Deltares

Verspreiding van PFAS in Nederlands kustwater

Verspreiding van PFAS in Nederlands kustwater

Auteur(s)
Jos van Gils
Vincent van Zelst
Lora Buckman
Frank Kleissen
Francesca Di Paola

Verspreiding van PFAS in Nederlands kustwater

Opdrachtgever	Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat
Contactpersoon	
Referenties	
Trefwoorden	PFAS, Noordzee, baggerspecie

Documentgegevens	
Versie	1.0
Datum	18-03-2025
Projectnummer	11210343-008
Document ID	11210343-008-BGS-0002
Pagina's	62
Classificatie	
Status	definitief

Auteur(s)		
	Jos van Gils, Vincent van Zelst, Leonard Osté, Lora Buckman, Frank Kleissen, Francesca Di Paola	

Gebruik van deze tabel is voor de controle van de juiste uitvoering door Deltares van de opdracht. Ieder ander klantgebruik en externe verspreiding is niet toegestaan.

Doc. Versie	Auteur	Controle	Akkoord
0.1	Jos van Gils	Arjan Wijdeveld	b/a Jan Aart van Twillert
0.2	Jos van Gils	Tom Bosma	Gerard Blom
1.0	Jos van Gils	Tom Bosma	Sophie Moinier

Samenvatting

In 2020/2021 is een advies opgesteld voor mogelijke normen voor PFAS in baggerspecie die op zee wordt verspreid (Stronkhorst en Osté, 2021). Het Ministerie van IenW heeft nog geen normen opgenomen in het Handelingskader PFAS, maar er is wel afgesproken dat de komende jaren wordt gewerkt aan een beter inzicht over PFAS bij het transport en de verspreiding van baggerspecie naar zee. Dat geldt voor de aanwezigheid van PFAS in de bagger (havenbedrijven blijven monitoren), maar ook voor een aantal kennisleemten: bijvoorbeeld het definiëren van somnormen, het effect van precursors (stoffen die omgezet kunnen worden in relevante PFAS) en het effect van PFAS verspreiding via water, zwevend stof en bagger op het zeemilieu. Dit rapport gaat in op dat laatste aspect: heeft de verspreiding van zoute bagger een significante invloed op het behalen van de waterkwaliteitsdoelstellingen in het zeemilieu?

In dit rapport is veel aandacht besteed aan de stof PFOS, de eerste onder de Kaderrichtlijn Water gereguleerde stof uit de stofgroep PFAS.

Deze studie geeft een eerste kwantitatief beeld van de paden en lotgevallen van PFOS in het Nederlandse kustwater. Dat is gedaan met een wiskundig model uit het zesde-generatie standaard-modelinstrumentarium, dat is ontwikkeld en wordt gebruikt door Rijkswaterstaat voor de uitvoering van haar kerntaken. Het simuleert de water-, sediment- en zwevende stofkwaliteit die is afgeleid uit metingen in het Nederlandse deel van de Noordzee als gevolg van de belasting via Nederlandse rivieren. In dit model is de aanslibbing van havenbekkens en het baggeren en storten van slib op de Noordzee toegevoegd, zodat de invloed daarvan op het voorkomen van PFAS in het kustwater kan worden gesimuleerd. In deze studie fungeert het wiskundig model als voertuig voor integratie van de beschikbare kennis en gegevens. De met het model gesimuleerde concentraties van PFOS in water zijn in overeenstemming met gemeten concentraties. Dat geldt vooral dicht bij de kust; op open zee zijn geen metingen beschikbaar om de kwaliteit van het model te valideren.

Analyse van de resultaten van dit model leert dat de aanvoer van PFOS via de Nederlandse rivieren de belangrijkste bron van PFOS is voor het kustwater. Kleinere bijdragen zijn afkomstig vanuit het zuidwesten van buitenlandse bronnen, en van de omzetting van precursors (MeFOSAA en EtFOSAA, PFAS stoffen die in oppervlaktewater omgezet worden in PFOS) aangevoerd door de rivieren. Van de Nederlandse rivieren is de bijdrage vanuit de Nieuwe Waterweg verreweg de grootste, gevolgd door die van de Westerschelde. Het toevoegen van aanslibbing, baggeren en storten aan het model heeft geen significante invloed op het grootschalige beeld voor PFOS. Als er al een effect is, betreft dat een verwijdering van PFOS uit het systeem door begraving op de verspreidingslocaties en door berging in depots of op land. Deze verwijdering kon niet worden gekwantificeerd, vanwege de onzekerheid omtrent de massaoverdracht van de vaste naar de opgeloste fase tijdens het baggeren en verspreiden van specie. Op afstanden kleiner dan 1000 meter van verspreidingslocaties kan een merkbare stijging van de concentratie PFOS optreden.

Dit rapport concludeert dat zelfs het bergen van alle zoute baggerspecie op land niet significant zou bijdragen aan het oplossen van grootschalige normoverschrijding voor PFOS in het kustwater. Onder de aanname dat PFOS niet vrijkomt tijdens het baggeren is de hoeveelheid PFOS in zoute bagger, inclusief precursors, ca. 10 kg/jaar. Dit is slechts ca. 3% ten opzichte van de totale aanvoer van PFOS via rivieren (de belangrijkste bekende bron van PFOS voor het kustwater). Dit percentage zakt naar ca. 2% als de aanvoer vanuit het buitenland, de omzetting van door de rivieren aangevoerde precursors en de aanvoer via de atmosfeer worden meegenomen.

Geldt dit ook voor andere PFAS stoffen?

Gezien de rekentijden en de gegevensbehoefte van de voor PFOS gevolgde modelaanpak, is voor een reeks andere PFAS-stoffen een simpeler gegevensanalyse uitgevoerd. Voor 16 PFAS stoffen kon de verhouding tussen de stofvracht via verspreiding van baggerspecie en aanvoer via de rivieren worden vastgesteld. Deze varieerde tussen minder dan 0.1% en 29.4% (hierboven is al genoemd dat deze verhouding 3% bedraagt voor PFOS plus precursors). Als deze 16 PFAS gewogen worden als in de KRW-ontwerpnorm (naar hun toxiciteit gewogen som van de concentraties van 24 PFAS-verbindingen), dan bedraagt de vracht die samenhangt met de verspreiding van baggerspecie ca. 2% van de riviervracht. Het is daarom ook niet waarschijnlijk dat het op land bergen van grote hoeveelheden zoute bagger significant bijdraagt aan het voldoen aan een dergelijke norm in het mariene milieu.

In de KRW ontwerpnorm zijn ook individuele PFAS stoffen opgenomen waarvoor het belang van de vracht via baggerspecie groter is dan voor PFOS (29.4% voor PFDoA). Deze stof wordt in de KRW-ontwerpnorm weliswaar als 1,5 keer toxischer dan PFOS aangemerkt, maar omdat de concentraties 10 tot 100 maal lager zijn dan die van PFOS is het effect op de gewogen som heel klein.

Ter referentie is de verhouding tussen de stofvracht via verspreiding van baggerspecie en aanvoer via de rivieren op dezelfde manier vastgesteld voor een aantal stoffen waarvoor al normen voor de verspreiding van zoute bagger van kracht zijn. Voor drie metalen (cadmium, koper, zink), een polycyclisch aromatische koolwaterstof (benzo[*a*]pyreen) en tributyltin ligt die verhouding tussen 1111% en 2729%, 2 tot 3 orden van grootte hoger dan PFOS of de gewogen som van 16 PFAS volgens de KRW-ontwerpnorm.

Het relatieve belang van de met de verspreiding van baggerspecie samenhangende vracht blijkt zeer goed te correleren met de partitiecoëfficiënt van de bestudeerde stoffen (deze stofeigenschap kwantificeert de neiging van een stof om aan slib te binden). Naarmate de partitiecoëfficiënt van een stof hoger ligt, is naar verwachting het milieurendement van het bergen van baggerspecie op land hoger.

Inhoud

	Samenvatting	**4**
1	**Inleiding**	**8**
1.1	Achtergrond en aanleiding	8
1.2	Onderzoeksvragen	8
1.3	Aanpak	8
1.4	Leeswijzer	9
2	**Verspreiding van PFOS en PFDoA in kustwater**	**10**
2.1	Gebruik van een wiskundig model	10
2.1.1	Selectie te gebruiken model	10
2.1.2	Implementatie gedrag van PFAS-verbindingen	11
2.1.3	Gebruikte gegevens	11
2.1.4	Modelvalidatie	12
2.2	PFOS in kaart	13
2.3	PFDoA in kaart	14
2.4	Discussie	15
3	**Verspreiding van PFOS via baggerspecie**	**17**
3.1	Algemeen	17
3.2	Aanpassingen in het model in verband met baggerspecie	17
3.2.1	Slibmodel	17
3.2.2	Model van PFAS-verbindingen	18
3.3	Vrachten van PFOS in verspreide baggerspecie	18
3.4	Effect van de verspreiding van baggerspecie op PFOS in het kustwater	19
3.4.1	Grootschalige effecten in het model	19
3.4.2	Berging op land	19
3.4.3	Begraving op de verspreidingslocatie	19
3.4.4	Lokale effecten	19
3.5	Discussie	22
4	**Verspreiding van andere PFAS en overige stoffen via baggerspecie**	**23**
4.1	Algemeen	23
4.2	Aanpak	23
4.3	Stofvracht via verspreiding van baggerspecie ten opzichte van aanvoer via de rivieren	24
4.4	Kwaliteit van baggerspecie, rivierslib en marien sediment	27
4.5	Stofeigenschappen: binding aan zwevende stof	29
4.6	Synthese	29
5	**Conclusies en aanbevelingen**	**32**
5.1	Conclusies	32

5.2 Kennisleemten 33

6 Literatuur 34

A Baggeren en storten in het slibmodel 36

A.1 Hydrodynamic and wave model 36
A.1.1 Introduction to 3D DCSM-FM 36
A.1.2 Hydrodynamic model 37
A.1.2.1. Open boundaries 37
A.1.2.2. Meteorological forcing and discharges 37
A.1.3 Wave model 37
A.1.3.1. Open boundaries 37
A.1.3.2. Meteorological forcing 37

A.2 Fine sediment model 38
A.2.1 Fine sediment modelling 38
A.2.2 Model set-up base line model 38
A.2.2.1. Bed shear stress by currents and waves 38
A.2.2.2. Sediment fractions 39
A.2.2.3. Initial conditions 39
A.2.2.4. Boundary conditions 39
A.2.2.5. Model parameters 40
A.2.2.6. Validation 40
A.2.3 Dredging and dumping 40
A.2.3.1. Locations and volumes 41
A.2.3.2. Model approach 41
A.2.3.3. Results 43

A.3 References 46

B Model voor PFAS-verbindingen 47

B.1 Invoergegevens 47
B.1.1 Aanvoer via Nederlandse rivieren en gemalen 47
B.1.2 Aanvoer via buitenlandse rivieren 48
B.1.3 Overige lozingen en randvoorwaarden 49
B.1.4 Karakterisering stofgedrag: partitiecoëfficiënten 49
B.1.5 Karakterisering stofgedrag: transformaties 50

B.2 Gegevens voor modelvalidatie en -evaluatie 50

B.3 Modelresultaten 52
B.3.1 Interactie van PFOS met slib 52

C Gesimuleerde massabalansen van PFOS 54

C.1 Definitie deelgebieden 54

C.2 Massabalans basismodel 54

D Schatting atmosferische depositie 57

E Aanvullende gegevensanalyse 58

E.1 Trend in verontreiniging van baggerspecie 58

E.2 Specifieke informatie over TBT 59

1 Inleiding

1.1 Achtergrond en aanleiding

Per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) zijn chemische stoffen die door de mens zijn gemaakt. Voorbeelden van PFAS zijn GenX, PFOA (perfluoroctaanzuur) en PFOS (perfluoroctaansulfonzuur). PFAS hebben handige eigenschappen: ze zijn onder andere water-, vet- en vuilafstotend. Ze zitten in verschillende producten. Bijvoorbeeld in smeermiddelen, voedselverpakkingsmaterialen, blusschuim, anti-aanbaklagen van pannen, kleding, textiel en cosmetica. PFAS kunnen een negatief effect hebben op milieu en gezondheid. Ze breken niet of nauwelijks af in het milieu en verplaatsen zich relatief snel met water mee (ze zijn mobiel). Vooral voor hogere organismen en mensen zijn ze giftig.

In 2020/2021 is een advies opgesteld voor mogelijke normen voor PFAS in baggerspecie die op zee wordt verspreid (Stronkhorst en Osté, 2021). Om diverse redenen heeft het Ministerie van IenW nog geen normen opgenomen in het Handelingskader PFAS, maar er is wel afgesproken dat de komende jaren wordt gewerkt aan een beter inzicht over PFAS in baggerspecie naar zee. Dat geldt voor de aanwezigheid van PFAS in de bagger (havenbedrijven blijven monitoren), maar ook voor een aantal kennisleemten, bijvoorbeeld het definiëren van somnormen, het effect van precursors en het effect van PFAS via water, zwevend stof en bagger op het zeemilieu. Dit rapport gaat in op dat laatste aspect.

1.2 Onderzoeksvragen

Dit rapport beoogt de volgende vraag te beantwoorden:

In hoeverre draagt het op land bergen van grote hoeveelheden zoute bagger bij aan het behalen van waterkwaliteitsdoelstellingen voor PFAS op zee?

Bij de beantwoording komen de volgende deelvragen aan bod:

- In welke mate worden mariene wateren beïnvloed door de PFAS afkomstig uit Nederlandse rivieren?
- Welke bijdrage levert verspreide bagger aan die belasting?
- In hoeverre is deze bijdrage afhankelijk van omzettingen van precursors naar eindverbindingen?
- Zijn er verschillen tussen individuele PFAS verbindingen? Waar worden die door veroorzaakt?

1.3 Aanpak

De bovengenoemde vragen zijn in eerste instantie beantwoord met behulp van een wiskundig model. Dat model simuleert de water-, sediment- en zwevende stofkwaliteit in het Nederlandse deel van de Noordzee als gevolg van de belasting met specifieke PFAS via Nederlandse rivieren. In dit model is de aanslibbing van havenbekkens en het baggeren en storten van slib toegevoegd, zodat de invloed daarvan op het voorkomen van deze PFAS in het kustwater kan worden gesimuleerd. Interpretatie van de resultaten dient om meer inzicht te krijgen en een betere basis te verschaffen voor toekomstige regelgeving.

Gezien de rekentijden en de gegevensbehoefte van de modelaanpak, kon deze alleen voor twee individuele PFAS-verbindingen worden uitgewerkt, te weten PFOS en perfluordodecaanzuur (PFDoA). De extrapolatie van deze resultaten naar een bredere groep van PFAS-verbindingen is daarom uitgevoerd door een analyse van veldgegevens.

1.4 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 van dit rapport laat zien in welke mate mariene wateren beïnvloed worden door PFOS en PFDoA afkomstig uit Nederlandse rivieren. Dat gebeurt met behulp van modelberekeningen. De rol van precursors wordt hierin meegenomen. Hoofdstuk 3 bespreekt de rol van verspreide bagger in deze context, opnieuw aan de hand van modelberekeningen. Hoofdstuk 4 extrapoleert de bevindingen van hoofdstuk 3 naar een bredere groep individuele PFAS verbindingen en verklaart de verschillen. Dit gebeurt aan de hand van een gegevens-analyse. Hoofdstuk 5 geeft een samenvatting van de resultaten en beantwoordt de hoofdvraag van dit rapport.

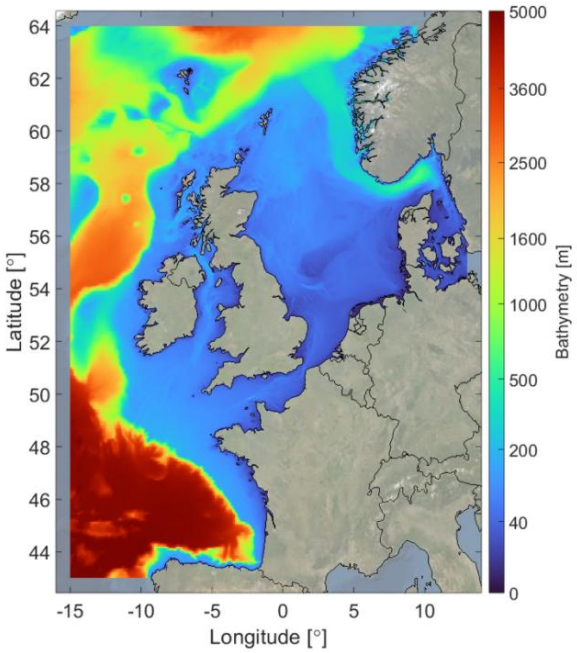
2 Verspreiding van PFOS en PFDoA in kustwater

2.1 Gebruik van een wiskundig model

In dit project is gebruik gemaakt van een wiskundig model. Modellen bieden de mogelijkheid om de beschikbare kennis en informatie met elkaar te combineren, en de resultaten daarvan te toetsen aan de werkelijkheid. Zo ontstaat inzicht of de beschikbare kennis en informatie voldoende en consistent is. Modellen bieden daarnaast de mogelijkheid om concentraties en stofstromen te kwantificeren over het volledige modeldomein, inclusief hun tijdsafhankelijkheid. Tenslotte bieden modellen de mogelijkheid tot het uitvoeren van scenario-berekeningen, gevoeligheidsanalyses, etc.

2.1.1 Selectie te gebruiken model

In deze studie is gebruik gemaakt van het 3D Dutch Continental Shelf Model – Flexible Mesh (3D DCSM-FM[1]; Figuur 2-1). Dit is een niet-stationair 3-dimensionaal model, dat wordt ingezet voor operationeel water- en kustbeheer en voor kennisontwikkeling. Het rekendomein van dit model omvat het gehele continentale plat waarvan de Noordzee en het Kanaal deel uitmaken. De hier gebruikte fijnere variant van het DCSM-FM model heeft een maximale resolutie van 0.5 mijl (ca. 900m).



Figuur 2-1: Rekendomein en bodemligging van het DCSM-FM model

Voor het simuleren van PFAS in dit project gebruiken we twee reeds beschikbare deelmodellen: (1) een hydrodynamisch model dat de waterfluxen uitrekent, en (2) een slibmodel dat de slibfluxen uitrekent. Deze waren beschikbaar voor de jaren 2006-2007, met invoer die zo goed mogelijk de werkelijk opgetreden omstandigheden weergeeft (weer, rivierafvoeren). Het simulatiejaar 2006 is gebruikt om het model in te spelen. De gepresenteerde resultaten zijn ontleend aan het simulatiejaar 2007.

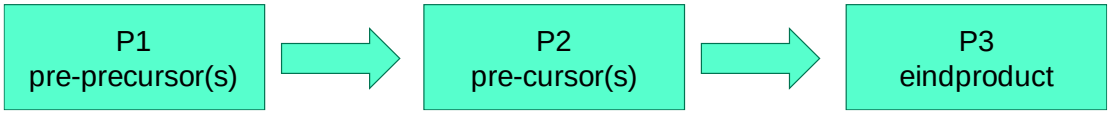
Verdere informatie over het hydrodynamica- en slibmodel in 3D DCSM-FM is opgenomen in Bijlage A.

[1] https://www.deltares.nl/nl/projecten/3d-dutch-continental-shelf-model-flexible-mesh/

2.1.2 Implementatie gedrag van PFAS-verbindingen

In de modelberekeningen voor PFAS worden 3 toestandsvariabelen gesimuleerd (Figuur 2-2):

1 Een stabiele eindverbinding uit de groep van PFAS stoffen (P3);
2 Een zogenaamde “precursor”, een stof die in staat is een chemische omzetting te ondergaan die de eindverbinding oplevert (P2);
3 Een pre-precursor, die omgezet kan worden in de precursor (P1).



Figuur 2-2: Schematische weergave van de gemodelleerde PFAS en hun samenhang.

In de gebruikte software is functionaliteit toegevoegd om deze drie stoffen en de daarbij horende processen te simuleren. Dan gaat het om de omzettingen van P1 naar P2 en van P2 naar P3. Daarnaast binden P1, P2 en P3 zich deels aan slibdeeltjes. De verdeling over de opgeloste en de vaste fase hangt af van de stofafhankelijke partitie-coëfficiënt en het lokale slibgehalte. De aan slib gebonden fractie neemt deel aan de bodem-water-uitwisseling (sedimentatie en resuspensie).

In eerste instantie is de eindverbinding PFOS als P3 gesimuleerd. De combinatie van MeFOSAA en EtFOSAA is gesimuleerd als precursor P2. Deze stoffen lijken in sediment betrekkelijk stabiel. Bij mobilisatie van sediment worden ze naar verwachting omgezet in PFOS. Optioneel kan als P1 een niet nader gedefinieerde groep van pre-precursors worden toegevoegd. Deze kan omgezet worden in MeFOSAA/EtFOSAA en uiteindelijk in PFOS.

In tweede instantie is de stof PFDoA als eindverbinding P3 gesimuleerd. Deze stof vertoont een sterkere binding aan slib dan PFOS. Er zijn geen bekende precursoren, dus in deze tweede toepassing blijven P2 en P1 onbenoemd.

2.1.3 Gebruikte gegevens

Het model gebruikt de volgende gegevens als invoer:

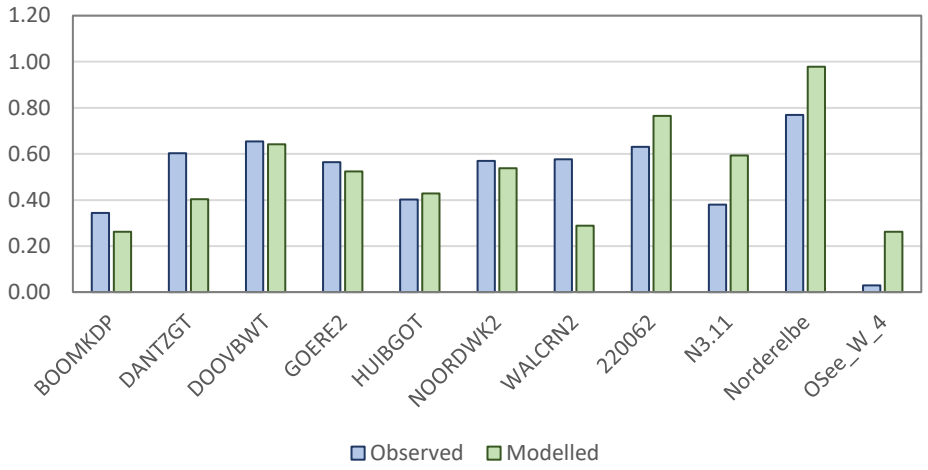
- De concentraties van de gemodelleerde stoffen in het binnenstromende rivierwater zijn afgeleid uit MWTL metingen over de periode 2015-2021.
- De concentraties van de gemodelleerde stoffen in het binnenstromende rivierwater van de Seine, de Thames en de Humber konden worden geschat op basis van publiek toegankelijke databases of wetenschappelijke publicaties.
- De concentraties van de gemodelleerde stoffen in de overige rivieren zijn geschat op basis van de bovengenoemde metingen.
- De mate waarin de gemodelleerde stoffen aan zwevend stof binden, uitgedrukt als een partitiecoëfficiënt, is afgeleid uit andere studies of wetenschappelijke publicaties.
- De omzettingssnelheden van (pre-)precursors zijn geschat op basis van wetenschappelijke publicaties.

Bijlage B geeft een detail-overzicht van de gebruikte gegevens.

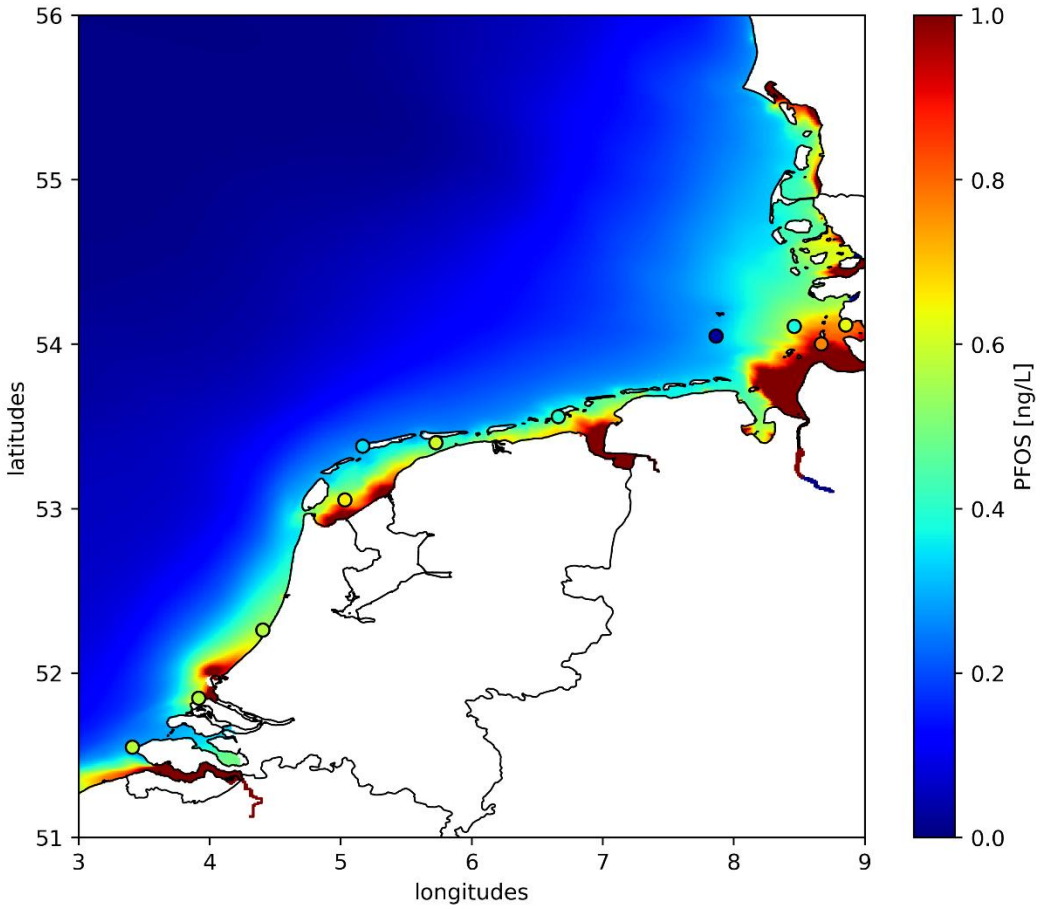
Merk op dat de gemodelleerde stoffen het modeldomein binnenstromen via rivieren en kanalen. De vrachten volgen door de bovengenoemde concentraties te vermenigvuldigen met het debiet. Omdat de zoetwaterdebieten per jaar verschillen, verschillen ook de stofvrachten van jaar tot jaar.

2.1.4 Modelvalidatie

De berekende jaargemiddelde totaalgehalten van PFOS in de waterkolom zijn vergeleken met recente meetgegevens, zie Figuur 2-3 en Figuur 2-4.



Figuur 2-3: Vergelijking tussen gemeten gemiddelde PFOS-concentraties in totaal water (ng/L) en de jaargemiddelde gesimuleerde concentratie op stations in het kustwater.



Figuur 2-4: Contourplot van de jaargemiddelde gesimuleerde totaal-concentratie PFOS (ng/L). De beschikbare gemeten gemiddelde PFOS-concentraties op stations in het kustwater zijn als gevulde en gekleurde cirkels aan de plot toegevoegd.

De resultaten laten een goede overeenkomst zien tussen metingen en model. Op grond daarvan gebruiken we dit model als basis voor verdere analyses. De onzekerheden die met dit model samenhangen komen in paragraaf 2.3 aan bod.

2.2 PFOS in kaart

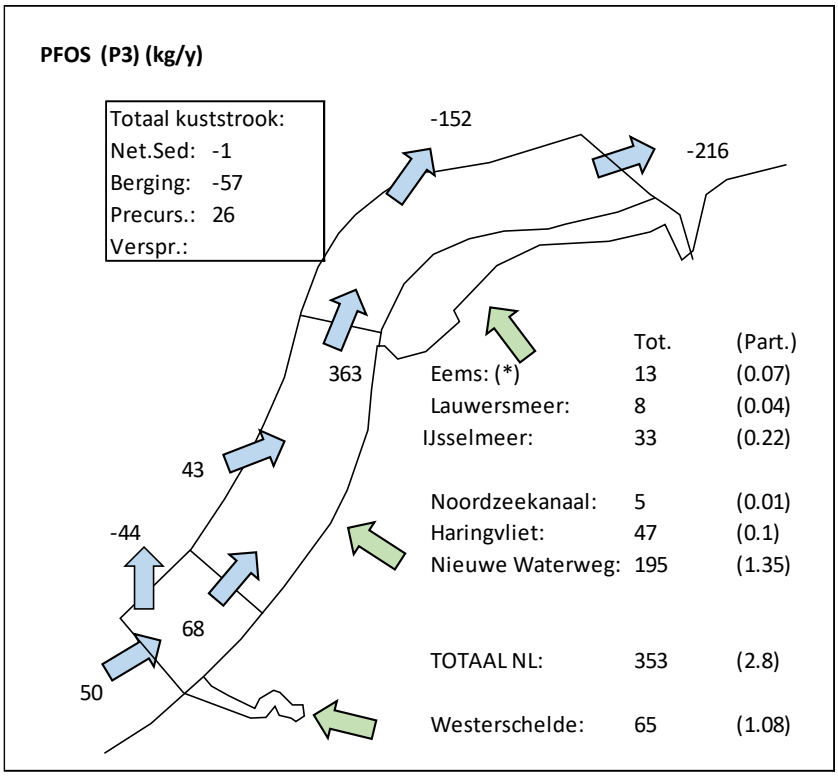
Het model produceert massabalansen voor water en voor alle gemodelleerde stoffen: slib, de pre-precursor, de precursor en het eindproduct. Deze balansen zijn beschikbaar per deelgebied. Het Nederlandse kustwater is daarbij verdeeld in verschillende deelgebieden: een kuststrook van ca. 40 km breed (NLC), de Waddenzee (NLWD) en het overige deel van het Nederlands continentaal plat (niet weergegeven in Figuur 2-5). De kuststrook is verder verdeeld in een zuidelijk deel (NLC1; ten zuiden van Goeree-Overflakkee), een centraal deel (NLC2; tot aan Texel) en een noordelijk deel (NLC3; voor de Waddenzee). Voor details verwijzen we naar Bijlage C.

De balansen per deelgebied zijn complex en lastig te interpreteren. Hier vatten we de balans voor PFOS (P3) samen, zie Figuur 2-5. De balanstermen in deze kaart zijn:

- De invoer en uitvoer van en naar de drie onderscheiden delen van de kuststrook:
  - Van en naar de buurlanden.
  - Van en naar opeenvolgende delen.
  - Van en naar het overige deel van het NCP.
- De aanvoer via de Nederlandse rivieren.
- De bron- en puttermen gesommeerd over de gehele kuststrook. Dat betreft:
  - De netto bijdrage van het sediment: resuspensie minus sedimentatie.
  - Berging: het verschil van de massa in de waterkolom aan het begin en aan het eind van de simulatie. Een negatieve berging impliceert een toename van de massa.
  - De totale bijdrage van de omzettingen van de precursors.

Bij de aanvoer via de rivieren is het particulair gebonden deel van de vracht P_{part} vermeld. In het model wordt slechts de totale vracht als invoer opgegeven. De verdeling opgelost-particulair wordt pas in het kustwater uitgerekend. Deze verdeling in het rivierwater is bepaald uit de totale aanvoer van water (W; m^3/jaar), slib (TIM; g/jaar) en de betreffende stof (P; g/jaar) met gebruikmaking van de partitiecoëfficiënt (K_d; L/kg) van de betreffende stof:

$$P_{part} = P \times \left(1 - \frac{1}{1 + K_d \frac{TIM}{W} \times 10^{-6}}\right)$$



(*) Eems loost op Duitse deel van de Waddenzee

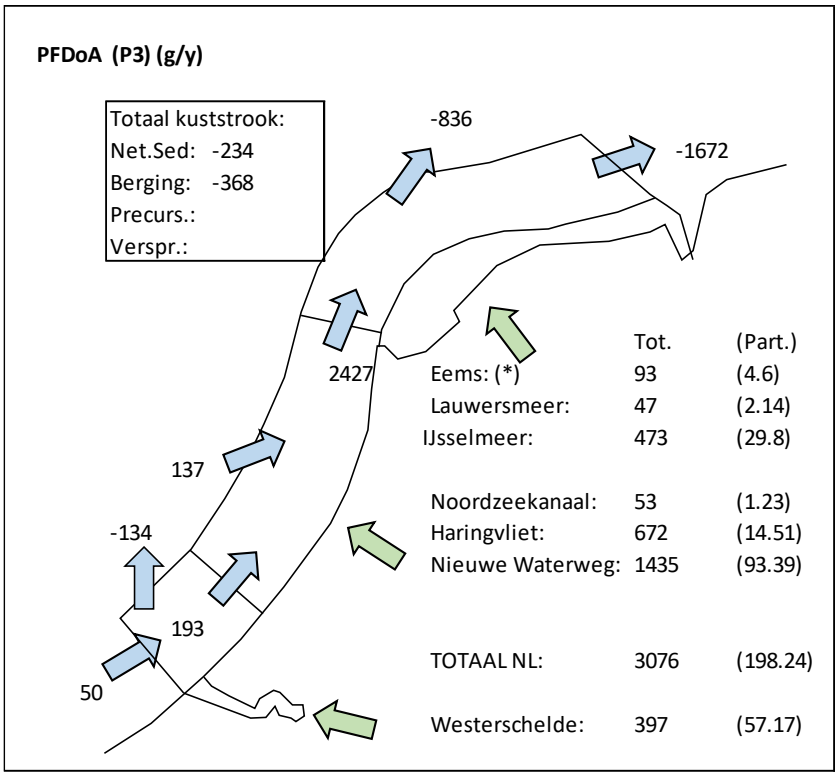
Figuur 2-5: Samenvattende balans van PFOS in het Nederlandse kustwater.

Deze balans laat het volgende zien. De aanvoer van PFOS naar de kuststrook via de Nederlandse rivieren (353 kg/j) is aanzienlijk hoger dan de aanvoer vanuit het zuidwesten (50 tot 50+43=93 kg/j[2]). Van de Nederlandse rivieren is de bijdrage vanuit de Nieuwe Waterweg verreweg de grootste (195 kg/j), gevolgd door die van de Westerschelde (65 kg/j). De netto uitwisseling met het mariene sediment is kwantitatief irrelevant. De particulair gebonden fractie in de rivieraanvoer is heel klein (orde 1%). De in de rivieren aanwezige precursors (P2) leveren een bijdrage (26 kg/j) aan de concentratie van PFOS in de kuststrook; de omzetting is blijkbaar snel genoeg.

2.3 PFDoA in kaart

Op dezelfde manier als voor PFOS is ook een balans voor PFDoA opgesteld (zie Figuur 2-6).

[2] Dit getal is onzeker. De instroming van 43 kg/j naar de Hollandse kust kan deels afkomstig zijn van de uitstroming van 44 kg/j vanuit de Zeeuwse kust.



(*) Eems loost op Duitse deel van de Waddenzee

Figuur 2-6: Samenvattende balans van PFDoA in het Nederlandse kustwater.

Merk op dat deze balans is opgesteld in grammen, en niet in kilogrammen zoals de PFOS-balans. De aanvoer van PFDoA via de Nederlandse rivieren is veel groter dan de aanvoer naar de kuststrook vanuit het zuidwesten. Van de Nederlandse rivieren is de bijdrage vanuit de Nieuwe Waterweg verreweg de grootste, gevolgd door die van het IJsselmeer. De netto uitwisseling met het mariene sediment is kwantitatief enigszins relevant. De particulair gebonden fractie in de rivieraanvoer is klein (orde 5%), maar groter dan voor PFOS. Er zijn voor deze stof geen bekende precursoren in de berekening opgenomen. Die bijdrage ontbreekt daarom.

2.4 Discussie

Het model beoogt de “huidige toestand” te simuleren. Voor wat betreft de PFAS-gegevens is gebruik gemaakt van de meest recent beschikbare gegevens ten tijde van het opzetten van het model (in 2022). Voor wat betreft de hydrodynamica en slibhuishouding is gebruik gemaakt van een reeds bestaand model voor de jaren 2006 en 2007. Dat lijkt inconsistent, maar is het niet onder de aanname dat 2006 en 2007 als representatief mogen worden beschouwd voor de hydrodynamica en slibhuishouding in recente jaren. Deze aanname impliceert bijvoorbeeld dat het effect van klimaatverandering sinds 2006-2007 buiten beschouwing blijft. De keuze om een ouder model voor hydrodynamica en slib te gebruiken is ook gemaakt uit kosten-overwegingen: het opnieuw opzetten van zo’n model voor meer recente jaren vergt een extra inspanning die nauwelijks meerwaarde zou hebben gehad. De belangrijkste onderzoeksvraag betreft het gedrag van PFAS in het mariene milieu.

Het in dit hoofdstuk besproken model voor PFOS lijkt op grond van de beschikbare validatiegegevens betrouwbaar. Daarbij moeten enige kanttekeningen worden geplaatst. De stations waarvoor gegevens beschikbaar zijn liggen namelijk alle dicht bij de kust. Dicht bij de kust mag worden verwacht dat de waterkwaliteit vooral door de uitstromende rivieren wordt bepaald. De aanvoer via de rivieren is redelijk bekend, en dus is het geen verrassing dat het model dicht bij de kust goed voldoet. Verder van de kust spelen andere bronnen mogelijk een

rol. Omdat er voor zover bekend geen lozingen van PFOS op zee zijn, bijvoorbeeld van scheepvaart of van olie- en gaswinning, gaat het dan met name om atmosferische depositie.

Er is geen informatie over de grootte van atmosferische depositie van PFAS in Nederland, noch op zee noch op land. Bijlage D maakt een schatting van atmosferische depositie van PFOS en PFOA op land, gebaseerd op de waargenomen concentratie-opbouw van deze stoffen in de bodem, op grote afstand van bekende puntbronnen. Afhankelijk van de aanname van de concentratie in de bodem (50- of 95-percentiel) en de periode van depositie (50 jaar) is de daaruit herleide depositie van PFOS 2.2-8.4 µg/m^2/jaar. Deze schatting is vergelijkbaar met wat kan worden afgeleid uit metingen in neerslag in Oostenrijk (P50: 0.0022 µg/L (Zoboli et al., 2019); 1.76 µg/m^2/jaar bij 800 mm neerslag). Gebaseerd op de P50, is de depositie op de kuststrook ca. 40 kg/j. Ook de instroming van over de grens en vanuit open zee zou wat hoger worden. Dit zou moeten worden opgeteld bij de boven getoonde balans, maar het zou het algehele beeld niet echte veranderen.

Ten aanzien van de verdeling van PFOS in het kustwater over de vaste en opgeloste fase kon het model niet worden gevalideerd, aangezien metingen in zwevend stof ontbreken. De invloed van deze onzekerheid op de balansen van PFOS is naar verwachting niet groot. Bij 20 mg/L zwevend stof levert verdubbeling van de K_d van PFOS een dubbel zo grote concentratie in zwevend stof op. De opgeloste fractie van PFOS daalt daarbij slechts marginaal: van 99.5% naar 99%.

Een reeks kleinere lozingspunten langs de kust vanuit regionale wateren is verwaarloosd. Ook is aangenomen dat er geen industriële puntlozingen vanaf land direct naar het kustwater zijn. De invloed van deze factoren op het model resultaat is waarschijnlijk niet groot: dit zou bij de vergelijking met metingen op de kuststations te zien moeten zijn geweest.

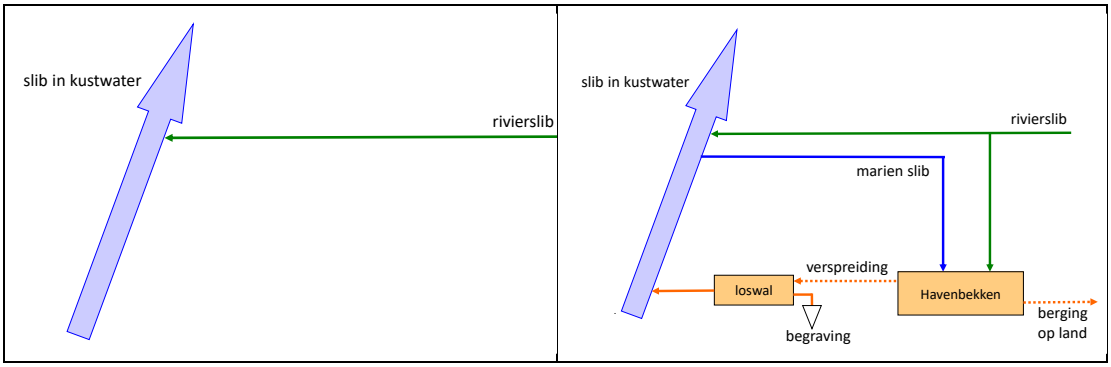
Het model voor PFOS kent een onbekende pre-precursor (P1), die eventueel een rol zou kunnen spelen in de PFOS-huishouding. Uit testberekeningen is gebleken dat de omzettingssnelheden van kandidaat pre-precursors dermate laag zijn dat hun bijdrage aan de concentraties van precursors en PFOS in het Nederlandse kustwater te verwaarlozen is: het overgrote deel van P1 verlaat Nederlands water voordat de omzetting kan plaatsvinden. Verder is vastgesteld dat het model de gemeten gehalten van PFOS kan reproduceren zonder een extra bijdrage van de omzetting van P1 aan te nemen. Daarmee vervalt de noodzaak P1 mee te nemen in de modellering. Zoals hierboven vermeld, heeft de omzetting van de precursors naar PFOS wel een significante invloed op PFOS in het kustwater.

3 Verspreiding van PFOS via baggerspecie

3.1 Algemeen

De modelberekeningen in Hoofdstuk 2 houden geen rekening met baggerspecie. Ze verwaarlozen (a) het aanslibben van havenbassins, (b) het baggeren van het slib, en (c) de verspreiding van de specie. Dit wordt schematisch weergegeven in het linkse deel van Figuur 3-1. Het materiaal dat zich ophoopt in de havenbassins is deels afkomstig van rivieren en deels uit zee. De verhouding tussen rivierslib en marien slib is plaatsafhankelijk. De grootste fractie rivierslib mag bijvoorbeeld worden verwacht in de oostelijke bekkens in de Rotterdamse havens.

In een aangepaste model-opzet, waarin wel rekening wordt gehouden met het verspreiden van baggerspecie (rechtse deel van Figuur 3-1), is het nodig de verspreide specie eerst uit het model te halen, alvorens de specie te verspreiden op de verspreidingslocaties. Immers, de verspreide specie zit al in het gemodelleerde watersysteem; het betreft een verplaatsing van materiaal, geen toevoeging. In de praktijk is er mogelijk sprake van een verwijdering van materiaal als gevolg van baggeren en storten. Dit kan op twee manieren. Ten eerste door het niet verspreiden (berging op land) van specie, bijvoorbeeld omdat de kwaliteit niet goed genoeg is voor verspreiding. Ten tweede door permanente begraving op de verspreidingslocaties.

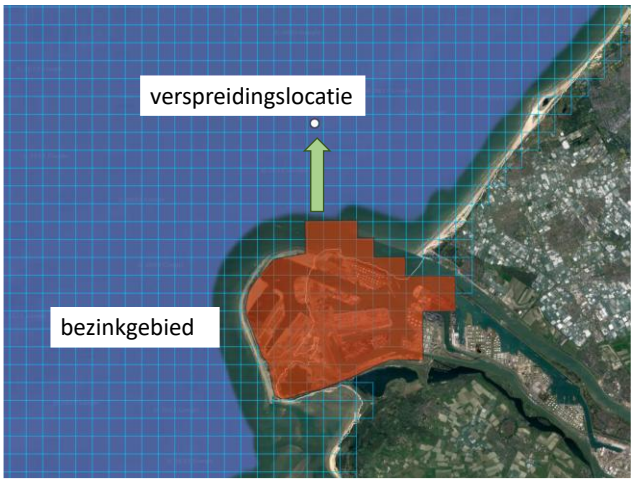


Figuur 3-1: Schematische weergave van het basis-modelconcept (links) en het uitgebreide concept met aanslibbing in havenbassins, baggeren en storten (rechts).

3.2 Aanpassingen in het model in verband met baggerspecie

3.2.1 Slibmodel

Het baggeren van havenbekkens en de verspreiding op zee van het gebaggerde materiaal zijn geïmplementeerd in het 3D-DCSM-FM slibmodel. Dat is niet triviaal. Het domein en de resolutie zijn onvoldoende om de geometrie van de havenbekkens en de fysica van de aanslibbing in havens netjes weer te geven. Daarom is elk havenbassin weergegeven door een verzameling cellen met een onzichtbaar “hek” eromheen: resuspensie van slib wordt daar niet toegelaten en eenmaal bezonken materiaal blijft achter. De hoeveelheid ingevangen slib zou per bekken ongeveer moeten kloppen met de werkelijk gebaggerde hoeveelheid slib. Periodiek wordt het materiaal uit het havenbassin weggenomen, en verspreid op de verspreidingslocatie, met inachtneming van praktisch haalbare stortvolumes (Figuur 3-2).



Figuur 3-2: 3D-DCSM-FM slibmodel met baggeren en storten: bezinkgebied (in rood) en verspreidingslocatie voor de Rotterdamse havenbekkens.

De ontwikkeling van het hierboven beschreven slibmodel is verder toegelicht in Bijlage A. Er zijn 6 Nederlandse havenbekkens meegenomen: behalve Rotterdam zijn dat IJmuiden en 4 bekkens in de Westerschelde (Vlissingen, Sloe, Braakman en Breskens). Deze bijlage beschrijft ook de mate waarin de daadwerkelijke baggervolumes gerealiseerd kunnen worden en toont een vergelijking van gesimuleerde slibgehalten in het uitgangsmodel en in het model met baggeren en storten.

3.2.2 Model van PFAS-verbindingen

Idealiter zou de boven geschetste aanpak direct gekopieerd worden voor PFAS. Dat is met de beschikbare software niet mogelijk. Het alsnog realiseren van deze optie bleek binnen de randvoorwaarden van dit project niet mogelijk. De alternatieve aanpak is de volgende:

- De aan slib gebonden fractie van de gemodelleerde PFAS bezinkt met het slib in de havenbekkens.
- Bij baggeren en storten van slib blijft PFAS achter in de havenbekkens (beperking van de software).
- Als compensatie wordt een “lozing” van PFAS op de verspreidingslocatie geïntroduceerd, equivalent met de slibverspreiding.
- De kwaliteit van de verspreide specie moet nu worden voorgeschreven op basis van de gemeten kwaliteit (en is dus niet per se gelijk aan de kwaliteit van het aangeslibde materiaal).

Een eventueel verschil tussen de berekende kwaliteit (van het aangeslibde materiaal) en de gemeten kwaliteit (van de verspreide baggerspecie) leidt in deze opzet niet tot een verkeerde hoeveelheid PFAS in de verspreide specie en dus niet tot een foute inschatting van de effecten dicht bij de verspreidingslocatie.

Het verspreide slib en daarin aanwezige PFAS komen in het model vrij over de totale waterkolom. Onmiddellijk na het storten stelt zich in het model een nieuw partitie-evenwicht in. Deze aanname zorgt ervoor dat de mobilisatie van PFAS uit de verspreide bagger in het model maximaal is.

3.3 Vrachten van PFOS in verspreide baggerspecie

Tabel 3-1 geeft een overzicht van de aangenomen gehalten van PFOS en haar precursors in baggerspecie en de daaruit voortvloeiende jaarlijks verspreide massa.

Tabel 3-1: Geschatte gehalten van precursors (P2) en PFOS (P3) in baggerspecie en de daaruit voortvloeiende totale massa in baggerspecie.

Haven	Specie [MT/jaar](1)	P2 [µg/kg](2)	P3 [µg/kg](3)	P2 [kg/jaar]	P3 [kg/jaar]	Ptot [kg/jaar]
IJmuiden	0.70	0.70	0.90	0.49	0.63	1.12
Rotterdam	2.90	1.00	0.80	2.90	2.32	5.22
Braakman	0.67	0.70	0.90	0.47	0.60	1.07
Breskens	0.25	0.70	0.90	0.18	0.23	0.40
Sloe	0.60	0.95	1.25	0.57	0.75	1.32
Vlissingen	0.11	0.70	0.90	0.08	0.10	0.18
Totaal	**5.23**			**4.68**	**4.63**	**9.31**

(1) Best beschikbare schatting op basis van veldgegevens (zie bijlage A voor details).

(2) Som van P50 gemeten gehalten EtFOSAA en MeFOSAA in baggerspecie.

(3) P50 gemeten gehalten PFOS in baggerspecie.

3.4 Effect van de verspreiding van baggerspecie op PFOS in het kustwater

3.4.1 Grootschalige effecten in het model

De verspreiding van baggerspecie houdt een verplaatsing van slib in, geen toevoeging. Bovendien liggen de verspreidingslocaties relatief dicht bij de aangeslibde havenbassins. Daarom is er geen effect waarneembaar op de PFOS balans zoals die is weergegeven in Figuur 2-5.

3.4.2 Berging op land

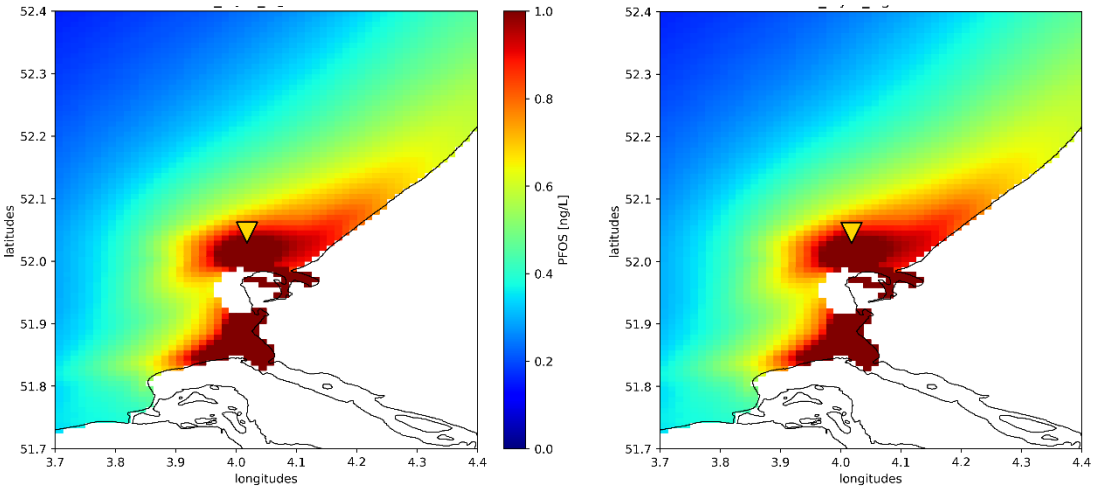
PFOS kan uit het systeem verdwijnen door de berging van baggerspecie op land. Er is informatie beschikbaar over de hoeveelheden baggerspecie en vervuilende stoffen opgeslagen in de Slufter (Jerome Breet (RWS WNZ)). Het depot Slufter wordt hoofdzakelijk gebruikt voor vervuild havenslib uit Rotterdam. In de periode 2014-2023 is gemiddeld 1.88 Mm^3 per jaar baggerspecie in de Slufter geborgen. Dit komt overeen met 0.66 Mton droge stof per jaar, ofwel 11% van de totale hoeveelheid zoute bagger (zie Tabel 3-1). Er is geen informatie beschikbaar over de hoeveelheden PFOS en precursors in de op land geborgen specie. Tijdens het baggeren van de te verwijderen specie kan een deel van het daaraan gebonden PFOS en precursors in de waterkolom vrijkomen door desorptie tijdens het baggerproces. Ook daardoor is de verwijdering van PFOS naar de Slufter lastig te schatten zonder directe metingen in het depot.

3.4.3 Begraving op de verspreidingslocatie

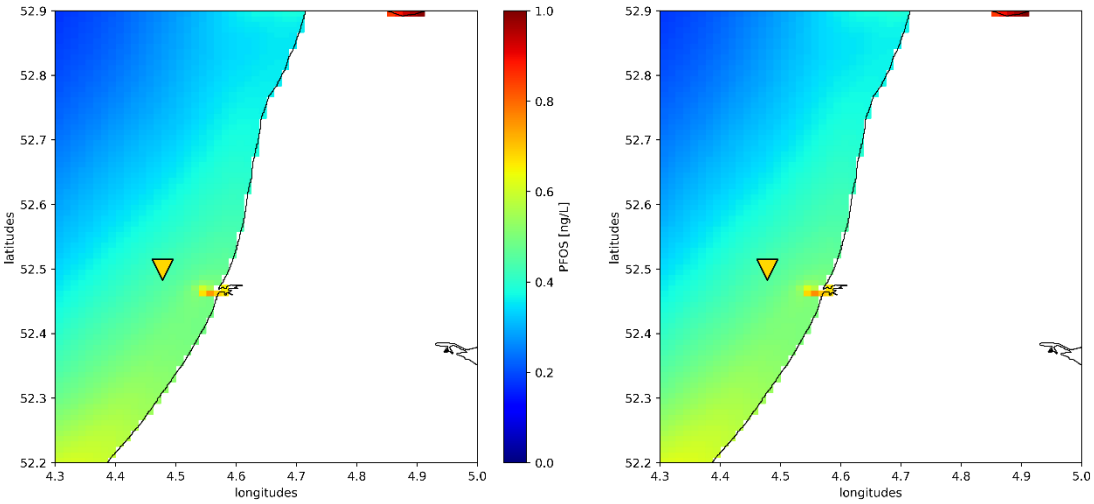
Uit eerder onderzoek is bekend dat op de verspreidingslocaties bij Rotterdam ca. 30% van de verspreide bagger lokaal achterblijft (Stutterheim, 2002; 2002a). Dit wil niet zeggen dat ook 30% van het PFOS achterblijft. In het model komt tijdens het storten vrijwel alle in de specie aanwezige PFOS in de waterkolom vrij door desorptie (aanname van evenwichts-partitie). Er is geen onderzoek gedaan of die desorptie in het veld ook daadwerkelijk optreedt.

3.4.4 Lokale effecten

Dicht bij de verspreidingslocaties mag een effect worden verwacht van het geconcentreerd storten op één punt. Figuur 3-3 en Figuur 3-4 tonen het effect van de verspreiding van baggerspecie op de gemiddelde concentratie van PFOS nabij de verspreidingslocaties bij Rotterdam en IJmuiden. In beide gevallen is het beeld met en zonder verspreiding op het oog gelijk. De stortpluimen verspreiden zich in wisselende richtingen, gestuurd door het getij en de wind. De effecten van het storten zijn niet of nauwelijks van de achtergrond te onderscheiden. De verschillen op de stations waarvoor een vergelijking met metingen is uitgevoerd (Figuur 2-3, Figuur 2-4) lopen uiteen van 2 tot 11 pg/L (10^{-12} g/L), ofwel 0.2 tot 2.8% van de lokale gesimuleerde concentratie zonder verspreiding van baggerspecie.



Figuur 3-3: Jaargemiddelde concentratie van PFOS (ng/L) nabij de verspreidingslocatie bij Rotterdam, zonder (links) en met (rechts) verspreiding van baggerspecie. De verspreidingslocatie is aangegeven met een driehoek.



Figuur 3-4: Jaargemiddelde concentratie van PFOS (ng/L) nabij de verspreidingslocatie bij IJmuiden, zonder (links) en met (rechts) verspreiding van baggerspecie. De verspreidingslocatie is aangegeven met een driehoek.

De maaswijdte van het gebruikte model is ca. 900m. Daarom mag niet worden verwacht dat het model de effecten van de verspreiding van baggerspecie op de concentratie van PFOS in het kustwater op afstanden van minder dan 2 km van de verspreidingslocaties nauwkeurig kan weergeven. Een schatting van deze effecten is gemaakt met behulp van de zogenaamde immissietoets (https://www.immissietoets.nl/) voor de directe omgeving van de verspreidingslocatie (< 2000m, waar de modelgrid te grof is).

De immissietoets is toegepast voor verspreiding van baggerspecie bij de verspreidingslocaties (haven Rotterdam) en bij IJmuiden. We merken op dat de immissietoets niet a priori geschikt is voor een stortpluim. De kracht van de toets is echter dat ze ruimtelijk detail biedt op een schaal kleiner dan de maaswijdte van het model. De invoergegevens voor de toets zijn samengevat in Tabel 3-2.

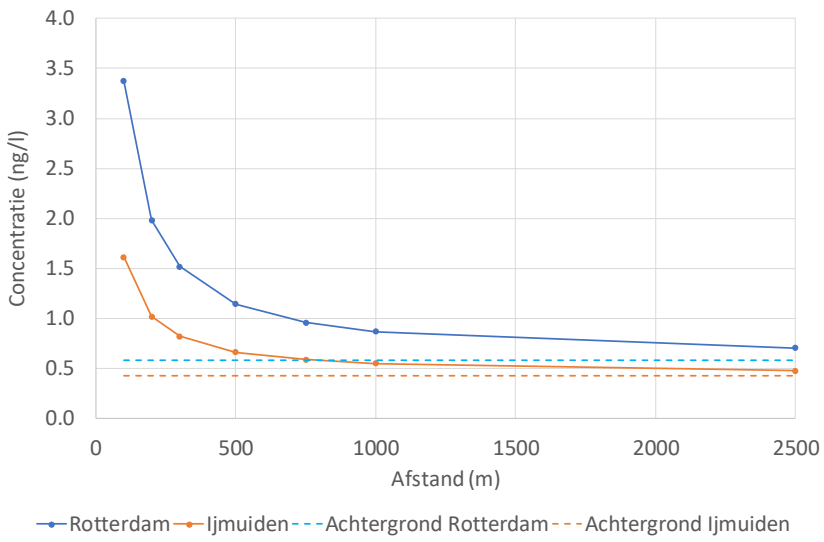
Tabel 3-2: Gegevens gebruikt voor de berekening van de effecten nabij verspreidingslocaties

Locatie	Long. [°]	Lat. [°]	stortsnelheid (gDS/d)	PFOS in specie (µg/kg)	Achtergrond PFOS (ng/L)
IJmuiden	4.478	52.499	2.30E+09	0.9	0.42
Rotterdam	4.018	52.046	9.53E+09	0.8	0.58

Het volgende is aangenomen:

- De stortsnelheid is gelijk aan de waarden gekozen in de invoer van het slibmodel (Bijlage A).
- Het gehalte PFOS in baggerspecie is overgenomen uit Tabel 3-1.
- Het achtergrondgehalte op de verspreidingslocaties is afgeleid uit de in Hoofdstuk 3 gerapporteerde berekening.
- Het “debiet” van de storting is afgeleid uit de stortsnelheid en een droge stofgehalte in baggerspecie van 400 kg/m^3.
- De omgevingsparameters, zoals de diepte, de getijstroming en de reststroming, zijn overgenomen uit de database die vanuit de immissietoets beschikbaar is.
- De lozing heeft geen horizontale snelheid, en vindt plaats over een hoogte van 5 m.
- Alle PFOS komt vrij in de waterkolom.
- De stortsnelheid is constant (24 uur per dag).
- De vorming van PFOS uit precursors is niet relevant vanwege de kleine tijdschaal waarop het storten zich afspeelt.

De met deze aannamen berekende concentratie PFOS als functie van de afstand van verspreidingslocatie is afgebeeld in Figuur 3-5.



Figuur 3-5: Berekende gehalte PFOS in de nabijheid van de verspreidingslocaties nabij Rotterdam en IJmuiden, als functie van de horizontale afstand tot de verspreidingslocatie.

Bij de interpretatie van deze resultaten gelden de volgende overwegingen:

- De immissietoets beoogt in alle gevallen een “worst case” te zijn, om de lozingen die geen probleem veroorzaken met weinig inspanning te onderscheiden van lozingen die dat mogelijk wel zijn, en dus verdere studie rechtvaardigen.
- Hier is aangenomen dat alle in de specie aanwezige PFOS direct en totaal overgaat in de opgeloste fase. Dat is opnieuw een worst-case aanname. We verwaarlozen hierbij dat door onvolledige desorptie een deel van het PFOS wordt begraven op of nabij de verspreidingslocatie.

- Deze berekeningen dienen om de lengte van de zogenaamde “mengzone” te bepalen. De getoonde concentratie geldt in het centrum van de pluim.
- De pluim zal van richting veranderen met het getij. Op een vaste locatie is de getoonde verhoging dus slechts een deel van de tijd voelbaar. *We nemen aan dat op een gekozen vaste locatie de gemiddelde concentratieverhoging een orde lager is dan hier getoond.*

Op grond van bovenstaande resultaten concluderen we dat de verhoging van de concentratie PFOS in de waterkolom vooral merkbaar is op afstanden kleiner dan 1000m van de verspreidingslocatie. De gemiddelde concentratieverhoging op een vast punt op een gegeven afstand zal naar verwachting tenminste een orde lager zijn dan Figuur 3-5 laat zien (in de orde van 0.1-0.3 ng/L).

3.5 Discussie

Op grond van het bovenstaande concluderen we dat de verspreiding van baggerspecie niet leidt tot grootschalige effecten op de concentraties van PFOS in het kustwater. Daarvoor zijn twee redenen:

1. Er wordt geen PFOS toegevoegd, alleen verplaatst.
2. De hoeveelheid die verplaatst wordt, inclusief precursors ca. 10 kg/jaar (Tabel 3-1), is slechts 2.8% ten opzichte van de totale aanvoer van PFOS via rivieren (353 kg/jaar, Figuur 2-5), slechts 2.3% ten opzichte van de totale aanvoer van PFOS via rivieren plus uit het buitenland plus omzettingen van precursors (353 + 50 +26 kg/jaar, Figuur 2-5) en minder dan 2.3% als daarin ook de belasting via atmosferische depositie zou worden meegenomen.

Argument (2) leidt tot de conclusie dat zelfs het bergen van alle baggerspecie op land niet significant zou bijdragen aan het oplossen van grootschalige normoverschrijding voor PFOS in het kustwater. De vraag doet zich voor of dit ook voor andere PFAS stoffen geldt. Die vraag komt in het volgende hoofdstuk aan bod.

Verder blijkt uit het bovenstaande dat de verwijdering van PFOS door de nu op land geborgen baggerspecie en door begraving op de verspreidingslocaties onzeker is, vanwege de onzekerheid rond de mobilisatie door desorptie tijdens baggeren en storten.

Tenslotte blijkt dat dicht bij de verspreidingslocaties (< 1000m) naar verwachting tijdens het storten lokaal concentratieverhogingen in de pluim optreden gelijk aan enkele malen de achtergrondconcentratie.

4 Verspreiding van andere PFAS en overige stoffen via baggerspecie

4.1 Algemeen

Dit rapport kijkt vanuit het watersysteemperspectief naar de verspreiding van baggerspecie in relatie tot de waterkwaliteitsdoelen zoals die worden gesteld in verband met de Kaderrichtlijnen (Water en Marien, KRW en KRM). Deze doelstellingen zijn vervat in normen die periodiek kunnen worden uitgebreid (voor niet-gereguleerde stoffen) of bijgesteld (voor gereguleerde stoffen). De vraag ligt op tafel of de verspreiding van zoute bagger een significante invloed heeft op het behalen van deze doelstellingen. Anders gezegd, wat is het “potentieel milieu-rendement” van het niet verspreiden van baggerspecie.

Vanuit het watersysteemperspectief is het verspreiden van baggerspecie een verplaatsing van materiaal, geen toevoeging (lozing). Het eventueel op land bergen van grote hoeveelheden specie moet gezien worden als een “end-of-pipe” maatregel, die genomen kan worden omdat reductie aan de bron om wat voor reden dan ook niet heeft plaatsgevonden, niet mogelijk is of onvoldoende effectief is. End-of-pipe maatregelen werken het best bij geconcentreerde afvalstromen. Hoe meer menging in het milieu is opgetreden, hoe moeilijker zuivering is. Om die reden zijn er RWZI’s en geen “rivierwater-zuiveringsinstallaties”. In natuurlijke watersystemen zien we als regel toenemende verdunning. Door de mens gemaakte havenbekkens zijn daarop een uitzondering. De Rotterdamse haven functioneert onbedoeld als een rivierwater-zuiverings-installatie: ze filtert zwevend stof uit het watersysteem. Daarom is nadenken over bergen van baggerspecie op land als maatregel om waterkwaliteitsdoelen te halen vanuit het watersysteem-perspectief niet a priori onzinnig.

Aan het eind van het vorige hoofdstuk bleek dat het bergen van alle baggerspecie op land niet significant zou bijdragen aan het oplossen van grootschalige normoverschrijding voor PFOS in het kustwater. In dit hoofdstuk gaan we in op de vraag of dit ook voor andere PFAS stoffen geldt.

4.2 Aanpak

Voor PFOS bleek de totale vracht via verspreide bagger klein te zijn ten opzichte van de aanvoer van PFOS via de rivieren. Daarvoor gebruiken we in dit hoofdstuk de volgende “indicator”:

verhouding stofvracht via verspreiding van baggerspecie en aanvoer via de rivieren

Deze indicator wordt in beeld gebracht door een aanvullende gegevensanalyse. De doelstoffen zijn:

- een groep van 24 PFAS-verbindingen waarvoor onder de Kaderrichtlijn Water een nieuwe norm is voorgesteld (Europese Commissie, 2022), onder meer de eerder genoemde individuele PFAS stoffen PFOS en PFDoA;
- ter referentie een aantal stoffen waarvoor al normen voor de verspreiding van zoute bagger van kracht zijn:
  - benzo[*a*]pyreen (BaP), een plycyclische aromatische koolwaterstof (PAK);
  - de metalen cadmium (Cd), koper (Cu) en zink (Zn);
  - de stof tributyltin (TBT), tot ca. 20 jaar geleden in gebruik in aangroei-werende coatings voor scheepshuiden, maar inmiddels verboden.

In paragraaf 3.1 is besproken dat zoute bagger een mengsel is van rivierslib en marien slib. De kwaliteit van de zoute bagger zou dus ook tussen die van rivier- en marien slib in moeten liggen. Dat wordt geverifieerd aan de hand van een gegevensanalyse.

Tenslotte is de hypothese dat de mate waarin een stof aan slibdeeltjes bindt een belangrijke verklarende factor is. Van alle boven genoemde reeds in zoute bagger gereguleerde stoffen is bekend dat ze goed aan slib hechten. De laatste stap in de gegevensanalyse is het verzamelen van informatie op dit punt.

Samenvattend bevat dit hoofdstuk een gegevensanalyse die betreft:

- De bepaling van de verhouding tussen de stofvracht via verspreiding van baggerspecie en de aanvoer via de rivieren (de indicator).
- De vergelijking van de kwaliteit van rivierslib, baggerspecie en marien sediment.
- Een karakterisering van de doelstoffen ten aanzien van hun binding aan zwevend stof.

Aan het einde volgt een synthese van de resultaten.

4.3 Stofvracht via verspreiding van baggerspecie ten opzichte van aanvoer via de rivieren

Voor de doelstoffen is in beeld gebracht hoe de stofvracht via verspreiding van baggerspecie zich verhoudt tot de stofvracht via de zoetwaterafvoer. Deze analyse is samengevat in Tabel 4-1. Deze tabel vertoont enige gelijkenis met tabel 3.3 uit Stronkhorst en Osté (2021), maar omvat meer stoffen, gebruikt meer gegevens en kijkt naar Nederland als geheel.

Tabel 4-1: Vergelijking van de vrachten aangevoerd via zoetwater en de vrachten via verspreiding van baggerspecie voor verschillende stoffen.

PFAS stoffen (1/2)	PFOA	PFOS	PFHxS	PFNA	PFBS	PFHxA	PFBA	PFPeA	PFPeS	PFDA	PFDoA
RPF	1	2	0.6	10	0.001	0.01	0.05	0.03	0.3005	7	3
Aanvoer via zoet water											
Debiet in m3/s	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255
Concentratie in ng/L	2.02	3.31	1.03	0.28	7.19	2.69	6.96	2.95	0.22	0.19	0.03
Vracht in kg/jaar	207	340	106	29	738	276	715	303	22	19	3
Aanvoer via zoute bagger											
Droge stof Mton/jaar	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
Kwaliteit in mg/kg	0.100	0.966	0.050	0.050	0.050	0.050		0.050	0.050	0.100	0.126
Vracht in kg/j	0.6	5.9	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.6	0.8
Verhouding stofvracht											
Zoute bagger : zoet water	0.3%	1.7%	0.3%	1.0%	0.0%	0.1%		0.1%	1.4%	3.2%	29.4%

PFAS stoffen (2/2)	PFUdA	PFHpA	PFTrDA	PFHpS	PFDS	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	EtFOSAA	N-MeFOSAA	
RPF	4	0.505	1.65	1.3	2	0.3	0.02	0.02	2	2	
Aanvoer via zoet water											
Debiet in m3/s	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255	
Concentratie in ng/L	0.05	1.26	0.05	0.05	0.05	0.10			0.05	0.03	
Vracht in kg/jaar	5	129	5	5	5	10			5	3	
Aanvoer via zoute bagger											
Droge stof Mton/jaar	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
Kwaliteit in mg/kg	0.100	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.466	0.100	
Vracht in kg/j	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	2.8	0.6	
Verhouding stofvracht											
Zoute bagger : zoet water	11.9%	0.2%	5.9%	5.9%	5.9%	3.0%			55.3%	23.8%	

Overige stoffen en PFAS somparameters	BaP	Cd	Cu	Zn	TBT	PFOS + PCs	ΣPFAS-EQS
Aanvoer via zoet water							
Debiet in m3/s	3255	3255	3255	3255	3255	3255	3255
Concentratie in ng/L	3.80	38.4	2896	12388	0.0405	3.39	15.30
Vracht in kg/jaar	390	3941	297226	1271601	4.15	348	1570
Aanvoer via zoute bagger							
Droge stof Mton/jaar	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
Kwaliteit in mg/kg	0.298	1.544	54.0	306	0.019	1.531	5.477
Vracht in kg/j	1820	9420	329275	1865821	113	9.3	33.4
Verhouding stofvracht							
Zoute bagger : zoet water	467%	239%	111%	147%	2729%	2.7%	2.1%

Noten:

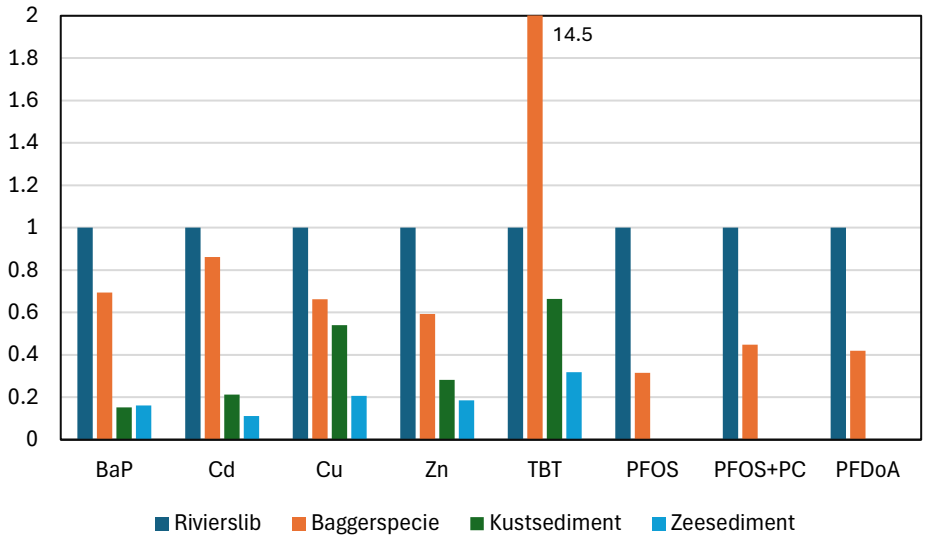
- De eerste twee tabellen bevatten 19 van de 24 individuele PFAS stoffen die deel uitmaken van de ontwerp Environmental Quality Standard (EQS) onder de Kaderrichtlijn Water (EC, 2022). Stoffen waarvoor ofwel rivierconcentraties ofwel concentraties in baggerspecie ontbreken zijn wel opgenomen, maar de verhouding van de stofvrachten kon niet worden ingevuld. Van de resterende 5 stoffen (GenX, ADONA, 6:2FTOH, 8:2FTOH, C6O4) zijn helemaal geen gegevens. Deze zijn weggelaten. Bovenin is per stof de “Relative Potency Factor” (RPF) vermeld (de weegfactor in de som-EQS voor de betreffende stof). EtFOSAA en N-MeFOSAA maken geen deel uit van de som-EQS. Ze zijn toch in de tabel opgenomen, als precursor van PFOS. In de kolom “ΣPFAS-EQS” in de derde tabel zijn deze twee stoffen meegenomen met dezelfde RPF als PFOS. In de derde tabel staat “PFOS + PCs” voor PFOS plus de precursors MeFOSAA en EtFOSAA.
- Rivierconcentraties zijn gemiddelden bij Lobith (uit Waterinfo, 2018-2023).
- Het gebruikte totale zoetwaterdebiet uit Nederland naar de Noordzee en Waddenzee van 3255 m^3/s is het gemiddelde van de totale debieten afgeleid uit de modelinvoer van de hier gebruikte simulatie voor 2007.
- Gehalten in baggerspecie zijn medianen, afkomstig van gegevens voor de Rotterdamse haven voor de jaren 2021-2023, verkregen via Etta ten Kate (RWS-WVL in oktober 2024). Merk op dat de berekeningswijze heir iets afwijkt van die in Hfst 3. Desondanks is de vracht via baggerspecie van PFOS + precursors consistent.
- De jaarvracht aan baggerspecie van 6,1 Mton droge stof is afgeleid uit de door Nederland aan OSPAR gerapporteerde gegevens (jaren 2015-18) (Stronkhorst en Osté, 2021). Merk op dat bijlage A tot een iets kleiner getal komt (5.2 Mton/jaar, Tabel 4). Daarbij zijn enkele kleinere havenbekkens buiten beschouwing gebleven.
- In alle gevallen zijn gegevens beneden de rapportagegrens vervangen door 50% van de rapportagegrens. Dit leidt er bijvoorbeeld toe dat de stoffen PFHpS en PFDS precies dezelfde vrachten laten zien. Ondanks de onzekerheid die dit met zich meebrengt, geeft het wel een vollediger beeld voor de gewogen som van 24 PFAS in de ontwerp EQS.

De resultaten laten grote verschillen zien. Voor PFOS is de vracht via zoute bagger 1.7% (zonder precursors) respectievelijk 2.7% (met precursors) van de vracht via zoetwater. Voor PFDoA is dit 29%. Voor de som van PFAS bepaald volgens de Europese ontwerpnorm is dit 2.1%. Voor de metalen is deze ratio 111 tot 239% (een factor 1.1 tot 2.4), voor BaP 467% (een factor 4.7) en voor TBT 2729% (een factor 27).

Deze analyse is een hele ruwe. Ze gaat onder andere voorbij aan concentratieverschillen tussen rivieren, de eventuele invang van zoetwaterslib in havenbekkens en de berging op land van vervuilde zoute baggerspecie. Deze analyse laat echter heel duidelijk de grote verschillen zien tussen de verschillende stofgroepen (tot bijna 3 orden) en tussen de stoffen binnen een groep (een orde verschil tussen PFOS en PFDoA).

4.4 Kwaliteit van baggerspecie, rivierslib en marien sediment

Voor de doelstoffen is in beeld gebracht hoe de kwaliteit van baggerspecie zich verhoudt tot de kwaliteit van zwevend stof in zoet water en de sedimentkwaliteit in kustwater en op open zee. Er waren onvoldoende gegevens beschikbaar van de kwaliteit van zwevend stof in zout water om die in beschouwing te nemen. Daarom is de sedimentkwaliteit gebruikt. Voor de PFAS was er noch informatie over zwevend stof nog over sediment in zout water. De analyse is samengevat in Tabel 4-2.



Figuur 4-1: Kwaliteit van baggerspecie, kustsediment en zee-sediment, ten opzichte van de kwaliteit van rivierslib (de kwaliteit van rivierslib is in deze figuur gelijk gesteld aan 1.0). Gegevens uit Tabel 4-2.

Tabel 4-2: Vergelijking van de kwaliteit van zoute bagger, rivierslib en marien sediment voor verschillende stoffen.

Stof	BaP	Cd	Cu	Zn	TBT	PFOS	MeFOSAA	EtFOSAA	PFDoA	PFOS + PCs
Eenheid	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ug/kg	ug/kg	ug/kg	ug/kg	ug/kg	ug/kg
Kwaliteit rivierslib	0.43	1.79	81.5	516	1.28	3.06	0.14	0.22	0.3	3.42
Kwaliteit zoute bagger	0.30	1.54	54.0	306	18.6	0.97	0.10	0.47	0.13	1.53
Verhouding bagger/rivierslib	*0.7*	*0.9*	*0.7*	*0.6*	*14.5*	*0.3*	*0.7*	*2.1*	*0.4*	*0.4*
Sediment nabij de kust	0.066	0.38	44.1	145.5	0.85					
Verhouding kustsediment/rivierslib	*0.2*	*0.2*	*0.5*	*0.3*	*0.7*					
Sediment verder op zee	0.069	0.20	16.8	95.5	0.41					
Verhouding zee-sediment/rivierslib	*0.2*	*0.1*	*0.2*	*0.2*	*0.3*					

Noten:
“PFOS + PCs” = PFOS plus de precursors MeFOSAA en EtFOSAA.
Concentraties in rivierslib zijn gemiddelden bij Lobith (Waterinfo, 2018-2023).
Gehalten in baggerspecie zijn medianen afkomstig van gegevens voor de Rotterdamse haven voor de jaren 2021-2023, verkregen via Etta ten Kate (RWS-WVL in oktober 2024.
Concentraties in marien sediment zijn gemiddelden afkomstig uit Waterinfo (opgevraagd 2018-2023). Gegevens waren beschikbaar voor 2 stations nabij de kust (IJmuiden Buiten 1 en Noordwijk 2) en 1 station verder op zee (Terschelling 100), voor 2022-2023.

De hier gepresenteerde analyse laat overduidelijk zien dat TBT afwijkt van BaP, de metalen en de PFAS: de gehalten in baggerspecie zijn veel hoger dan die in rivierslib en marien sediment. Aanvullende informatie over TBT is opgenomen in bijlage E.

Daarnaast merken we op:

- Ten opzichte van de gehalten in rivierslib, zijn de concentraties PFAS in baggerspecie lager (0.3-0.4) dan voor metalen en BaP (0.6-0.9).
- De concentraties van metalen en TBT in sediment op open zee zijn lager dan bij de kust. Dat geldt niet voor BaP.

4.5 Stofeigenschappen: binding aan zwevende stof

Tenslotte is voor de doelstoffen in kaart gebracht in welke mate ze aan zwevend stof hechten. Dit betreft de partitiecoëfficiënt, gedefinieerd als de concentratie in zwevend stof gedeeld door de opgeloste concentratie (K_d). Deze parameter zien we hier als een stofeigenschap, hoewel de literatuur aangeeft dat ook de aard van het zwevend stof invloed heeft. In de praktijd varieert deze parameter daarom in de ruimte en in de tijd. Desalniettemin is het een bruikbare manier om de verschillen tussen stoffen wat betreft de neiging om aan zwevend stof te binden te karakteriseren. Tabel 4-3 bevat per stof twee K_d-waarden, eenmaal afgeleid uit de literatuur en eenmaal afgeleid uit veldgegevens. Hoewel beide verschillen, tonen ze een consistent beeld van een K_d die varieert over 3 orden van grootte waarbij de PFAS de laagste waarden tonen, gevolgd door metalen en TBT en tenslotte BaP.

Tabel 4-3: Partitiecoëfficiënten van de beschouwde stoffen

Stof	K_d-literatuur	K_d-veld
BaP	631	113
Cd	30	47
Cu	50	28
Zn	170	42
TC4ySn	13	32
PFOS	0.240	1.6
MeFOSAA	0.365	5.6
EtFOSAA	0.365	4.4
PFDoA	2.4	10

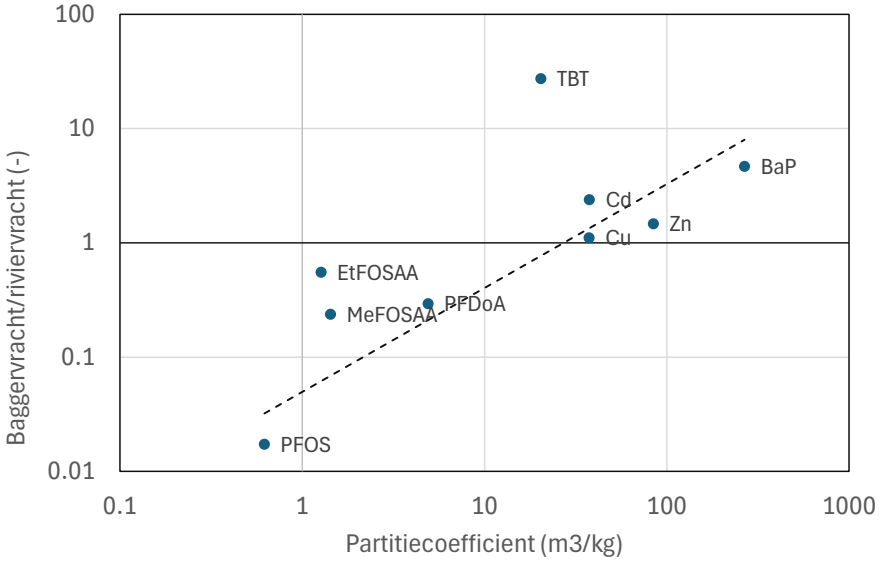
Noten:
"K_d-veld" is bepaald uit de gemiddelde concentratie in water (totaal) en de gemiddelde concentratie in zwevend stof in Lobith. Voor PFAS is gebruik gemaakt van gegevens in Bijlage B; voor de overige stoffen van gegevens uit Waterinfo (2018-2023).
"K_d-literatuur" bevat de gegevens uit deze studie voor PFAS en de gegevens uit van Gils en Friocourt (2008) voor de overige stoffen. De K_d van BaP komt overeen met een log(L/kg) van 5.8. De K_d van TBT komt overeen met een log(L/kg) van 4.1.

4.6 Synthese

Op basis van het bovenstaande stellen we vast:

- De met verspreiding van bagger samenhangende stofvracht is ten opzichte van de zoetwatervracht, klein tot zeer klein voor de bestudeerde PFAS, veel groter voor de bestudeerde metalen en BaP en nog veel groter voor TBT.

- Behalve voor TBT komt dit beeld overeen met de verschillen in de partitie-coëfficiënt (K_d) van de beschouwde stoffen: hoe hoger deze parameter, hoe groter de relevantie van de aan bagger gerelateerde stofvracht. TBT is in deze relatie een uitbijter (zie Figuur 4-2). Dat geldt in mindere mate voor de precursoren EtFOSAA en MeFOSAA, omdat deze stoffen in oppervlaktewater veel sneller worden omgezet in PFOS dan in sediment.



De partitiecoëfficiënt is het logaritmisch gemiddelde van de waarden in Tabel 4-3.
De verhouding baggervracht : riviervracht is afkomstig uit Tabel 4-1.
Merk op dat de beide assen een logaritmische schaal hebben.

Figuur 4-2: Verband tussen partitiecoëfficiënt en verhouding van baggervracht en riviervracht (bron: deze studie).

- Voor alle bestudeerde stoffen, behalve TBT, geldt dat de concentratie in rivierslib > Rotterdamse baggerspecie > kustsediment > sediment in open zee. TBT is een uitzondering: de concentratie in Rotterdamse baggerspecie is veel hoger dan in rivierslib en marien sediment. Dit is de reden dat het verband met de K_d niet opgaat voor TBT[3].

We trekken hieruit de volgende conclusie. Regulering van baggerspecie heeft een veel lager milieurendement voor PFAS dan het heeft voor de metalen, BaP en TBT. Dat geldt zowel voor de nu gereguleerde stof PFOS als voor de gewogen som van 24 PFAS waarvoor een nieuwe KRW-norm is voorgesteld. Dit wordt veroorzaakt door de veel minder sterke binding van PFAS aan slib dan voor de metalen, BaP en TBT. Er zijn individuele PFAS (bijvoorbeeld PFDoA) die relatief sterk aan slib binden. Deze stof wordt in de KRW-ontwerp-norm weliswaar als 1,5 keer toxischer dan PFOS aangemerkt, maar omdat de concentraties 10 tot 100 maal lager zijn dan die van PFOS is het effect op het al of niet overschrijden van de norm te verwaarlozen.

[3] De vervuilingsgraad van baggerspecie laat zien dat er waarschijnlijk nog steeds bronnen van TBT zijn in de Rotterdamse haven . Men kan denken aan: historische vervuiling die vrijkomt bij verdiepingen en saneringen, puntbronnen gerelateerd aan bedrijvigheid in het havengebied of diffuse bronnen, gerelateerd aan de scheepvaart. Dit is niet verder onderzocht.

Deze conclusie zou mogelijk anders uitvallen als er veel PFAS verbindingen geloosd zouden worden in de havenbekkens, wat zou leiden tot sterke vervuiling van de baggerspecie. De hier gepresenteerde gegevens laten zien dat dat voor PFAS verbindingen niet aan de orde is.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Het in dit rapport gepresenteerde onderzoek leidt tot de volgende conclusies.

Op basis van bestaande modellen voor de waterbeweging, zout, temperatuur en slib is een model voor PFOS gebouwd. De met dat model gesimuleerde concentraties in water vertonen goede overeenstemming met gemeten concentraties. Dat geldt vooral dicht bij de kust; op open zee zijn geen metingen beschikbaar om de kwaliteit van het model te valideren.

In het genoemde model is de aanslibbing van 6 Nederlandse havenbassins (Rotterdam, IJmuiden en 4 havens in de Westerschelde) aangebracht. Het bezonken materiaal wordt vervolgens in het model verspreid in zee. Deze modelaanpassing leidt tot verhoogde slibconcentraties nabij de verspreidingslocaties.

Analyse van de resultaten van dit model leert dat de aanvoer van PFOS via de Nederlandse rivieren de belangrijkste bron van PFOS is voor de kuststrook. Van de Nederlandse rivieren is de bijdrage vanuit de Nieuwe Waterweg verreweg de grootste, gevolgd door die van de Westerschelde. Het kustwater ontvangt kleinere maar niet verwaarloosbare bijdragen vanuit het zuidwesten afkomstig van de buurlanden en vanuit de omzetting van MeFOSAA en EtFOSAA aangevoerd door de rivieren.

Het toevoegen van aanslibbing, baggeren en storten aan het model heeft geen significante invloed op het bovengenoemde grootschalige beeld voor PFOS. Als er al een effect is, betreft dat een netto verwijdering van PFOS uit het systeem door begraving op de verspreidingslocaties en door berging op land. Dit effect is onzeker, vanwege de onzekerheid omtrent het optreden van desorptie van PFAS tijdens baggeren respectievelijk tijdens de verspreiding op zee.

Op afstanden kleiner dan 1000 meter kan een merkbare stijging van de concentratie PFOS optreden. Het kwantificeren van deze toename is onzeker, vanwege de onzekerheid omtrent de massaoverdracht in de stortpluim van de vaste naar de opgeloste fase.

De hoeveelheid PFOS die gemoeid is met de verspreiding van baggerspecie, inclusief de bijdrage van precursors, bedraagt ca. 10 kg/jaar (Tabel 3-1, Tabel 4-1). Dat is slechts ca. 3% ten opzichte van de totale aanvoer van PFOS via rivieren. Dit percentage is nog lager als de aanvoer van PFOS via kustwater vanuit het buitenland en de onbekende belasting via atmosferische depositie worden meegenomen. Dit leidt tot de conclusie dat zelfs het bergen van alle baggerspecie op land niet significant zou bijdragen aan het oplossen van grootschalige normoverschrijding voor PFOS in het kustwater.

De “indicator” *verhouding stofvracht via verspreiding van baggerspecie en aanvoer via de rivieren* is gebruikt om het belang van de verspreiding van zoute bagger te kwantificeren. Een lage waarde van deze ratio betekent een gering belang van zoute bagger en een gering milieurendement van het bergen van baggerspecie op land.

Voor PFOS heeft de indicator een lage waarde (ca. 3%). De KRW-ontwerp-norm betreft de naar hun toxiciteit gewogen som van 24 PFAS-verbindingen (inclusief PFOS en PFDoA). Op grond van meetgegevens laat dit rapport zien dat ook voor deze gewogen som de vracht die samenhangt met de verspreiding van baggerspecie kwantitatief van beperkt belang is (ca. 2% van de riviervracht). Het is daarom ook niet waarschijnlijk dat het op land bergen van

grote hoeveelheden zoute bagger significant bijdraagt aan het behalen van deze ontwerpnorm op zee.

Voor individuele PFAS stoffen die sterker aan slib binden dan PFOS, zoals PFDoA, is het belang van de vracht via baggerspecie groter dan voor PFOS (PFDoA: 29% van de riviervracht). Deze stof wordt in de KRW-ontwerp-norm weliswaar als 1,5 keer toxischer dan PFOS aangemerkt, maar omdat de concentraties 10 tot 100 maal lager zijn dan die van PFOS is het effect op het ecosysteem naar verwachting te verwaarlozen te opzichte van dat van PFOS.

Voor drie bestudeerde metalen (cadmium, koper, zink) en een polycyclisch aromatische koolwaterstof (benzo[*a*]pyreen), ligt dat totaal anders. De met de verspreiding van baggerspecie samenhangende vracht bedraagt voor deze stoffen 1,1 tot 4,7 maal de vracht via rivierwater.

Het relatieve belang van de met de verspreiding van baggerspecie samenhangende vracht blijkt zeer goed te correleren met de partitiecoëfficiënt van de bestudeerde stoffen (deze stofeigenschap kwantificeert de neiging van een stof om aan slib te binden). Naarmate de partitiecoëfficiënt van een stof hoger ligt, is naar verwachting het milieurendement van het bergen van baggerspecie op land hoger.

5.2 Kennisleemten

Voor een verdere verdieping van ons inzicht in de paden en lotgevallen van PFAS in het mariene milieu verdient het aanbeveling nader onderzoek te wijden aan:

- de binding van PFAS aan (zwevend) slib en de variatie daarin in ruimte en tijd;
- de massaoverdracht van de vaste naar de waterfase tijdens baggeren en tijdens storten van specie;
- emissies van PFAS op open zee (atmosfeer, scheepvaart, offshore installaties);
- concentraties van PFAS in open zee (nu beschikbare informatie blijft beperkt tot kuststations).

We merken op dat deze kennisleemten de boven geformuleerde conclusies niet in de weg stonden.

6 Literatuur

Benskin, Jonathan P., Michael G. Ikonomou, Frank A. P. C. Gobas, Timothy H. Begley, Million B. Woudneh, and John R. Cosgrove, 2013. Biodegradation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-Based Phosphate Diester (SAmPAP Diester) in Marine Sediments. Environmental Science & Technology 2013 47 (3), 1381-1389, DOI: 10.1021/es304336r

Environment Agency, 2022. environment.data.gov.uk. Retrieved from Water Quality Archive: https://environment.data.gov.uk/water-quality/view/explore

Europese Commissie, 2022. Proposal for a Directive amending the Water Framework Directive, the Groundwater Directive and the Environmental Quality Standards Directive, publication date 26 October 2022. https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-amending-water-directives_en

van Gils en Friocourt, 2008. Prognosis of WFD chemical status in the coastal waters of The Netherlands. Part 1: Update and validation of the Scremotox model. Deltares Report Z4441, Delft, October, 2008.

Li, Yasong, Danielle P. Oliver, Rai S. Kookana, 2018. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Science of The Total Environment, Volumes 628–629, 110-120, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.167.

Liu, Jinxia, Sandra Mejia Avendaño, 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review, Environment International, Volume 61, 98-114, https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.022.

Munoz G, F. L., 2018. Spatio-temporal dynamics of per and ployflouroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case study on the River Seine. Environmental Science and Pollution Research, 23574-23582.

Rhoads, Kurt R., Elisabeth M.-L. Janssen, Richard G. Luthy, and Craig S. Criddle, 2008. Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge. Environmental Science & Technology 2008 42 (8), 2873-2878. DOI: 10.1021/es702866c

Stronkhorst, J. en L. Osté, 2021. Onderzoek naar opties voor kwaliteitseisen voor verspreiding van PFAS houdende zoute baggerspecie in kustwateren. Deltares-rapport 11205535-000-ZWS-0010.

Stutterheim S., 2002: Van Noord tot Noordwest, een studie naar de berging van baggerspecie op loswallen, Rapport RIKZ/2002.047, November 2002.

Stutterheim, S., 2002b: Het storten van baggerspecie in de Verdiepte Loswal. Ministerie van Verkeer en waterstaat, Rijkswaterstaat, Rijksinstituut voor Kust en Zee, rapport RIKZ/2002.025.

Wijdeveld, A.J. en M. Verheul, 2023. PFAS emissie Rijksbaggerdepots. Deltares rapport 11208088-000-BGS-0002, 114 pp.

Wintersen, A., L. Osté, R. van der Meiracker, P. van Breemen, G. Roskam, J. Spijker, 2020. Verschil in uitloging van PFAS uit grond en bagger. RIVM-briefrapport 2020-0102

Zoboli, Ottavia, Manfred Clara, Oliver Gabriel, Christoph Scheffknecht, Monika Humer, Heike Brielmann, Sandra Kulcsar, Helene Trautvetter, Steffen Kittlaus, Arabel Amann, Ernis Saracevic, Jörg Krampe, Matthias Zessner, 2019. Occurrence and levels of micropollutants across environmental and

engineered compartments in Austria. Journal of Environmental Management, Volume 232, 636-653, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.074.

A Baggeren en storten in het slibmodel

Deze bijlage is geschreven in het Engels.

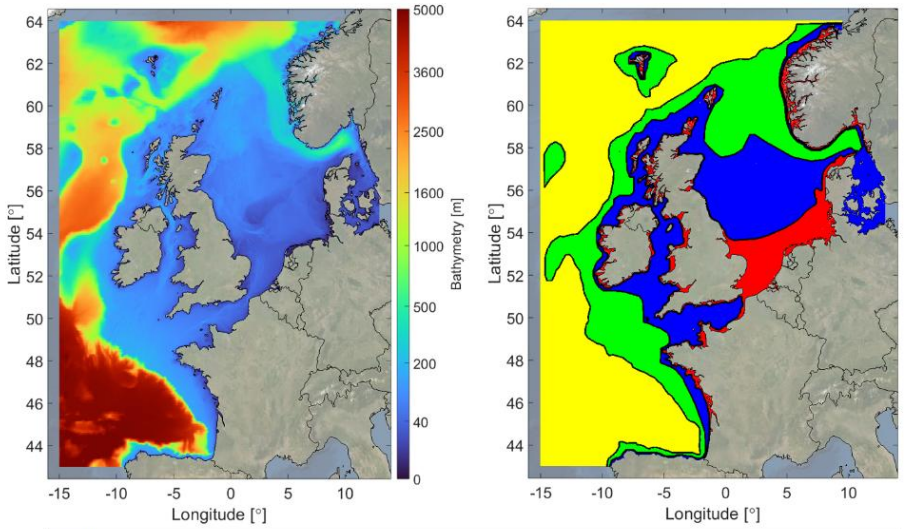
A.1 Hydrodynamic and wave model

A.1.1 Introduction to 3D DCSM-FM

3D DCSM-FM is a numerical model that is based on 2D DCSM-FM 0.5 nm (Zijl and Groenenboom, 2019), which has been developed for the Dutch Ministry of Infrastructure and Water Management. The model can be used to accurately predict water levels and velocities. Recently, the model has been extended with a wave, sediment and ecology module as part of the WOZEP program commissioned by the Dutch Ministry for Economic Affairs and Climate.

A sigma-layer approach is used for the vertical schematization of the model. This implies that a fixed number of layers, with a thickness dependent on local water depth, is present. This results in a high vertical resolution in shallow areas. A total of 20 layers with a uniform thickness of 5% of the water column is applied. The horizontal resolution ranges from 4 by 4 nautical miles (nm) offshore to 0.5 by 0.5 nm (approx. 900 m) along all coasts and in the North Sea.

The model bathymetry is based on the gridded dataset by the European Marine Observation and Data Network (EMODnet), a consortium of organizations collecting and distributing European marine data from different sources. For large parts of the Dutch waters, bathymetric information from the detailed baseline database by the Dutch government is used. For the bed friction, a spatially varying Manning roughness coefficient is used. During the model calibration, using OpenDA-DUD, these values were adjusted to obtain an optimal water level representation. For the calibration of the bed roughness the model was run in 2D mode for the entire year of 2017, using more than 200 tide gauge stations shelf-wide.



Yellow:	1/10° x 1/15°	~ 4.0 nm x 4.0 nm	
Green:	1/20° x 1/30°	~ 2.0 nm x 2.0 nm	→800m isobath
Blue:	1/40° x 1/60°	~ 1.0 nm x 1.0 nm	→200m isobath
Red:	0.75' x 0.5'	~ 0.5 nm x 0.5 nm	→ 50m isobath

Figure 1 Bathymetry (left) and grid cell sizes (right) of the 3D-DCSM-FM model.

A.1.2 Hydrodynamic model

The set-up and calibration and validation of the hydrodynamic model is extensively described in Zijl et al. (2021). In subsequent paragraphs a brief summary of the model configuration is presented.

A.1.2.1. Open boundaries

Water levels

At the northern, western and southern open boundaries of 3D DCSM-FM, water level boundaries are applied. At these locations, astronomical water levels are imposed, derived from a harmonic expansion of the amplitudes and phase lags of 31 tidal constituents. These constituents are retrieved from the global tide model FES2012. The surge at the open boundaries is approximated by addition of an inverse barometer correction (IBC) to the astronomical water levels. This correction is a time- and space-dependent function of the local atmospheric pressure. To account for steric effects, the daily mean water levels from CMEMS are used.

Salinity and temperature

At the lateral open boundaries, temperature and salinity are derived from CMEMS. These daily values at 50 non-uniformly spaced vertical levels are interpolated by Delft3D Flexible Mesh to the right horizontal location and model layers. The spatially varying salinity and temperature in the model are initialized by nudging 3D DCSM-FM with the data from the same source.

A.1.2.2. Meteorological forcing and discharges

The 3D DCSM-FM model is coupled to ECMWF's ERA5 dataset. This coupling includes time- and space-varying wind, atmospheric pressure, evaporation and precipitation fields and input for a heat-flux model to simulate horizontal and vertical spatial differences in water temperature.

The majority of the freshwater discharges in the model are based on climatological monthly mean discharge rates and associated water temperatures from the E-HYPE database. Important discharges in both the Netherlands and Germany are replaced by gauged discharge data with an hourly or daily time interval. A total of 847 discharges is included in the model.

A.1.3 Wave model

The Deltares' DCSM SWAN model has been used to account for wave action. More specifically, for the numerical modeling of waves the third-generation shallow water wave model SWAN (Simulating Waves Nearshore) is used.

The model domain covers the entire North Sea and parts of the Atlantic Ocean (Figure 2). The model resolution in lateral (vertical direction) is 1/30 degree (~3.7 km) and 1/20 degree in longitudinal direction. Furthermore, the directional grid (defining the directional range of the simulated waves) is set to 360 degrees to fully capture the wave directions. The frequency grid is set such that wave periods ranging from 1.67 s to 33.33 s are captured.

A.1.3.1. Open boundaries

The model is forced with ERA5 wave data and currents and water levels from the 2D-DCSM-FM model at its boundaries.

A.1.3.2. Meteorological forcing

The SWAN model domain was forced spatially using the ERA5 wind fields with no corrections on the wind speeds or directions.

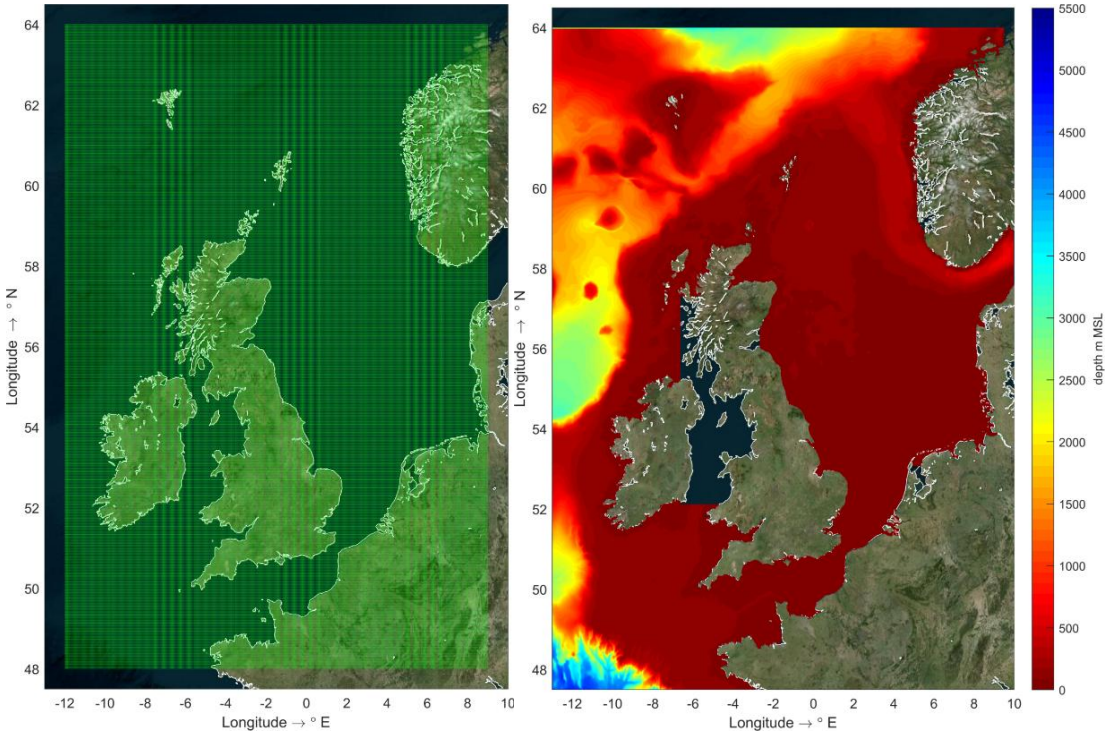


Figure 2 Grid and bathymetry in DCSM-SWAN wave model.

A.2 Fine sediment model

A.2.1 Fine sediment modelling

The DELWAQ fine sediment module is online coupled to the hydrodynamic model. This means that the fine sediment processes and hydrodynamic processes are not running one after the one, but in a single simulation. This yields more accurate results as there is a feedback between the sediment fields and the hydrodynamics, which is especially relevant in areas with high suspended sediment concentrations. For reasons of computational efficiency, an offline coupling is used for the coupling with the wave model.

The essence of the fine sediment module is that it considers three compartments, i.e. the water column (represented in 3D) and the bed represented by a fluff layer with a low threshold for resuspension and a buffer layer with a high threshold for resuspension. The buffer layer represents the sandy North Sea bed through which fine sediment may be mixed during calm periods and released during energetic periods. As much more fine sediment is present in the seabed than in the water column, the mean residence time of fine sediment is much longer than the residence time of seawater. The fine sediment module makes use of the formulations by Partheniades and Krone for the water-bed exchange.

A.2.2 Model set-up base line model

A.2.2.1. Bed shear stress by currents and waves

The bed shear stress is the forcing that brings sediments deposited into suspension in the water column and is therefore an important parameter for modeling the water-bed exchange. The total bed shear stress is determined by the sum of the contribution of the flow-induced bed shear stress and the wave-induced bed shear stress. In the current model set-up, the direction of the waves with respect to the direction of the flow is disregarded. The inclusion of wave-induced bed shear stress is especially important for the modeling of water-bed exchange during calm and more energetic conditions. The wave-induced bed shear stress is calculated according the formulation of Krone-Swart (1974) based on non-stationary fields of the significant wave height (H_s) and the peak wave period (T_p) and an uniform Nikuradse roughness (k_s) value of $5 \cdot 10^{-3}$ m.

A.2.2.2. Sediment fractions

Sediments in the North Sea are not uniform, but have different shapes, sizes and resulting properties. In addition to the physical properties, biological and chemical processes the behavior of cohesive sediments. In large scale models, such as 3D-DCSM, the sediments are represented by different sediment fractions each having an assigned settling velocity (Table 1). This modelling approach facilitates a better representation of spatial patterns, tidal and seasonal variations of fine sediments in the water column and the bed. The settling velocity in the North Sea can by 50% higher during summer compared to winter (Fettweis et al., 2016). These variations are estimated by the model using a temperature dependent settling velocity.

Table 1 Settling velocities of mud fractions

Mud fraction	**Settling velocity [mm/s]**		
	At 5 ˚C	**At 15 ˚C**	**At 20 ˚C**
IM1 (micro flocs)	0.05	0.125	0.20
IM2 (macro flocs)	0.39	1.000	1.61
IM3 (background concentration)	0.0004	0.0012	0.002

A.2.2.3. Initial conditions

The domain of the DCSM model reaches beyond the continental plat. A traditional modeling approach in which the initial bed is (near) empty and uniform and spins-up to a dynamic equilibrium state is unfeasible for two reasons. First, the extensive computational time does not allow such an approach. Secondly, the open model boundaries of the model are situated at very deep (e.g. 1 km depth), which makes it very unlikely that sediments from these boundaries end up in the North Sea. Thus for the DCSM model the initial sediment quantity and distribution is very important.

For this work we make use of the bed composition which is derived in WOZEP (Wind op Zee Programma). Herein, the initial bed composition was based on Bockelmann (2018) and Stephens and Diesing (2015). Where former lack coverage (especially in deeper areas outside the North Sea) a regression model is used to assign initial values. In the Dutch coastal zone a minimum mud percentage of 1.5% was applied based on measurement results (Van der Kraaij et al., 2017). Here, the Dutch coastal zone was defined as the region within 25km from the coastline. In the Scheldt estuary sediment concentrations are partly based on the precursor of DCSM, the ZUNO-DD model (Cronin et al., 2013). Furthermore, values in a part of the Wadden Sea are based on a detailed model of the Dutch Wadden Sea (Vroom et al., 2020). The initial subfraction distribution (the distribution of the total mud percentages over the three mud fractions) is based on the ZUNO-DD model (Cronin et al., 2013). Next, the initial bed was spin-up by running the same hydrodynamic forcing (year 2007) multiple times.

A.2.2.4. Boundary conditions

The sediment concentration at the open deep water boundaries is spatially and temporally uniform (Table 2). In addition to sediment from deep water boundaries, sediments enter the model domain via rivers and sluices. These locations are represented in the model as discharge points. In total the model contains almost 1000 discharge points. For larger rivers such as the Meuse, Rhine, Elbe and the Humber the sediment concentration is based on measurements and literature. For the remaining discharges a sediment concentration of 5 mg/L for both IM1 and IM2 is applied. Furthermore, sediment loads are prescribed at locations that experience structural erosion and are therefore a source of suspended sediment.

Table 2 Sediment concentrations at the deep water boundaries

Mud fraction	Concentration [mg\L]
IM1 (micro-flocs)	0.1
IM2 (macro-flocs)	0.1
IM3 (background concentration)	0.8

A.2.2.5. Model parameters

The model parameters are listed in Table 3.

Table 3 Fine sediment model parameters

Parameter	IM1	IM2	IM3
Settling velocity [mm/s]	0.125	1.000	0.001
Deposition efficiency [-]	0.2	0.2	1.0
Percentage of sediment flux towards S2 [-]	0.5		
Critical shear stress for erosion from S1 [Pa]	0.18		
0th order resuspension flux S1 [g m^{-2} d^{-1}]	8.64E+003		
1st order resuspension velocity S1 [d^{-1}]	0.3	0.1	0.1
Critical shear stress from erosion from S2 [Pa]	1.5		
Factor resuspension pick-up [-]	3.0 10^{-8}		
Maximum resuspension pick-up [g/m^2/d]	3,600		
Porosity [-]	0.4		
Layer thickness S2 [m]	0.05		

A.2.2.6. Validation

The baseline model is been applied in the WOZEP program and has been validated with various datasets ranging from 2D sediment concentration fields derived from earth observation data to multi-year SPM data collected at MWTL stations. For details the reader is referred to the most recent WOZEP report (Van Kessel et al., 2022).

A.2.3 Dredging and dumping

Suspended sediments deposit during more calm conditions and thus in areas that experience typically low energetic hydrodynamic forcing. Settling of sediments in port basins means that sediments are (at least temporarily) extracted from the sea or estuary. This could be considered a nuisance for e.g. navigability if too much sediments settle in port basins or shipping channels. For this reason, (sea) ports in the Netherlands are frequently dredged. Dredging sediments for maintenance are dumped in dumping areas that are selected by responsible government authorities. During dumping the sediment will be (re)introduced in the natural system. Therefore, the dumping and dredging cycle could locally yield a decrease or an increase of the mud concentration. These processes take place at different locations and on different moments in time. Although the dredged and dumped volume could be equal, the net effect on the suspended sediment concentration (SSC) could be non-zero.

Dredging and dumping of fine sediments is addressed in various studies e.g. environmental impact studies or optimization studies. These studies normally focus on a specific area e.g. on the Scheldt (Van Kessel et al., 2013). In the current study, we are considering the entire North Sea and therefore we include various harbor areas close to the Dutch coastal area. This larger scale perspective requires a different approach compared to local studies, because the grid resolution of the DCSM model is too coarse to capture all relevant harbor siltation processes. The considered locations are introduced in Section A.2.3.1 and the model approach is described in Section A.2.3.2. Finally, the results are presented in Section A.2.3.3.

A.2.3.1. Locations and volumes

The dredging locations considered in the current study, the associated dredging volumes and dumping locations are listed in Table 4. The dredging volumes differ year-to-year. The values in Table 4 should be considered as representative estimates per harbor area.

Table 4 Dredging and dumping locations

Location	Yearly dredging estimate [MT/year]	Reference	Dumping location	
			Longitude [deg]	Latitude [deg]
IJmuiden	0.70	(Winterwerp, 2001)	4.478	52.499
Rotterdam	2.90	(Hendriks & Schuurman, 2017)	4.018	52.046
Vlissingen	0.11	(Verschraegen, 2019)	3.593	51.421
Sloe	0.60	(Verschraegen, 2019)	3.681	51.429
Braakman and Terneuzen	0.67	(Verschraegen, 2019)	3.806	51.371
Breskens	0.25	(Verschraegen, 2019)	3.556	51.412
Zeebrugge	3.10	(Lauwaert et al., 2019)	3.259	51.378

A.2.3.2. Model approach

The 3D-DCSM model applied in this study has a grid resolution of 0.5 nautical miles (~0.9 kilometer). This resolution allows modelling of the large-scale dynamics, but is insufficient to resolve more local processes in harbor basins and corresponding approach channels (Figure 3). Modeling of the sediment deposit in the harbor areas is important to estimate the potential effect of the dredging and dumping cycle on the distribution of PFOS. We enhanced deposition of sediment in selected areas by using the following approach:

1. Definition of grid cells that are assigned to the selected harbor areas
2. The local bed shear stress for resuspension is set to infinity in these areas (thus no resuspension)
3. We repeated step (1) and (2) multiple times and compared the amount of deposited sediments per area with the values in Table 4 for calibration.

Next, we turned on the dredging and dumping module with a dredging frequency of 14 days and a dumping speed that is 20% higher compared to the speed that would be theoretically be needed to dump the estimated dredged material in the 14 day time frame. The 20% increase is required to prevent that sediments are extracted from the model domain, which would happen in the model if not all sediments are dumped before the next dredging event.

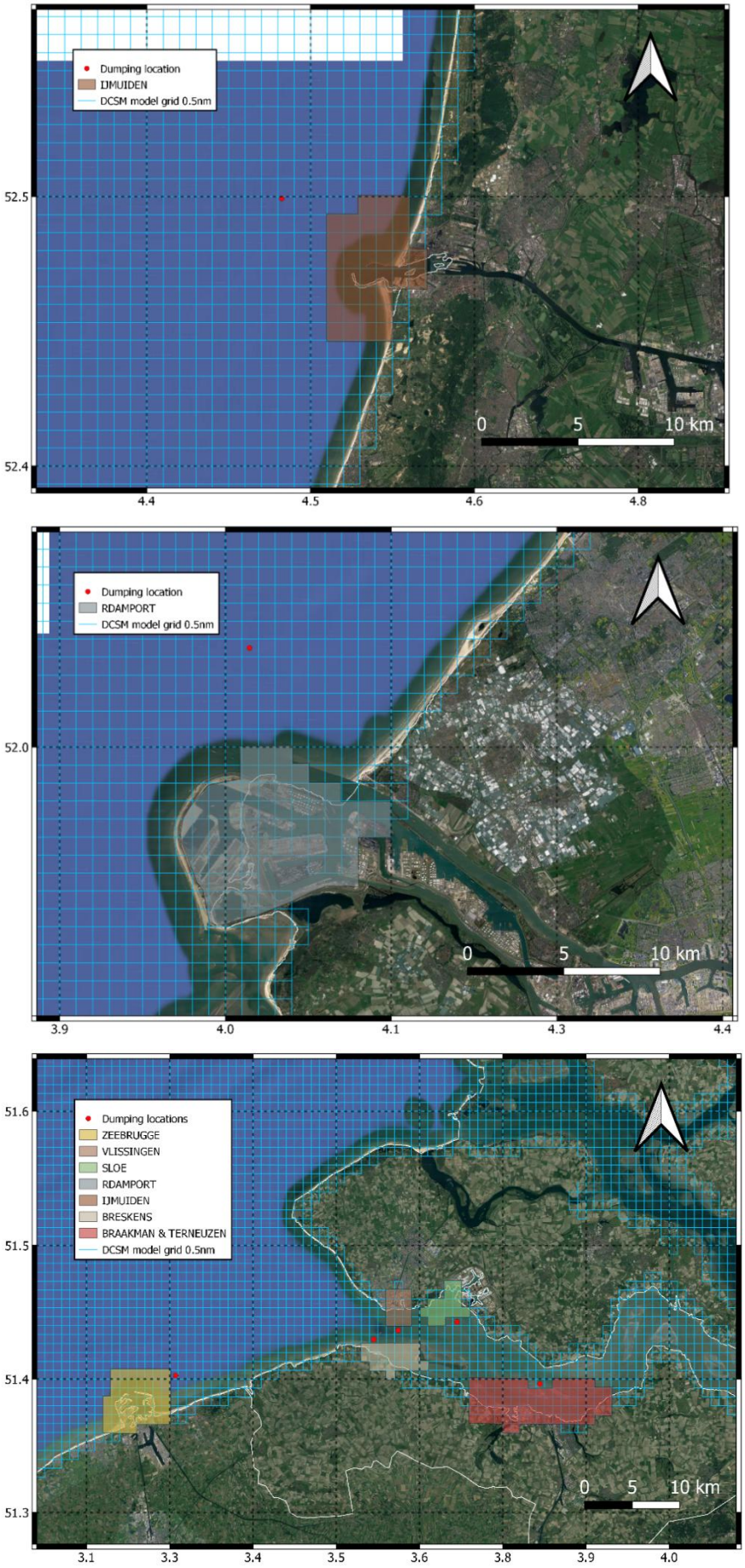


Figure 3 Depositional areas assigned to harbors.

A.2.3.3. Results

In this study the fine sediment module of the DCSM is extended with dredging and dumping cycles for seven selected harbors. Generally, the model underestimates the dredged mass per year with an average underestimation of 25%. In the Western Scheldt the dredged mass associated with Vlissingen and Braakman & Terneuzen is slightly overestimated, while the amount is underestimated for Breskens and Sloe (Figure 4). The model estimates a total dredged mass of 2.1 MTon/yr for Rotterdam (-26% below target) and 0.43 MTon/yr for IJmuiden (-38% below target).

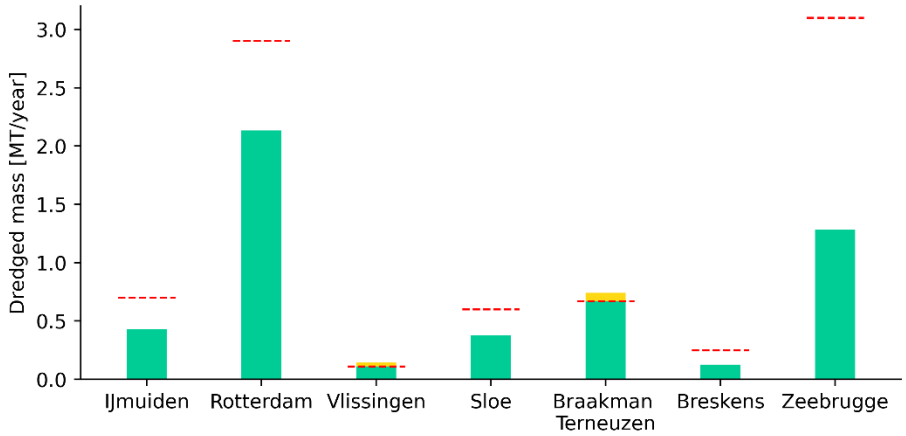


Figure 4 Modeled dredged mass per year per port area. The red dotted lines indicate the dredging target according to Table 4.

The underestimation of the dredged material could be countered by increasing the sediment load from the rivers. However, this would jeopardize the thorough validation of the baseline model and is therefore not desirable. Next, the depositional areas could be further enlarged (thus assigning no resuspension to more computational grid cells). This option was considered unfeasible, because it will likely negatively affect the large-scale SPM patterns as this results in more *'no-resuspension'* grid cells than regular cells in the channels of the Western Scheldt and the Nieuwe Waterweg. In addition, extending the areas for IJmuiden and Zeebrugge further offshore would likely affect the alongshore transport flux too much. With the current set-up the dumping of dredged material is elevating the near surface SPM concentration (Figure 5) and the near-bed SPM concentration (Figure 6). This increase is most noticeable in the area between Maasvlakte II and the Eastern Scheldt and to a smaller extent in the area in front of IJmuiden and Zeebrugge.

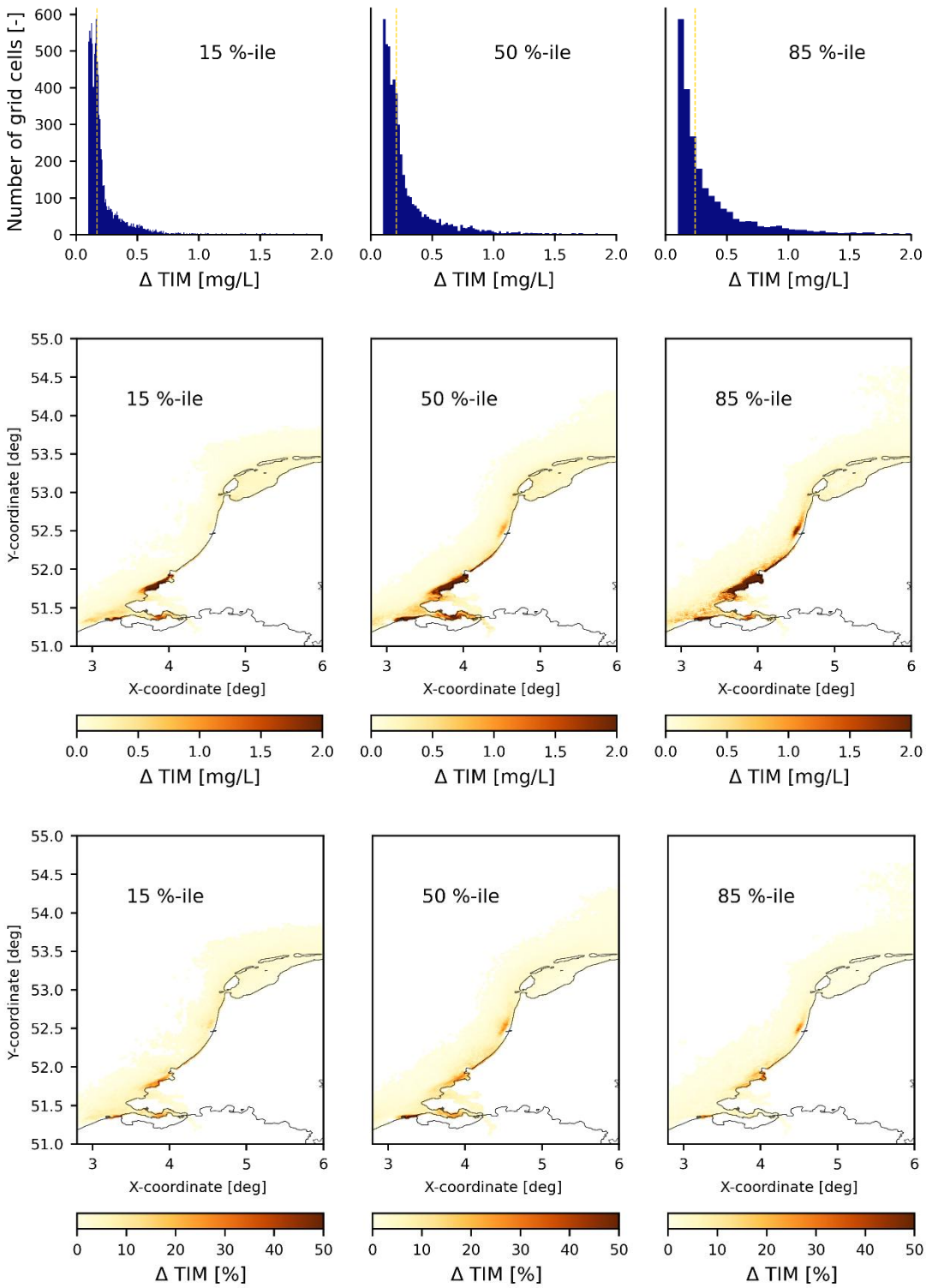


Figure 5 Difference of near surface SPM due to dredging and dumping of sediments cycle compared to a simulation without dredging and dumping. Left 15%-ile, center 50%-ile and right 85%-ile for a full year computation.

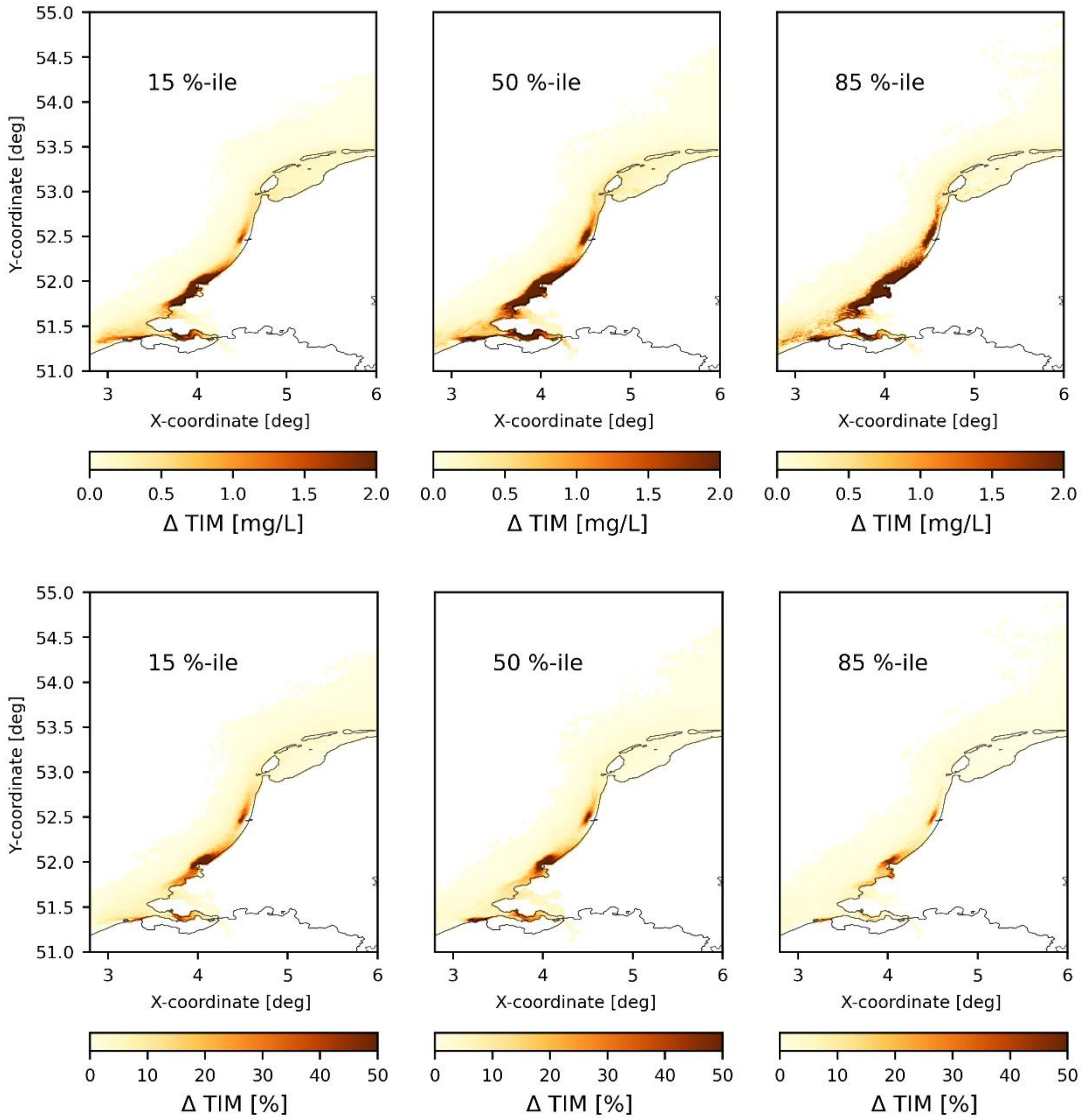


Figure 6 Difference of near bed SPM due to dredging and dumping of sediments cycle compared to a simulation without dredging and dumping. Left 15%-ile, center 50%-ile and right 85%-ile for a full year computation.

A.3 References

Bockelman, F.D., Puls., W., Kleeberg, U., Müller, D., Emeis, K.C. (2018). Mapping mud content and median grain-size of North Sea sediments – A geostatistical approach. Marine geology, 397, 60-71.

Cronin, K.; Plieger, R.; Gaytan Aguilar, S. ; de Lima Rego, J.R.; Blaas, M. (2013). MoS2-II: Deterministic Model Calibration: Updates of the ZUNO-DD Hydrodynamic and SPM model. Deltares report

Fettweis, M., M. Baeye, F. Francken, D. Van den Eynde (2016). MOnitoring en MOdellering van het cohesieve sedimenttransport en evaluatie van de effecten op het mariene ecosysteem ten gevolge van bagger- en stortoperatie (MOMO). Activiteitsrapport (1 januari 2016 - 30 juni 2016). MOMO/7/MF/201609/NL/AR/5. Report RBINS.

Hendriks, E., Schuurman, F. (2017). Modellering alternatieve loswal locaties. Rapport 1230860-000 Deltares

Kessel, T. van, V.T.M. van Zelst J. Hanssen, L.M. Vilmin, L.A. van Duren (2022). Environmental effects of large-scale implementation of offshore wind farms. Further analyses. Deltares report 11208071-001-ZKS-0006.

Kessel, T., van der Werf, J.J., Giardino, A. (2013). Analyse alle havenstortvakken Westerschelde. I/RA/11387/12.291/GVH 1205999-000 Deltares.

Van der Kaaij, T., T. Van Kessel, T. Troost, L. A. Van Duren, and M. T. Villars. (2017). Modelondersteuning MER winning suppletie- en ophoogzand Noordzee 2018 – 2027; Modelvalidatie 1230888-002, Deltares, Delft.

Lauwaert, B., Fettweis, M., De Witte, B., Van Hoey, G., Timmermans, S., Hermans, L. (2019).Vooruitgangsrapportage juni 2019 over de effecten op het marine milieu van baggerspeciestortingen. BL/2019/01

Stephens, D., & Diesing, M. (2015). Towards quantitative spatial models of seabed sediment composition. PloS one, 10(11), e0142502.

Swart. (1974). Offshore sediment transport and equilibrium beach profiles. Ph.D. thesis. Delft University of Technology, Delft, the Netherlands.

Verschraegen, M. (2019). Baggerbezwaar cijfers Westerschelde havens. Email correspondance 12 July 2019. Rijkswaterstaat.

Vroom, J., van Weerdenburg, R., Smits, B., Herman, P. (2020). Modellering slibdynamiek voor de Waddenzee: Kalibratie voor KRW slib. Deltares

Winterpwerp, H.C. (2001). Voorstudie vermindering baggerbezwaar Voorhaven IJmuiden. Rapport H3961 WL Delft Hydraulics

Zijl, F., Groenenboom, J. (2019). Development of a sixth generation model for the NW European Shelf (DCSM-FM 0.5nm). 11203715-004 Deltares.

Zijl, F., and J. Groenenboom. (2021). 3D DCSM -FM: Consolidatie z-sigma en uitlijning met standaard settings. 11206814-004-ZKS-0007, Deltares, Delft.

B Model voor PFAS-verbindingen

B.1 Invoergegevens

B.1.1 Aanvoer via Nederlandse rivieren en gemalen

De concentraties van PFOS, van de precursors EtFOSAA en N-MeFOSAA, en van PFDA en PFDoA zijn geanalyseerd in 30-50 monsters genomen op zes locaties in de Nederlandse rivieren in de periode 2015-2021. Tabel 6-1 geeft een overzicht van de gemiddelde concentraties.

Tabel 6-1: Gemiddelde concentraties [ng/l] van relevante PFAS in Nederlandse rivieren.

Station	Parameter	monsters	onder RG(1)	concentratie (ng/L)
HARVSS	EtFOSAA	36	23	0.078
(Haringvliet)	N-MeFOSAA	36	36	0.025
	PFDA	30		0.259
	PFDoA	30	25	0.028
	PFOS	30		1.958
IJMDN1	EtFOSAA	32	15	0.094
(Noordzeekanaal)	N-MeFOSAA	32	31	0.029
	PFDA	38		0.372
	PFDoA	38	27	0.034
	PFOS	38		3.100
LOBPTN	EtFOSAA	33	33	0.050
(Bovenrijn)	N-MeFOSAA	33	33	0.025
	PFDA	51		0.228
	PFDoA	51	45	0.029
	PFOS	51		1.955
SASVGT	EtFOSAA	31	1	0.655
(Kanaal Gent-Terneuzen)	N-MeFOSAA	31	1	1.870
	PFDA	33		1.224
	PFDoA	33	2	0.126
	PFOS	33		9.058
SCHAARVODDL	EtFOSAA	30		1.220
(Westerschelde)	N-MeFOSAA	30		0.394
	PFDA	36		0.683
	PFDoA	36	5	0.086
	PFOS	36		12.460
VROUWZD	EtFOSAA	32	32	0.050
(IJsselmeer)	N-MeFOSAA	32	32	0.025
	PFDA	39	1	0.232
	PFDoA	39	36	0.026
	PFOS	39		1.875

(1) RG = rapportagegrens

(2) Concentraties < RG zijn vervangen door 0.5 x RG.

In navolging van een eerdere studie naar prioritaire stoffen in de Noordzee (van Gils et al., 2008), is aangenomen dat het station Schaar van Ouden Doel (SCHAARVODL) in de Westerschelde de concentraties in rivierwater onderschat vanwege menging met zout water. Om dit te compenseren is een schaalfactor 1/0.85 toegepast.

Voor rivieren waarvoor geen concentraties van EtFOSAA/MeFOSAA (P2) bekend zijn, is de gemiddelde verhouding ten opzichte van PFOS in de rivieren met gegevens gebruikt (P2:P3 = 0.097).

B.1.2 Aanvoer via buitenlandse rivieren

De gebuikte concentraties PFAS in buitenlandse rivieren zijn opgenomen in Tabel 6-2.

Tabel 6-2: Overzicht aannamen buitenlandse rivieren

Rivier(en)	Concentratie	Bron
Seine	4 ng/L (station Triel, bij gemiddelde afvoer)	Munoz et al., 2018
Thames	4.2 ng/L (gemiddelde waarde op stations benedenstrooms van Londen)	Environment Agency, 2022
Humber	3.3 ng/L (gemiddelde van 4 beschikbare stations)	Environment Agency, 2022
overige	4 ng/L (gemiddelde van rivieren met gegevens in binnen- en buitenland)	

Het hydrodynamische model bevat meer dan 800 uitstromende rivieren. Voor de grotere rivieren, in Nederland en in de directe omgeving, worden gemeten afvoeren gebruikt, bijeengebracht door instituten uit de verschillende landen in het kader van de samenwerking binnen OSPAR. Voor de overige rivieren worden berekende debieten gebruikt uit het hydrologische model E-Hype (https://hypeweb.smhi.se/explore-water/forecasts/seasonal-forecasts-europe/). Ten behoeve van de modellering van PFAS, worden de in Tabel 6-2 genoemde concentraties vermenigvuldigd met de debieten van de betreffende rivieren.

B.1.3 Overige lozingen en randvoorwaarden

Voor zover bekend zijn er geen relevante puntbronnen van PFAS die niet al impliciet in de riviervrachten zijn verdisconteerd. Verder zijn er voor zover bekend geen lozingen op zee, bv vanuit de scheepvaart, de olie- en gaswinning of vanuit off-shore windparken.

De concentraties PFAS op de open oceaanranden zijn nul verondersteld. Vanwege de aanwezigheid van PFAS in alle rivieren in het domein van DCSM-FM heeft het water dat door het Kanaal in de richting van het Nederlandse kustwater stroomt al een realistisch gehalte aan PFAS.

Er is voor gekozen de atmosferische depositie van PFAS op zee te verwaarlozen, hoewel er naar verwachting wel sprake is van atmosferische depositie boven zee, vanwege de wereldwijde verspreiding van PFAS. De overwegingen daarbij waren: (1) er is geen informatie over de atmosferische depositie boven de Noordzee, en (2) er is geen informatie over de concentraties PFAS in de Noordzee anders dan op stations aan de kust. Dicht bij de kust is de bijdrage van de rivieren naar verwachting dominant, waardoor het lastig is op basis van veldgegevens te valideren of er wel of geen significante bijdrage is van atmosferische depositie. Deze aanname wordt verderop in dit rapport nog geëvalueerd.

B.1.4 Karakterisering stofgedrag: partitiecoëfficiënten

De partitiecoëfficiënt bepaalt in het model de verdeling van PFAS over de vaste en de opgeloste fase. We gebruiken hier een “K_d”, die de vaste fase uitdrukt als droge stof. Tabel 6-3 specificeert de gebruikte waarden.

Tabel 6-3: Gebruikte partitie-coëfficiënten.

	l/kgDS	
PFOS	240	mediane waarde uitloogonderzoek RIVM/Deltares (Wintersen et al., 2020)[4]
EtFOSAA	365	mediane waarde uitloogonderzoek RIVM/Deltares (Wintersen et al., 2020)
MeFOSAA	365	gelijk gekozen aan EtFOSAA
PFDoA	*2400*	Een orde groter dan PFOS, gemotiveerd vanuit veldgegevens: de verhouding tussen de waargenomen concentratie aan slib en in oplossing is een orde hoger dan voor PFOS

[4] De correcte mediaan is 281 L/kg (blijkt uit gegevens verstrekt door A. Wintersen, 1 oktober 2024).

B.1.5 Karakterisering stofgedrag: transformaties

De omzettingssnelheden van de pre-precursors naar MeFOSAA/EtFOSAA en van MeFOSAA/EtFOSAA naar PFOS worden uitgedrukt als een halfwaardetijd (de tijd nodig om 50% van een beginhoeveelheid om te zetten). Tabel 6-4 specificeert de gebruikte waarden.

Tabel 6-4: Gebruikte halfwaardetijden in dagen.

Halfwaardetijd (d)	in sediment	in water	
PFOS	10^9	10^9	Hoge waarde, geen omzetting/afbraak
EtFOSAA	75	7.5	omzetting in water uit Rhoads et al. (2008), in sediment 10x zo traag (schatting vanwege waargenomen ophoping in sediment)
MeFOSAA	75	7.5	zelfde als EtFOSAA
pre-precursors	3000	500	water: schatting voor SAmPAP diesters in water (Liu et al. 2013) en sediment (Benskin et al., 2013)
PFDA	10^9	10^9	Hoge waarde, geen omzetting/afbraak
PFDoA	10^9	10^9	Hoge waarde, geen omzetting/afbraak

B.2 Gegevens voor modelvalidatie en -evaluatie

Voor doelstoffen waarvan veldgegevens beschikbaar zijn, kunnen gesimuleerde en gemeten concentraties in water, zwevend stof en sediment met elkaar worden vergeleken. Dit kan aanleiding zijn om modelparameters aan te passen (“kalibratie”). Dit kan in bepaalde gevallen ook aanleiding zijn om lozingsgegevens en/of stofgedrag aan te passen (“evaluatie”), maar alleen als daarvoor ook ondersteunende aanvullende gegevens en/of ondersteunende wetenschappelijke publicaties voorhanden zijn.

In de praktijk kan het model momenteel alleen gevalideerd worden op gemeten totaalgehalten op een reeks stations dicht bij de kust. Metingen verder weg van de kust en metingen in zwevend stof of sediment zijn niet beschikbaar.

Voor latere referentie geeft Tabel 6-5 een overzicht van de gemiddelde concentraties in zwevend stof gemeten op stations in de Nederlandse rivieren. Deze kunnen niet direct voor validatie worden gebruikt, aangezien het modeldomein niet de rivieren bevat.

Tabel 6-5: Gemiddelde concentraties [µg/kg] in zwevend stof van relevante PFAS in Nederlandse rivieren

Station	Parameter	monsters	onder RG[(1)]	concentratie (µg/kg)
BOVSS	EtFOSAA	27	4	0.46
	N_MeFOSAA	11	3	0.24
	PFDA	27	2	0.39
	PFDoA	27	1	0.36
	PFOS	27		2.69
HAGSN	EtFOSAA	14	2	0.51
	N_MeFOSAA	5	2	0.17
	PFDA	14	1	0.24
	PFDoA	14	2	0.41
	PFOS	14	1	1.18
HARVSS	EtFOSAA	11	4	0.60
	N_MeFOSAA	3		0.47
	PFDA	11	2	0.37
	PFDoA	11	1	0.60

Station	Parameter	monsters	onder RG(1)	concentratie (µg/kg)
	PFOS	11		2.09
IJMDN1	EtFOSAA	30	6	0.60
	N_MeFOSAA	12	2	0.20
	PFDA	35	1	0.53
	PFDoA	35	1	0.98
	PFOS	35	1	3.25
KEIZVR	EtFOSAA	12	7	0.56
	N_MeFOSAA	4	1	0.24
	PFDA	16	3	0.32
	PFDoA	16	2	0.44
	PFOS	16	1	1.32
LOBPTN	EtFOSAA	58	17	0.22
	N_MeFOSAA	25	9	0.14
	PFDA	62	2	0.39
	PFDoA	62	3	0.30
	PFOS	62		3.06
MAASSS	EtFOSAA	30	7	0.34
	N_MeFOSAA	12	5	0.23
	PFDA	35	4	0.26
	PFDoA	35	4	0.23
	PFOS	35		1.53
SASVGT	EtFOSAA	11	2	0.98
	N_MeFOSAA	4		4.93
	PFDA	16	1	0.63
	PFDoA	16		1.24
	PFOS	16		5.49
SCHAARVODDL	EtFOSAA	29	3	1.71
	N_MeFOSAA	13		1.56
	PFDA	32	3	0.24
	PFDoA	32	1	0.32
	PFOS	32		2.10
VROUWZD	EtFOSAA	30	10	0.26
	N_MeFOSAA	13	9	0.09
	PFDA	35		1.34
	PFDoA	35	3	0.23
	PFOS	35		7.63
VURN	EtFOSAA	16	11	0.15
	N_MeFOSAA	6	3	0.16
	PFDA	16	1	0.33
	PFDoA	16		0.27
	PFOS	16		2.14

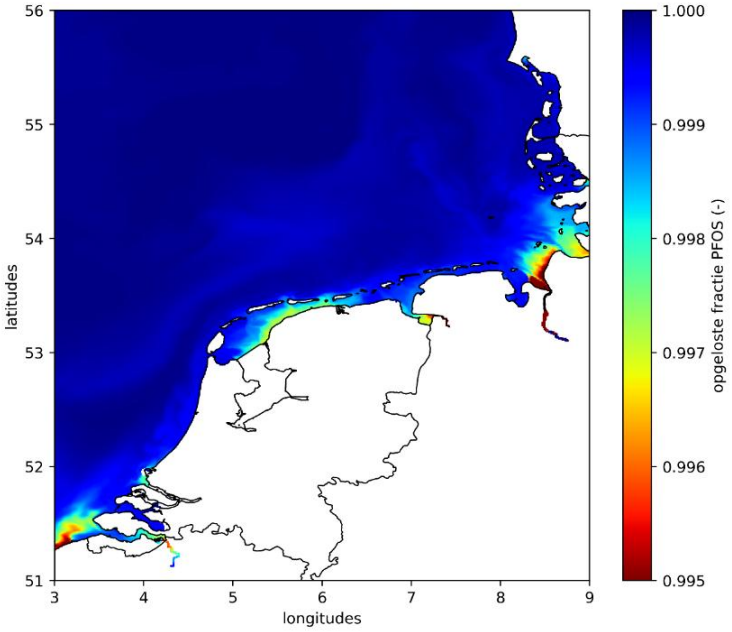
(1) RG = rapportagegrens

(2) Concentraties < RG zijn vervangen door 0.5 x RG.

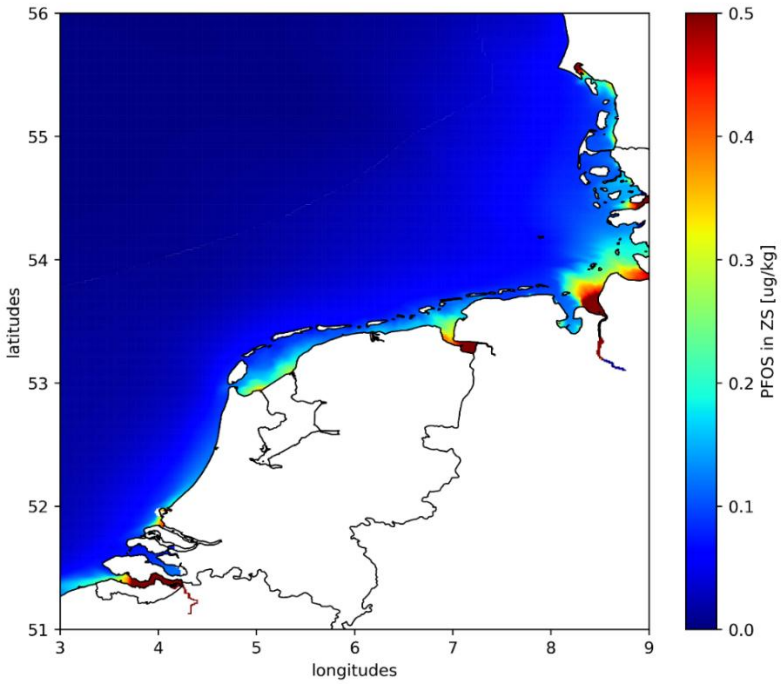
B.3 Modelresultaten

B.3.1 Interactie van PFOS met slib

De balansen in de vorige paragraaf lieten al zien dat de rol van de particulaire fractie van PFOS en haar precursors zeer beperkt is. Figuur 6-1 illustreert dit nog eens. Deze figuur toont de opgeloste fractie PFOS in het kustwater. Het gekozen tijdstip is een tijdstip waarop deze fractie relatief hoog is. De opgeloste fractie wordt bepaald door de partitie-coëfficiënt en het slibgehalte. In gebieden met een relatief hoog slibgehalte is de opgeloste fractie het laagst, maar nog steeds > 99%.



Figuur 6-1: Gesimuleerde opgeloste fractie van PFOS op 7 december 2006.



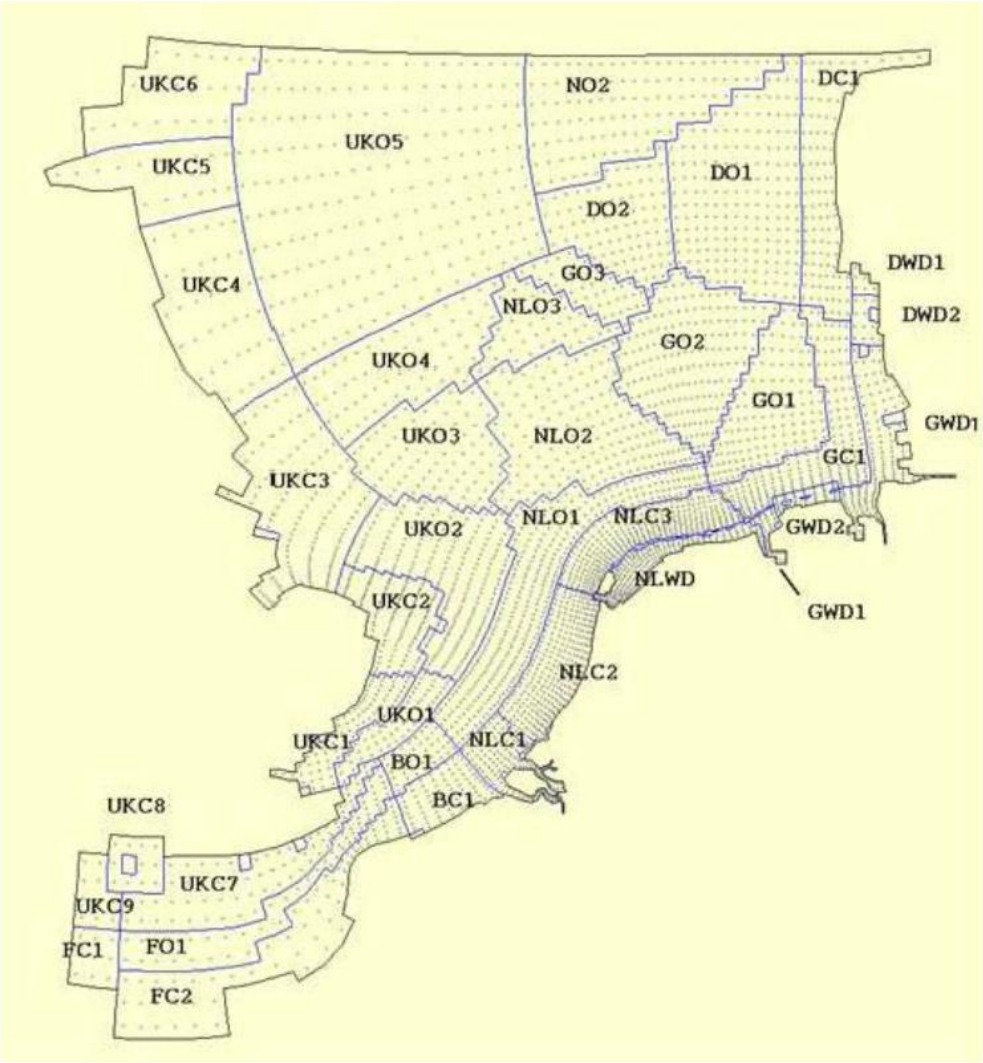
Figuur 6-2: Jaargemiddelde van het gesimuleerde gehalte PFOS in zwevend stof in mg/kg.

Figuur 6-2 toont de gesimuleerde slibkwaliteit in de waterkolom. Deze zal bij goede benadering gelijk zijn aan de kwaliteit van de fijne fractie in de waterbodem. Deze gehalten zijn lager dan de gehalten gemeten slibkwaliteit in de rivieren (Tabel 6-5). Dat is te verwachten omdat in het kustwater menging met relatief schoon marien slib optreedt. Gegevens om de gesimuleerde slibkwaliteit in het kustwater te valideren ontbreken momenteel.

C Gesimuleerde massabalansen van PFOS

C.1 Definitie deelgebieden

De deelgebieden zijn schematisch afgebeeld in de onderstaande figuur.



Bron: https://studenttheses.uu.nl/bitstream/handle/20.500.12932/14220/Thesis_T.D.Daggers.pdf?sequence=1

C.2 Massabalans basismodel

De balans is gegeven in g/jaar, voor de Nederlandse deelgebieden en voor P2 en P3. De balanstermen worden onder de tabel verklaard.

Gebied	NLC1	NLC2	NLC3	NLWD	NLO1-2-3	Other[1]
P2						
BE	4134.451	0	0	0	17.5645	
Bound	0	0	0	0	0	
DE	0	0	0	0	0	
EMS	0	0	0	0	0	1225.14
FR	0	0	0	0	0	
GE	0	0	-513.877	154.628	-107.167	
HVL	0	0	0	0	0	2450.59
IJM	0	195.709	0	0	0	0
IJSO	0	0	0	0	0	546.622
IJSW	0	0	0	758.568	0	0
LAU	0	0	0	759.151	0	0
NetSed	-5.9258	-18.8534	-0.09946	-0.37388	-0.0153	
NLC1	0	-1363.51	0	0	87.1653	
NLC2	1363.51	11.4565	2337.39	-90.532	609.887	
NLC3	0	-2337.39	0	-478.846	391.225	
NLO	-87.1653	-609.887	-391.225	0	-2.7E-15	0
NLWD	0	90.532	478.846	0	0	
NO	0	0	0	0	0	
NWW	0	18909.5	0	0	0	0
SrcSnk	214.1317	0	0	0	0	
Storage	-46.9191	-266.934	-13.4868	-14.5782	-16.774	
Transf	-5274.28	-16813.9	-1926.79	-1508.48	-970.362	
UK	0	0	0	0	-11.5215	
UN	-297.82	2214.75	29.2402	420.479	0	
WSC	0	0	0	0	0	8465.49
P3						
BE	113020.1	0	0	0	39024.5	
Bound	0	0	0	0	0	
DE	0	0	0	0	0	
EMS	0	0	0	0	0	12662.9
FR	0	0	0	0	0	
GE	0	0	-215718	-330.625	-296406	
HVL	0	0	0	0	0	46632.6
IJM	0	4932.5	0	0	0	0
IJSO	0	0	0	0	0	13702
IJSW	0	0	0	19014.8	0	0
LAU	0	0	0	7846.52	0	0
NetSed	-260.099	-210.705	-16.0497	-20.3453	-19.2515	
NLC1	0	67932.1	0	0	44478.9	
NLC2	-67932.1	-7.75	362531	-14406.9	-42577.2	
NLC3	0	-362531	0	-37795.6	151982	
NLO	-44478.9	42577.2	-151982	0	0	0
NLWD	0	14406.9	37795.6	0	0	
NO	0	0	0	0	0	
NWW	0	195445	0	0	0	0
SrcSnk	2213.247	0	0	0	0	
Storage	-7819.49	-26124.2	-21118.5	-2420.05	-47657.7	
Transf	5274.28	16813.85	1926.79	1508.48	970.3623	

Gebied	NLC1	NLC2	NLC3	NLWD	NLO1-2-3	Other(1)
UK	0	0	0	0	150203.7	
UN	-25	46757.5	-13418.8	26605.8	0	
WSC	0	0	0	0	0	65496.1

(1) Door een niet volledige dekkende definitie van de balansgebieden zijn de vrachten van sommige rivieren niet in het juiste balansgebied terechtgekomen. Deze zijn opgenomen in de kolom “Other”.

Term	Verklaring
BE	Van (+) of naar (-) België
DE	Van (+) of naar (-) Denemarken
EMS	Eems
FR	Van (+) of naar (-) Frankrijk
GE	Van (+) of naar (-) Duitsland
HVL	Haringvliet
IJM	IJmuiden (Noordzeekanaal)
IJSO	IJsselmeer (Kornwerderzand)
IJSW	IJsselmeer (Den Oever)
LAU	Lauwersmeer (Cleveringsluizen)
NetSed	Netto bijdrage sediment (resuspensie-bezinking)
NLC1	Van (+) of naar (-) NLC1
NLC2	Van (+) of naar (-) NLC2
NLC3	Van (+) of naar (-) NLC3
NLO	Van (+) of naar (-) NLO1-2-3
NLWD	Van (+) of naar (-) NLWD
NO	Van (+) of naar (-) Noorwegen
NWW	Nieuwe Waterweg
SrcSnk	Overige rivieren en (slib-)bronnen
Storage	Berging
Transf	Omzetting van P1 naar P2, en van P2 naar P3
UK	Van (+) of naar (-) Verenigd Koninkrijk
UN	Van (+) of naar (-) niet ingedeeld gebied
WSC	Westerschelde

D Schatting atmosferische depositie

Onderstaande tabel toont de schatting van de gemiddelde atmosferische depositie, aannemende dat de aanwezige hoeveelheid PFAS in de bovenste 20 cm van de bodem het cumulatieve resultaat is van 50 jaar depositie. De tabel geeft deze schatting voor PFOS en PFOA, uitgaande van de P50 en de P95 van de bodemconcentraties.

		PFOS P50	PFOS P95	PFOA P50	PFOA P95
Concentratie in de bodem	ug/kg	0.37	1.4	0.47	1.9
droge stof in 20 cm bodem/m2	kg/m2	300	300	300	300
PFAS in 20 cm bodem/m2	ug/m2	111	420	141	570
depositieduur	jaar	50	50	50	50
depositie per jaar	ug/m2/jaar	2.22	8.4	2.82	11.4
oppervlakte NL continentaal plat	km2	57800	57800	57800	57800
totale depositie op zee	kg/jaar	128.316	485.52	162.996	658.92

Tabel 4.1a Kengetallen dataset som-PFOS (eenheid: µg/kg droge stof)

Subdataset	Laag	Gemiddelde	StDev	p25	mediaan	p75	p80	p95
Landbouw/ natuur	0-20	0,56	0,46	0,27	0,37	0,80	0,90	1,4
Landbouw/ natuur	50-100	0,17	0,11	0,14[3]	0,14	0,14	0,14	0,40
Bebouwd	0-20	0,89	0,89	0,37	0,53	1,0	1,4	2,7
Bebouwd	50-100	0,30	0,37	0,14	0,14	0,27	0,30	1,1

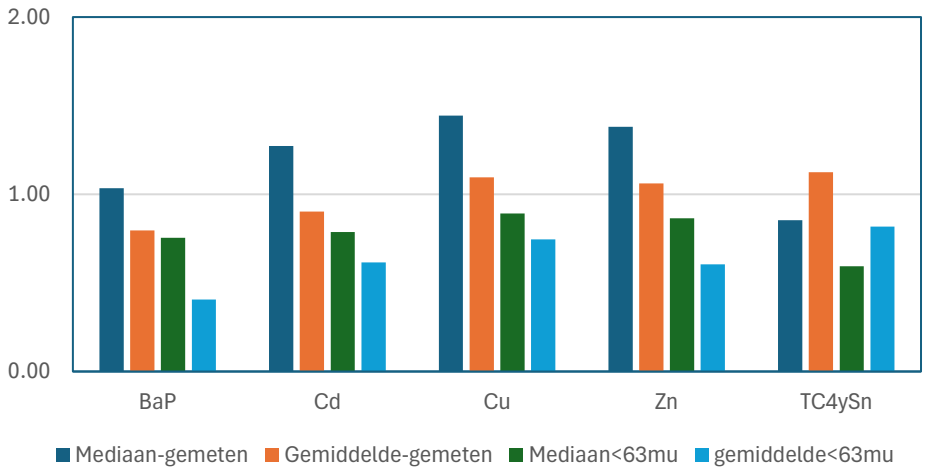
Tabel 4.1b Kentallen dataset som-PFOA (eenheid: µg/kg droge stof)

Subdataset	Laag	Gemiddelde	StDev	p25	mediaan	p75	p80	p95
Landbouw/ natuur	0-20	0,70	0,63	0,34	0,47	0,87	0,97	1,9
Landbouw/ natuur	50-100	0,28	0,60	0,14	0,14	0,17	0,19	0,49
Bebouwd	0-20	1,1	1,4	0,27	0,47	1,3	1,4	3,3
Bebouwd	50-100	0,40	0,53	0,14	0,24	0,37	0,47	1,3

E Aanvullende gegevensanalyse

E.1 Trend in verontreiniging van baggerspecie

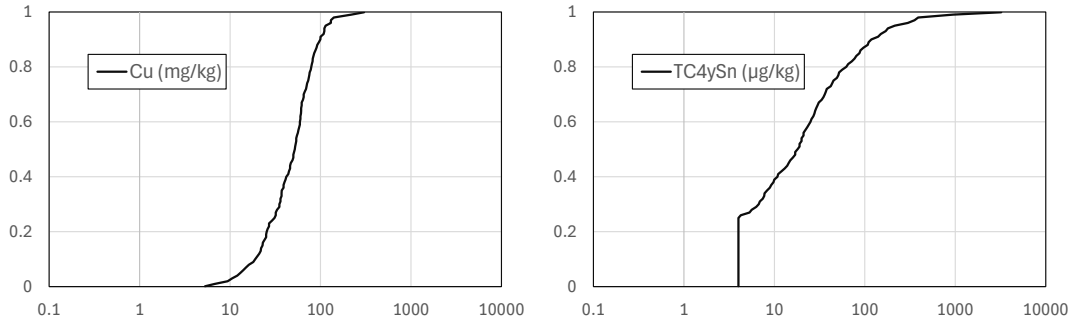
De nu beschikbare gegevens over de verontreiniging van baggerspecie uit de Rotterdamse haven zijn vergeleken met oudere gegevens verzameld ten behoeve van de studie uit 2008 (van Gils en Friocourt, 2008). De vergelijking kon niet worden gemaakt voor PFAS omdat die destijds nog niet gemeten werden. De gegevens zijn niet helemaal vergelijkbaar omdat de definitie van de baggervakken en monsterpunten verschilt. Bovendien blijken de monsters uit 2006 gemiddeld zandiger (gemiddelde fractie < 63 µm is 34%) dan die uit 2023 (gemiddelde fractie < 63 µm is 45%). Figuur 6-3 toont het resultaat. De verhouding is bepaald op vier verschillende manieren: op basis van medianen en op basis van gemiddelden, met en zonder correctie naar de fractie < 63 µm. Getallen > 1 in deze grafiek betekenen een toename tussen 2006 en 2023, getallen < 1 een afname.



Figuur 6-3: Verhouding tussen de gemeten kwaliteit van baggerspecie uit de Rotterdamse haven in 2023 ten opzichte van 2006, voor verschillende stoffen en op verschillende manieren bepaald.

De resultaten met correctie naar de fractie < 63 µm laten een daling van de concentraties in baggerspecie tussen 2006 en 2023 voor alle stoffen, onafhankelijk van de vraag of medianen of gemiddelden worden beschouwd. De verhouding is 0.6-0.9 (medianen) respectievelijk 0.4-0.8 (gemiddelden).

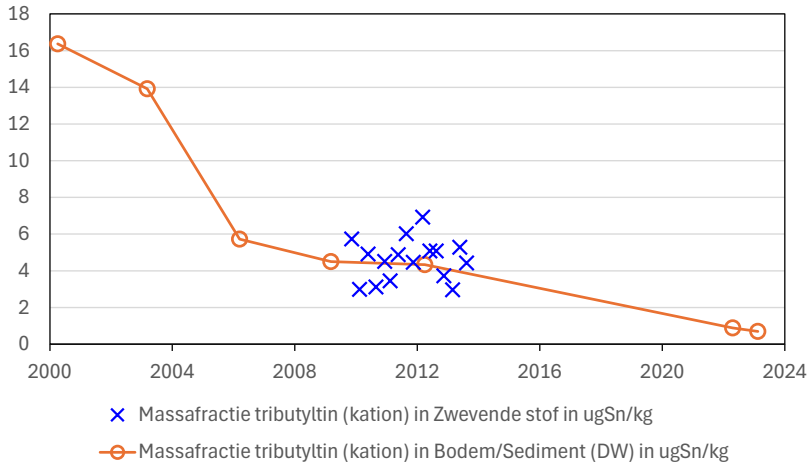
Ten aanzien van TBT (TC4ySn in de figuur) vallen twee dingen op. Ten eerste was de verwachting in 2008 dat de bagger in 2021 geen TBT meer zou bevatten (100% in 2005, 0% in 2021; zie Tabel D-3). Dat blijkt anders; de baggerspecie bevat in 2023 nog ruwweg 50% van de hoeveelheid TBT in 2006. Ten tweede wijkt de verdeling van de TBT-gehalten in de verschillende monsters af van de verdeling van de gehalten voor de andere stoffen. De concentraties van TBT vertonen een grotere spreiding dan die van de andere stoffen (zie Figuur 6-4).



Figuur 6-4: Cumulatieve frequentie (Y-as) van de gemeten concentratie in baggerspecie (X-as, logaritmisch) voor koper (links) en TBT (rechts). Het verticale gedeelte in de curve voor TBT (rechts) hangt samen met de rapportagegrens van 4 µg/kg; ongeveer een kwart van de monsters geeft een analyseresultaat onder deze grens. Merk op dat het bereik van de X-as in beide gevallen 5 orden van grootte is.

E.2 Specifieke informatie over TBT

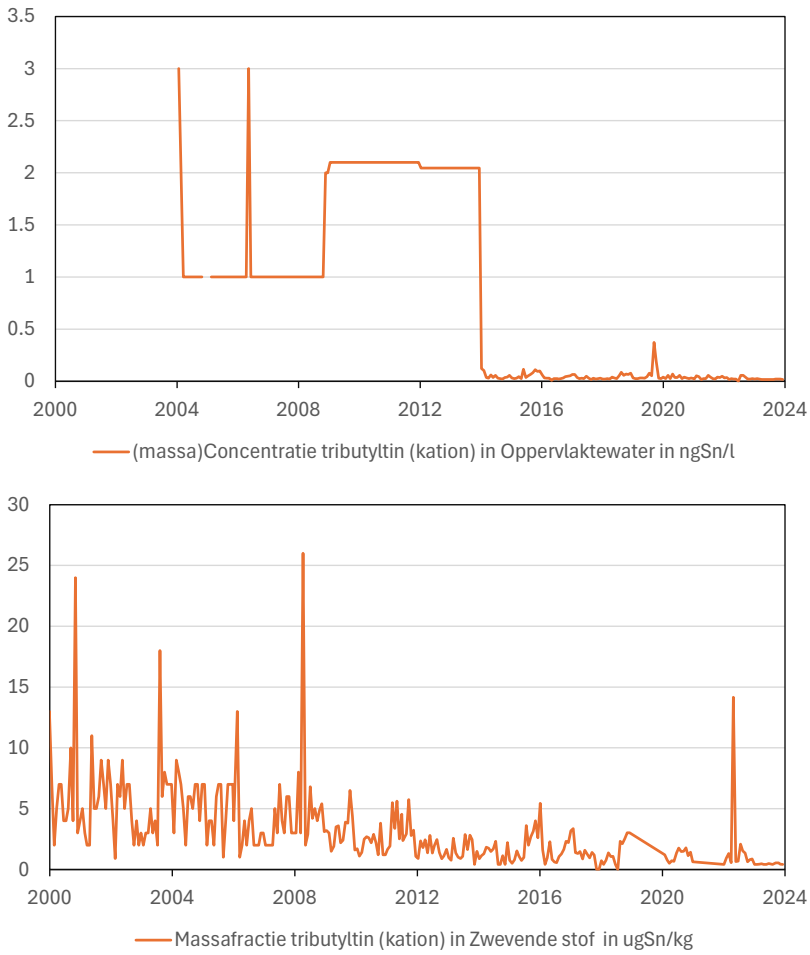
Vanwege het uit de toon vallen van TBT, biedt deze paragraaf nog enige aanvullende informatie. Figuur 6-5 toont de waargenomen gehalten van TBT in sediment en in zwevend stof op het station Noordwijk 2 over de periode 2000-2023 (bron: Waterinfo). Het gehalte daalt sterk tot 2006, waarna de daling afvlakt. In 2012 werd 4.4 µg/kg (als tin[5]) gemeten. De gehalten in 2022 en 2023 liggen beneden 1 µg/kg (als tin). Ten opzichte van 2000-2003 is de daling in 2022-2023 een factor 19. Metingen in zwevend stof in de periode 2009-2013 liggen rond de waarden in sediment.



Figuur 6-5: Waarnemingen van de concentratie TBT in zwevend stof en in sediment op station Noordwijk 2.

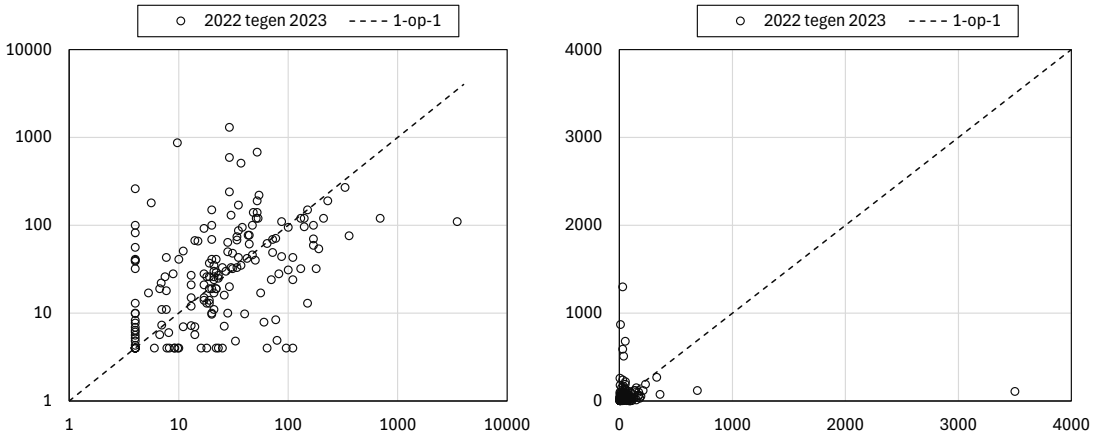
Figuur 6-6 toont een soortgelijk beeld voor het station Lobith over de periode 2000-2023 (bron: Waterinfo). De totaalconcentratie in water (bovenste grafiek) is lastig te interpreteren vanwege de ontoereikende detectielimieten. Deze grafiek is opgenomen om te laten zien dat dat probleem sinds 2015 niet meer bestaat. De recente gegevens zijn daarom bruikbaar voor de analyse in paragraaf 4.3. De concentratie in zwevend stof laat een sterk fluctuerend beeld zien en een dalende trend. Het gemiddelde over 2018-2023 is 1.28 µg/kg (als tin) (N=51). Het gemiddelde in 2000-2004 was 5.77 µg/kg (als tin) (N=66). De daling is een factor 4.5 (die is dus minder sterk dan de daling bij Noordwijk 2).

[5] De concentratie als TBT = 2.4433 maal de concentratie als tin (Sn).



Figuur 6-6: Waarnemingen in water totaal (boven) en in zwevend stof (onder) op station Lobith.

Tenslotte is gekeken hoe de kwaliteit van baggerspecie gemeten in hetzelfde vak in de Rotterdamse haven varieert van jaar tot jaar. Figuur 6-7 toont dat beeld voor alle vakken die zowel in 2022 als 2023 bemonsterd zijn en geanalyseerd op TBT. De rechtse grafiek (met lineaire assen) laat zien dat de hoogste gehalten (> 500 µg/kg) in beide jaren in verschillende vakken voorkomen. De linkse grafiek (met logaritmische assen) laat vakken zien waar de concentratie in beide jaren vergelijkbaar was (punten dicht bij de stippellijn) maar ook vakken waar grote verschillen optreden tussen de jaren (punten ver van de stippellijn).



Figuur 6-7: De gemeten kwaliteit van baggerspecie in 2022 (Y-as) uitgezet tegen de gemeten kwaliteit in 2023 (X-as) in µg/kg Sn in hetzelfde vak. Beide figuren bevatten dezelfde gegevens. De linkse figuur gebruikt logaritmische schalen, de rechtse figuur lineaire.

Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

Deltares

www.deltares.nl