdverspreid in de Nederlandse wateren aanwezig zijn, zowel in zoet als in zout water. Opgemerkt moet worden dat het slechts een eenmalige screening betreft. Bovendien zijn de bemonstering- en analysetechnieken nog niet volledig gevalideerd, zodat de gemeten concentraties als een globale indicatie van de concentratie gezien moeten worden. In grote lijn liggen de aangetroffen concentraties tussen enkele nanogrammen per gram drooggewicht in sediment tot enkele tientallen nanogrammen per gram drooggewicht in zwevend stof. Daarnaast zijn de geperfluoreerde verbindingen ook aangetroffen in vis, met in aal concentraties van meer dan 100 nanogram per gram vis.

De gevonden concentraties zijn vergelijkbaar met concentraties van gechloreerde verbindingen (PCBs) en gebromeerde verbindingen (gebromeerde vlamvertragers).

De resultaten van deze Nederlandse studie geven duidelijk aan dat geperfluoreerde verbindingen ook in het Nederlandse milieu alom aanwezig zijn. Dit bevestigt het belang van de beleidsmatige aandacht die er binnen de EU, ook vanuit Nederland, voor deze stoffen is. Ze kunnen daarbij als ondersteuning dienen bij de ingezette stappen tot regulering van geperfluoreerde verbindingen binnen de EU.

5.2 Aanbevelingen

Deze screening van PFOS en PFOA is een eerste inventarisatie van de Nederlandse situatie. Hoewel het een beeld geeft van het voorkomen van de stoffen geeft het geen verder inzicht in de processen die erachter liggen; hoe komen deze stoffen in het milieu terecht (emissieroutes), hoe en hoever kunnen ze zich verspreiden, hoe is de opnameroute in organismen, zijn er toxische effecten (op langere termijn), etc.

In de eerste plaats zijn hiervoor nauwkeuriger milieuanalyses noodzakelijk. Gezien de groeiende aandacht voor deze stoffen vanuit wetenschap, industrie en overheden lijken goede analysemethoden voor deze stoffen in verschillende soorten milieumonsters binnen handbereik.

Metingen in water zelf, samen met zwevend stof en sediment, geven niet alleen inzicht in de verdeling van deze stoffen over de verschillende milieucompartimenten, maar ook over de verspreidingsroutes.

Gehalten in vis en schelpdieren zijn vaak onder de detectiegrens. Reden hiervan kan zijn dat PFOS vooral in eiwitrijke organen als de lever of bloed accumuleert, omdat deze stof sterk aan eiwitten bindt en minder in vet ophoopt. Analyses van bloed of lever zouden dan

ook een beter beeld van de accumulatie in organismen geven dan de analyse van alleen vetweefsel of filet.

In de tweede plaats zou een meer gerichte bemonstering in het milieu een completer beeld geven van deze stoffen. Omdat veel van de geperfluoreerde verbindingen surfactanten zijn, zullen deze stoffen vooral aan grensvlakken, zoals de zgn. 'micro surface layer' of het grensvlak (buitenkant) deeltje/water voorkomen [Taniyasu *et al.*, 2004]. Vergelijkbaar met alkylfenolen en alkylfenoethoxylaten waarvan aangetoond is dat ze zich op zee vooral in de bovenste waterlaag bevinden [Jonkers *et al.*, 2004], zou voor de geperfluoreerde verbindingen ook in deze laag apart bemonsterd moeten worden.

Als laatste zou de analyse van andere geperfluoreerde verbindingen dan PFOS en PFOA (bv. andere geperfluoreerde alkaanzuren, zoals C4, C6, C9 en C11, en vluchtige verbindingen zoals telomeeralcoholen en PFOSA) een vollediger overzicht van het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen in het milieu geven. Met de ontwikkeling van de analysemethoden voor deze stoffen in milieumonsters lijkt dit op korte termijn mogelijk te zijn.

Afhankelijk van de ontwikkelingen van de regulering van de geperfluoreerde verbindingen binnen de EU zal bekeken moeten worden of een nauwkeuriger, aanvullende monitoring van deze en/of andere geperfluoreerde verbindingen noodzakelijk is.

Referenties

Boer, J. de, C. Allchin, B. Zegers, J.P. Boon, S.H. Brandsma, S. Morris, A.W. Kruijt, I. van der veen, J.M. van Hesseligen, J.J.H. Haftka, 2002. HBCD and TBBP-A in sewage sludge, sediments and biota, including interlaboratory study. RIVO rapport nr. C033/02.

Bovelander, R.W., V.T. Langenberg, 2004. National Evaluation report of the joint assessment and monitoring programma of the Netherlands, 2002. RIKZ rapport 2004.006.

Brooke, D., A. Footitt en T.A. Nwaogu, 2004. Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate (PFOS). Environmental agency, UK.

EUSIS, 2004 European Union System for the evaluation of substances. RIVM report 601900005/2004.

Giesy, J.P., H. Kannan, 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. Environmental science and technology, april 2002, 147 -152.

Gilde L.J., K.H. Prins en C.A.M. van Helmond, 1999. Monitoring Zoete Rijkswateren. RIZA rapport nummer 99.004.

Gilliland F.D. en J.S. Mandel, 1993, Mortality among employees of a perfluorooctanoic acid production plant. J. Occup. Med., 35, 950-954.

Gilliland F.D. en J.S. Mandel, 1996. Serum perfluorooctanoic acid and hepatic enzymes, lipoproteins and cholesterol: a study of occupationally exposed men. Am. J. Ind. Med., 29, 560-568.

Hansen, K.J., H.O. Johnson, J.S. Eldridge, J.L. Butenhoff, L.A. Dick, 2002. Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. Environ. Sci. Technol., 36, 1681-1685.

Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M.C.M. Pijnenburg en R.W.P.M. Laane, 2002. Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. RIKZ rapport nr.2000.043.

Hekster F, R.W.P.M Laane, P. de Voogt, 2003. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 179, 99-121.

Hoff, P.T., K. van de Vijver, W. van Dongen, E.L. Esmans, R. Blust en W.M. de Coen, 2003. Perfluorooctane sulfonic acid in Bib (Trisopterus Luscus) and Plaice (Pleuronectes Platessa) from the Western Scheldt and the Belgium North Sea: Distribution and Biochemical effects. Environ.Toxicol. Chem., 22 (3), 608-614.

Jonkers N, R.W.P.M. Laane en P. de Voogt, 2004. Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* (in press)

Jonkers, N, R.W.P.M. Laane en P. de Voogt, 2005. Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea. *Mar.Chem.* (in press)

Kannan K., J.C. Franson, W.W. Bowerman, K.J. Hansen, P.D. Jones, J.P. Giesy, 2001. Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3065-3070.

Martin J.W., S.A. Mabury, K.R. Solomon, D.C.G. Muir, 2003. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*), *Environ. Toxicol. Chem.*, 22 (1), 196-204.

Martin J.W., M.M. Smithwick, B.G. Braune, P.F. Hoekstra, D. C.G. Muir, S.A. Mabury, 2004. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 373-380.

Moody, C.A., J.W. Martin, W.C. Kwan, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, 2002. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek. *Environ. Sci. Technol.* 36, 545-551.

Moody, C.A., G.N. Hebert, S.H. Strauss, J.A. Field, 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J. Environ. Monit.* 5, 341-345.

OECD (Organisation for economic Co-operation and Development), 2002. Hazard Assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD(2002)17/Final, November 21, Paris. 362p.

Rijkswaterstaat (RWS), 2001. Monsterneming van zwevende stof in oppervlaktewater met behulp van een doorstroomcentrifuge. Rijkswaterstaat Voorschrift nr. 913.00.W005, versie 1.1.

RIKZ, 2000. Sedimentbemonstering ten behoeve van de analyse van microverontreinigingen in sediment. RIKZ Standaardvoorschrift HL034H, versie 1.0.

RIKZ, 2002. Sediment – Zeven ten behoeve van de analyse van anorganische en organische microverontreinigingen. RIKZ Standaard Voorschrift A069, versie 3.0.

RIKZ, 2003. Het vriesdrogen en homogeniseren van sediment en organismen t.b.v. de analyse van anorganische en organische microverontreinigingen. RIKZ Standaard Voorschrift A034, versie 3.0.

RPA Risk and Policy Analysts limited, 2004. Perfluorooctane sulphonate. Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks.

Saito et al. 2003. Perfluorooctanesulfonate (PFOS) concentrations in surface water in Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 45, 149-158.

Taniyasu S, Kannan K, Hori Y, Yamashita N., *Dioxin 2002*, August 11–16, Barcelona, Spain.

Taniyasu, 2004. Posterpresentation on the 14th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 18-22 april, 2004, Praag, Tsjechië.

Vethaak A.D., G.B.J. Rijs, S.M. Schrap, H. Ruiter, A. Gerritsen and J. Lahr, 2002. Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, Potency and Biological Effects. RIZA/RIKZ rapport no 2002.001, Lelystad, 293 pp.

Vijver, vd K.I., P.T. Hoff, K. Das, W van Dongen, E.L. Esmans, T. Jauniaux, J. Bouqueneau, R. Blust en W.M. de Coen, 2003. Perfluorinated chemicals infiltrate ocean waters: link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5545-5550.

Vijver, vd K.I., P.T. Hoff, W van Dongen, E.L. Esmans, R. Blust en W.M. de Coen, 2004. Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the southern North Sea. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22 (9), 2037-2041.

Waterstat, www.waterstat.nl (presentatie site van de RWS database met monitoringsdata van de Rijkswateren).

Bijlage I. Bemonsteringen van zwevend stof, sediment en biota

Nr.	Water	Locatie	x-coördinaat/ oosterlengte	y-coördinaat/ noorderbreedte	Zwevend stof (zs) of sediment (S)	Bemon- sterings- datum	Biota	Bemon- sterings- datum
1	Maas	Eijsden ponton	177400	310000	zs	29-07-03	Aal	21-05-03
2	Roer	Vlodrop			-	-	Aal	22-05-03
3	Rijn	Lobith ponton	203500	429750	zs	23-07-03	Aal	17-06-03
4	Twentekanaal	Hengelo			-	-	Aal	19-05-03
5	Vecht	Ommen			-	-	Aal	14-05-03
6	IJssel	Kampen	190990	508060	zs	21-08-03		
7	IJsselmeer	Ketelmeer	172260	513680	zs	21-08-03	Aal	04-06-03
8	Pr. Margriet kanaal	Suawoude			-	-	Aal	05-06-03
9	IJsselmeer	Vrouwenzand	155400	535900	zs	29-07-03		
10	IJsselmeer	Medemblik			-	-	Aal	12-05-03
11	IJ	Amsterdam	122432	488070	zs	13-08-03	Aal	27-06-03
12	Eemmeer	E129			-	-	Aal	16-05-03
13	Hollandsche IJssel	Gouda	107200	445600	zs	12-08-03	-	-
14	Oude Maas	Puttershoek	98370	425100	zs	18-08-03	-	-
15	Nieuwe waterweg	Maassluis	76750	437170	zs	30-07-03	-	-
16	Maas	Keizersveer	120950	414720	zs	05-08-03	Aal	11-06-03
17	Haringvliet	Haringvlietsluis	63400	427600	zs	24-07-03	Aal	16-06-03
18	Oosterschelde	Oosterschelde			-	-	Mosselen	11-09-03
19	Schelde	Schaar v. Ouden Doel	75825	374070	zs	13-08-03	-	-
20	Kanaal G naar T	Sas van Gent	44250	359080	zs	18-08-03	-	-
21	Westerschelde	Terneuzen			-	-	Bot	15-09-03
22	Noordzeekust	Oostende 3	2,93194	51,2700	zs		-	-
23	Noordzeekust	De Panne 4 Frans/ Belg grens	2,573611	51,143056	zs		-	-
24	Noordzeekust	Binnen Appelzak 20	3,207867	51,495744	zs		-	-
25	Noordzeekust	Rijnmond			-	-	Garnaal	11-07-03
26	Noordzeekust	Terheide 10	65950	458662	S		-	-
27	Noordzeekust	Noordwijk 10	4,302500	52,302222	S		-	-
28	Noordzeekust	Ijmuiden buiten haven	4,540278	52,466667	zs S		-	-
29	Noordzeekust	Callandsoog 10	99538	545764	S		-	-
30	Noordzeekust	Callandsoog 70	40395	557312	S		-	-
31	Noordzee	Centrale Noordzee			-	-	Kabeljauw	28-10-03
32	Noordzeekust	Terschelling 135			S		-	-
33	Noordzeekust	Terschelling 4	5,150556	53,415278	S		-	-
34	Waddenzee	Waddenzee West			-	-	Mosselen, Bot	02-09-03 22-09-03
35	Waddenzee	Waddenzee Oost			-	-	Mosselen	24-09-03
36	Eems Dollard	Bocht van Watum	256400	597100	zs		Bot	

Bijlage II. Extractie en analyse.

Zwevend stof en sediment.

Vorbewerking

Het gehele (natte) monster wordt met een Ultra Turrax gehomogeniseerd. Hieruit wordt 0.5-5 g afgewogen in een Greiner PS centrifugebuis. Hieraan wordt 100 µL THPFOS (interne standaard, 4.25 µg/mL), 1000 µL TPA (tetrapropylammonium waterstofsulfaat, 0.5M) en 2000 µL buffer (Na₂ CO₃ /NaHCO₃ ; 0.25M, pH=10) toegevoegd. De centrifugebuis wordt afgestopt en geschud tot een homogeen mengsel is verkregen. Vervolgens wordt aan de centrifugebuis 5 mL MTBE (extractiemiddel) toegevoegd en 50 mg koperpoeder (voor verwijdering van zwavelhoudende verbindingen). De centrifugebuis wordt afgestopt en geschud tot een homogeen mengsel is verkregen en gedurende 15 minuten in een ultrasoonbad geplaatst.

Vervolgens wordt de centrifugebuis gedurende 15 minuten in een centrifuge (2500 rpm) gecentrifugeerd. Ca. 4 mL van de MTBE-fase wordt afgepipetteerd en in een tweede centrifugebuis gebracht. Opnieuw wordt 5 mL MTBE aan de centrifugebuis met het monster toegevoegd, geschud tot een homogeen mengsel is verkregen, gedurende 15 minuten in een ultrasoonbad geplaatst en 15 minuten gecentrifugeerd. Ca. 4 mL van de MTBE-fase wordt afgepipetteerd en in de tweede centrifugebuis met de eerder afgepipetteerde laag gebracht.

De gecombineerde MTBE fase wordt voorzichtig drooggedampt onder stikstof waarna met 500 µL methanol (MeOH) het extract weer wordt opgelost. Het MeOH extract wordt over een Nylon filter (0.2 µm) gefiltreerd in een HPLC-vial. De centrifugebuis wordt gewassen met 500 µL MeOH, die na filtratie over een Nylon filter wordt samengevoegd met de eerder gefiltreerde MeOH. Aan de MeOH fase in de HPLC-vial wordt 100 µL externe standaard (C11 -1-LAS) toegevoegd.

Analyse

Zwevendstof- en sedimentextracten zijn geanalyseerd op een HPLC systeem dat gekoppeld is met een single quadropole massaspectrometer.

Als ionisatiebron is een electrospray interface (ESI) gebruikt. Van de geperfluoreerde verbindingen wordt 1 fragment gemeten onder geoptimaliseerde (electrospray/MS) instellingen. In tabel II.1 en II.2 zijn de instellingen samengevat.

Tabel II.1

Gradiënt gebruikt voor LC-ESI-MS analyse van zwevendstof-/ sediment extracten

Kolom: Lichrosphere RP-C18, dimensies 125 x 2 mm, 3 µm.

Eluens A: 2 mM NH₄Ac in MeOH:H₂O (25:75)

Eluens B: MeOH

Flow-rate: 250 µL /min

Gradient

Minuten	0-3	3-12	12-17	17-18	18-26
A (%)	80	0	0	80	80
B (%)	20	100	100	20	20

Stof	Molmassa (g/mol)	Parent	Fragment	Cone voltage V	Transitie ion	Cone voltage V	Ret. tijd ^a (min)
PFOA	414.1	412.9	412.5-413.5	10	369	25	12.2/13.5
TH-PFOS	428.2	427.1	426.5-427.5	20	407	40	12.2/13.4
PFOS (acid)	500.1	499.2	498.5-499.5	30	399	30	14.6/15.2

a: afhankelijk van batch; Condities LC-ESI-MS: 4.6 kV (probe/source)

Tabel II.2

Geoptimaliseerde LC-ESI-MS condities voor de detectie van geperfluoreerde verbindingen in zwevend stof/sediment

Biota

Vorbewerking

Van de biota zijn gelijke hoeveelheden filet van elke vis (voor aal, 25 individuen, lengteklasse 30-40 cm) samengevoegd tot een mengmonster. Hiervan wordt 2 gram afgewogen in een 50 mL polypropyleen buis (buis 1). Aan het biotamonster wordt 10 mL Milli-Q water en 125 µL THPFOS (interne standaard, 2 µg/mL) toegevoegd, waarna het monster met een Ultra Turrax wordt gehomogeniseerd (1 minuut, 9500 rpm). Hieruit wordt ca. de helft gepipetteerd in een andere 50 mL polypropyleen buis (buis 2). Aan beide buizen wordt 5 mL TBA (tetrabutylammonium waterstofsulfaat, 0.5M, pH=10) en 10 mL buffer (Na₂CO₃/NaHCO₃; 0.25M, pH=10) toegevoegd. De monsters worden gehomogeniseerd m.b.v. een vortex.

Vervolgens wordt aan elke buis 20 mL MTBE (extractiemiddel) toegevoegd. De buizen worden afgestopt en gedurende 20 minuten geschud op een schudmachine. Vervolgens worden beide buizen gedurende 15 minuten in een centrifuge (3500 rpm) gecentrifugeerd. De MTBE-fase wordt afgepipetteerd en in een polypropyleen buis gebracht waarna de monsters nog 2 keer worden gewassen met 20 mL MTBE. De gecombineerde MTBE fase wordt voorzichtig droog gedampt onder stikstof waarna met 500 µL MeOH het extract weer wordt opgelost (vortex). Het MeOH extract wordt over een Nylon filter (0.2 µm) gefiltreerd in een HPLC-vial.

Analyse

Biota extracten zijn geanalyseerd op een HPLC systeem dat gekoppeld is met een ion-trap massaspectrometer. Van de geperfluoreerde verbindingen wordt 1 fragment gemeten onder geoptimaliseerde MS instellingen. In tabel II.3 en II.4 zijn de instellingen samengevat.

.....
Tabel II.3

Gradiënt gebruikt voor LC-ion trap
MS analyse van biota
extracten

Kolom: Waters Symmetry RP C18, dimensies 50 x 2.1 mm, 5 µm.
Eluens A: 2 mM NH4Ac in H2O
Eluens B: MeOH
Eluens C: Acetonitril
Flow-rate: 300 µL /min

Gradient

Minuten	0-0.5	0.5-12*	12-32	32-42	42-62
A (%)	90	0	0	0	90
B (%)	10	100	100	0	10
C (%)	0	0	0	100	

*: gradient

	Molmassa (g/mol)	Parent	Fragment	Width	Energy %	Range	Ret.tijd (min)
PFOA	414.06	412.9	369	3	16	110-600	18.14
TH-PFOS	428.2	427.1	407.2	1	25	115-600	18.11
PFOS	499	500.2*	-	1	20	135-600	18.61

* Natuurlijk isotoop van PFOS wordt in sommige gevallen minder gestoord door interferenties dan het m/z 499 ion waardoor het voor kwantificering geschikter is.

.....
Tabel II.4

Geoptimaliseerde LC-ion trap MS
condities voor de detectie van
geperfluoreerde verbindingen in
biota

Water

Voorbewerking en analyse

Een watermonster (100 ml) wordt met behulp van SPE over een C-18 kolom (cartridge) geconcentreerd en gezuiverd. De kolom wordt vervolgens geëluëerd met methanol en van het methanolextract wordt twee keer (replicate injecties) 20 µl geïnjecteerd in de LC-ESI-MS (negative mode).

Voor identificatie en kwantificering worden de ionen 499 (PFOS) en 413 (PFOA) gebruikt. De analysesresultaten zijn niet gecorrigeerd voor recovery van de methode.

Deze methode is nog volop in ontwikkeling en nog niet gevalideerd. Het wordt gebruikt voor de analyse van een watermonster dat vlak na gebruik van brandblusmiddelen uit een zoet oppervlaktewater is bemonsterd.

.....
Tabel II.5

Duplo meting van een
watermonster.

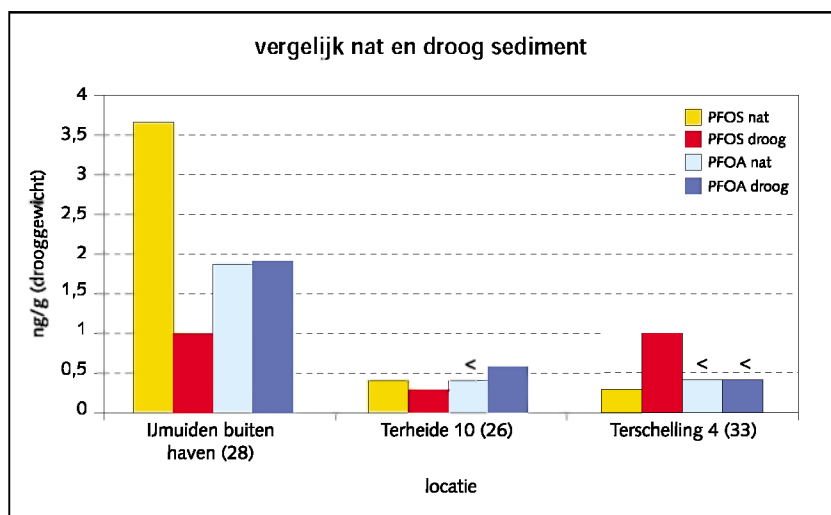
	Concentratie in µg/l	
	PFOS	PFOA
Gemiddelde (n=2)	3.0 ± 0.1	0.16 ± 0.01
RSD (%)	3.8	7.9

Bijlage III. Vergelijk nat en droog sediment

Van drie sedimentmonsters is zowel een deel nat ingevroren als een deel gevriesdroogd. In beide delen zijn de gehalten PFOS en PFOA bepaald. Na normeren op drooggewicht kunnen de gemeten concentraties worden vergeleken (zie figuur III.1 en bijlage IV)

Figuur III.1

Concentraties PFOS en PFOA in sedimentmonsters die zowel voor een deel nat ingevroren als voor een deel gevriesdroogd zijn voorafgaand aan de opwerking en analyse.



De resultaten van de natte en gevriesdroogde monsters laten een wisselend beeld zien. De berekende PFOS concentratie uitgedrukt op drooggewicht basis in het natte monster kan zowel hoger (IJmuiden), lager (Terschelling) als hetzelfde zijn (Terheide) als in het gevriesdroogde monster. Voor PFOA lijken de resultaten tussen gevriesdroogde en natte monsters beter overeen te komen, hoewel in 3 van de 6 monsters de concentratie beneden de detectiegrens lag, zodat een echt vergelijk moeilijk wordt.

Of de verschillen het gevolg zijn van het wel of niet vriesdrogen of dat het komt doordat de analysemethodes voor deze stoffen nog niet uitontwikkeld zijn, is op basis van deze monsters niet te zeggen.

Daarvoor is een uitgebreider onderzoek nodig als de analysemethodes beter gevalideerd zijn.

Voor de verwerking van de resultaten van het screeningsonderzoek zijn natte en gevriesdroogde zwevendstofmonsters door elkaar gebruikt, waarbij de concentraties voor alle monsters zijn uitgedrukt op een drooggewichtbasis. Voor de drie locaties waar zowel natte als gevriesdroogde sedimentmonsters zijn geanalyseerd (zie figuur III.1), zijn alleen de resultaten van de gevriesdroogde sedimenten gebruikt, omdat alle andere sedimentmonsters, op die van Callandsog (locatie nr. 29) na, ook gevriesdroogd zijn.

Bijlage IV. Gedetailleerde resultaten van de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in zwevend stof en sediment.

CONCENTRATIES in ng/g drooggewicht (dw)

Nr.	Water	Locatie	Zwevend stof					Sediment				
			nat/ droog	droog gewicht %	o.c. % van dw	PFOS ng/g dw	PFOA ng/g dw	nat/ droog	droog gewicht %	o.c. % van dw	PFOS ng/g dw	PFOA ng/g dw
1	Maas	Eijsden ponton	nat	26,1	23,7	<0,4	24,2	-				
3	Rijn	Lobith ponton	nat	35,4	7,5	30,6	2	-				
6	IJssel	Kampen	nat	37,9	5,6	3,7	<0,4	-				
7	IJsselmeer	Ketelmeer	nat	30,8	5,7	20	<0,4	-				
9	IJsselmeer	Vrouwenzand	nat	11	28,1	15,8	<0,4	-				
11	IJ	Amsterdam	nat	24,1	13,8	35,7	<0,4	-				
13	Hollandsche IJssel	Gouda	nat	33,8	5,9	2,8	<0,4	-				
14	Oude Maas	Puttershoek	nat	51,3	3 *	2,7	<0,4	-				
15	Nieuwe Waterweg	Maassluis	nat	35,6	5,2	9,9	<0,4	-				
16	Maas	Keizersveer	nat	39,7	6,6	3,2	<0,4	-				
17	Haringvliet	Haringvlietsluis	nat	31,1	8,3	5,1	<0,4	-				
19	Schelde	Schaar van Ouden Doel	nat	38,8	3,8	4,8	3,5	-				
20	Kanaal G naar T	Sas van Gent	nat	27,8	12,1**	29,1	<0,4	-				
22	Noordzeekust	Oostende 3	nat	80,3	7,05	<0,4	<0,4	-				
23	Noordzeekust	De Panne 4 (Belgisch-Franse grens)	droog	0	6,96	2,4	1,56	-				
24	Noordzeekust	Binnen Appelzak 20	droog	0	4,29	8,96	<0,4	droog	0	2	<0,4	<0,4
26	Noordzeekust	Terheide 10	-					droog	0	2,3	0,28	0,58
26	Noordzeekust	Terheide 10	-					nat	71,4	2,3	0,4	<0,4
27	Noordzeekust	Noordwijk 10	-					droog	0	2,7	4,57	2,07
28	Noordzeekust	Ijmuiden buiten haven	droog	0	5,78	47,6	17,6	droog	0	3,2	1,02	1,92
28	Noordzeekust	Ijmuiden buiten haven	-					nat	48	3,2	3,69	1,88
29	Noordzeekust	Callandsoog 10	-					nat	81,6	-	0,35	<0,4
30	Noordzeekust	Callandsoog 70	-					droog	0	3,6	3,08	3,05
32	Noordzeekust	Terschelling 135	-					droog	0	1,9	<0,4	0,45
33	Noordzeekust	Terschelling 4	-					droog	0	3,3	0,99	<0,4
33	Noordzeekust	Terschelling 4	-					nat	77,8	3,3	0,28	<0,4
36	Eems Dollard	Bocht van Watum	droog	0	2,7	0,62	<0,4	-				

* o.c.% van zwevend stof van Puttershoek (locatie 14) is bepaald in een zwevendstofmonster van 1 dag later.

** o.c.% van zwevend stof van Sas van Gent (locatie 20) is bepaald in een zwevendstofmonster van 2 dagen later.

- niet bepaald

Bijlage V. Gedetailleerde resultaten van de gemeten concentraties van PFOS en PFOA in biota.

nr	water	locatie	biota	Concentraties in ng/g natgewicht	
				PFOS	PFOA
1	Maas	Eijsden ponton	aal	< 8	< 2,5
2	Roer	Vlodrop	aal	143	< 2,6
3	Rijn	Lobith ponton	aal	23	< 2,6
4	Twentekanaal	Hengelo	aal	123	< 2,6
5	Vecht	Ommen	aal	63	< 2,6
7	IJsselmeer	Ketelmeer	aal	54	< 2,6
8	Pr. Margriet kanaal	Suawoude	aal	20	< 2,5
10	IJsselmeer	Medemblik	aal	60	< 2,5
11	IJ	Amsterdam	aal	109	< 2,6
12	Eemmeer	E129	aal	46	< 2,6
16	Maas	Keizersveer	aal	111	< 2,6
17	Haringvliet	Haringvlietsluis	aal	40	< 2,6
18	Oosterschelde	Oosterschelde	mosselen	< 3	< 2,6
21	Westerschelde	Terneuzen	bot	23	< 2,6
25	Noordzeekust	Rijnmond	garnaal	< 3	< 2,6
31	Noordzee	Centrale Noordzee	kabeljauw	< 2,9	< 2,5
34	Waddenzee	Westelijke Waddenzee	bot	< 3,7	< 2,6
34	Waddenzee	Westelijke Waddenzee	mosselen	< 3,1	< 2,7
35	Waddenzee	Oostelijk Waddenzee	mosselen	< 3	< 2,6
36	Eems Dollard	Bocht van Watum	bot	< 3,8	< 2,6

<: waarden beneden de detectiegrens.
