Het effect van de industriële lozing van Chemours op de aanwezigheid van PFOA in (oever)grondwater



Het effect van de industriële lozing van Chemours op de aanwezigheid van PFOA in (oever)grondwater

14 November 2016

Status
Definitief

Opdrachtgever: Willem Jan Knibbe

Steller: Ake Nauta, Arjen Roelandse

Redactie: Harrie Timmer

Bijdrage: Ruud Kolpa

Oasen N.V.

Nieuwe Gouwe O.Z. 3
Postbus 122
2800 AC Gouda

T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

Rapport in het kort

In dit rapport wordt het onderzoek beschreven dat Oasen heeft uitgevoerd naar de mogelijke (historische) aanwezigheid van de stof PFOA in oevergrondwater. Deze stof is afkomstig vanuit lozingen naar het oppervlaktewater van de Merwede door het in Dordrecht gevestigde bedrijf Chemours. In het onderzoek is voor de periode tussen 1960 en 2013 de historische concentratie PFOA in de oevergrondwaterbronnen gereconstrueerd.

Hieruit blijkt dat de lozingen van Chemours hebben geleid tot verhoogde concentraties PFOA in de rivier en in het oevergrondwater. Volgens de berekeningen in dit rapport hadden de lozingen het meeste effect in de periode 2000-2010. De gevonden waarden liggen tussen de 66 en de 220 ng/L in het oevergrondwater. De huidige waarde van het oevergrondwater ligt rond de 30 ng/L, waaraan te zien is dat de lozingen ten einde zijn en er sprake is van een na-ijleffect.

oasen drinkwater

14 November 2016

Inhoud

Inhoud		4
Samenvatting		7
1	Achtergrond, Doel en Aanpak	9
1.1.	Achtergrond	9
1.2.	Eigenschappen PFOA	9
1.3.	Doel en Aanpak Onderzoek	10
1.4.	Toelichting samenspel zuiveringsstations, winvelden en putten Oasen	11
1.5.	Invloed lozing Chemours op winvelden Oasen	11
1.6.	Kenmerken zuiveringsstations en winvelden Oasen	12
2	Meetgegevens PFOA Oasen	15
2.1.	Inleiding	15
2.2.	Gegevens Ruw en Rein	15
2.3.	Gegevens Pompputten	16
2.3.1.	Metingen	16
2.3.2.	Beschouwing	16
2.4.	Gegevens Waarnemingsputten	17
2.4.1.	Metingen	17
2.4.2.	Beschouwing	17
2.5.	Conclusies	18
3	Gegevens Lozing en Verspreiding PFOA Rijkswaterstaat	19
3.1.	Inleiding	19
3.2.	Lozingen PFOA	19
3.3.	Verspreiding PFOA	20
3.4.	Beschouwing	20
3.5.	Conclusie	21
4	Methodiek Modellering PFOA Winvelden	22
4.1.	Inleiding	22
4.2.	Modelberekeningen verblijftijd en aandeel rivierwater	22
4.3.	Reconstructie historische concentratie PFOA in rivier	23
4.4.	Berekening historische en toekomstige concentratie PFOA in ruwwater	25
4.5.	Validatie van berekeningsmethode	25
5	Resultaten	28
5.1.	Inleiding	28
5.2.	Verblijftijden en aandeel rivierwater	28
5.3.	Reconstructie PFOA concentratie in rivier	29
5.4.	Toekomstige en historische concentratie PFOA in het ruwwater	31
5.4.1.	Winveld Lekkerkerk (Schuwacht en Tiendweg)	31
5.4.2.	Winveld Nieuw Lekkerland	32
5.4.3.	Winveld Ridderkerk en Hendrik-Ido-Ambacht	32
5.4.4.	Winveld Zwijndrecht	35
5.5.	Gevolgen voor de concentraties in drinkwater	36
5.6.	Voorzieningsgebied Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht	36
6	Samenvattende conclusies	38
6.1.	Concentratieverloop in de rivier	38
6.2.	PFOA concentratie in ruwwater	38
6.3.	PFOA concentratie in drinkwater	38
7	Referenties	39

Bijlage 1: kaarten met gegevens pompputten en waarnemingsputten 40

Bijlage 2: Onttrekkingsgegevens van winvelden Nieuw-Lekkerland, Lekkerkerk, Ridderkerk en HIA, Zwijndrecht. 45

Bijlage 3: Validatie van berekeningsmethode 47

oaseo drinkwater

14 November 2016

Samenvatting

Naar aanleiding van het onderzoek 'Risicoschatting emissie PFOA voor omwonenden, Locatie Chemours (vroeger bekend als DuPont), Dordrecht, Nederland' heeft Oasen op verzoek van het ministerie van IenM onderzoek uitgevoerd naar de (historische) aanwezigheid van PFOA in grondwater als gevolg van de lozingen door Chemours. De vraagstelling is in overleg met het ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM) en het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) verder uitgewerkt en vastgelegd (RIVM, 2016).

Voor het onderzoek is een bemonsteringsprogramma opgesteld voor de pompputten van de betrokken winvelden. Verder is de verspreiding van PFOA in het toestromende grondwater rond deze winvelden bepaald door de bemonstering van waarnemingsputten. Naast PFOA zijn hierin een aantal extra standaard macro- en indicatorparameters geanalyseerd. Tenslotte zijn in tweevoud controlemetingen uitgevoerd bij productielocaties van Oasen.

Rijkswaterstaat (RWS/WNZ) heeft als beheerder van de Merwede op verzoek van het ministerie van IenM lozing- en verspreidingsgegevens voor de Merwede en de stroomafwaarts gelegen rivieren beschikbaar gesteld. Deze gegevens zijn vergeleken met de reconstructie van de historische PFOA concentraties in de rivier zoals die volgen uit de combinatie van de analyseresultaten en (gekalibreerde) hydrologische grondwaterstromingsmodelberekeningen. Figuur A-C illustreert schematisch het gevolgde proces met fictieve getallen. De op deze manier uitgevoerde reconstructie van de historische concentraties van PFOA in de rivier is gebruikt in de verdere berekeningen. Verificatie van deze aanpak met langjarige meetreeksen van chloride toont aan dat deze aanpak robuust is. Het chloride-ion heeft een soortgelijk conservatief gedrag als PFOA in de bodem. Het is opgelost in water en breekt niet af.

oaseo drinkwater

14 November 2016

Hoe de historische waarden in de rivier doorwerken op het onttrokken (oever)grondwater is bepaald met modellen. Het (oever)grondwater dat na bodempassage door de putten wordt opgepompt is samengesteld uit oud rivier water van verschillende ouderdom.
De waarden in het rivierwater, gecombineerd met de berekende ouderdom (inclusief spreiding) per put, zijn gebruikt om de historische en toekomstige waarden in het opgepompte (oever)grondwater te bepalen. Figuur C illustreert de input van het model: Put B heeft de piekconcentratie al gehad en zal in de toekomst dalen, De concentratie in Put D zal de komende 10-tallen jaren eerst nog stijgen.

Vervolgens is onderzocht wat dit betekent voor de waarden in de productielocaties. Voor de huidige en toekomstige waarden kan hiervoor gebruik worden gemaakt van recente metingen van het oppervlaktewater en de putten, de modelberekeningen en informatie over de effectiviteit van de zuivering.

Het blijkt dat de door RWS berekende concentraties in de rivier vele malen hoger zijn dan de op basis van metingen en modelberekeningen gereconstrueerde waarden. Waarschijnlijk is dit te verklaren doordat de schatting van RWS is gebaseerd op de maximaal vergunde lozing terwijl het goed mogelijk is dat Chemours minder heeft geloosd.

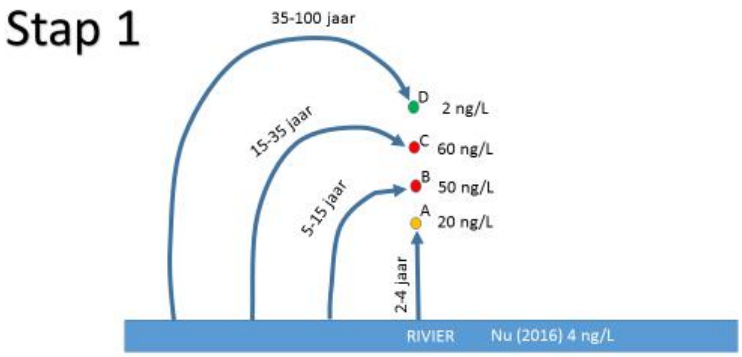
De gereconstrueerde waarden laten een verhoogde waarde zien in de concentratie van PFOA in zowel het rivierwater van de Lek als dat van de Noord / Nieuwe Maas. Deze verhoogde waarde strekt zich uit over circa 40 jaar. Dit is gelijk aan de periode waarin de lozingen hebben plaatsgevonden. De waarden in de rivier variëren van 0 ng/L (1 nanogram per liter is 0,001 microgram per liter) voor 1970 tot ongeveer 140 ng/L (Lek) en 230 ng/L (Noord/Nieuwe Maas) tijdens de lozingsperiode. Waarna het daalt tot de huidige concentratie van circa 4 ng/L.

De reconstructie laat zien dat de lozingen door Chemours hebben geleid tot verhoogde waardes in de concentratie van PFOA in het (oever)grondwater, als gevolg van het infiltrerende rivierwater over een periode van circa 40 jaar voor de verschillende productielocaties, waarbij volgens berekeningen de lozingen het meest effect hadden in de periode 2000-2010. We berekenen waarden tussen de 66 en 220 ng/L in het onttrokken (oever)grondwater, afhankelijk

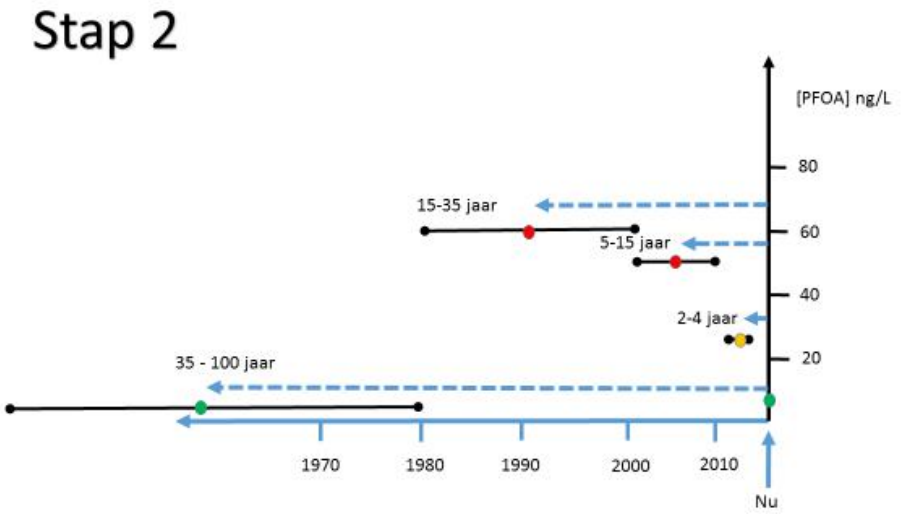
van de locatie. De huidige waarde van het (oever)grondwater is circa 20 ng/L, waaraan te zien is dat de lozingen ten einde zijn, en er sprake is van een na-ijleffect.

Op basis van onderzoek (Eschauzier, 2013) en bedrijfsvoeringgegevens gaat Oasen uit van 25-50% verwijdering van PFOA door zuivering met actieve kool in de jaren 2000 tot 2010.

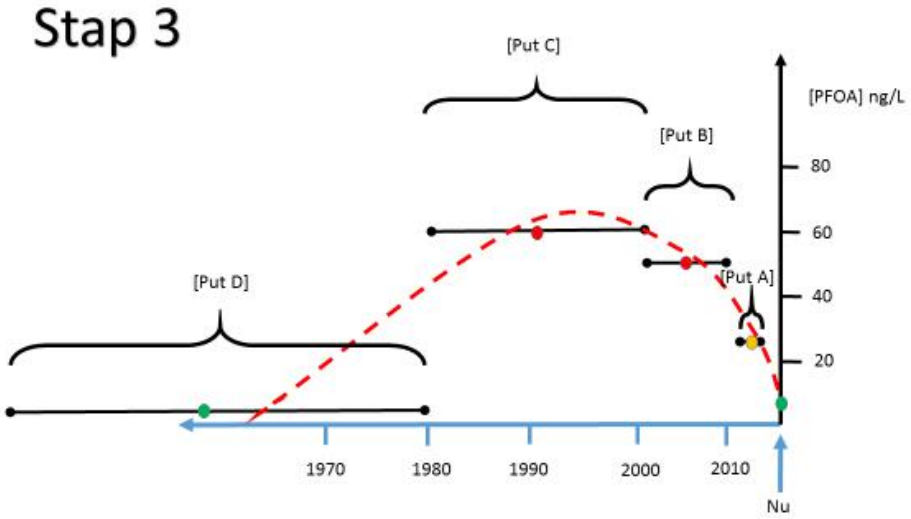
In de huidige zuivering is deze verwijdering 50%. Gegeven de gemeten waarden die variëren tussen de 5 en 26 ng/L en de berekende dalende trends, verwachten we dat deze waarden verder zullen dalen.



Figuur A Meting PFOA & Berekening verblijftijd en spreiding rivier naar put



Figuur B terugrekenen naar historische concentraties in de rivier



Figuur C Interpoleren historisch concentratieverloop in rivier

1 Achtergrond, Doel en Aanpak

1.1. Achtergrond

In het onderzoek 'Risicoschatting emissie PFOA voor omwonenden, Locatie Dupont/Chemours, Dordrecht, Nederland' (RIVM Briefrapport 2016-0049) is de aanwezigheid van PFOA in het water van drie productielocaties van Oasen gerapporteerd.

De betreffende drie productielocaties liggen aan de Nieuwe Maas, De Noord en de monding van de Lek. Het betreft (oever)grondwaterwinningen ten noordwesten en stroomafwaarts van de lozing in de Merwede van Chemours. Oevergrondwater wordt op enige afstand langs de rivier gewonnen en bestaat daardoor uit een mengsel van geïnfiltreerd rivierwater en vanuit de verdere omgeving aangetrokken grondwater. Het aandeel geïnfiltreerd rivierwater is veelal meer dan 80%. Door de bodempassage wordt de kwaliteit van het rivierwater afgevlakt en vinden omzettings- en afbraakprocessen plaats.

Het oevergrondwater bij deze winningen, dat als bron gebruikt wordt voor het drinkwater, zal dus deels afkomstig zijn uit de Merwede. Aangezien er in het verleden PFOA is geloosd op de Merwede door de betreffende fabriek in Dordrecht is het aannemelijk dat er sporen van PFOA hierdoor via de oeverfiltratie in de winputten terecht zijn gekomen.

Vraag IenM analyse risico's PFOA oevergrondwaterwinningen

Naar aanleiding van de resultaten in het RIVM-Briefrapport heeft het ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM) aan het RIVM gevraagd om het huidige risico van PFOA in drinkwater van de drie productielocaties in te schatten.
In de brief (Tweede Kamer vergaderjaar 2015-1016, 28089, nr 32) van de Staatssecretaris van IenM bij de aanbieding van het RIVM rapport is dit als volgt verwoord:

1. Om risico's uit te sluiten wordt de aanbeveling van het RIVM overgenomen om aanvullende metingen naar PFOA te doen in het intrekgebied van de drinkwaterwinningen stroomafwaarts van de voormalige Dupont fabriek. Het betreffende drinkwaterbedrijf Oasen draagt zorg voor de metingen.
2. Het afleiden van een richtwaarde voor PFOA in drinkwater op basis van inzichten uit het rapport.
3. Het RIVM zal op basis van deze richtwaarde en de meetgegevens van Oasen met een verdere analyse en risicoduiding komen. Hierover wordt de Kamer voor de zomer geïnformeerd.

Het voorliggend onderzoeksrapport beantwoordt de eerste vraag. Vraag 2 en 3 worden door RIVM uitgewerkt.

Het RIVM heeft inmiddels op basis van de toxicologische gegevens (RIVM-rapport 2016-049) een richtwaarde voor PFOA in drinkwater afgeleid van 87,5 ng/L (brief aan IenM nr 063/2016 DMG AV/afz).

Daarnaast heeft IenM gevraagd om de blootstelling in het verleden in te schatten en hiervoor een risicoduiding te geven.

1.2. Eigenschappen PFOA

Conform de recente publicaties van de United States Environmental Protection Agency, heeft PFOA een geschatte log Koc van 2,06. De Kow is niet meetbaar. Dit betekent dat PFOA sterk wateroplosbaar is en mobiel in het water. PFOA is stabiel in het milieu omdat het bestand is tegen natuurlijke afbraak processen zoals biodegradatie, fotolyse en hydrolyse. In water is eveneens geen natuurlijke afbraak aangetoond door bijvoorbeeld advectie, dispersie en sorptie aan fijn stof. Vanwege de persistentie kan het over lange afstanden worden getransporteerd in lucht of water. PFOA is aanwezig in de lucht en het zeewater wereldwijd (USEPA, 2016).

De stof is dus hydrologisch "conservatief". Het doet niet mee aan processen en de concentratie verandert niet in de tijd of tijdens bodempassage. PFOA zal dus in nagenoeg dezelfde concentratie worden aangetroffen in opgepompt oevergrondwater als de concentratie die in het rivierwater zit.

1.3. Doel en Aanpak Onderzoek

Doel
Om invulling te geven aan de vragen vanuit het Ministerie van IenM is het concrete doel van dit onderzoek om voor elke productielocatie stroomafwaarts van Chemours de historische en toekomstige concentraties met PFOA in beeld te brengen, inclusief de onderliggende aannames en onzekerheden. Op basis daarvan kan RIVM samen met Oasen en RWS een duiding van de meetgegevens geven.

Aanpak
Voor het beantwoorden van de vragen vanuit het Ministerie van IenM is vooraf overleg geweest met IenM, Oasen en Rijkswaterstaat (21 maart 2016). De vraagstelling is verder uitgewerkt samen met Oasen en vastgelegd (RIVM, 2016). Er zijn twee fases onderscheiden:

Fase 1: vaststelling historische en huidige concentraties op basis van grondwatermodellering
Fase 2: hydrochemische datering grondwater

Fase 2 wordt alleen uitgevoerd als uit de eerste fase blijkt dat de duiding van de risico's onvoldoende kan worden gegeven of onvoldoende schatting kan worden gedaan van mogelijk voorkomen concentraties in het onttrokken ruw water.

Voor de eerste fase heeft Oasen een bemonsteringsprogramma opgesteld voor de 70-80 individuele productieputten van de betrokken winvelden. In het water uit deze putten is het gehalte PFOA geanalyseerd. Verder is de verspreiding van PFOA in het toestromende grondwater rond deze winvelden bepaald door de bemonstering van circa 40 waarnemingsputten in de omgeving van de winvelden. Naast PFOA zijn hierin ook een aantal standaard macroparameters en indicatorparameters bemonsterd en geanalyseerd om te verifiëren of het rivierwater of lokaal grondwater betreft. Tenslotte zijn in tweevoud controlemetingen op gemengd ruwwater en drinkwater uitgevoerd bij productielocaties van Oasen. Hierbij is ook gekeken naar een 15-tal andere fluorverbindingen, zoals PFOS.

Rijkswaterstaat (RWS/WNZ) heeft als beheerder van de Merwede op verzoek van IenM zo goed als mogelijk verspreidingsgegevens voor de Merwede en de stroomafwaarts gelegen rivieren beschikbaar gesteld. In het Memo "Toelichting op bekende gegevens en aannames betreffende lozing van PFOA vanuit DuPont (Nu Chemours) te Dordrecht" van 22 April 2016, kenmerk RWS-2016/17894, zijn de gegevens gerapporteerd.

De gerapporteerde gegevens bestaan uit twee onderdelen, namelijk:

1. Gegevens over geloosde concentraties (vracht) PFOA op het oppervlaktewater, en
2. het mogelijke effect van deze lozingen op de concentratie PFOA in het oppervlaktewater op basis van een immissietoets.

De gegevens van de lozingen betreft zo veel mogelijk feitelijke cijfers. Daar waar feitelijke informatie ontbrak, zijn voor een aantal jaren aannames gedaan over mogelijke vrachten op basis van een "expert-guess". Dit betreft bijvoorbeeld de periode van 1970 tot 1994.

Aansluitend zijn door Oasen hydrologische (grondwaterstroming) modelberekeningen uitgevoerd die een beeld geven van de historische en toekomstige concentraties in het ruwe water van de drie betreffende productielocaties, aangevuld met het in 2009 gesloten zuiveringsstation Zwijndrecht.

1.4. Toelichting samenspel zuiveringsstations, winvelden en putten Oasen

Figuur 1 geeft de ligging van de in dit onderzoek genoemde productielocaties. Deze worden door Oasen zuiveringsstations genoemd (ZS). Hier wordt het opgepompte (oever)grondwater gezuiverd tot drinkwater. Tevens zijn de bijbehorende winvelden weergegeven. Een winveld bestaat uit een groot aantal putten, waarvan het water via een verzamelleiding naar de zuivering wordt gebracht. Het onttrokken (oever)grondwater ondergaat een bodempassage. De gemiddelde verblijftijd in de ondergrond tussen de rivier en de put hangt af van de afstand tot de rivier en de hoeveelheid onttrekken water. De individuele putten van een winveld kennen verschillende verblijftijden. Het ruwe water dat uit deze putten wordt onttrokken kan enkele jaren geleden, maar ook decennia terug uit de rivier in de bodem geïnfiltreerd zijn. Er wordt altijd een mix van putten met diverse verblijftijden gebruikt in het drinkwaterzuiveringsproces. In sommige gevallen wordt op een zuiveringsstation drinkwater gemaakt vanuit meerdere winvelden. Op de productielocatie ZS Schuwacht wordt bijvoorbeeld drinkwater gemaakt van oevergrondwater uit een direct langs de Lek bij het zuiveringsstation gelegen winveld (Schuwacht) en een verder landinwaarts gelegen winveld (Tiendweg). Dit is met een pijl aangegeven. Tevens zijn de namen van de verschillende riviertakken ingevoegd. In tabel 1 is eveneens de relatie van zuiveringsstations, winvelden en rivieren weergegeven, aangevuld met informatie over wijzigingen in dit samenspel in de afgelopen decennia. In de verdere tekst worden deze als bekend verondersteld.

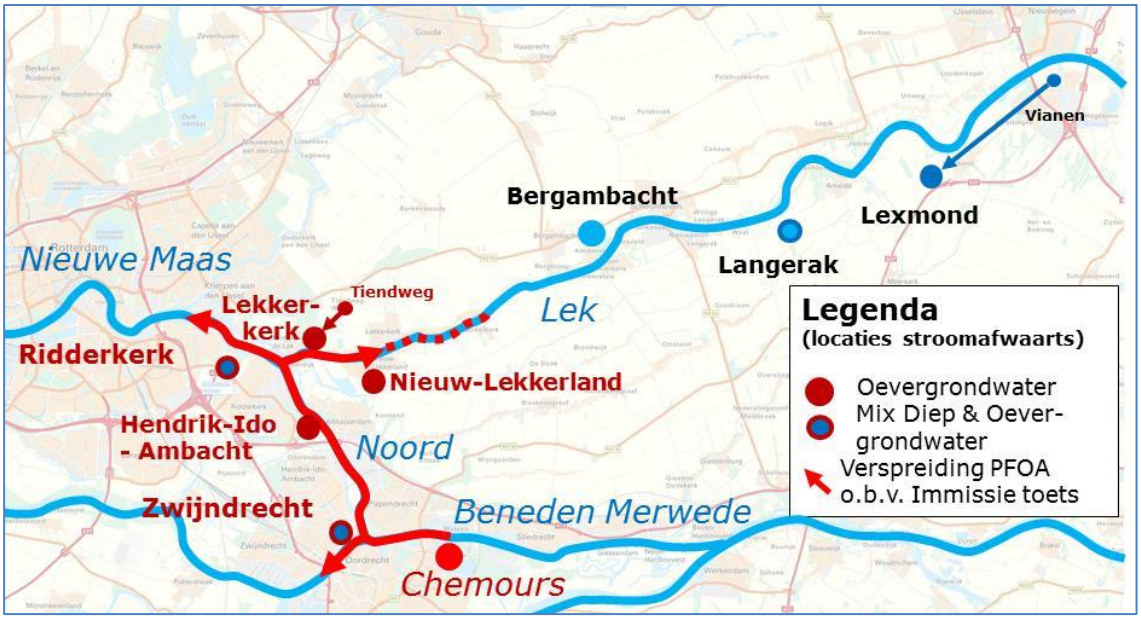
In de figuur is ook aangegeven of er oevergrondwater of diep grondwater wordt onttrokken. De kwaliteit van het oevergrondwater staat direct onder invloed van de rivier. Het diepe grondwater is ouder, en wordt vanonder een dikke kleilaag gewonnen en is daardoor minder beïnvloed door het oppervlaktewater.



Figuur 1: ligging rivieren, winvelden en zuiveringslocaties Oasen

1.5. Invloed lozing Chemours op winvelden Oasen

In Figuur 2 is de door Rijkswaterstaat met een immissietoets berekende verspreiding van PFOA geschetst. Deze is vooral stroomafwaarts, maar opvallend is dat PFOA door getijdewerking ook meerdere kilometers stroomopwaarts van Kinderdijk op de Lek verwacht wordt. In de figuur zijn de namen en locaties van de productielocaties en winplaatsen stroomafwaarts van Chemours in rood aangegeven.



Figuur 2: Ligging Chemours berekende verspreiding PFOA en ligging zuiveringsstations stroomafwaarts van Chemours

1.6. Kenmerken zuiveringsstations en winvelden Oasen

Tabel 1 geeft een overzicht van de zuiveringsstations van Oasen en een aantal voor deze studie relevante kenmerken. Naast de gemiddelde levering in Miljoen m^3/jr, is aangegeven welke winvelden aangesloten zijn op de genoemde zuivering, of er in de loop der tijd wijzingen zijn opgetreden en wat de aard is van het winveld (onttrekt het oevergrondwater, diep grondwater of een mix). Ook is aangegeven uit welke rivier het oevergrondwater wordt onttrokken en sinds wanneer er een zuiveringsstap met actieve kool aanwezig is die een gedeelte van de PFOA verwijderd.

Tabel 1: overzicht en kenmerken zuiveringslocaties Oasen

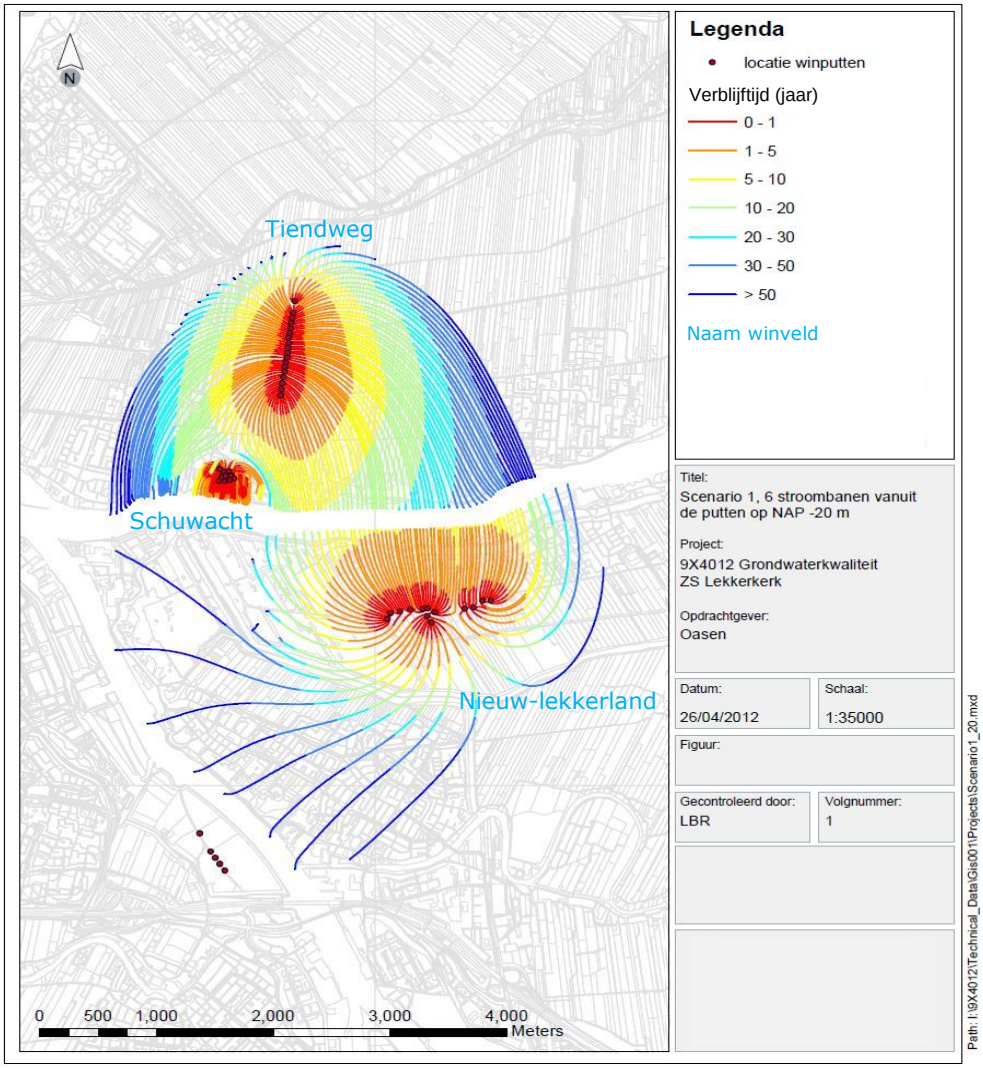
Locatienaam *(gem. levering in Mm^3/jr 2000-2005)*	**Wijzigingen**	**Aangesloten winvelden**	**Type winveld**	**Rivier**	**Actief kool sinds**
Zuiveringsstations Oasen stroomafwaarts van Chemours					
Zwijndrecht *(3,1)*	Winveld & Zuivering gesloten 2009	Noordpark & Ringdijk	Mix: diep & oevergrondwater	Noord	1995
Hendrik-Ido-Ambacht (0,9)	Zuivering gesloten 2013	Crezeepolder	Oevergrondwater	Noord	1990
Ridderkerk (2,9)	Winveld Crezeepolder Aangesloten 2013	Donkse Bos en Reijerpark. Crezeepolder na 2013	Mix: diep & oevergrondwater	Nieuwe Maas	1992
Lekkerkerk (3,0)		Schuwacht en Tiendweg	Oevergrondwater	Lek	1993
Nieuw-Lekkerland (3,0)			Oevergrondwater	Lek	1988

Locatienaam *(gem. levering in Mm^3/jr 2000-2005)*	Wijzigingen	Aangesloten winvelden	Type winveld	Rivier	Actief kool sinds
Overige Zuiveringsstations Oasen					
Lexmond (10,1)		Vianen	Diep	Lek	2004
Langerak (6,9)			Mix: diep & Oevergrondwater	Lek	2001
Bergambacht (13,5)		Provinciale weg Dijklaan en Schoonhoven	Oevergrondwater	Lek	1993
Kamerik (2,8)			Oevergrondwater / grondwater	Oude Rijn	1998

In de tabel is een scheiding gemaakt tussen de zuiveringsstations stroomafwaarts van Chemours en de overige (oever)grondwaterwinningen van Oasen, die niet onder invloed van de lozing staan.

Op de winvelden wordt grondwater en oevergrondwater opgepompt als bron van drinkwater. Hiervoor zijn pompputten geslagen tot in de zandlagen van het eerste of tweede watervoerend pakket, tussen de 10 en 100 meter diep. De pompputten liggen meestal in een raai loodrecht of parallel aan de rivier. Alle pompputten zijn in de buurt van een rivier gesitueerd, waardoor het grootste deel van het onttrokken water afkomstig is van de rivier. Een klein deel is afkomstig vanuit de omringende polders. Zowel het rivierwater als het polderwater legt een weg af door de ondergrond voordat het in de pompput wordt opgepompt. De tijd dat het water onderweg is noemen we verblijftijd. De verblijftijd van het water en ook de verhouding rivierwater/polderwater varieert per pompput, afhankelijk van de ligging en de diepte van de pompput. Voor de verblijftijd is ook de afstand tot de rivier bepalend. Hoe verder een pompput van de rivier vandaan ligt, hoe langer het rivierwater onderweg is. Er wordt dan ouder rivierwater opgepompt.

Een hydrologische rekenmodel geeft inzicht in de oorsprong van het onttrekkingswater en de verblijftijden van het water in de ondergrond. Dit wordt weergegeven met stroombanen (figuur 3). Een stroombaan geeft de afgelegde weg van het water vanaf maaiveld door de ondergrond weer. Een stroombaan start vanaf een punt in de rivier of polder en komt uiteindelijk aan in de pompput. In één pompput komen meerdere stroombanen samen. Ter illustratie zijn in figuur 3 de pompputten en bijbehorende stroombanen voor de winvelden Lekkerkerk-Tiendweg, Lekkerkerk-Schuwacht en Nieuw-Lekkerland weergegeven.



Figuur 3: Stroombanenkaart voor Lekkerkerk-Schuwacht, Lekkerkerk-Tiendweg en De Put. De verschillende kleuren indiceren de verblijftijden.

De stroombanenkaart laat zien dat pompputten die verder van de rivier vandaan liggen ouder rivierwater oppompen (donkerblauwe lijn). Pompputten dichtbij de rivier, zoals de pompputten van Lekkerkerk-Schuwacht pompen relatief jong water op (rode en oranje lijnen). De pompputten van Tiendweg liggen in een raai loodrecht op de rivier. Iedere pompput in de raai heeft een andere afstand tot de rivier en onttrekt rivierwater van een andere ouderdom.

De berekende stroombanen maken inzichtelijk hoe een (historische) lozing in de rivier zich door de bodem beweegt en uiteindelijk terecht komt in het onttrokken grondwater van de pompputten. Daarom gebruiken we stroombanen als basis om te onderzoeken hoe de lozing van PFOA in het rivierwater van invloed is op de kwaliteit van het opgepompte (oever)grondwater.

2 Meetgegevens PFOA Oasen

2.1. Inleiding

Alle beschikbare pompputten en waarnemingsbuizen van de winvelden Lekkerkerk-Tiendweg, Lekkerkerk-Schuwacht, Ridderkerk, Nieuw-Lekkerland, Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht zijn bemonsterd op PFOA in maart en april 2016. In maart en juli 2016 zijn ook het ruwwater en reinwater van alle zuiveringsstation van Oasen bemonsterd. De analyse is door een gespecialiseerd laboratorium uitgevoerd: het RIKILT in Wageningen. De meetnauwkeurigheid is 1 ng/L (0,001 µg/L) voor PFOA. In onderstaande paragrafen staan de metingen beschreven.

2.2. Gegevens Ruw en Rein

De resultaten van ruwwater en reinwater staan samengevat weergegeven in tabel 2. Hieruit blijkt dat PFOA duidelijk in verhoogde concentraties voorkomt in het ruwe water van de oevergrondwaterwinningen stroomafwaarts van Chemours. Variërend van 20-59 ng/L. PFOA wordt (vrijwel) niet aangetroffen in de diepe winvelden van Lexmond en de diepe pompputten van Langerak. Voor de oevergrondwaterwinningen die niet onder invloed van de lozing staan is er een achtergrondbelasting vanuit de Rijn. Deze achtergrondwaarde is circa 6-10 ng/L.

Tabel 2: Concentraties PFOA in ruw- en reinwater (maart en juli 2016)

Locatienaam	PFOA in Ruwwater (ng/L)		PFOA in Reinwater (ng/L)	
	maart 2016	juli 2016	maart 2016	juli 2016
Zuiveringsstations Oasen stroomafwaarts van Chemours				
Zwijndrecht	n.v.t	n.v.t	n.v.t.	n.v.t.
Hendrik-Ido-Ambacht[1]	Geen meting	Geen meting		
Ridderkerk	20	37	16	15
Lekkerkerk (Schuwacht)	28	18	26	20
Lekkerkerk (Tiendweg)	59	43		
Nieuw-Lekkerland	44	39	5,2	9
Overige Zuiveringsstations Oasen				
Lexmond	1,1		<1	
Langerak Ondiep	6,0		1,8	
Langerak Diep	< 1			
Bergambacht	7,3		5,6	
Kamerik	10		5,9	

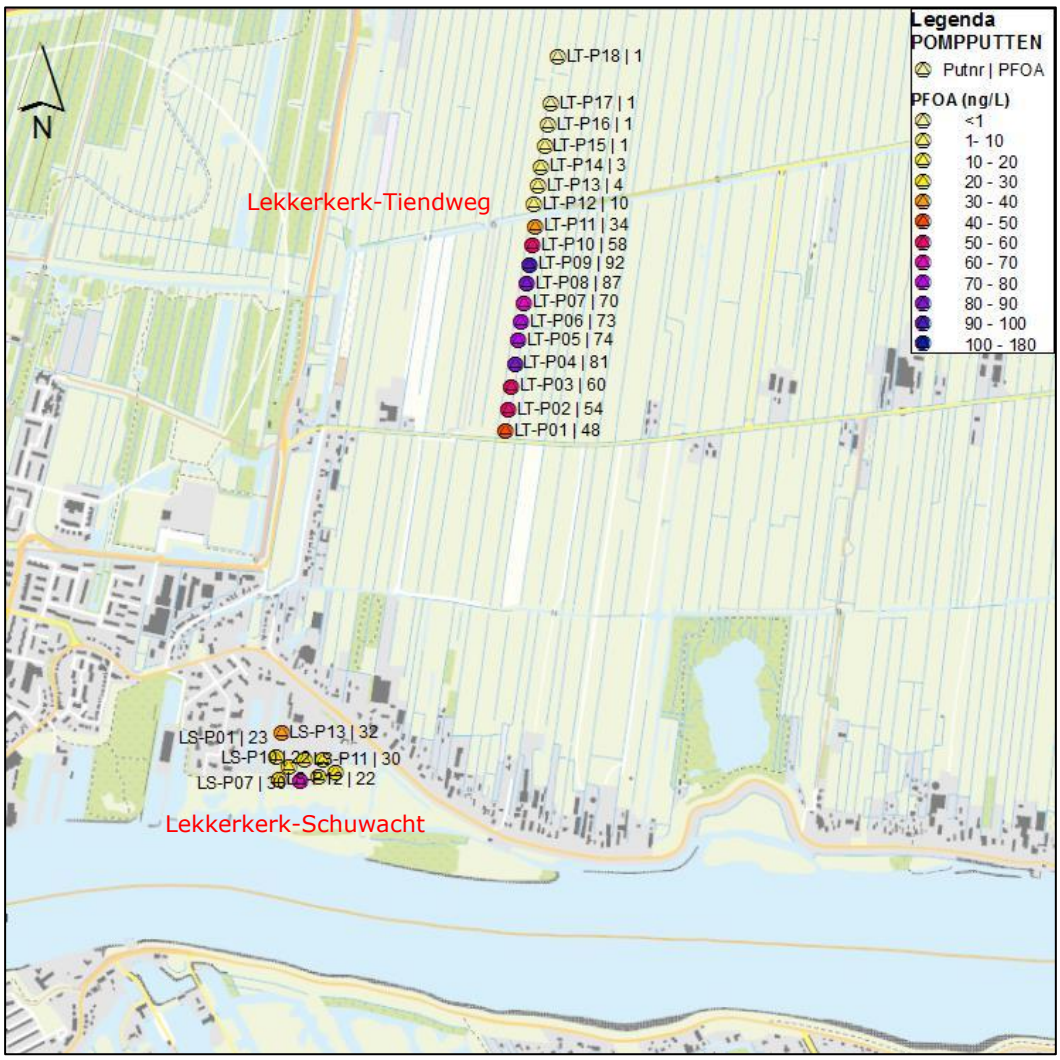
14 November 2016

[1] Het winveld is door reconstructiewerkzaamheden tot oktober 2016 buiten gebruik

2.3. Gegevens Pompputen

2.3.1. Metingen

De gemeten concentraties in de pompputten van de locaties stroomafwaarts van Chemours variëren. De gemiddelde waarden van de individuele winputten per winveld (33-50 ng/L) komen goed overeen met de gemeten waarden in het gemengde water uit deze putten zoals die in de ruwwaterverzamelstromen, zijn gemeten (18-59 ng/L). In bijlage 1 zijn kaarten opgenomen met de pompputten en bijbehorende gemeten concentratie. Figuur 4 geeft een voorbeeld.



Figuur 4: Ligging pompputten van Lekkerkerk-Tiendweg en Lekkerkerk-Schuwacht. De kleuren in de pompputten indiceren de hoogte van de gemeten PFOA concentratie

2.3.2. Beschouwing

Opvallend is het concentratieverloop over de raai van pompputten van Lekkerkerk-Tiendweg (figuur 4). Pompputten ver van de rivier onttrekken water zonder PFOA (concentratie <1 ng/L). In het midden van de raai wordt de hoogste concentratie van 92 ng/L aangetroffen in pompput LT-P09. Vanaf pompput LT-P09 laat elke volgende pompput die dichter bij de rivier ligt een lagere concentratie zien. De meest zuidelijk gelegen pompput laat een waarde van 48 ng/L zien. De stroombanenkaart van Lekkerkerk-Tiendweg (figuur 3, paragraaf 1.4) leert ons dat de pompputten ver van de rivier oud rivierwater onttrekken en de pompputten dichtbij de rivier jong rivierwater onttrekken. De gemeten concentraties in de raai van Tiendweg weerspiegelen

het historisch concentratieverloop in het rivierwater. De pompputten ver van de rivier zijn schoon omdat ze water onttrekken van vóór de start van de lozing (Rijkswaterstaat, 2016) in 1970. Pompput LT-P09 representeert het piekmoment van de rivierconcentratie en daarna nam de rivierconcentratie langzaam af in de tijd, zoals te zien is aan het verloop in de pompputten ten zuiden van LT-P09.

Een winveld zeer dichtbij de rivier, zoals Lekkerkerk-Schuwacht (figuur 4) laat relatief lage concentraties PFOA zien. Dit winveld onttrekt zeer jong rivierwater dat geen PFOA meer bevat omdat de lozing sinds 2012 gestopt is.

Winveld Ridderkerk bestaat ook uit een raai van pompputten die loodrecht op de rivier staat. Echter, winveld Ridderkerk heeft ook diepe pompputten tot in het tweede watervoerend pakket. De metingen laten een duidelijk verschil zien tussen de ondiepe en diepe pompputten (bijlage 1). In de ondiepe pompputten is een grote variatie aan concentraties gemeten die een soortgelijk verloop als in Lekkerkerk-Tiendweg laten zien. Ver van de rivier zijn de concentraties laag (<1 ng/L), in het midden van de raai wordt de maximale concentratie van 141 ng/L gemeten en elke volgende pompput in de richting van de rivier laat een lagere concentratie zien. De ondiepe putten weerspiegelen het historisch concentratieverloop in de rivier, net als bij Lekkerkerk-Tiendweg. De waarden zijn echter hoger. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door het feit dat het water uit de Nieuwe Maas 100% onder invloed staat van de lozing, en het rivierwater in de monding van de Lek verdund wordt door aanvoer van water zonder PFOA vanuit Hagestein. In alle diepe pompputten zijn zeer lage concentraties gemeten (gemiddeld 2.6 ng/L). De diepe pompputten onttrekken water uit het tweede watervoerend pakket dat zich onder een 15 m dikke scheidende laag bevindt. Dit water is uiteindelijk ook afkomstig van de rivier, maar is veel langer onderweg door de weerstand van de scheidende laag. De diepe pompputten onttrekken ouder rivierwater dan de ondiepe pompputten, dat afkomstig is van voor 1970 toen de lozing startte.

2.4. Gegevens Waarnemingsputten

2.4.1. Metingen

De gemeten concentraties in het ruwe water van de waarnemingsputten variëren sterk (bijlage 1). Het eerste beeld laat geen duidelijk patroon zien in de gemeten concentraties. Op korte afstand kunnen concentraties aanzienlijk verschillen. Wel is duidelijk dat in diepe waarnemingsputten en waarnemingsputten op grote afstand van de rivier geen PFOA wordt aangetroffen.

2.4.2. Beschouwing

Een verklaring voor het onduidelijkere beeld en de grote verschillen op korte afstand is dat waarnemingsputten puntmetingen zijn, in tegenstelling tot pompputten, waar water verzameld wordt uit alle richtingen over de complete hoogte van de watervoerende zandlaag en van verschillende ouderdom. Metingen in pompputten geven dus een gemiddelde waarde over tijd en ruimte, terwijl metingen in waarnemingsputten puntwaarnemingen zijn. Deze puntwaarnemingen hebben dus een grotere random variatie dan de gemiddelde waarnemingen uit pompputten.

Daarnaast is de relatie ouderdom – afstand tot de rivier in de waarnemingsputten minder duidelijk. Waar in pompputten dichtbij de rivier vaak lage concentraties zijn gemeten, die samenvallen met relatief recent rivierwater, laten veel waarnemingsputten dichtbij de rivier juist hoge concentraties zien. De verklaring hiervoor is dat de stroomsnelheid van geïnfiltreerde (oever)grondwater naar de pompputten door de onttrekking aanzienlijk hoger is dan de stroomsnelheid van grondwater naar de waarnemingsputten. Het bemonsterde water in waarnemingsputten is dus vaak ouder dan in pompputten op dezelfde afstand van de rivier. Dichtbij de rivier leidt dit tot kwalitatief slechter water in de waarnemingsputten.

2.5. Conclusies

De metingen in de pompputten geven een logisch verklaarbaar beeld. De gemiddelde concentratie van alle pompputten in een winveld komen ook overeen met de waarden die we in het verzameld ruwe water vinden. De metingen in de waarnemingsputten zijn minder eenduidig. Wel is duidelijk dat in diepe waarnemingsputten en waarnemingsputten op grote afstand van de rivier geen sporen van PFOA worden aangetroffen.

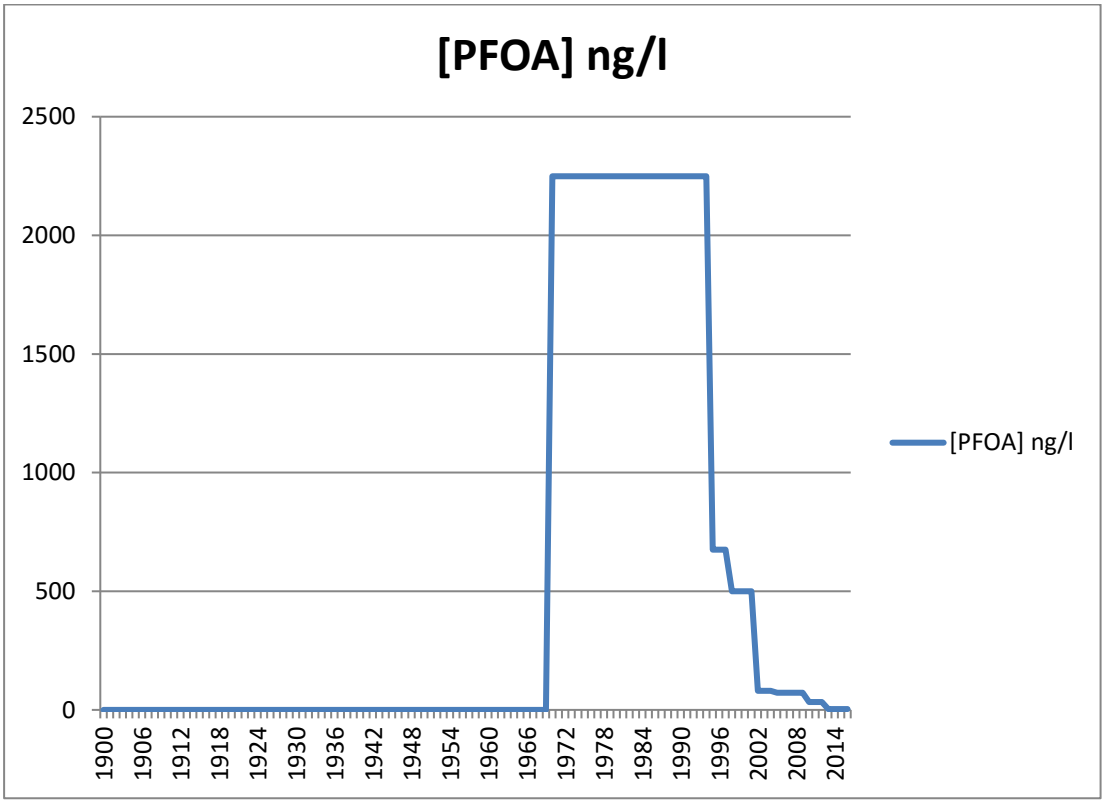
3 Gegevens Lozing en Verspreiding PFOA Rijkswaterstaat

3.1. Inleiding

Rijkswaterstaat (RWS/WNZ) heeft als beheerder van de Merwede op verzoek van het Ministerie van IenM zo goed als mogelijk lozings- en verspreidingsgegevens voor de Merwede en de stroomafwaarts gelegen rivieren beschikbaar gesteld (Rijkswaterstaat, 2016). In de toelichting en de bijlage "Rapportage Immissietoets, achtergronden uitgangspunten en resultaten", zijn zowel de berekende lozingen als de verspreiding hiervan beschreven.

3.2. Lozingen PFOA

De reconstructie van de PFOA concentratie door RWS/WNZ in de rivierarmen Noord, Lek en Nieuwe Maas, is weergegeven in Figuur 5. De aangenomen start van de lozing is gelijk aan de start van het productieproces in 1970. De directe lozing is geëindigd met de beëindiging van het proces in 2012. Indirect wordt er sindsdien nog PFOA-houdend water geloosd vanuit een sanering van de ondergrond ter plaatse van Chemours.



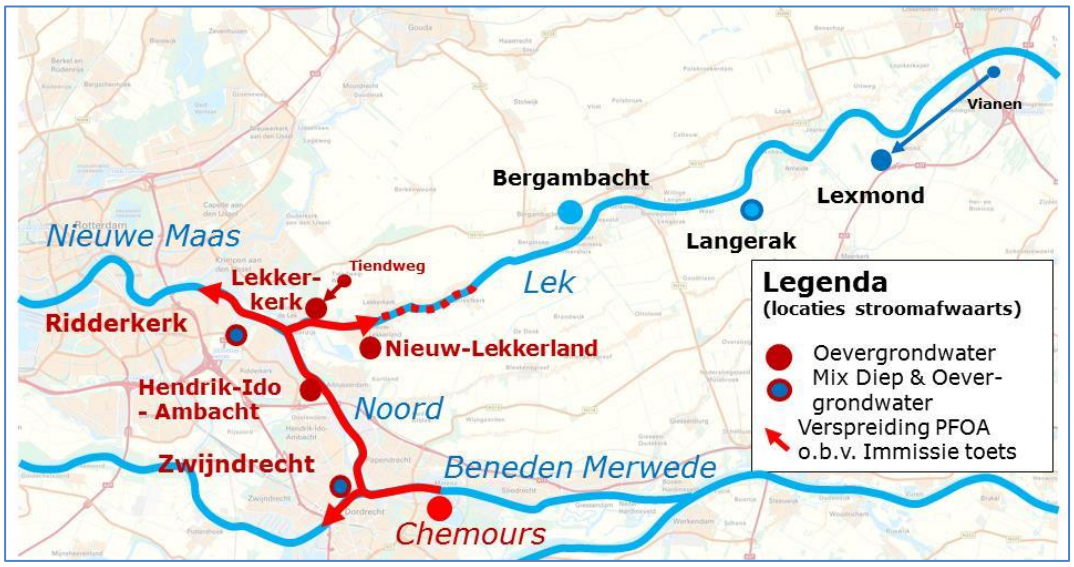
Figuur 5: reconstructie PFOA concentratie in de Noord, Lek en Nieuwe Maas Rijkswaterstaat

De gegevens van de lozingen op het water betreft een interpretatie. Daar waar feitelijke informatie ontbrak, zijn voor een aantal jaren aannames gedaan over mogelijke concentraties op basis van een "expert-guess". Dit betreft bijvoorbeeld de periode van 1970 tot 1994, waar aangenomen is dat het in 1994 afgegeven maximaal toegestaan lozingsvolume van 45000 kg/jr in de voorliggende periode ook daadwerkelijk geloosd is.

3.3. Verspreiding PFOA

Door Rijkswaterstaat (RWS/WNZ) is op basis van de aangenomen lozingsgegevens, de webapplicatie van de Immissietoets[2] gebruikt om de concentratie PFOA in het oppervlaktewater bij een gemiddelde afvoer te berekenen. Over de details van de berekende verspreiding is nog nader contact geweest tussen Oasen en RWS-WNZ. Figuur 6 geeft de berekende verspreiding. Opvallend is dat onder invloed van het getij, PFOA zich ook stroomopwaarts van Kinderdijk op de Lek verspreidt.

Uit deze reconstructie volgt dat vanaf 1970 gedurende 25 jaar een gemiddelde concentratie van 2249 ng/L in de rivier moet hebben gezeten. De gegevens van Rijkswaterstaat zijn aangevuld op basis van metingen van het rapport "Perfluoralkylzuren in Nederlands oppervlaktewater 2008-2012". Vanuit dit rapport is voor 2013 en verder een waarde van 4 ng/L aangenomen als achtergrondwaarde voor de Merwede, Noord, Lek en Nieuwe Maas. Voor de start van de productie van PFOA in 1970 is aangenomen dat de concentratie 0 ng/L was.



Figuur 6: Ligging Chemours, berekende verspreiding PFOA en stroomafwaarts gelegen zuiveringslocaties

3.4. Beschouwing

Gegeven het conservatieve gedrag van PFOA en de aangetroffen concentraties in het geïnfiltreerde oevergrondwater langs de Noord, Lek en Nieuwe Maas, moet worden geconcludeerd dat de reconstructie van de PFOA concentratie in de rivier door RWS waarschijnlijk niet correct is om als input te gebruiken voor de verdere berekeningen. De daadwerkelijke concentratie is volgens onze bevindingen 10-15 keer lager geweest. De oorzaak kan liggen in een overschatting van de historische lozingsgegevens. Het is niet ongebruikelijk om een (lozings)vergunning aan te vragen die ruimer is dan strikt nodig zodat er ook groei mogelijk is.

De start- en einddatum van de lozingen zijn wel heel reëel, omdat deze zijn gebaseerd op de startdatum en einddatum van het productieproces waarbij de stof is vrijgekomen. Ook lijkt de berekende verspreiding correct. Stroomopwaarts van Kinderdijk wordt inderdaad PFOA gevonden in het oevergrondwater langs de Lek. Tot hoever is niet geheel duidelijk. De verspreiding stroomopwaarts stopt waarschijnlijk ergens tussen Lekkerkerk en Bergambacht, waar PFOA met een waarde overeenkomend met de huidige achtergrondconcentratie in de winning wordt aangetroffen.

[2] Webapplicatie immissietoets: www.immissietoets.nl

3.5. Conclusie

De reconstructie van de concentratie PFOA in het rivierwater door Rijkswaterstaat geeft 10-15 keer hogere concentraties dan die daadwerkelijk in het oevergrondwater zijn gevonden. Op basis hiervan is deze reconstructie dan ook geen goede basis om verdere berekeningen mee uit te voeren. De start- en einddatum van de lozingen en de verspreiding zijn wel bruikbaar.

Voor de reconstructie van de concentratie PFOA in de rivier en het onttrokken oevergrondwater is in het vervolg van het rapport, op basis van de metingen in de pompputten en de geohydrologische grondwatermodellen, een alternatieve methode gebruikt om de historische verontreiniging terug te rekenen. Deze methode is beschreven in Hoofdstuk 4.

4 Methodiek Modellering PFOA Winvelden

4.1. Inleiding

De toekomstige en historische concentraties PFOA in het onttrokken oevergrondwater zijn berekend met grondwaterstromingsmodellen. Allereerst is een reconstructie gemaakt van het concentratieverloop van PFOA in de rivier. Uitgangspunten hiervoor zijn de gemeten concentraties in de pompputten en de modelberekeningen van verblijftijden en aandeel rivierwater in het onttrekkingswater. Vervolgens zijn de gereconstrueerde rivierconcentraties van PFOA gebruikt voor berekening van de historische en toekomstige concentratie in het ruwwater (verzamelde waterstroom van alle pompputten in een winveld).

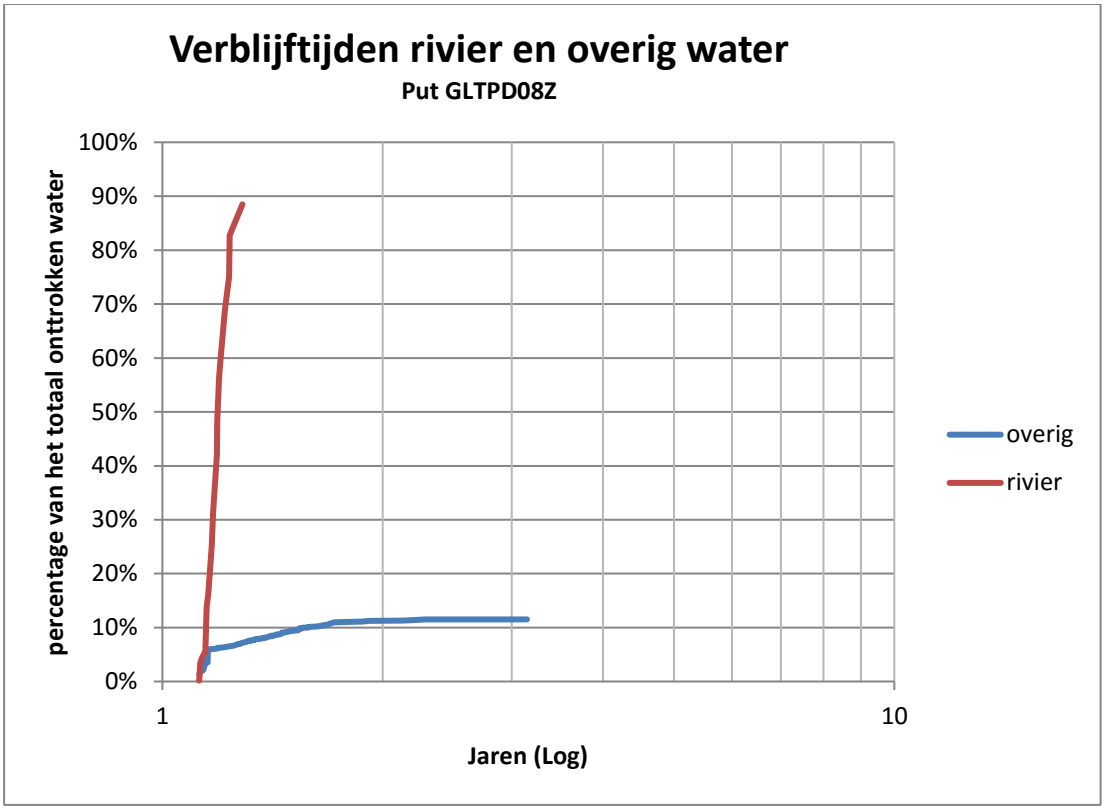
Ter controle van de berekeningsmethode is een validatie gedaan met chloride. Er is gekozen voor chloride omdat chloride net als PFOA een conservatieve stof is en omdat er van chloride meer meetgegevens beschikbaar zijn dan van PFOA. Voor chloride is op basis van het gemeten concentratieverloop in de rivier de concentratie in de pompputten berekend. De berekende concentraties zijn vergeleken met de gemeten waarden en geven inzicht in de nauwkeurigheid van de modelberekeningen.

4.2. Modelberekeningen verblijftijd en aandeel rivierwater

Met modellen zijn stroombaanberekeningen uitgevoerd en stroombanen gegenereerd. Op basis van deze stroombanen zijn voor iedere pompput de verblijftijden van het onttrokken water berekend. De verblijftijd geeft aan hoe lang het water onderweg is van de rivier naar de pompput. Verblijftijd is nooit één vaste waarde maar altijd een bereik, omdat de pompput water aantrekt van een groter gebied. Op de stroombanenkaarten zoals bijvoorbeeld afgebeeld in figuur 3, is dit te zien aan het feit dat in een pompput meerdere stroombanen samenkomen. De pompput trekt zowel water aan van de rivier als ook van de polders in de omgeving. De stroombanenkaarten zijn gebruikt om voor iedere pompput de verhouding tussen rivierwater en polderwater in het onttrekkingswater te berekenen.

De stroombanen zijn met de grondwaterstromingsmodellen berekend volgens de zgn. "influence area" methode. Hierbij wordt vanaf elk gridpunt in het model getracht een stroombaan te starten richting de pompputten. Alleen de stroombanen die de pompputten bereiken worden weergegeven. Elke stroombaan heeft een bepaalde verblijftijd in de bodem en voegt een bepaalde hoeveelheid water toe aan het onttrekkingsdebiet. Dit wordt voor alle stroombanen cumulatief weergegeven in een verblijftijdskromme. Hieruit is af te lezen hoeveel van het totale onttrekkingsdebiet binnen x aantal jaar in de pompput aankomt.

Op basis van de stroombanen is ook in beeld gebracht welk deel van het onttrokken water uit de rivier afkomstig is. Over het algemeen is het grootste deel van het onttrokken water afkomstig uit de rivier, omdat de winvelden dichtbij de rivier liggen. Ter illustratie zijn in figuur 7 de verblijftijdsskrommen voor rivierwater en polderwater apart weergegeven voor put 8 (GLTPD08Z) op winveld Lekkerkerk-Tiendweg. Deze figuur laat zien dat ongeveer 90% van het water uit de rivier onttrokken wordt, en dat de verblijftijd van het water vanaf de rivier tot aan de pompput minder dan 1,5 jaar is.



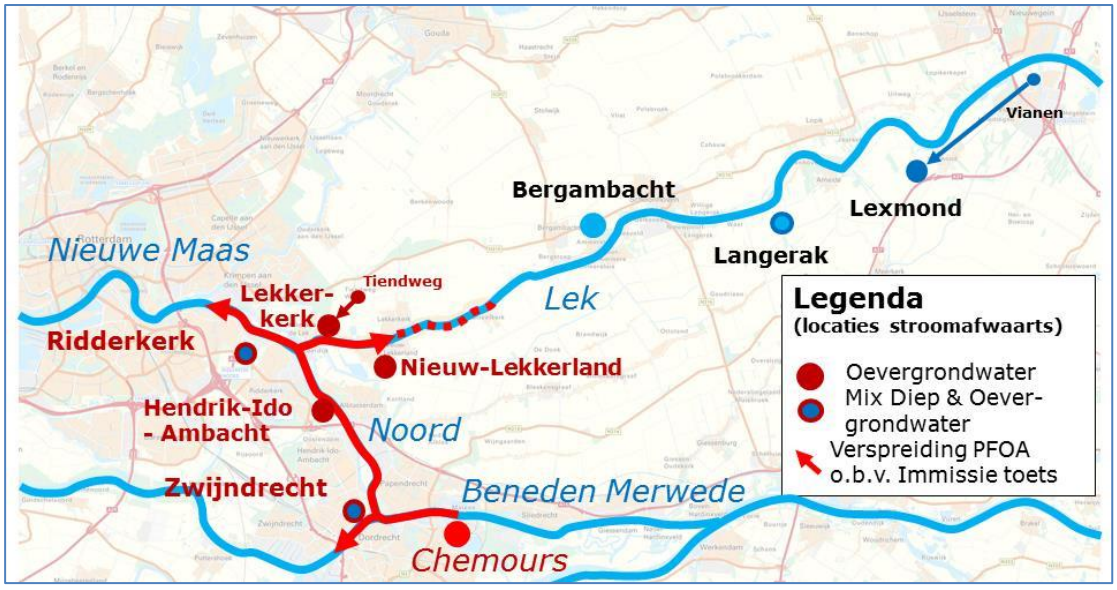
Figuur 7: Verblijftijdskrommen voor winput 8 (GLTPD08Z) van WP Lekkerkerk-Tiendweg, voor water dat afkomstig is uit de rivier (rood) en voor water dat afkomstig is uit de polder (blauw).

Voor de winvelden Lekkerkerk, Nieuw-Lekkerland en Ridderkerk ondiep zijn de stroombaanberekeningen uitgevoerd met bestaande modellen. Deze zijn opnieuw doorgerekend met een stationair debiet voor de pompputten. Het stationaire debiet is per winveld bepaald als het gemiddeld onttrokken debiet over de afgelopen 20 jaar (bijlage 2) en gelijkmatig verdeeld aan de pompputten toegekend.

Voor de winvelden Ridderkerk diep, Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht is uitgegaan van eerder berekende verblijftijdskrommen. Voor de winvelden Hendrik-Ido-Ambacht en Ridderkerk diep is uitgegaan van de verblijfstijdskrommes zoals gerapporteerd door Royal Haskoning in 2012 in "Resultaten verblijftijdsberekeningen winningen Oasen in Zuid-Holland". Voor Zwijndrecht is uitgegaan van de verblijftijdskromme beschreven in het rapport "Hydrologische systeemanalyse ZS De Elzengors te Zwijndrecht" van december 2004. Deze bestaande verblijftijdskrommen zijn berekend op basis van het maximale onttrekkingsdebiet uit de winvergunning in plaats van de gemiddelde onttrekking van de afgelopen 20 jaar. Voor Hendrik-Ido-Ambacht is de maximale onttrekking een realistische aanname. Het puttenveld werd de afgelopen 20 jaar op vrijwel maximale capaciteit benut.

4.3. Reconstructie historische concentratie PFOA in rivier

De winvelden van Lekkerkerk-Schuwacht, Lekkerkerk-Tiendweg en Nieuw-Lekkerland onttrekken het grootste deel van hun water uit de rivier de Lek. Ridderkerk, Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht onttrekken het grootste deel van hun water uit de Nieuwe Maas en de Noord. Volgens de berekeningen van Rijkswaterstaat geldt voor de Lek dat de concentratie PFOA vanaf Kinderdijk stroomopwaarts door getijwerking zekere enkele kilometers gelijk zal zijn als op de Noord. Verder stroomopwaarts neemt het natuurlijk wel af. Figuur 8 illustreert dit.



Figuur 8: Ligging Chemours, berekende verspreiding PFOA en stroomafwaarts gelegen zuiveringslocaties

Omdat hierdoor de PFOA concentratie in de Nieuwe Maas en de Noord gemiddeld hoger zal zijn dan in het gedeelte van de Lek dat als bron dient voor de winvelden van Nieuw-Lekkerland en Lekkerkerk, zijn voor de Lek en de Noord / Nieuwe Maas afzonderlijke reconstructies van het concentratieverloop gemaakt.

De reconstructies zijn gemaakt op basis van de gemeten concentratie in de pompputten, het aandeel rivierwater per pompput en de verblijftijden per pompput. Eerst wordt op basis van de gemeten concentratie in de pompput en het aandeel rivierwater berekend wat de concentratie van het rivierwater was. Hiervoor wordt formule 2 gebruikt die is afgeleid van formule 1:

$$C_{put(t)} = \%\,rivierwater * C_{rivier(t2-t1)} + \%polderwater * C_{polder} \qquad \text{(formule 1)}$$

$$C_{rivier(t2-t1)} = \frac{C_{put(t)} - \%polderwater * C_{polder}}{\%\,rivierwater} \qquad \text{(formule 2)}$$

$C_{put(t)}$	De gemeten concentratie in de pompput (ng/L)
$C_{rivier(t2-t1)}$	De berekende gemiddelde concentratie van het rivier water voor de periode tussen t1 en t2 (ng/L)
C_{polder}	De aangenomen concentratie voor het polderwater (ng/L).
%rivierwater	Het aandeel rivierwater in het aan de put onttrokken water (%)
%polderwater	Het aandeel polderwater in het aan de put onttrokken water (%)

Het effect van de verblijftijdspreiding van het onttrokken water per put wordt meegenomen in de berekende gemiddelde concentratie $C_{rivier(t2-t1)}$. Omdat het een gemiddelde betreft kan de werkelijke concentratie in de rivier in die betreffende periode incidenteel hoger en lager geweest zijn. Hoe kleiner de verblijftijdsspreiding, hoe nauwkeuriger de waarde van de berekende $C_{rivier(t2-t1)}$.

Voor C_{polder} is een waarde van 1 ng/L aangenomen. Deze aanname is gebaseerd op het feit dat het water in de polder Krimpenerwaard en Molenwaard bestaat uit regenwater en ingelaten rivierwater. De inlaten bevinden zich bovenstrooms van de PFOA verontreiniging. In polders rondom Ridderkerk, Zwijndrecht en HIA kan wel water met PFOA zijn ingelaten. Dit water is echter dermate lang onderweg dat het polderwater dat nu wordt opgepompt geen PFOA bevat. De aanname voor de lage concentratie PFOA in het polderwater lijkt daarom gerechtvaardigd.

Om het effect van deze aanname in beeld te krijgen is er een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. Uitgaande van 75% rivierwater en 25% polderwater leidt een vertienvoudiging van de concentratie van het polderwater tot een toename van 2 ng/L van de PFOA concentratie in de pompput. Bij een groter aandeel rivierwater zal de toename kleiner zijn. Het effect van de aanname voor C_{polder} op de concentratie in de pompput is dus beperkt.

De verblijftijden van de betreffende pompput geven aan wanneer het onttrokken rivierwater in de rivier aanwezig was. Bijvoorbeeld, als de verblijftijd van het onttrokken rivierwater van put A 15-20 jaar is en de berekende rivierconcentratie is 40 ng/L, dan wordt aangenomen dat de gemiddelde concentratie in de rivier tussen 15 en 20 jaar geleden (1996-2001) 40 ng/L was. Idealiter is de spreiding in de verblijftijd zo gering mogelijk (steile verblijftijdskromme) en het aandeel rivierwater zo hoog mogelijk. De berekening is dan het meest nauwkeurig.

Om de concentratie door de tijd heen te kunnen reconstrueren is het noodzakelijk dat de verblijftijdsverschillen tussen de pompputten voldoende groot is. In de winvelden Lekkerkerk-Tiendweg en Ridderkerk zijn de verblijftijdsverschillen tussen de pompputten groot, omdat de pompputten in een raai loodrecht op de rivier zijn gesitueerd. Alleen voor de zeer korte verblijftijden (< 5 jaar) waren de winvelden ongeschikt. Voor deze korte verblijftijden is gebruik gemaakt van de pompputten van de winvelden Schuwacht en Nieuw-Lekkerland (aanvulling Tiendweg) en Hendrik-Ido-Ambacht (aanvulling Ridderkerk).

Uit alle pompputten zijn de meest geschikte pompputten geselecteerd voor het berekenen van de historische rivierconcentraties. De selectie is gemaakt op basis van de volgende criteria:

- Het percentage verklaarde waterbalans van het onttrekkingswater van de pompput is minimaal 80%. Dat wil zeggen: de optelsom van de gemodelleerde debieten per stroombaan die in een put eindigen is minimaal 80% van het onttrokken debiet van die put. Hiermee wordt bereikt dat voor de berekening alleen de meest betrouwbare model-gegevens worden gebruikt;
- Pompputten met een beperkte verblijftijdsspreiding verdienen de voorkeur. Deze geven immers een scherper beeld van de historische concentratie;
- Pompputten die rivierwater onttrekken met een ouderdom jonger dan 46 jaar, dus na de start van de lozing in 1970, zijn het meest geschikt want deze bevatten informatie over het concentratieverloop. Voor die tijd was er naar verwachting geen PFOA in de rivier[3];
- Pompputten met een hoog aandeel rivierwater en laag aandeel polderwater in het onttrekkingswater verdienen de voorkeur.

De berekende gegevens van rivierconcentratie op basis van de verschillende pompputten zijn in een grafiek gezet. Vervolgens is een lijn gefit door de puntgegevens die de reconstructie van het concentratieverloop in de rivier representeert. Figuur A tot en met C in de samenvatting illustreert de hoofdlijn van het gevolgde proces.

4.4. Berekening historische en toekomstige concentratie PFOA in ruwwater

Om uiteindelijk de historische en toekomstige concentratie PFOA in het ruwwater te berekenen, wordt dezelfde berekening uitgevoerd als in 4.3 beschreven, maar dan in omgekeerde volgorde. Het uitgangspunt is het gereconstrueerde concentratieverloop in de rivier. Op basis van de berekende verblijftijden per winveld, het berekende aandeel rivierwater in onttrekkingswater en de aangenomen concentratie voor polderwater, is de concentratie PFOA in het ruwwater berekend voor de periode 1960 tot 2050. Het ruwwater is het verzamelde water van alle pompputten in een winveld.

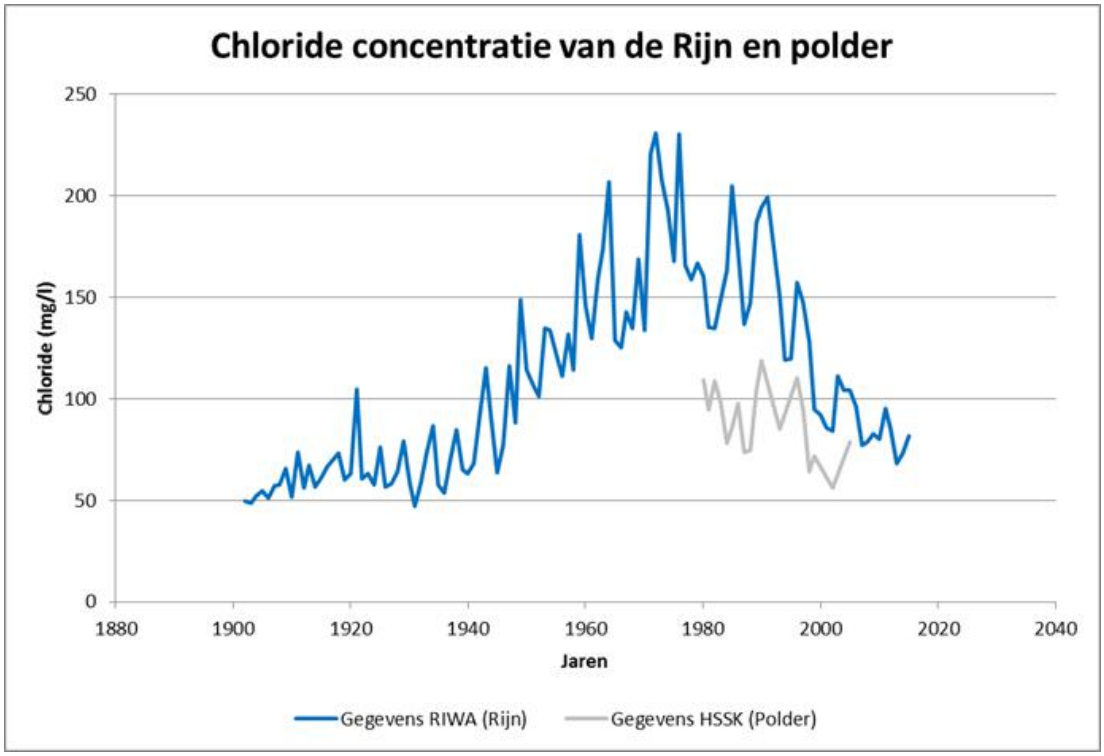
Ten aanzien van de verblijftijden is uitgegaan van de verblijftijden per winveld omdat het ruwwater een mengsel is van alle putten in het winveld. Als ruwwaterstromen van een winveld samen met andere winvelden worden gezuiverd dan is ook het totaal van die winvelden berekend horend bij een specifieke zuivering. De verblijftijden per winveld zijn berekend met bestaande Triwaco modellen die eerder in dit onderzoek ook gebruikt zijn voor berekening van verblijftijden per pompput.

4.5. Validatie van berekeningsmethode

De berekeningsmethode zoals hierboven beschreven is ter controle ook uitgevoerd voor chloride. Chloride is net als PFOA een conservatieve stof die niet door de bodem geabsorbeerd

[3] Dit wordt ook bevestigd door berekeningen en metingen zoals beschreven in hoofdstuk 5

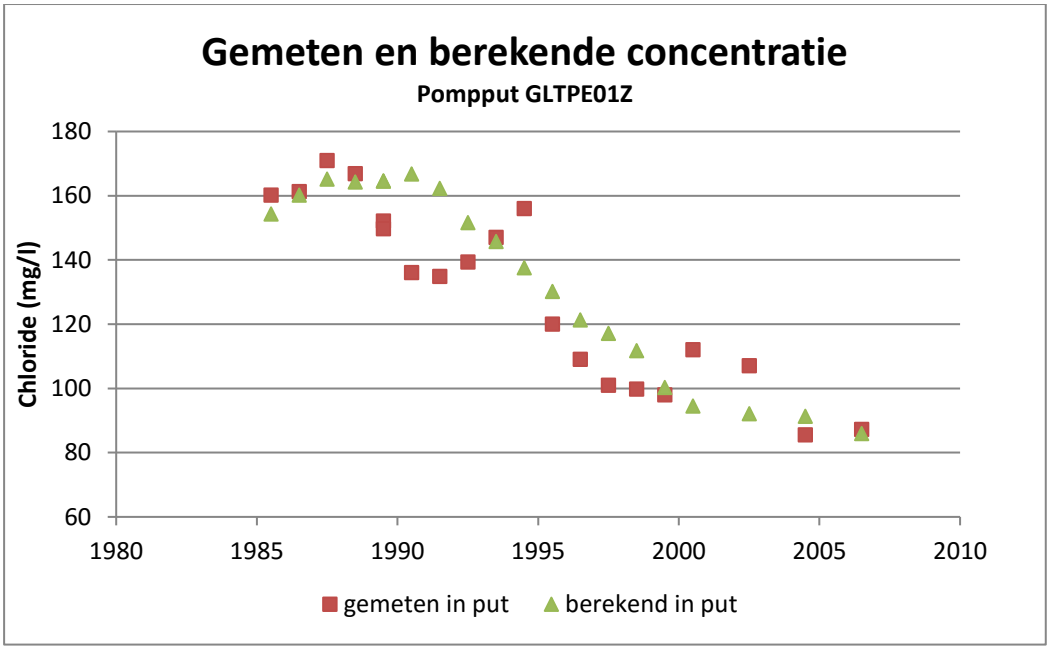
wordt. Het voordeel van chloride ten opzichte van PFOA is dat er meer meetgegevens beschikbaar zijn. Van chloride is zowel de concentratie in de pompput, als ook de concentratie in het polderwater en het concentratieverloop in de rivier gemeten. De gegevens van rivier- en polderconcentraties zijn verzameld door Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard (figuur 9). De metingen tonen een sterke jaarlijkse variatie. Er is een duidelijke algemene trend zichtbaar waarin de concentratie vanaf de jaren '40 toeneemt tot een piek in de jaren '70. Vooral na 1990 neemt de concentratie sterk af.



Figuur 9: Gemeten chloride concentratie in Rijnwater en polderwater. De gegevens zijn verzameld door het Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard.

Op basis van de gemeten concentraties in rivier- en polder water is voor een drietal pompputten de concentratie chloride berekend. De geselecteerde pompputten liggen verspreid over winveld Lekkerkerk-Tiendweg: vooraan (dicht bij de rivier), in het midden en aan het einde van het winveld (Ver van de rivier af). Vervolgens is de berekende concentratie vergeleken met gemeten chloride concentraties voor die pompputten. Deze vergelijking geeft een indruk van de nauwkeurigheid van de berekeningsmethode.

Als we de op deze wijze berekende en gemeten concentraties tegen elkaar uitzetten en een lineaire regressie toepassen geeft dit een determinatiecoefficient (R^2) van 0,67 – 0,80, wat wil zeggen dat 67-80% van de variantie wordt verklaard. Dit geldt als een sterk tot zeer sterk verband. Figuur 10 illustreert dit voor pompput 1. De overige figuren en de genoemde lineaire regressie-grafieken zijn weergeven in bijlage 3.



Figuur 10: Berekende en gemeten concentraties in pompput 1 van Tiendweg voor de periode 1985-2006

oaseo drinkwater

14 November 2016

5 Resultaten

5.1. Inleiding

Op basis van de in hoofdstuk 4 beschreven methodiek zijn met grondwaterstromingsmodellen voor de afzonderlijke winvelden de historische concentraties op de rivier teruggerekend en zijn hiermee aansluitend de historische en toekomstige concentraties in het onttrokken ruwe water per winveld berekend. In de navolgende paragrafen is de gebruikte methode verder toegelicht en worden de berekeningsresultaten gepresenteerd. De validatie van de berekeningsmethode, zoals beschreven in paragraaf 4.5, is uitgewerkt in bijlage 3.

5.2. Verblijftijden en aandeel rivierwater

De berekende verblijftijden en het berekend aandeel rivierwater zijn voor de geselecteerde pompputten weergegeven in tabel 2 en 3. De resultaten laten zien dat de gemiddelde verblijftijd van het onttrokken oevergrondwater behoorlijk varieert over de verschillende putten, zowel voor Tiendweg als voor Ridderkerk. Dit is gunstig voor de nauwkeurigheid van de reconstructie van de PFOA concentratie in de rivier, omdat waarnemingen verspreid door de tijd geplot kunnen worden. Voor de pompputten in Ridderkerk is de spreiding in verblijftijd van het onttrokken oevergrondwater groter dan bij Tiendweg. Verder valt op dat het grootste deel van het onttrokken oevergrondwater bestaat uit geïnfiltreerd rivierwater (>55%), doordat de pompputten relatief dichtbij de rivier staan. Op basis van deze resultaten is een reconstructie van de PFOA concentratie in de rivier gemaakt.

Tabel 3: Berekende verblijftijden en berekend aandeel rivierwater voor de pompputten in Lekkerkerk-Tiendweg en Lekkerkerk-Schuwacht

Putnaam	Verblijftijd (jaren)	Aandeel rivierwater uit Lek(%)
LT-P01	6-11	90%
LT-P02	7-12	81%
LT-P03	8-11	65%
LT-P04	8-13	80%
LT-P05	8-13	60%
LT-P06	6-14	57%
LT-P07	10-16	64%
LT-P08	13-19	88%
LT-P09	15-20	83%
LT-P10	16-20	83%
LT-P11	19-25	74%
LT-P13	34-51	76%
LT-P14	40-100	80%
LT-P15	60-100	86%
LS-P01	0,5-5	76%
LS-P07	0,5-5	85%
LS-P10	0.3-2.1	85%
LS-P12	0.3-2	80%

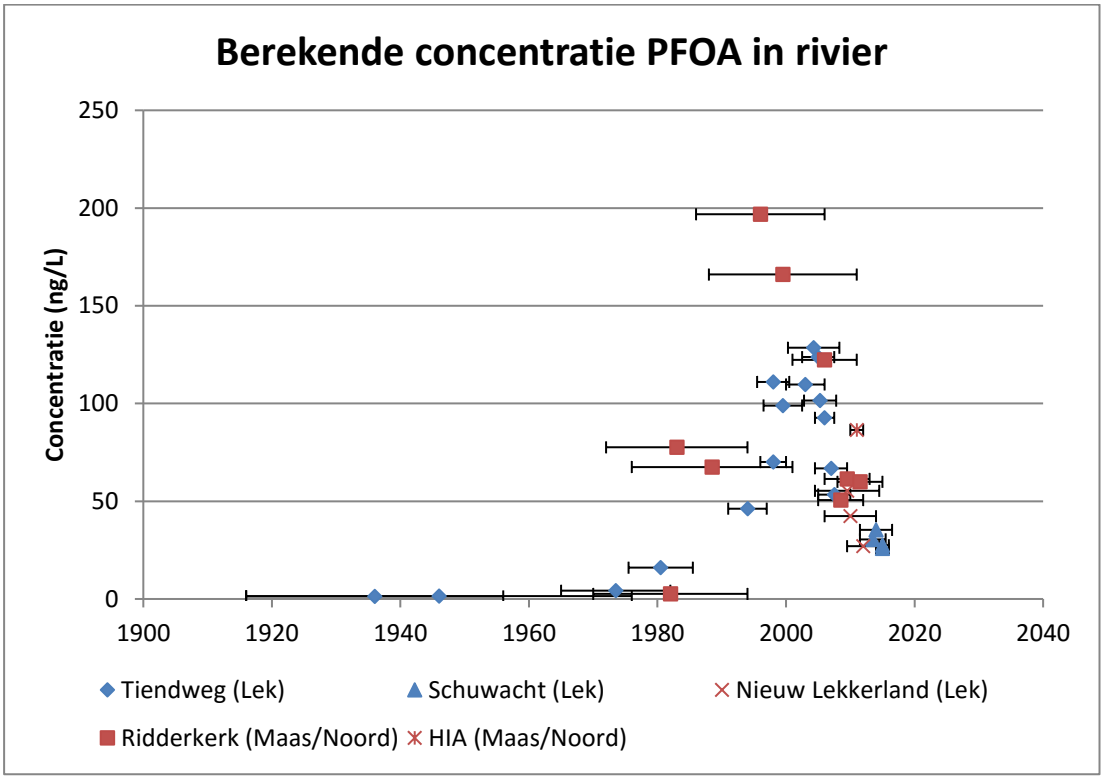
Tabel 4: Berekende verblijftijden en berekend aandeel rivierwater voor de pompputten in Ridderkerk (ondiep) en Hendrik-Ido-Ambacht.

Putnaam	Verblijftijd (jaren)	Aandeel rivierwater uit Nieuwe Maas/Noord (%)
RK-P34	3-10	85%
RK-P05	10-30	85%
RK-P07	6-27	85%
RK-P09	5-15	90%
RK-P12	4-11	90%

Putnaam	Verblijftijd (jaren)	Aandeel rivierwater uit Nieuwe Maas/Noord (%)
RK-P03	22-45	70%
RK-P35	1-8	87%
RK-P033	15-40	70%
RK-P026	22-46	55%
HA-P015	3-7	85%

5.3. Reconstructie PFOA concentratie in rivier

De reconstructie van de PFOA concentratie is gemaakt voor de Lek en voor de Nieuwe Maas/de Noord (figuur 11). Hiervoor is gebruik gemaakt van de gemeten concentraties in de pompputten (paragraaf 2.3), de berekende verblijftijden en het berekend aandeel rivierwater in de pompputten (paragraaf 5.2). In figuur 11 is de y-waarde afgeleid uit de gemeten concentraties in de pompputten en het aandeel rivierwater in het onttrekkingswater. De aangegeven spreiding van de x-waarde geeft de periode weer wanneer het onttrekkingswater in de rivier zat. Dit is afgeleid uit de verblijfstijden van het onttrekkingswater.

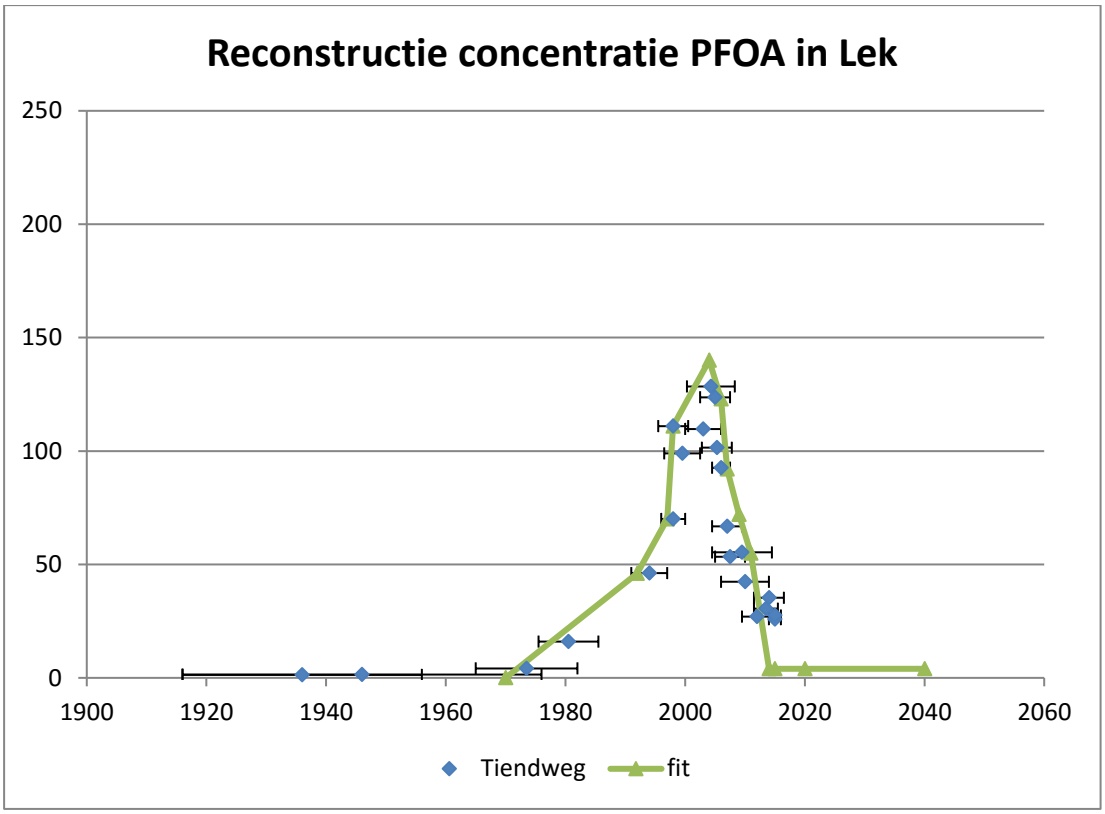


Figuur 11: Berekende concentratie PFOA in de Lek (blauw) en de Nieuwe Maas/de Noord (rood) voor de periode 1938 tot nu. De aangegeven bandbreedte rond de metingen (balkje) is de berekende spreiding in de verblijftijd: Het geeft de periode aan waarover de berekende rivierconcentratie het gemiddelde vormt.

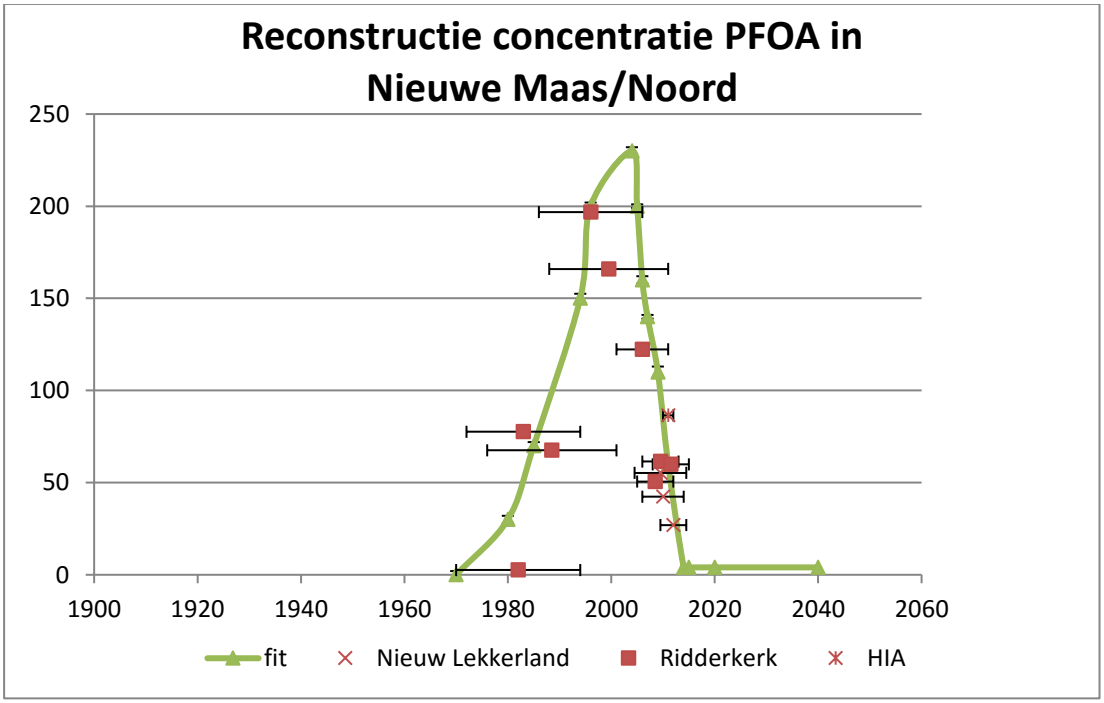
Figuur 11 laat zien dat de berekende historische concentratie in de rivier een bepaalde tijd maximaal circa 200 ng/L was. Daarnaast blijkt de concentratie in de monding van de Lek inderdaad lager te zijn dan de berekende concentraties in de Nieuwe Maas/de Noord. Wel heeft het concentratieverloop een soortgelijke vorm. Voor 1970 zijn de berekende concentraties kleiner dan 5 ng/L, wat goed correleert met het gegeven dat de lozing in 1970 startte. Vanaf 1970 zien we een oplopende trend. Vanaf 2000 volgt een dalende trend. De periode waarover de berekende rivierconcentraties zijn gemiddeld zijn voor de Nieuwe Maas groter dan van de Lek. Dat komt omdat de putten van Ridderkerk waar de concentratie van de Nieuwe Maas mee is berekend, een grotere bandbreedte in de verblijftijden heeft dan de putten van winvelden Tiendweg/Schuwacht.

Op basis van de berekende punten is voor de Lek en de Nieuwe Maas/de Noord een grafiek gefit die het concentratieverloop weergeeft (figuur 12 en 13). Hierbij is aangenomen dat de piekconcentratie in de Lek en de Nieuwe Maas/de Noord gelijktijdig wordt bereikt. Wel is de

piekconcentratie in de Nieuwe Maas (230 ng/L) hoger dan in de Lek (140 ng/L). Voor beide rivierdelen ligt de gefitte piekconcentratie 10-30 ng/L hoger dan de berekende hoogste waarde. Dit omdat de berekende waarde een gemiddelde waarde is voor een specifieke periode. Deze gefitte piekconcentratie is een "educated guess". De piek zal hoger geweest zijn dan de hoogste berekende gemiddelde waarde, maar hoeveel precies is onbekend. De hoogst aangenomen piekwaarde (10-30 ng/L) voor de reconstructie van de concentratie in de Lek wordt ondersteund door de maximaal aangetroffen concentratie in waarnemingsputten langs de Lek (152 ng/L). Hierdoor lijkt 10-30 ng/L extra als piek bovenop het berekende gemiddelde maximum dus reëel. Dit is ook toegepast bij de Nieuwe Maas / Noord. Het blijft echter een aanname.



Figuur 12: Reconstructie van concentratie PFOA in rivier de Lek



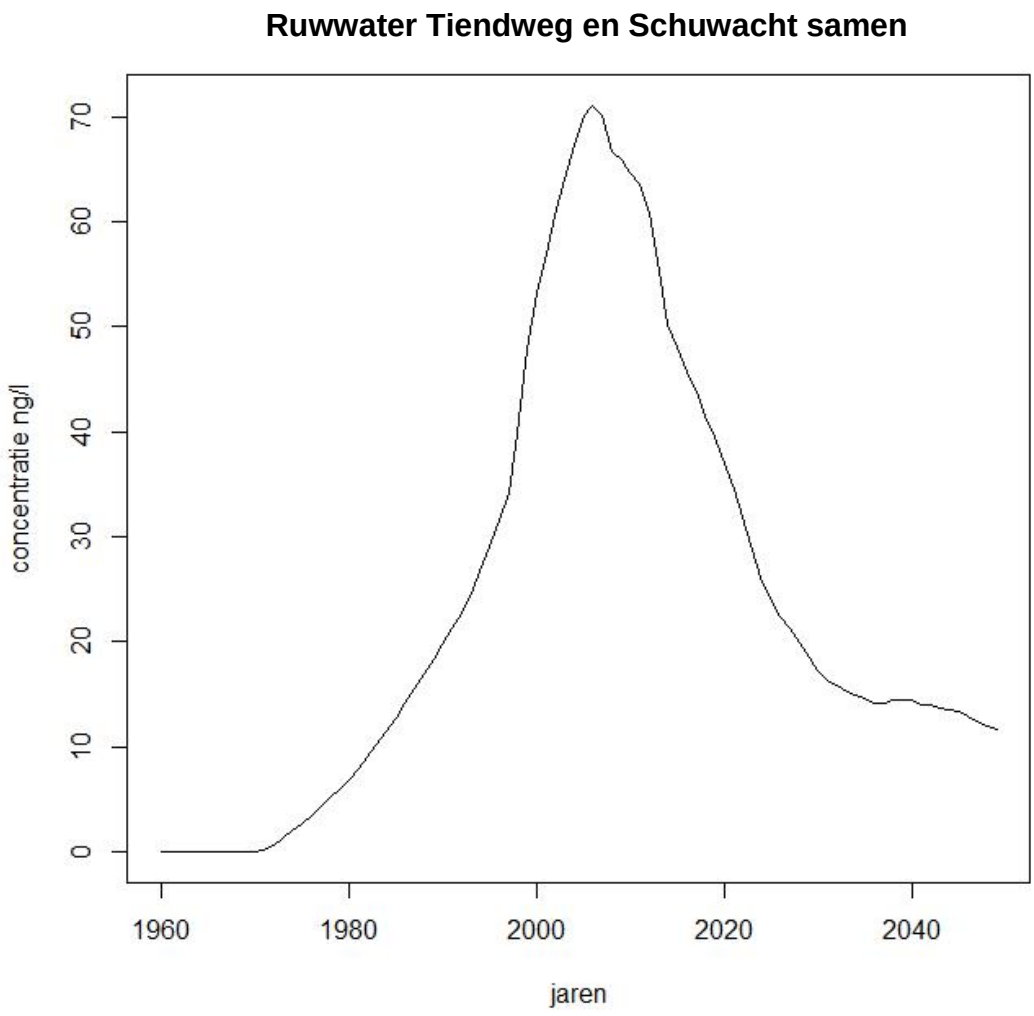
Figuur 13: Reconstructie van concentratie PFOA in rivier de Nieuwe Maas en de Noord.

5.4. Toekomstige en historische concentratie PFOA in het ruwwater

Voor de verschillende winvelden en zuiveringsstations is de PFOA concentratie in het ruwwater berekend voor de periode 1960 tot 2050. Hierna worden de resultaten besproken.

5.4.1. Winveld Lekkerkerk (Schuwacht en Tiendweg)

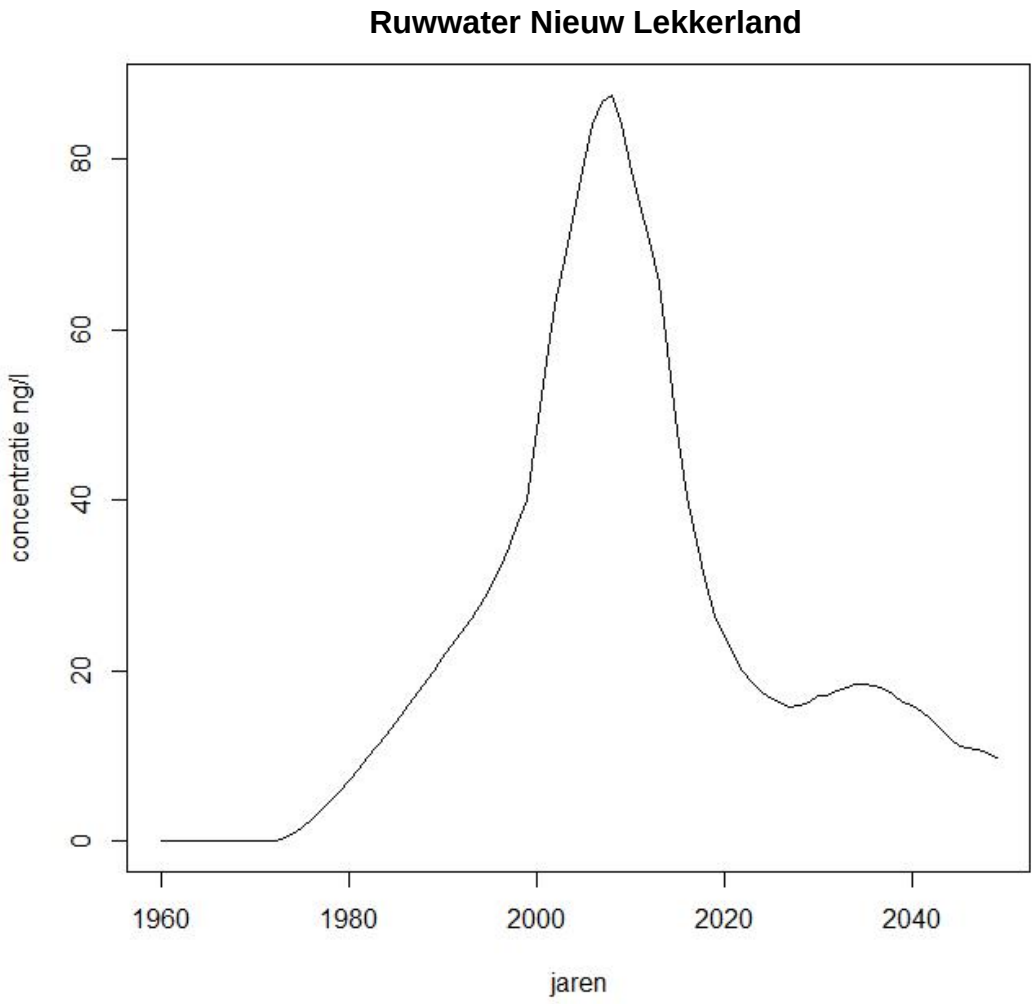
Het ruwwater van de winvelden Tiendweg en Schuwacht wordt bij elkaar gevoegd en gezamenlijk gezuiverd. Daarom is de berekening uitgevoerd voor de beide winvelden tezamen. De berekende curve laat zien dat vanaf 1971 de concentratie in het ruwwater stijgt tot 2004 (figuur 14) en daarna weer daalt. De verwachting voor de toekomst is een verder dalende trend. Omstreeks 2030 vertraagt de dalende trend. De verklaring hiervoor is dat de putten die dan de hoogste concentratie PFOA bevatten een grote spreiding in verblijftijden hebben. Dit zijn de putten op grotere afstand van de rivier, achterin het winveld. Putten met een grote spreiding in verblijftijd leveren een lagere concentratie aan PFOA, maar wel gedurende langere periode dan putten met een kleine spreiding in verblijftijden. Daardoor duurt het relatief lang voordat PFOA geheel verdwenen zal zijn uit het ruwwater. In 2050 wordt naar verwachting nog circa 10 ng/L gemeten.



Figuur 14: Berekende concentratie PFOA in ruwwater van Lekkerkerk (Schuwacht en Tiendweg samen) voor de periode van 1960 tot 2050.

5.4.2. Winveld Nieuw Lekkerland

In het ruwwater van winveld Nieuw Lekkerland stijgt de concentratie PFOA vanaf enkele jaren na de start van de lozing tot 2009, daarna daalt de concentratie. De verwachting is dat na 2020 de concentratie in het ruwwater minder dan 20 ng/L zal zijn.

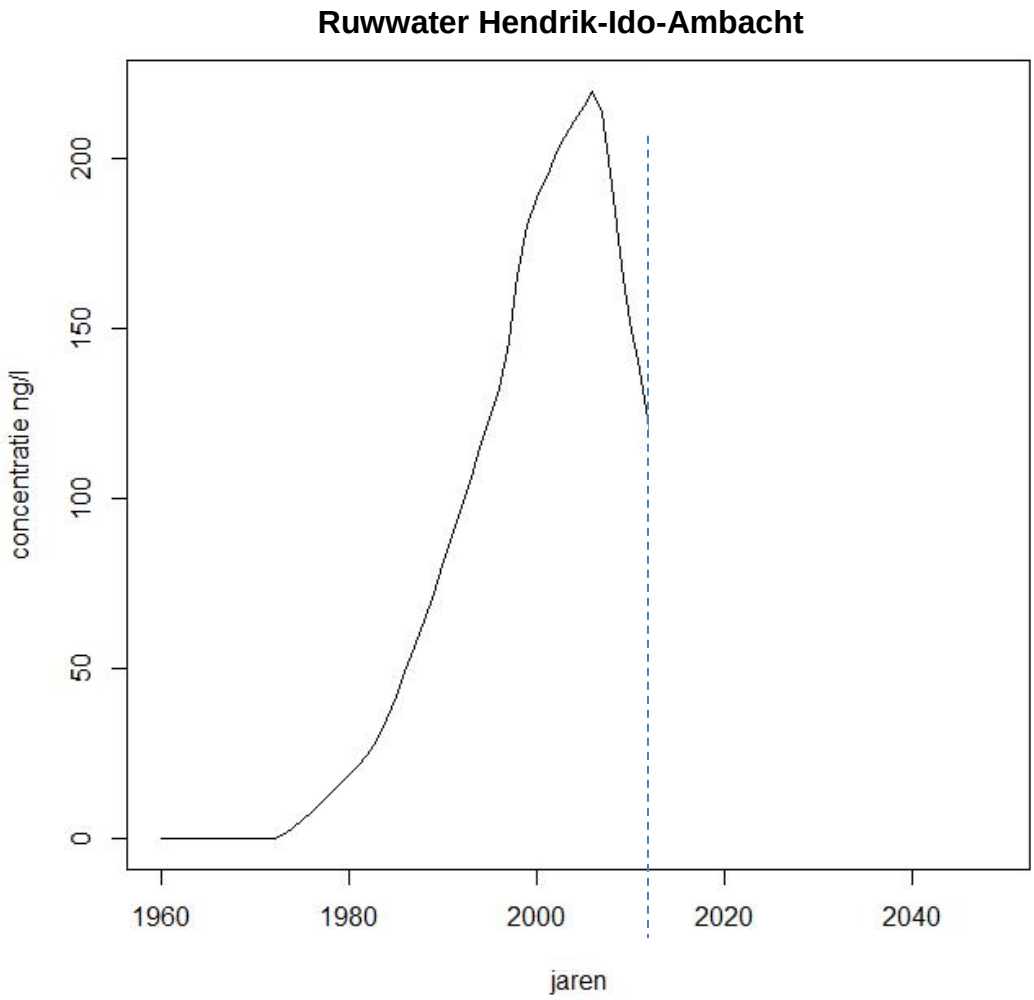


Figuur 15: Berekende concentratie PFOA in ruwwater van Nieuw Lekkerland voor de periode van 1960 tot 2050.

5.4.3. Winveld Ridderkerk en Hendrik-Ido-Ambacht

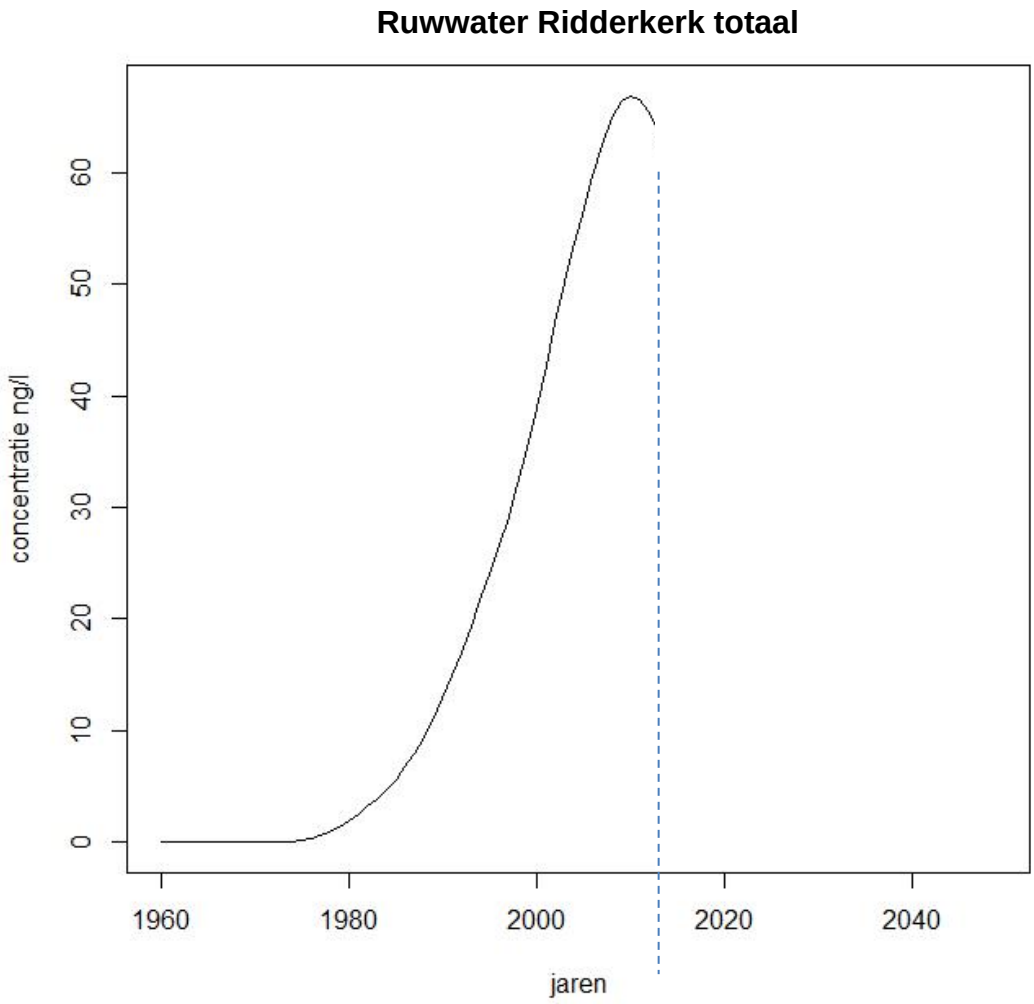
Sinds 2012 wordt het ruwwater van Ridderkerk en Hendrik-Ido-Ambacht bij elkaar gevoegd en gezamenlijk gezuiverd in zuiveringsstation Ridderkerk. Voor 2013 had Hendrik-Ido-Ambacht een eigen zuivering. Er zijn berekeningen gemaakt voor de situatie voor en na 2013. Het winveld bij Ridderkerk bevat diepe en ondiepe putten waarvan het ruwwater gezamenlijk wordt gezuiverd.

Voor Hendrik-Ido-Ambacht is een stijging berekend in het ruwwater tot 2005 (figuur 16).Daarna is een dalende trend waarneembaar. Vanaf 2013 wordt het onttrokken water gemengd met het ruwwater van Ridderkerk.

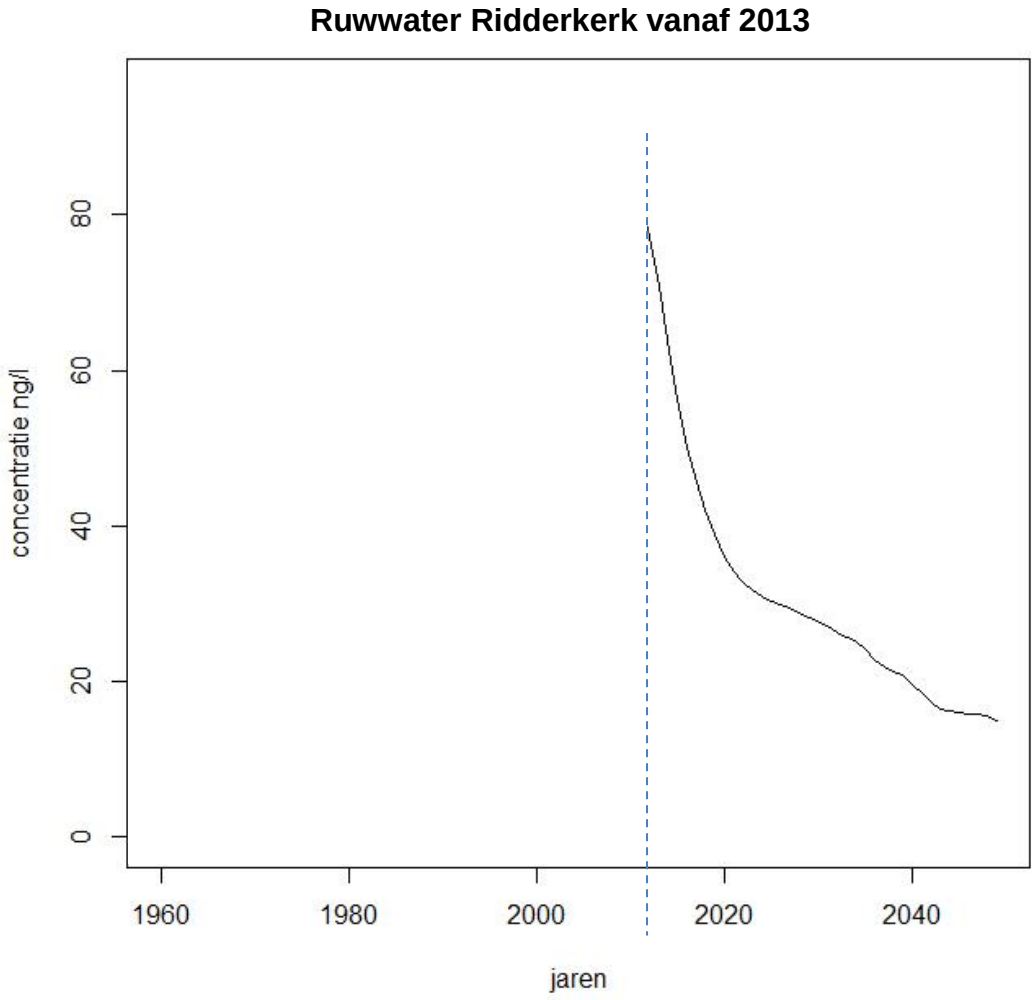


Figuur 16: Berekende concentratie PFOA in het ruwwater van Hendrik-Ido-Ambacht voor de periode van 1960 tot 2013.

Het onttrekkingswater van de diepe en ondiepe putten wordt samengevoegd en tot 2013 als één stroom gezuiverd. De ondiepe putten hebben kortere verblijftijden dan de diepe putten, daardoor bevatten de ondiepe putten in het begin hoge concentraties die verdund worden door het water van de diepe putten en in de toekomst zullen juist de diepe putten hoge concentraties bevatten die verdund worden door de ondiepe putten. De curve laat zien dat na een stijging vanaf de jaren 70 in 2010 de concentratie begint te dalen. Vanaf 2013 wordt ook het onttrekkingswater van Hendrik-Ido-Ambacht toegevoegd aan de ruwwaterstroom van Ridderkerk, vandaar de tweede grafiek (figuur 18).



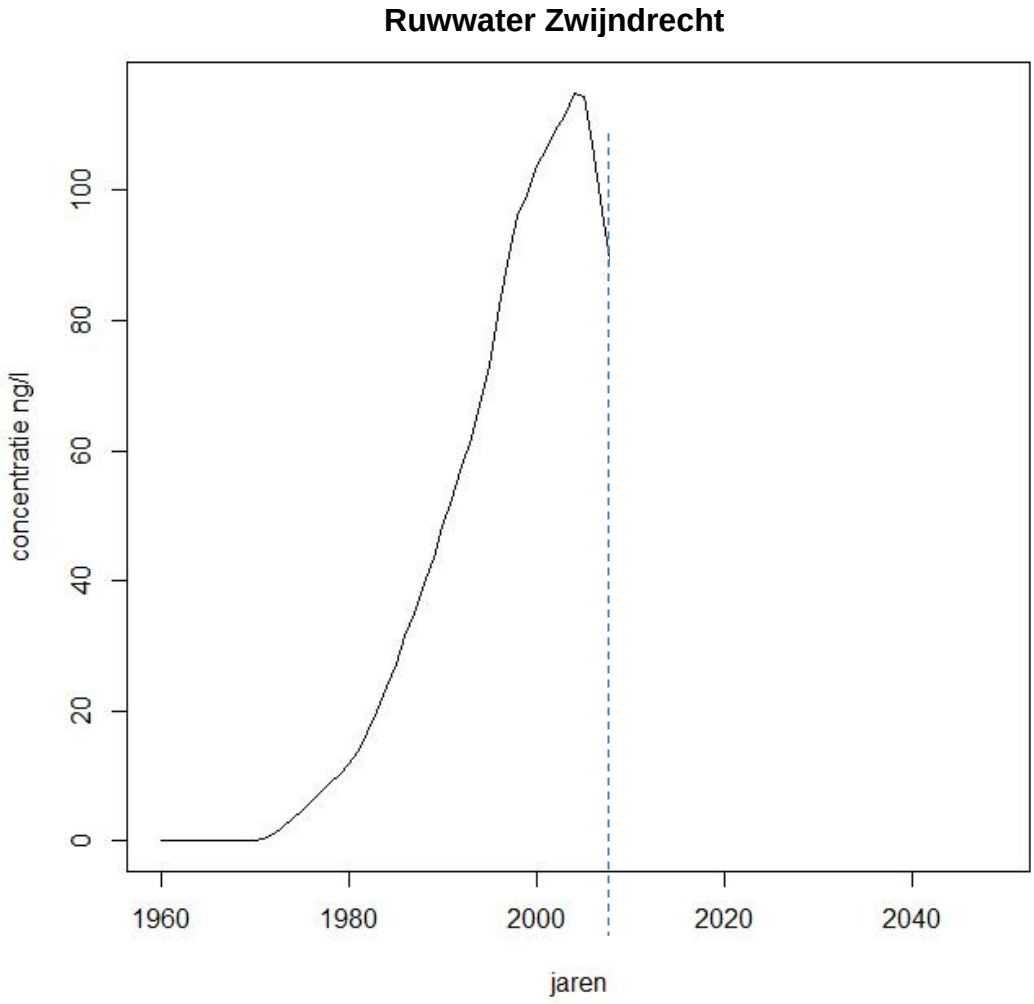
Figuur 17: Berekende concentratie PFOA in het ruwwater van Ridderkerk (diepe en ondiepe putten samen) voor de periode van 1960 tot 2013.



Figuur 18: Berekende concentratie PFOA in het ruwwater van Ridderkerk (diepe en ondiepe putten samen) en Hendrik-Ido-Ambacht voor de periode van 2013 tot 2050.

5.4.4. Winveld Zwijndrecht

Het winveld en het zuiveringsstation te Zwijndrecht zijn in 2009 gesloten. Daarom zijn voorspellingen voor de toekomst niet van toepassing. Tot 2009 was het winveld in bedrijf en een op zichzelf staande zuivering. Uit de berekeningen volgt dat in het onttrokken ruwwater daar tot 2003 steeg en daarna weer begon te dalen (figuur 19). Uit de grafiek zie je dat het winveld bestaat uit een groot aantal verschillende putten die sterk variëren in verblijftijden. Er zijn ondiepe putten met een verblijftijd van 0,5 tot 1 jaar, middeldiepe putten met een verblijftijd tussen 11 en 18 jaar en diepe putten met een verblijftijd tussen de 160 en 650 jaar. De ondiepe en middeldiepte putten onttrekken al hun water aan de rivier, de diepe putten onttrekken bijna al hun water aan de rivier.



Figuur 19: Berekende concentratie PFOA in het ruwwater van Zwijndrecht voor de periode van 1960 tot 2009.

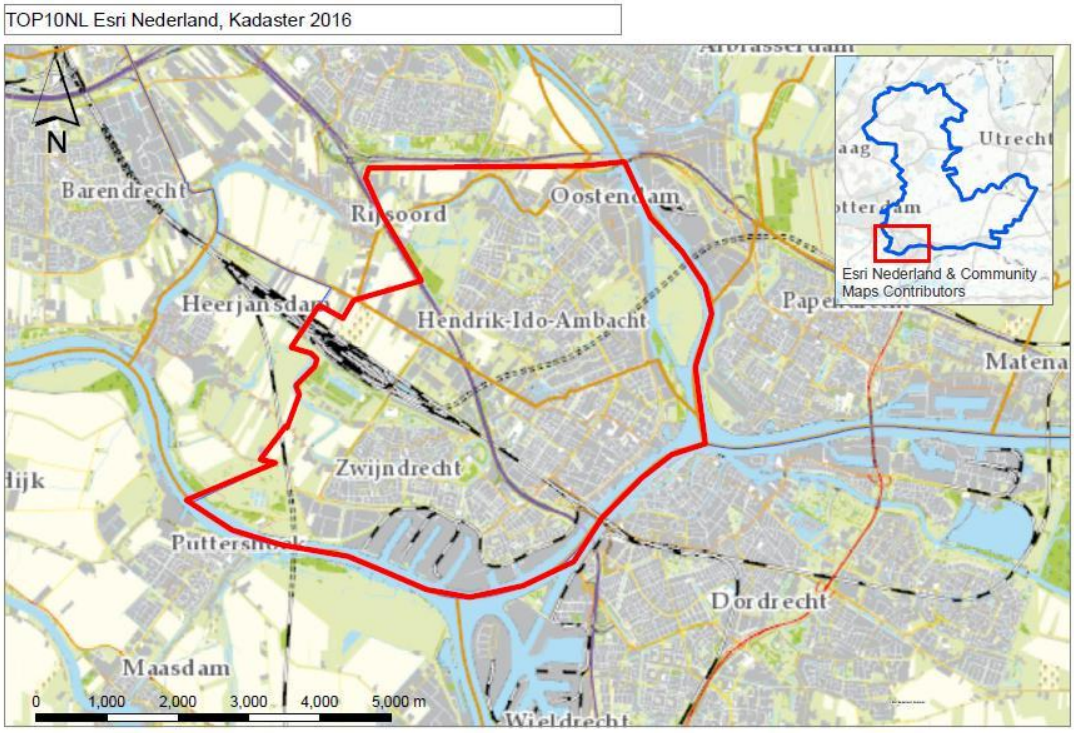
5.5. Gevolgen voor de concentraties in drinkwater

Op basis van onderzoek (Eschauzier, 2013) en bedrijfsvoeringgegevens gaat Oasen uit van 25-50% verwijdering van PFOA door zuivering met actieve kool in de jaren 2000 tot 2010.

In de huidige zuivering is deze verwijdering 50%. Gegeven de gemeten waarden en de berekende dalende trends, blijft de concentratie PFOA in het drinkwater ook in de toekomst ruim onder de richtwaarde.

5.6. Voorzieningsgebied Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht

Figuur 20 geeft het voorzieningsgebied waarbinnen drinkwater is geleverd door de voormalige zuiveringsstations Hendrik-Ido Ambacht en Zwijndrecht.



Figuur 20: voorzieningsgebied van de voormalige zuiveringsstations Hendrik-Ido-Ambacht en Zwijndrecht

14 November 2016

6 Samenvattende conclusies

6.1. Concentratieverloop in de rivier

De historische concentraties van de conservatieve stof PFOA in de rivier zijn gereconstrueerd op basis van de gemeten concentraties PFOA in de pompputten, de waarnemingsputten en grondwatermodelberekeningen.

De gebruikte berekeningsmethode is met goed resultaat geverifieerd op basis van de zich eveneens conservatief gedragende chloride concentraties, waarvan langjarige gemeten concentraties van rivier- en polderwater beschikbaar waren.

De metingen en berekeningsresultaten geven een consistent beeld. Nader aanvullend onderzoek via bijvoorbeeld hydrochemische datering van het grondwater is dan ook niet nodig.

De reconstructie van PFOA in het rivierwater door Rijkswaterstaat geeft 10-15 keer hogere concentraties dan die daadwerkelijk in het oevergrondwater zijn gevonden. Daarom is de reconstructie van Rijkswaterstaat niet gebruikt om verdere berekeningen mee uit te voeren.

De gereconstrueerde waarden laten een verhoogde waarde zien in de concentratie van PFOA in zowel het rivierwater van de monding van de Lek als dat van de Noord / Nieuwe Maas. Deze verhoogde waarde strekt zich uit over circa 40 jaar. De waarden in de rivier variëren van 0 ng/L (1 nanogram per liter is 0,001 microgram per liter) voordat de lozing startte rond 1970, tot ongeveer 140 ng/L (Lek) en 230 ng/L (Noord/Nieuwe Maas) gedurende de periode dat PFOA geloosd werd. Waarna het daalt tot de huidige concentratie van circa 4 ng/L.

6.2. PFOA concentratie in ruwwater

Met de reconstructie van PFOA in de rivier is de historische en toekomstige concentratie van PFOA in het opgepompte ruwwater van de zuiveringsstations stroomafwaarts van Chemours berekend.

De reconstructie laat zien dat de lozingen door Chemours hebben geleid tot verhoogde waardes in de concentratie van PFOA in het (oever)grondwater, als gevolg van het infiltrerende rivierwater over een periode van circa 40 jaar voor de verschillende productielocaties, waarbij volgens berekeningen de lozingen het meest effect hadden in de periode 2000-2010. We berekenen waarden tussen de 66 en 220 ng/L in het (oever)grondwater, afhankelijk van de locatie. De huidige waarde van het (oever)grondwater is rond de 30 ng/L, waaraan te zien is dat de lozingen ten einde zijn, en er sprake is van een na-ijleffect.

6.3. PFOA concentratie in drinkwater

Op basis van onderzoek (Eschauzier, 2013) en bedrijfsvoeringgegevens gaat Oasen uit van 25-50% verwijdering van PFOA door zuivering met actieve kool in de jaren 2000 tot 2010.

In de huidige zuivering is deze verwijdering 50%. Gegeven de gemeten waarden die variëren tussen de 5 en 26 ng/L en de berekende dalende trends, verwachten we dat deze waarden verder zullen dalen.

7 Referenties

Breedveld, R., 2004, "Hydrologische systeemanalyse ZS De Elzengors te Zwijndrecht". Intern rapport Hydron-Zuid Holland;

Eschauzier, C., 2013, Perfluoroalkyl acids in drinking water: Sources, fate and removal, Dissertation UvA.

Kolpa, 2016, Gedrag van PFOA (en andere PFAAs) in de zuivering bij Oasen. Intern Memorandum Oasen, April 2016;

Royal Haskoning, 2012, Onderzoek grondwaterkwaliteit ZS Lekkerkerk;

Royal Haskoning, 2012, Resultaten verblijftijdsberekeningen winningen Oasen in Zuid-Holland.

Rijkswaterstaat (RWS/WNZ), 2016, Toelichting op bekende gegevens en aannames betreffende lozing van PFOA vanuit DuPont (Nu Chemours) te Dordrecht. Notitie 22 April 2016, kenmerk RWS-2016/17894

RIVM, 2016, Risicoschatting emissie PFOA voor omwonenden, Locatie Dupont/Chemours, Dordrecht, Nederland. RIVM Briefrapport 2016-0049;

RIVM, 2016, Plan van Aanpak vervolg PFOA drinkwaterwinningen onder invloed van de Merwede". Versie 20 April 2016.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), May 2016, Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA). EPA Document Number: 822-R-16-005;

oaseo drinkwater

14 November 2016

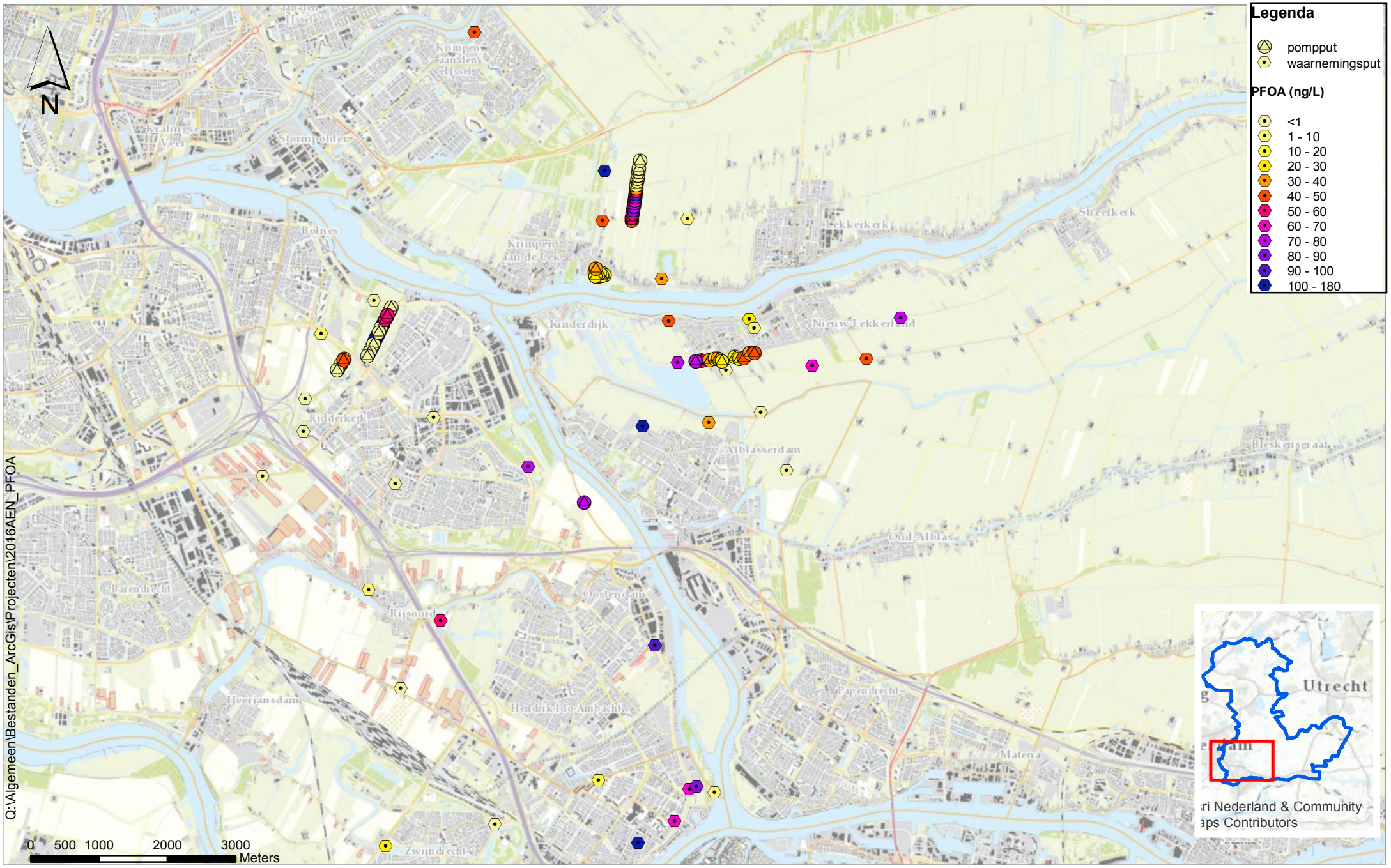
Bijlage 1: kaarten met gegevens pompputten en waarnemingsputten

PFOA concentraties in pomputten en waarnemingsputten
Hele gebied

Datum:
12-08-2016
Gemaakt door
Ake Nauta

Oasen Drinkwater
Nieuwe Gouwe O.Z. 3
2801 SB Gouda
T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

TOP10NL Esri Nederland, Kadaster 2016



PFOA concentraties in pomputten en waarnemingsputten
ZS Nieuw-Lekkerland

Datum:
12-08-2016
Gemaakt door
Ake Nauta

Oasen Drinkwater
Nieuwe Gouwe O.Z. 3
2801 SB Gouda
T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

TOP10NL Esri Nederland, Kadaster 2016

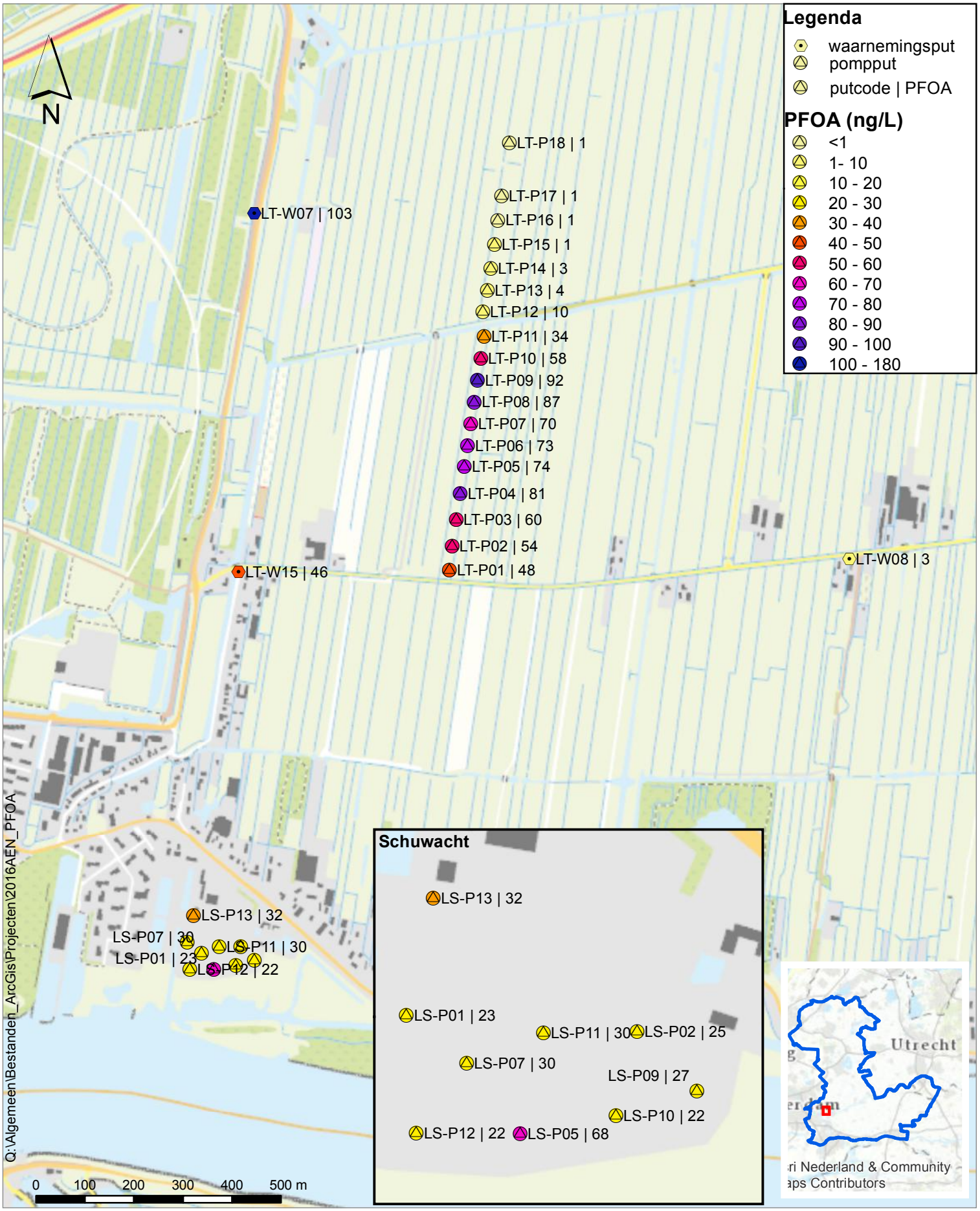


PFOA concentraties in pomputten en waarnemingsputten
ZS Lekkerkerk (Tiendweg en Schuwacht)

Gemaakt op 12-08-2016

Oasen Drinkwater
Nieuwe Gouwe O.Z. 3
2801 SB Gouda
T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

TOP10NL Esri Nederland, Kadaster 2016

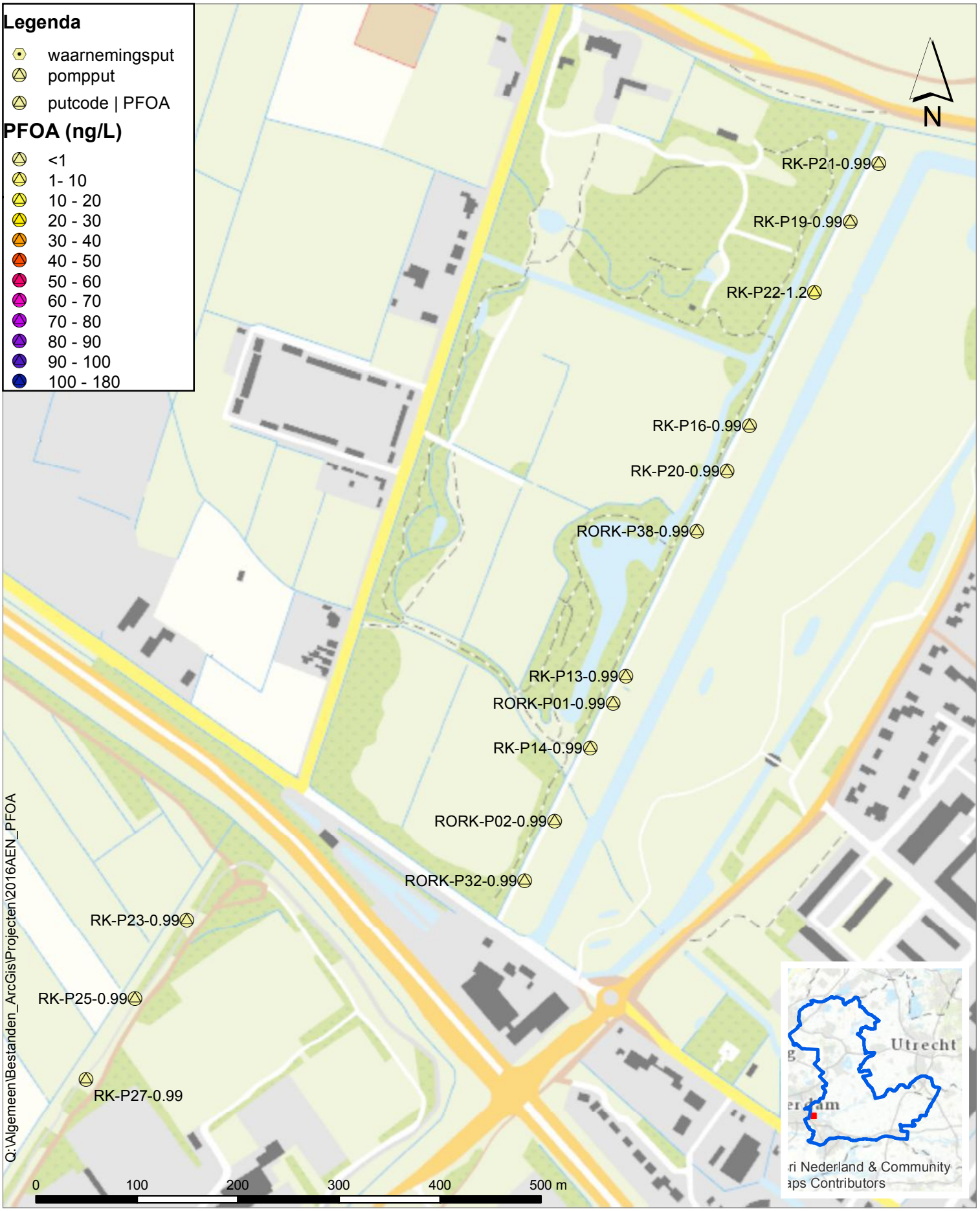


PFOA concentraties in pomputten en waarnemingsputten
ZS Ridderkerk diep

Gemaakt op 12-08-2016

Oasen Drinkwater
Nieuwe Gouwe O.Z. 3
2801 SB Gouda
T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

TOP10NL Esri Nederland, Kadaster 2016

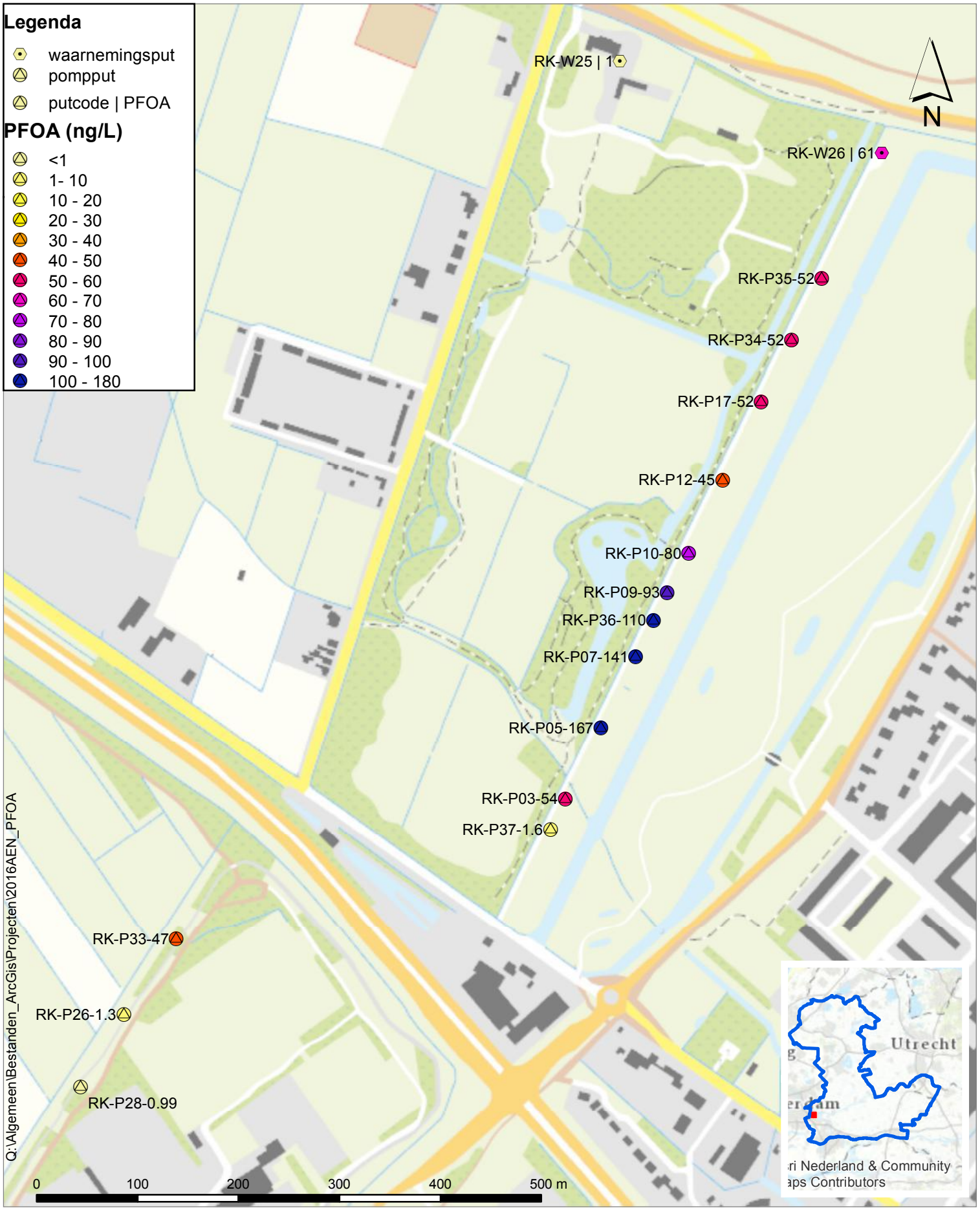


PFOA concentraties in pomputten en waarnemingsputten
ZS Ridderkerk ondiep

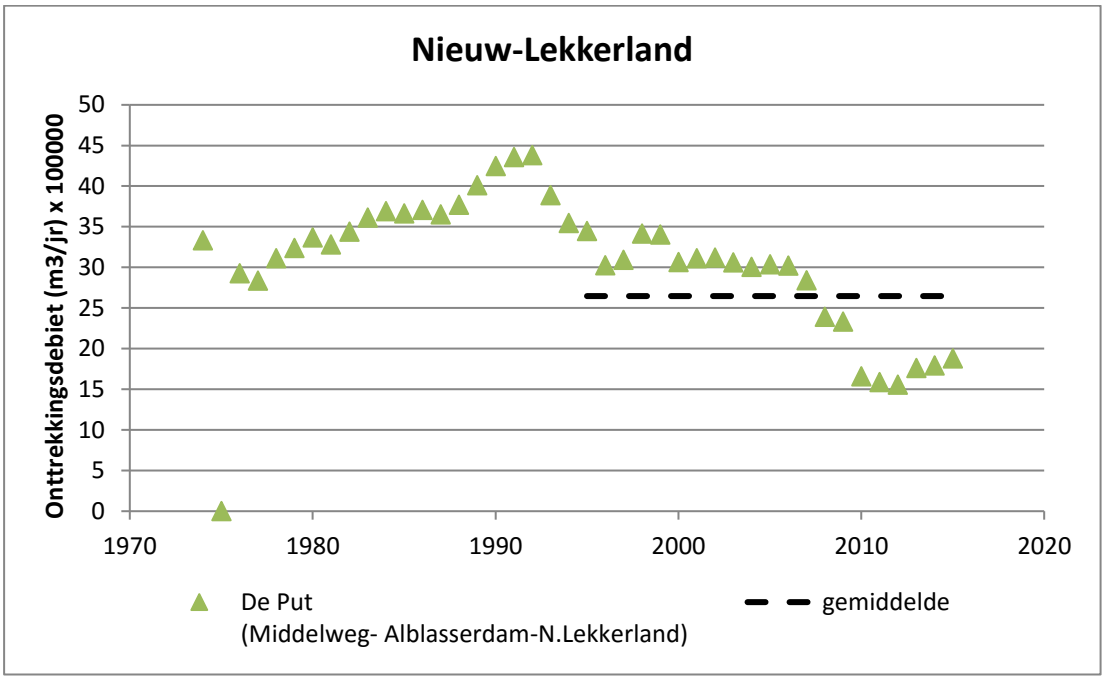
Gemaakt op 12-08-2016

Oasen Drinkwater
Nieuwe Gouwe O.Z. 3
2801 SB Gouda
T 0182 59 35 30
www.oasen.nl

TOP10NL Esri Nederland, Kadaster 2016

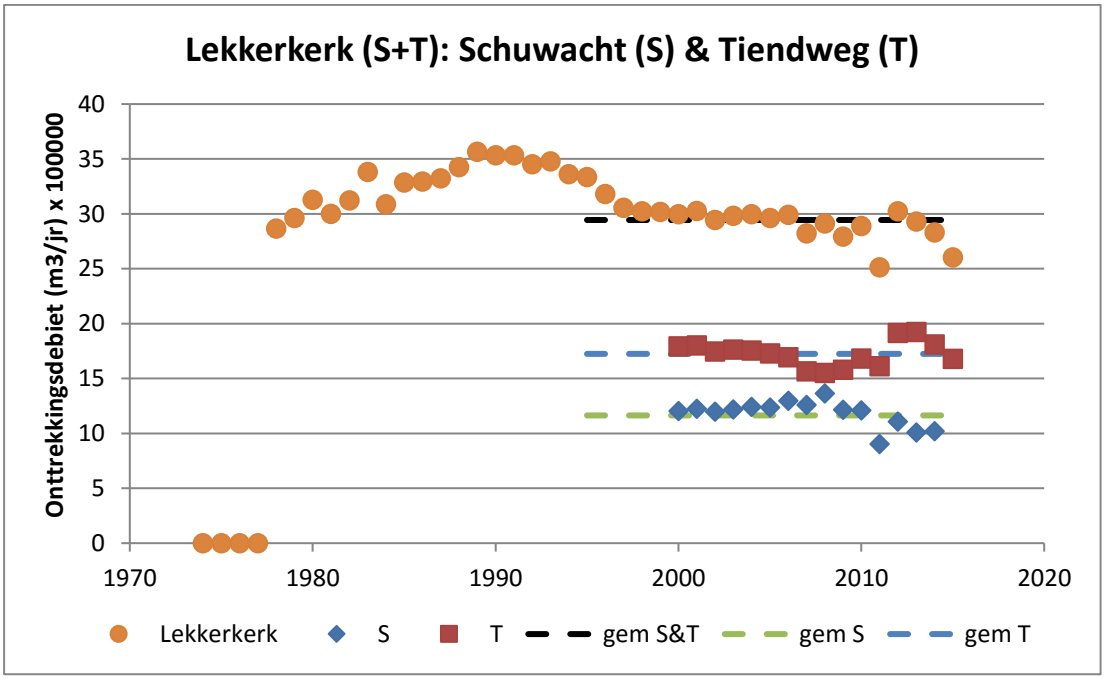


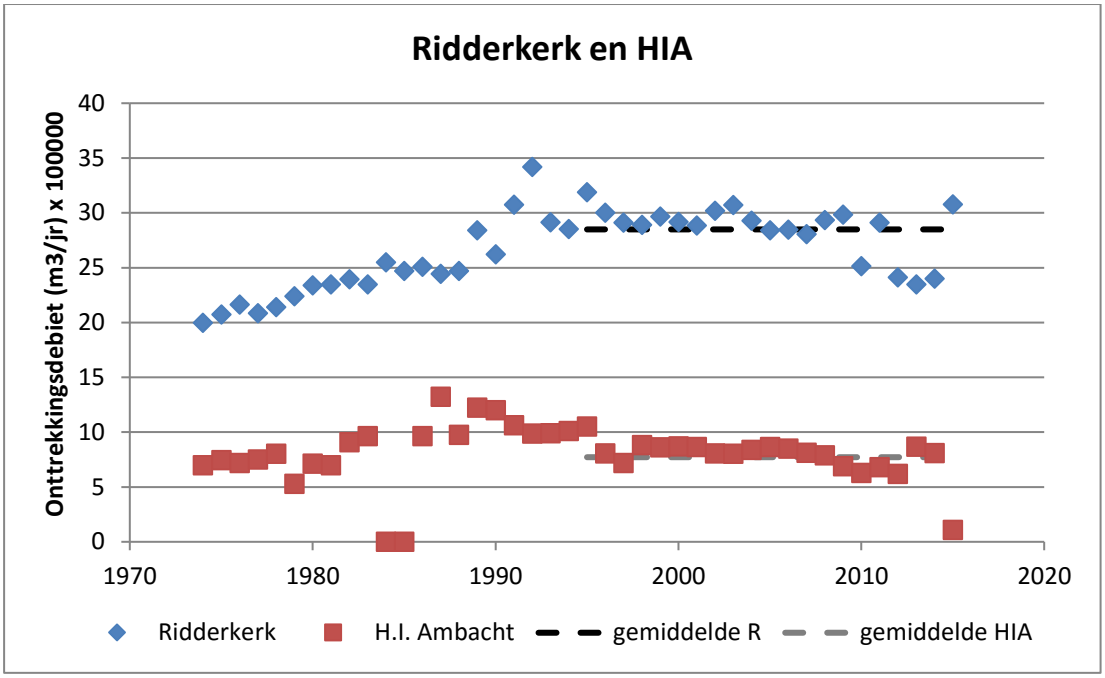
Bijlage 2: Onttrekkingsgegevens van winvelden Nieuw-Lekkerland, Lekkerkerk, Ridderkerk en HIA, Zwijndrecht.

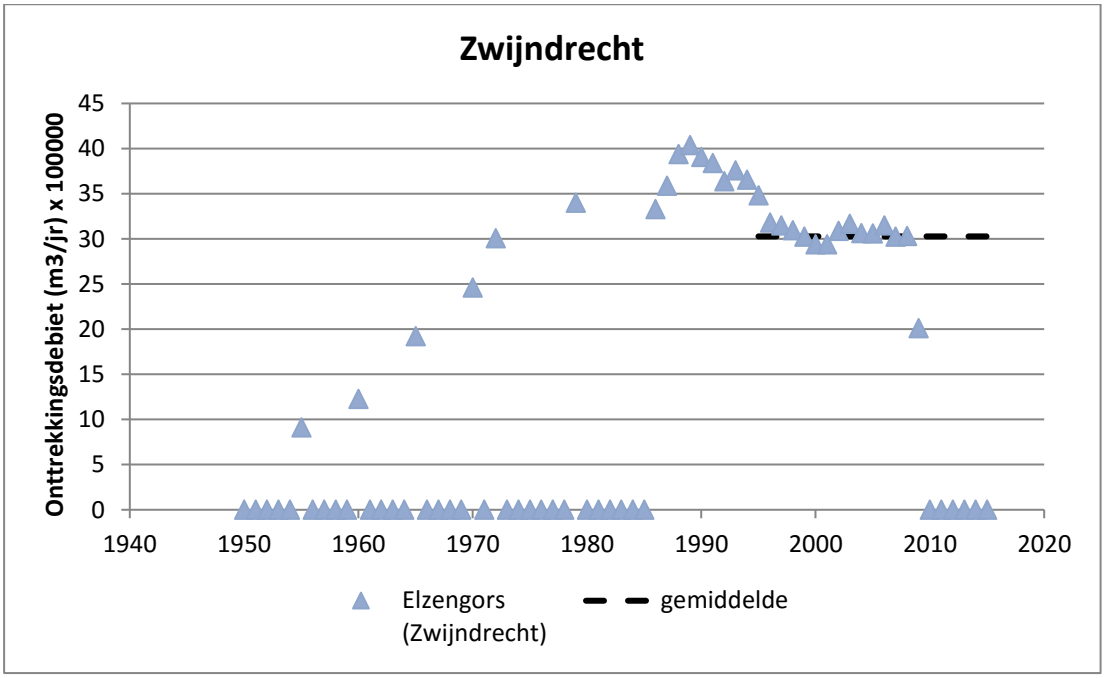


oaseo drinkwater

14 November 2016



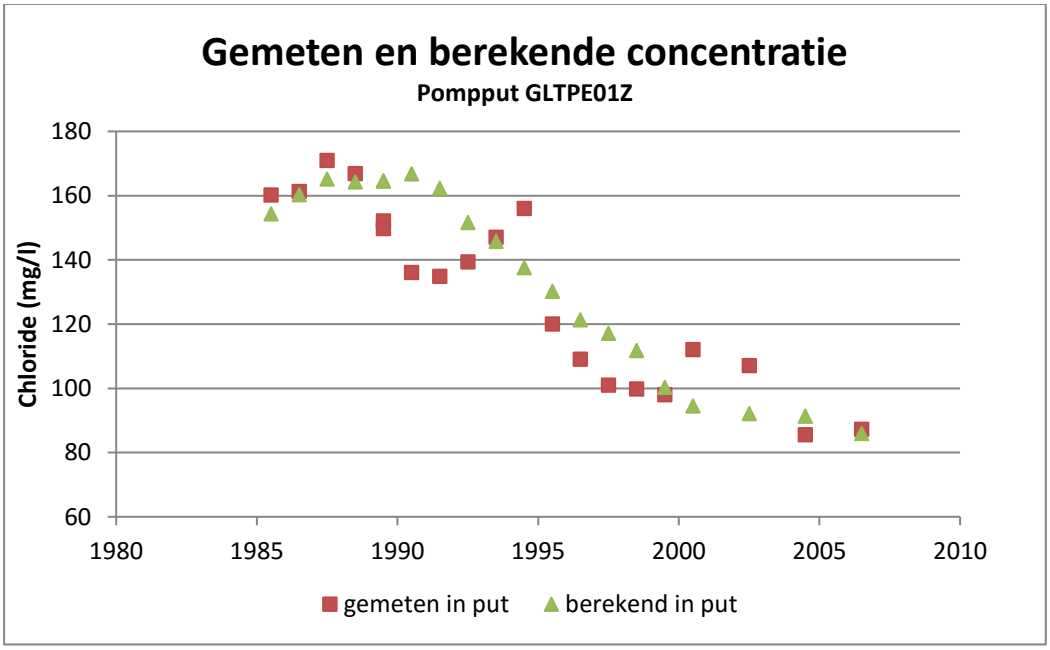

Ridderkerk en HIA
Onttrekkingsdebiet (m3/jr) x 100000
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1970
1980
1990
2000
2010
2020
Ridderkerk
H.I. Ambacht
gemiddelde R
gemiddelde HIA


Zwijndrecht
Onttrekkingsdebiet (m3/jr) x 100000
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
Elzengors (Zwijndrecht)
gemiddelde

Bijlage 3: Validatie van berekeningsmethode

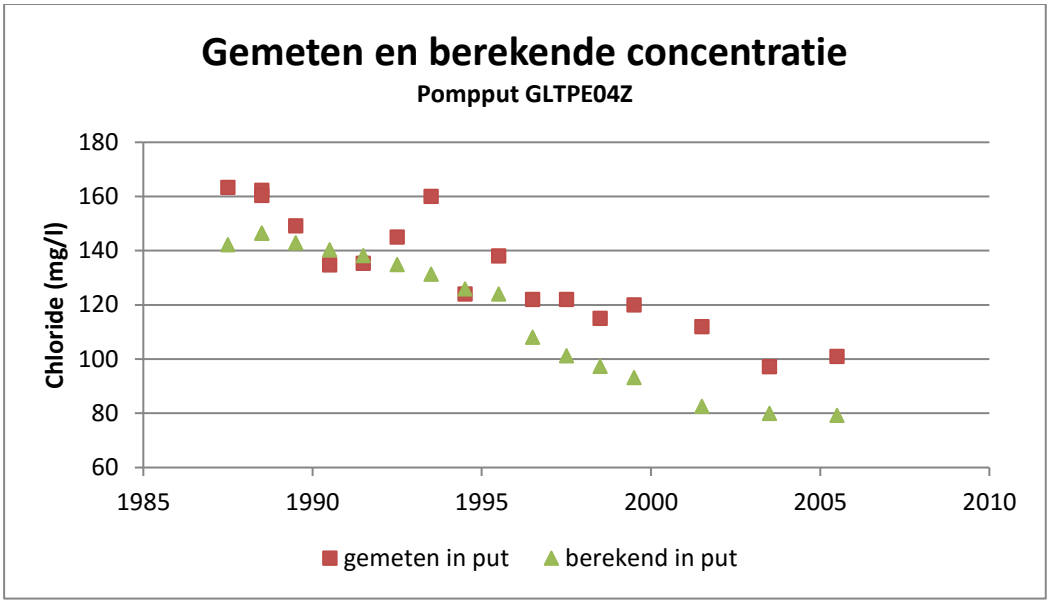
De berekeningsmethode is gevalideerd door dezelfde berekening uit te voeren voor het eveneens conservatieve chloride. Van chloride zijn zowel langjarige metingen in de individuele pompputten als in de rivier. Hiermee is dus te controleren of de grondwatermodelberekeningen kloppen.

De figuren 21, 22 en 23 geven de resultaten voor een drietal pompputten van het winveld Lekkerkerk-Tiendweg. De berekende chlorideconcentraties in de pompputten komen goed overeen met de gemeten chlorideconcentraties. In grote lijn laten de berekende en gemeten waarden dezelfde trend door de tijd zien. In Figuur 24 zijn de berekende en gemeten chlorideconcentraties in een spreidingsdiagram tegen elkaar uitgezet en is de verklaarde variantie berekend. Hoe dichter de verklaarde variantie bij 100% ligt, hoe sterker de onderlinge correlatie. Voor de drie pompputten blijkt dat de verklaarde variantie tussen gemeten en berekende waarden rond de 70% tot 80% is. Er is dus een duidelijke positieve correlatie. De berekeningen komen sterk overeen met de metingen.

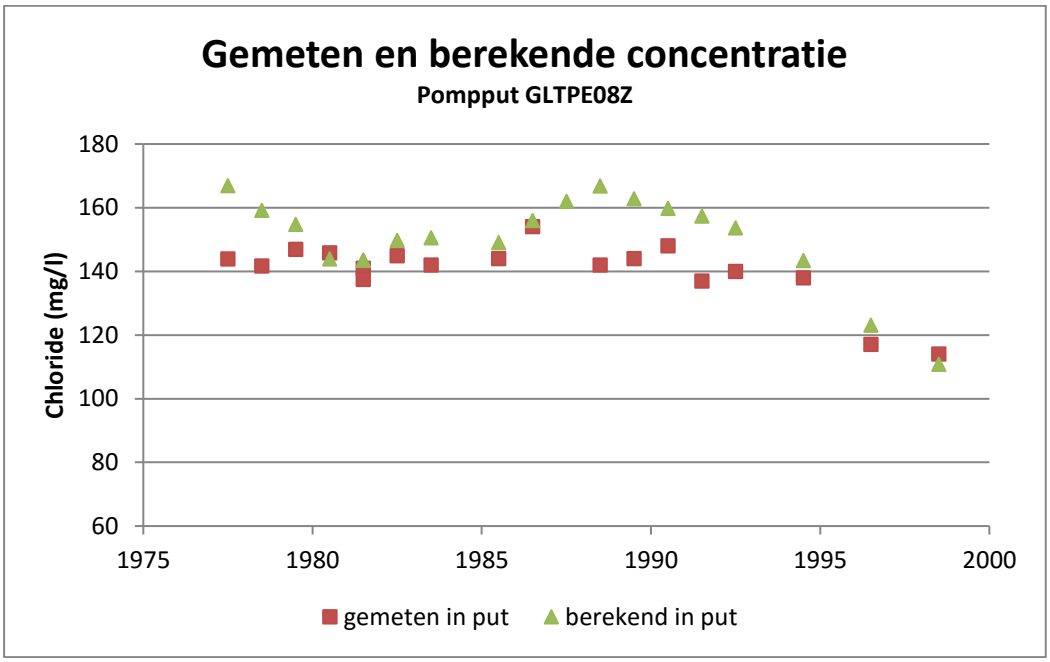


Figuur 21: Berekende en gemeten concentraties in pompput 1van Tiendweg voor de periode 1985-2006

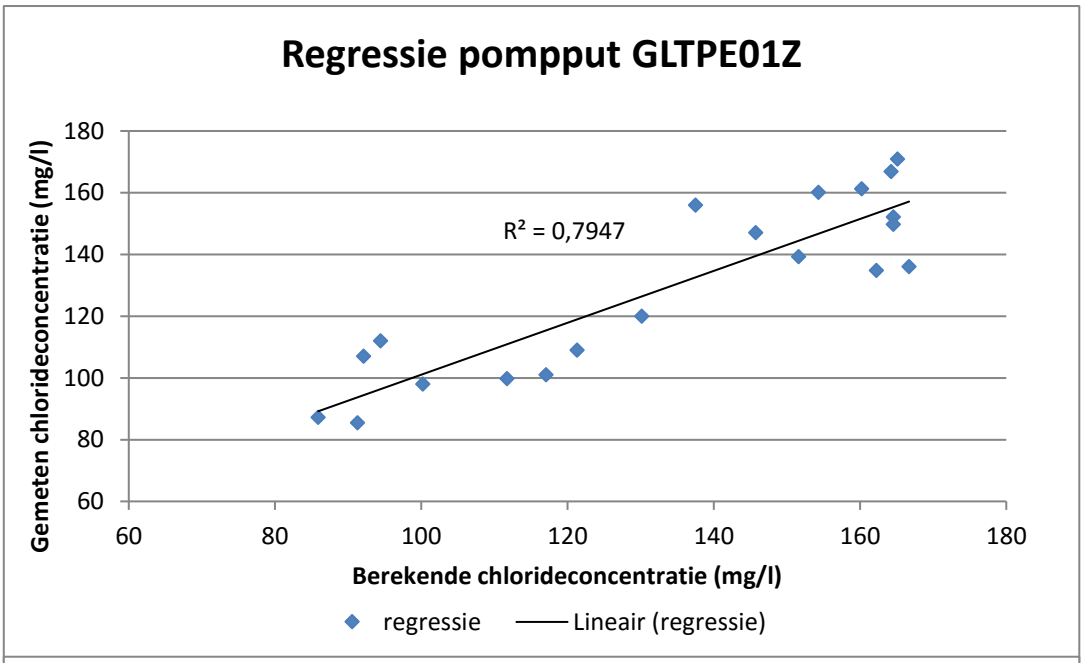
14 November 2016

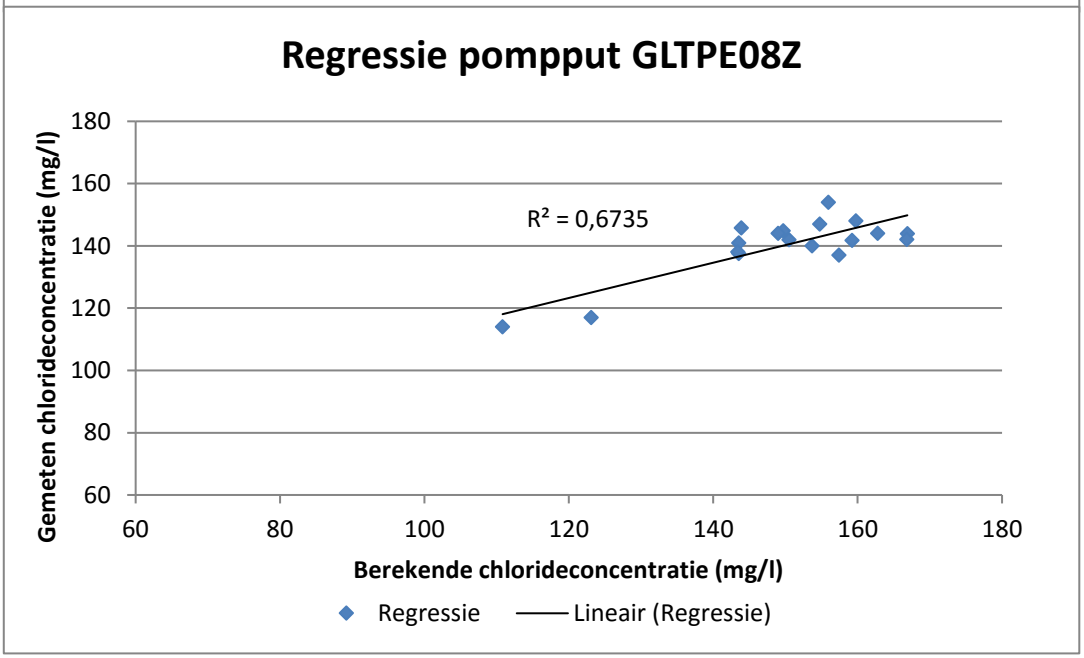


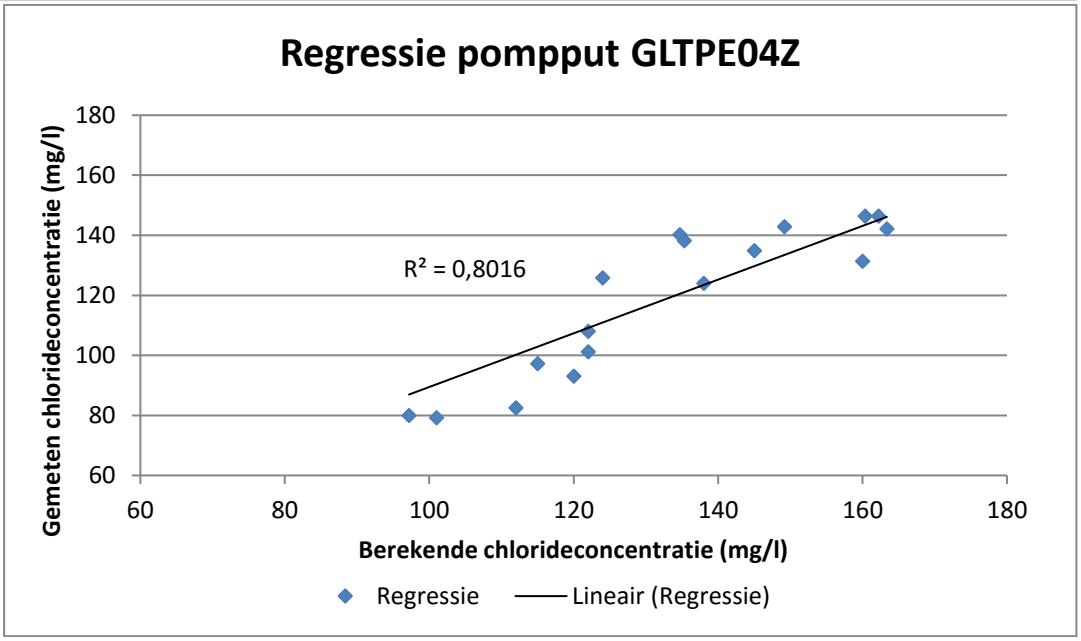
Figuur 22: Berekende en gemeten concentraties in pompput 4 van Tiendweg voor de periode 1985-2006



Figuur 23: Berekende en gemeten concentraties in pompput 8 van Tiendweg voor de periode 1977-1998







Figuur 24: Regressie tussen gemeten en berekende chlorideconcentraties in drie pompputten van Tiendweg