A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles vary in size, with some being significantly larger than others, and they are interconnected in a complex, non-linear fashion.

KWR 2023.003 | Januari 2023

Statistische analyse PFAS-concentraties in de Maas

Rapport

Statistische analyse PFAS-concentraties in de Maas

KWR 2023.003 | Januari 2023

Opdrachtnummer

404255

Projectmanager

Renske Hoondert

Opdrachtgever

Vewin

Auteur(s)

Elvio Amato, Renske Hoondert, Frederic Béen

Kwaliteitsborger

Thomas ter Laak

Verzonden naar

Harrie Timmer (Vewin). Het rapport is openbaar.

© KWR 2023

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding:

Auteur(s), de titel van de publicatie, KWR Water Research Institute (KWR), rapportnummer en het jaar van uitgave.

Keywords

PFAS, oppervlaktewater, ruimtelijke trends, Maas

Jaar van publicatie

2023

Meer informatie

Dr. Thomas ter Laak

T +31 30 606 9657

E thomas.ter.laak@kwrwater.nl

PO Box 1072

3430 BB Nieuwegein

The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511

E info@kwrwater.nl

I www.kwrwater.nl



Januari 2023 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden veeelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Inhoud

Rapport	2
Inhoud	3
1 Inleiding	4
2 Methode	5
3 Resultaten	7
3.1 Totale PFAS-concentraties	7
3.2 PFOA en PFOS-concentraties	9
4 Conclusies en aanbevelingen voor aanvullend onderzoek	11
4.1 Conclusies en discussies	11
4.2 Aanbevelingen	12
Bijlage	13

1 Inleiding

Poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS) zijn een groep antropogene (door de mens gemaakte) organische stoffen die sinds de jaren veertig van de afgelopen eeuw veel zijn gebruikt. PFAS zijn niet tot nauwelijks afbreekbaar, verspreiden zich makkelijk in het milieu, hopen zich op in organismen en zijn giftig voor mens en dier. Om deze redenen vormen ze een gevaar voor de gezondheid van mens en milieu. De eigenschappen die hierboven worden beschreven verschillen echter per specifieke PFAS, bovendien zijn er nog veel PFAS waarvan nog weinig bekend is over het voorkomen in het milieu en de effecten op mens en milieu.

De afgelopen jaren zijn in zowel België als in Nederland veel gegevens zijn verzameld m.b.t. PFAS-concentraties in de Maas bij innamepunten voor drinkwaterproductie. De concentraties benedenstrooms in Nederland lijken hoger dan bovenstrooms in België. De waargenomen toename in PFAS-concentraties in benedenstroomse richting kan een viertal mogelijke oorzaken hebben:

1. Temporele schommelingen in PFAS-concentratie; er worden immers steekmonsters genomen. In dat geval zou de toename van tijdelijke aard moeten zijn. Het is immers toeval hoe het bemonsteringsmoment zich verhoudt tot een PFAS-golf als gevolg van een emissiepiek.
2. Structurele verschillen tussen de metingen op de verschillende locaties doordat deze in Nederland en België door verschillende laboratoria zijn uitgevoerd.
3. Omzetting van niet gemeten PFAS-precursoren in wel meetbare PFAS tussen de meetpunten.
4. Extra emissies van PFAS tussen de meetpunten.

Vewin heeft KWR Water Research Institute gevraagd om uit bestaande datasets gegevens van PFAS-concentraties in oppervlaktewater te verzamelen. Deze meetpunten betreffen innamepunten voor de productie van drinkwater in Nederland en België. Daarbij is gevraagd om te kijken of er een statistisch verschil is tussen PFAS-concentraties in België en Nederland. Hierbij is gekeken of er ruimtelijke trends in PFAS-concentraties (dus niet vrachten) zichtbaar zijn, waarbij verschillen optreden naarmate er verder benedenstrooms gemeten wordt.

De resultaten zijn in dit rapport samengevat en van een aantal observaties voorzien.

2 Methode

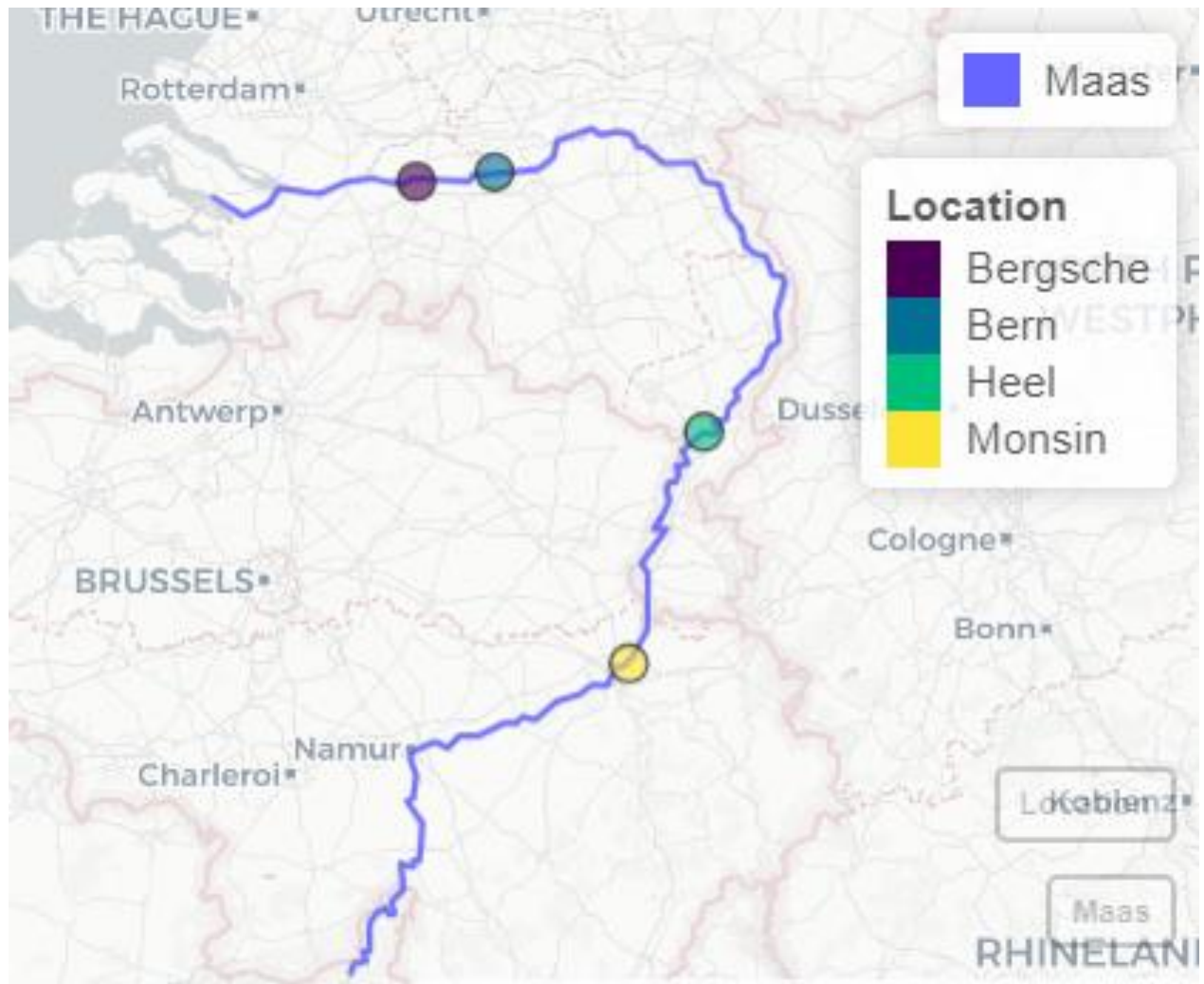
De voor deze studie verkregen datasets omvatten de volgende locaties: Keizersveer-Bergsche Maas (Evides), Bernse Veer (Dunea), Heel (WML) en Monsin (de Watergroep) (Figuur 1). Vanaf juni 2021 is Evides gestopt met de bemonstering in Keizersveer en begonnen in Bergsche Maas, dat op 3000 m afstand van Keizersveer ligt. Deze twee locaties zijn in de analyse als één meetpunt beschouwd. De beschikbare datasets voor deze vier locaties verschilden sterk in (i) aantal gemeten verbindingen, (ii) bemonsteringsfrequentie, (iii) bemonsteringsperiode, en (iv) rapportagegrenzen van de gebruikte analysemethoden (Tabel I, Bijlage).

Om een vergelijking tussen de locaties mogelijk te maken, werden alleen gegevens met consistente rapportagegrenzen en consistente bemonsteringsperiode in meegenomen in de analyse. Enkel gegevens verzameld tussen juli 2021 en juli 2022 voldeden aan deze eisen. Dit was voornamelijk te wijten aan de dataset van Monsin, waarin rapportagegrenzen gehanteerd werden die hoger waren ($50 \mu\text{g/L}$) dan de gegevens van Nederlandse locaties tot juli 2021 ($<20 \text{ ng/L}$). Bovendien werd in de dataset van Monsin de PFOS-concentratie alleen gemeld als de som van lineaire en vertakte verbindingen, terwijl op de andere locaties deze twee varianten werden onderscheiden. Om deze reden zijn de concentraties voor alle locaties gerapporteerd als de som van lineaire en vertakte verbindingen. In de geselecteerde periode werd in de dataset van Bern echter alleen PFOS-concentraties van de lineaire verbinding gerapporteerd. Om deze reden is besloten om deze dataset bij de statistische analyse buiten beschouwing te laten (anders zouden de PFOS-concentraties in Bernse Veer immers onderschat worden in vergelijking met de andere Nederlandse, en Belgische, locaties). Ten slotte is het belangrijk op te merken dat PFOS-concentraties uitgedrukt als de som van lineaire en vertakte moleculen semi-kwantitatief zijn, omdat de kalibratiecurve van het lineaire PFOS wordt gebruikt voor de kwantificering van het vertakte PFOS.

Veel PFAS-verbindingen werden maar af en toe boven de rapportagegrens, die per locatie en verbinding verschilt, aangetroffen. PFAS-verbindingen die in minder dan 75% van de metingen werden gedetecteerd, werden niet in de analyse meegenomen om te voorkomen dat variaties in meetnauwkeurigheid invloed konden hebben op het onderscheid tussen de locaties. Na de selectie beleven de volgende verbindingen over voor analyse: PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS (zie Bijlage Tabel II).

De gegevensreeksen zijn met statistische technieken beschouwd om te kijken of deze valide zijn en om statistische verschillen tussen locaties aan te kunnen tonen. Statistische verschillen tussen PFAS-concentraties gemeten in België (Monsin) en Nederland (Bergsche Maas, Heel) werden beoordeeld op basis van (i) totale PFAS-concentraties (gebaseerd op $\sum \text{PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS}$) en (ii) de som van de vier PFAS waarvoor de EFSA in 2020 drempelwaarden voor tolerable weekly intake (TDI) heeft afgeleid en daarom ook wel de "4 EFSA PFAS" worden genoemd: PFNA, PFHxS, PFOA en PFOS.

Aangezien PFHxS en PFNA (twee van de "4 EFSA PFAS") niet frequent genoeg werden aangetroffen boven de rapportagegrens, is voor deze analyse alleen de som van PFOS+PFOA gebruikt. Verschillen in somconcentraties werden onderzocht met behulp van variantieanalyse (ANOVA) gevolgd door Tukey's test. De gegevens werden getest op normaliteit van de residuverdeling (Shapiro-Wilk's test) en op homogeniteit van de variantie (Levene test) voordat de hypothese werd getest. De residuen van de data bleken normaal verdeeld, wat het gebruik van de ANOVA-test en lineaire regressie rechtvaardigde. Tenzij anders vermeld was het significantieniveau van deze toetsen (α) 0,05, en de gemiddelde concentraties worden gerapporteerd met de standaardafwijking.



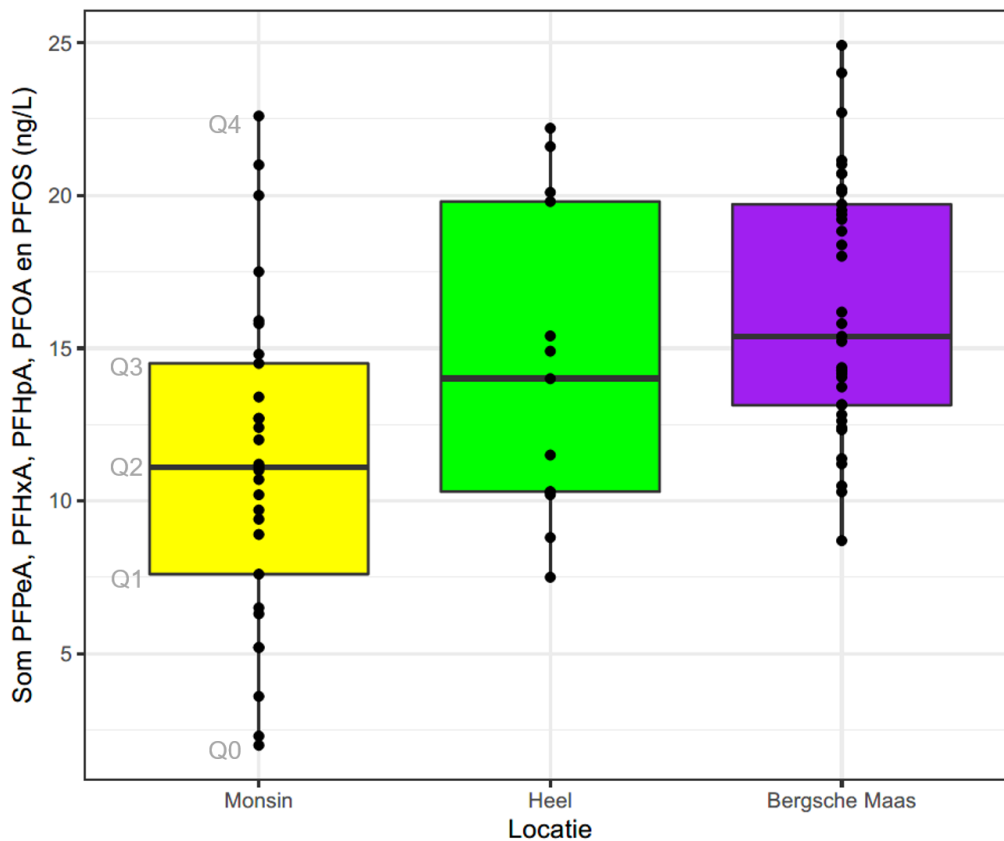
Figuur 1: Kaart van de onderzochte locaties in België (Monsin) en Nederland (Heel, Bernse Veer en Bergsche Maas).

3 Resultaten

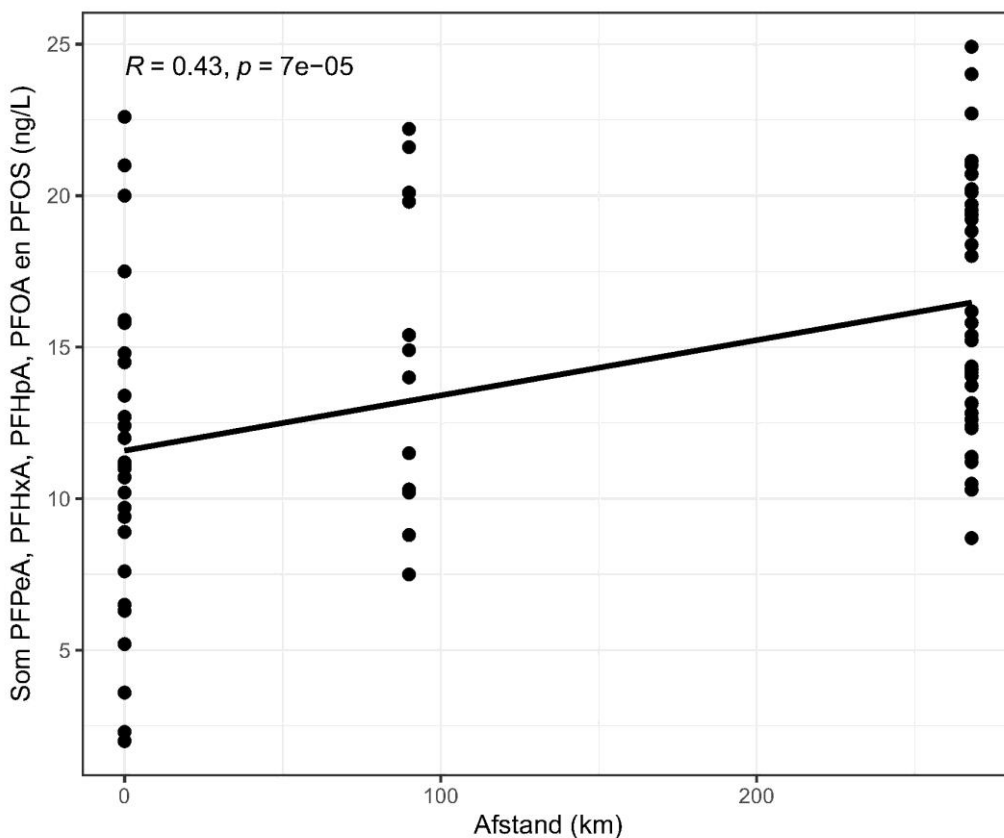
3.1 Totale PFAS-concentraties

De gemiddelde totale PFAS-concentraties (Σ PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS) waren $16,3 \pm 4,2$ (n = 37), $14,4 \pm 5,1$ (n = 13) en $11,2 \pm 5,3$ ng/L (n = 29) voor Bergsche Maas, Heel en Monsin, respectievelijk (Figuur 2). De concentraties stegen in de volgorde Monsin < Heel < Bergsche Maas, wat suggereert dat de concentraties met de loop van de Maas toenemen. ANOVA-resultaten gaven aan dat er statistisch significante verschillen zijn tussen deze locaties ($p = 0,000248$), en verdere meervoudige vergelijkingsanalyse gaf statistische significante verschillen in gemiddelde totale PFAS-concentraties aan tussen Monsin en Bergsche Maas (Tabel I, Bijlage).

De meetlocaties langs de Maas zijn echter niet geheel onafhankelijk van elkaar omdat PFAS met de stroom van de Maas worden meegevoerd. Onderweg kunnen de concentraties echter afnemen door verdunning door zijrivieren, of toenemen door emissies van PFAS. Om het verloop van de concentratie met de loop van de Maas in beeld te brengen is tevens een lineaire regressie uitgevoerd, waarbij de totale PFAS-concentraties zijn uitgezet tegen de overbrugde afstand (in kilometer) ten opzichte van het bovenstroomse meetpunt Monsin (Figuur 3). Voor totale PFAS-concentraties is een statistisch significante trend zichtbaar, waarbij een toename in PFAS-concentraties waargenomen kan worden met de afstand vanaf meetpunt Monsin ($p = 0,00007$, $R^2 = 0.43$). Hierbij dient echter in het achterhoofd gehouden te worden dat deze locaties niet allen op dezelfde tijden bemonsterd zijn.



Figuur 2: Som van PFAS-concentraties (Σ PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS) gemeten in Bergsche Maas, Heel en Monsin. Boxplots tonen de laagste waarde in de dataset (Q0 of 0ste percentiel), het laagste kwantiel (Q1 of 25ste percentiel), de mediane waarden (ononderbroken lijn binnen elk vak, Q2 of het 50ste percentiel), het bovenste kwantiel (Q3 of 75ste percentiel), de hoogste waarde in de dataset (Q4), en individuele datapunten (zwarte cirkels).



Figuur 3: Som van PFAS-concentraties (Σ PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS) in de Maas in ng/L versus de afstand t.o.v. van Monsin (Luik).

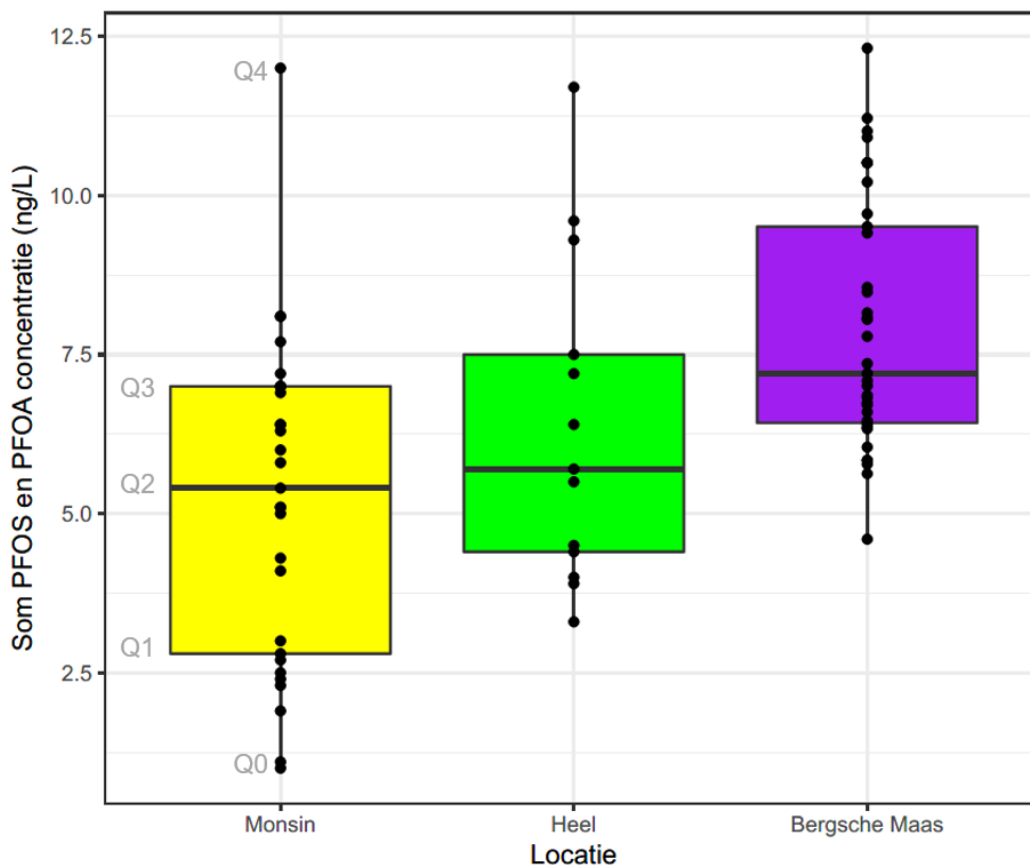
Tabel 1. Output van de meervoudige vergelijkingsanalyse (Tukey's test) ter beoordeling van statistische verschillen tussen totale PFAS-concentraties (Σ PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS) gemeten op de verschillende locaties. P-waarden onder 0,05 geven aan dat er een statistisch significant verschil is tussen de beschouwde locaties.

Vergelijking	p-waarde
Heel t.o.v. Bergsche Maas	0.40466
Monsin t.o.v. Bergsche Maas	0.00015
Monsin t.o.v. Heel	0.13156

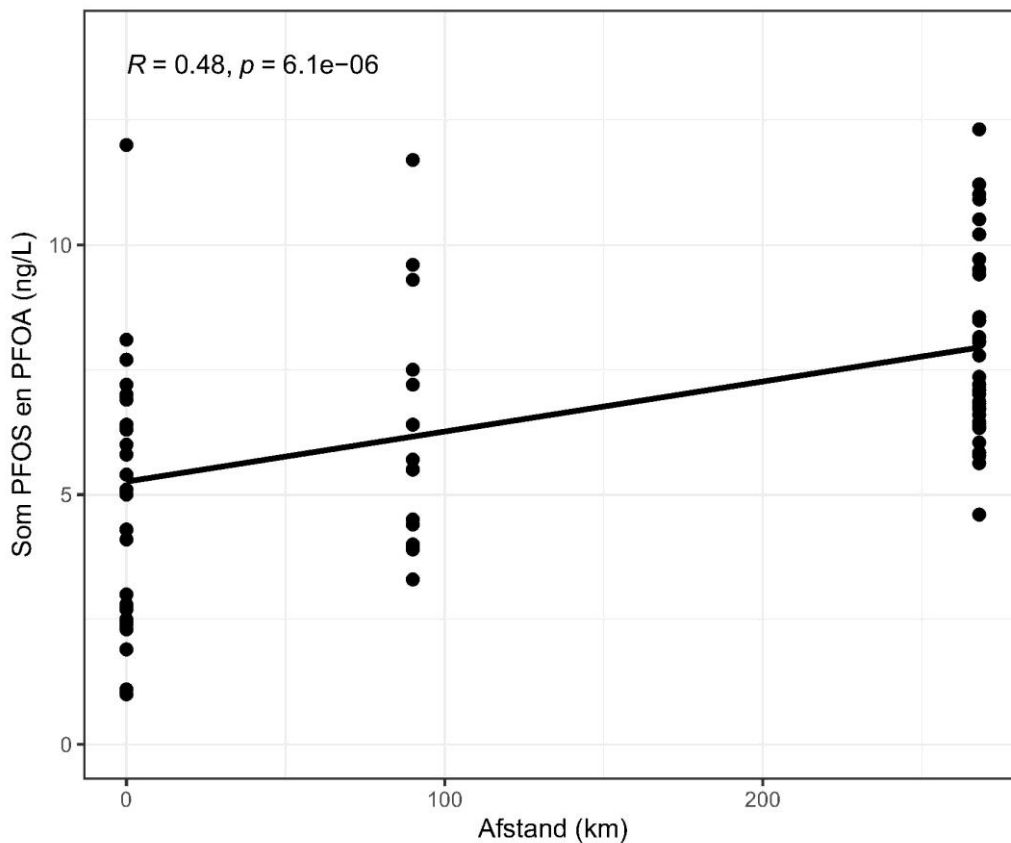
3.2 PFOA en PFOS-concentraties

Dezelfde analyses (ANOVA en lineaire regressie) waren beoogd voor de “4 EFSA PFAS”. Deze zijn echter uitgevoerd met de som van PFOA+PFOS, omdat PFHxS en PFNA niet op alle locaties met voldoende frequentie boven de rapportagegrens werden aangetroffen om meegenomen te kunnen worden in de analyse (Tabel 2).

De trend van de som van PFOA en PFOS is vergelijkbaar met de trend voor de totale PFAS-concentraties, met toenemende concentraties in de volgorde Monsin < Heel < Bergsche Maas. De gemiddelde concentraties bedroegen $5,2 \pm 2,5$ ($n = 37$), $6,4 \pm 2,6$ ($n = 13$), en $7,9 \pm 1,9$ ng/L ($n = 29$) voor respectievelijk Monsin, Heel en Bergsche Maas (Figuur 4). Er zijn statistische verschillen waargenomen tussen deze locaties (ANOVA, $p = 0,00003$), en meervoudige vergelijkingsanalyse wees wederom alleen tussen Monsin en Bergsche Maas weer op significante verschillen (Tabel 2). Wederom is ook een lineaire regressie uitgevoerd, waarbij de PFOS- en PFOA-concentraties zijn uitgezet tegenover de locatie van het meetpunt t.o.v. Monsin (in kilometer) (Figuur 5). Deze resultaten voor PFOS- en PFOA-concentraties laten zien dat er ook nu een statistisch significante trend zichtbaar is, waarbij een toename in PFAS-concentraties waargenomen kan worden naarmate meer benedenstrooms gemeten wordt ($p = 0,0000061$, $R^2 = 0.48$).



Figuur 4: Som van PFOA- en PFOS-concentraties gemeten in Bergsche Maas, Heel en Monsin. Boxplots tonen de laagste waarde in de dataset (Q0 of 0^{ste} percentiel), het laagste kwantiel (Q1 of 25^{ste} percentiel), de mediane waarden (ononderbroken lijn binnen elk vak, Q2 of het 50^{ste} percentiel), het bovenste kwantiel (Q3 of 75^{ste} percentiel), de hoogste waarde in de dataset (Q4), en individuele datapunten (zwarte cirkels).



Figuur 5: Som van PFOS- en PFOA-concentraties in de Maas in ng/L versus de afstand t.o.v. van Monsin (Luik).

Tabel 2. Output van de meervoudige vergelijkingsanalyse (Tukey's test) ter beoordeling van statistische verschillen tussen PFAS-concentraties (Σ PFOA en PFOS) gemeten op de verschillende locaties. P-waarden onder 0,05 geven aan dat er een statistisch significant verschil is tussen de beschouwde locaties.

Vergelijking	p-waarde
Heel t.o.v. Bergsche Maas	0.099131
Monsin t.o.v. Bergsche Maas	0.000021
Monsin t.o.v. Heel	0.266491

4 Conclusies en aanbevelingen voor aanvullend onderzoek

4.1 Conclusies en discussies

De gegevens leiden tot de volgende conclusies

- Statistische analyses van PFAS-concentraties gemeten op de vier meetlocaties wijzen op een significante toename van de totale PFAS-concentraties (d.w.z. \sum PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS) gemeten in België (Monsin) en de onderzochte locaties in Nederland binnen de beschouwde periode (d.w.z. van juli 2021 en juli 2022). Een vergelijkbaar resultaat werd verkregen wanneer alleen werd gekeken naar de som van PFOA en PFOS.
- Geen statistisch verschil is waargenomen tussen de somconcentraties gemeten in Monsin en Heel, of Heel en Bergsche Maas, maar de resultaten van de lineaire regressieanalyses wijzen op een significante toename in concentraties van bovenstrooms naar benedenstrooms.
- De somconcentraties van zowel \sum PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA en PFOS als alleen de som van PFOS+PFOA laten dan ook een trend zien waarbij de somconcentraties toenemen in benedenstroomse richting en een statistisch significant verschil kan worden onderscheiden tussen de meest bovenstroomse en het meest benedenstroomse meetpunt in de ANOVA. Tussen Luik (Monsin) en het innamepunt van Evides (Bergsche Maas) neemt de gemiddelde PFAS-concentratie met 50% toe van $5,2 \pm 2,5$ (n = 37) naar $7,9 \pm 1,9$ ng/L (n = 29).

Zoals eerder beschreven zouden de verschillen verklaard kunnen worden door een viertal factoren:

1. Temporele schommelingen in PFAS-concentratie; er zijn immers steekmonsters genomen. De metingen zijn per locatie verspreid over de jaren uitgevoerd, waardoor de timing van de bemonstering t.o.v. temporele variaties in PFAS-concentraties berust op toeval. Deze metingen zijn niet op hetzelfde moment uitgevoerd op alle locaties. Hierdoor zijn temporele variaties als verklaring voor een toename in benedenstroomse richting onwaarschijnlijk.
2. Structurele verschillen in detectiegrenzen van PFAS tussen de labs die de monsterlocaties bedienden: de invloed van deze verschillen is beperkt door stoffen te selecteren die op alle locaties worden gemeten en in >75% van de monsters boven de rapportagegrenzen werden aangetroffen. Dit maakt deze verklaring voor de waargenomen verschillen onwaarschijnlijk.
3. Emissies tussen opeenvolgende meetpunten in de Maas.
4. Omzetting van niet-meetbare PFAS-precursoren in meetbare conventionele PFAS.

4.2 Aanbevelingen

De voorliggende resultaten bieden aanknopingspunten voor aanvullend onderzoek.

Hoewel de eerste twee verklaringen uit de opsomming in de voorgaande paragraaf onwaarschijnlijk lijken, zijn de laatste twee verklaringen lastig te duiden zonder aanvullende informatie over PFAS-bronnen en hydrodynamische factoren. Het is echter wel mogelijk om te onderzoeken of de trend correleert met factoren die indicatief zijn voor de antropogene druk en door het uitvoeren van aanvullend bronnenonderzoek (incl. lozingen). Bijvoorbeeld, de relatieve bijdrage van industriële effluënten of het aantal inwoners bovenstrooms van het meetpunt ten opzichte van het debiet van de Maas. Omdat de emissies en het debiet van de Maas echter zeer dynamisch zijn en onbekend is welke industriële effluënten vooral bijdragen aan de PFAS-vrachten, vraagt dit om een uitgebreide studie, die niet in de scope van het huidige onderzoek viel.

De analyse van de data laat zien dat verschillende PFAS op de verschillende locaties werden gemeten en dat ook de meetgevoeligheid per locatie verschilde. Door de analyses te synchroniseren en koppelen aan output van het Maas-alarmmodel kunnen meer homogene datasets worden gegenereerd, wat de interpretatie makkelijker maakt. Daarnaast zou naast het bestuderen van de concentraties ook naar de *vrachten* van PFAS kunnen worden gekeken, door te corrigeren voor het debiet. Daarmee wordt inzichtelijk in hoeverre de variatie wordt beïnvloed door emissies en verdunning door toenemend debiet.

Het is verder aan te bevelen om de analyse van PFAS-precursoren aandacht te geven, door bijvoorbeeld met behulp van de zogenaamde "Total Oxidizable Precursor Assay" (TOPA) of screeningsanalyses. Dit kan inzicht verschaffen in de rol die transformatieprocessen van PFAS in de Maas spelen in de compositie, concentraties en vrachten van de verschillende PFAS.

Bijlage

Tabel I. PFAS-rapportagegrenzen voor Monsin, Heel en Bergsche Maas. Voor Heel en Bergsche Maas zijn de rapportagegrenzen alleen weergegeven voor metingen in juli 2021 en juli 2022.

Locatie	Compound	Rapportagegrens (ng/L)
Monsin		
Mei 2019 - Juni 2021		
	FOSA	50000
	FTOH	50000
	PFBA	50000
	PFBS	50000
	PFDA	50000
	PFDoDA	50000
	PFDS	50000
	PFHpA	50000
	PFHpS	50000
	PFHxA	50000
	PFHxS	50000
	PFNA	50000
	PFOA	50000
	PFOS	50000
	PFPeA	50000
	PFUnDA	50000
Juli 2021 - Juli 2022		
	10:2 FTS	10
	4:2 FTS	2
	6:2 FTS	20
	8:2 FTS	1
	ADONA	1
	EtFOSAA	2
	EtFOSA ind	3
	FBSA	1
	FOSA	2
	HFPO-DA	1
	MeFOSAA	2
	MeFOSA ind	5

	PFBA	10
	PFBS	1
	PFDA	1
	PFDoA	5
	PFDoS ind	10
	PFDS ind	5
	PFECHS	1
	PFHpA	1
	PFHpS	1
	PFHxA	1
	PFHxDA	10
	PFHxS	1
	PFNA	1
	PFNS	1
	PFOA	1
	PFODA	15
	PFOS	1
	PFPA	1
	PFPeS	1
	PFTeDA	5
	PFTrDA	10
	PFTrS	5
	PFUdA	1
	PFUdS	5
Bergsche Maas en Heel	PFBS	0,1
	PFPeS	0,2
	PFHxS	0,54
	PFHpS	0,1
	PFOS	0,2
	PFOSA	0,1
	PFNS	0,2
	PFDS	0,2
	PFBA	1
	PFPeA	0,5
	PFHxA	0,2
	PFHpA	0,2
	PFOA-L	0,1

	PFNA	0,1
	PFDA	0,3
	PFUnDA	0,5
	PFDoDA	0,5
	PFTTrDA	1
	PFTeDA	1
	HFPO-DA	0,2
	ADONA	0,2
	4:2 FTS	1
	6:2 FTS	1
	8:2 FTS	1
	N-MeFOSAA	1
	N-EtFOSAA	1

Tabel II. Frequentie van de detectie van PFAS in monsters verzameld tussen juli 2021 en juli 2022. Vetgedrukte waarden geven frequenties > 75% aan.

Locatie	Compound	Rapportagegrens (ng/L)
Monsin	ADONA	3
	PFBA	10
	PFBS	69
	PFHpA	76
	PFHxA	97
	PFHxS	7
	PFNA	3
	PFOA	93
	PFOS	83
	PFPeA	83
Heel	ADONA	15
	HFPO-DA	8
	PFBA	100
	PFBS	100
	PFDA	31
	PFDS	8
	PFHpA	100
	PFHxA	100
	PFHxS	92
	PFNA	77
PFOA	100	
	PFOS	131
	PFPeA	100
Bern	6:2 FTS	33
	HFPO-DA	28
	PFBA	100
	PFBS	100
	PFDS	6
	PFHpA	100
	PFHxA	100
	PFHxS	56
PFNA	6	

	PFOA	94
	PFOS	67
	PFPeA	94
	PFPeS	22
Bergsche Maas	6:2 FTS	49
	8:2 FTS	3
	ADONA	11
	HFPO-DA	84
	PFBA	100
	PFBS	100
	PFDA	46
	PFHpA	100
	PFHpS	30
	PFHxA	100
	PFHxS	100
	PFNA	86
	PFOA	100
	PFOS	100
	PFOSA	3
	PFPeA	100
	PFPeS	38