



Perfluorerade alkylsubstanser (PFAS) – i stort, i smått, och i Vättern

Ingrid Ericson Jogsten

Vätterndagen
9 november, 2017

MTM Forskningscentrum

Analys av miljögifter

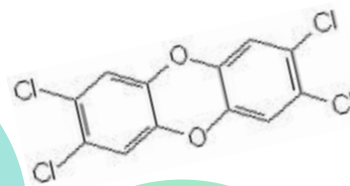


Giftfri miljö – en miljö vi kan leva i utan att bli sjuka

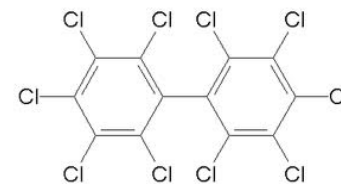
Vända utvecklingen och skapa goda förutsättningar för en hållbar miljö och en bättre folkhälsa



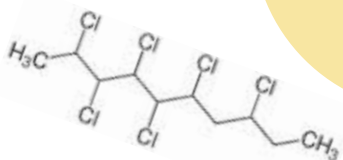
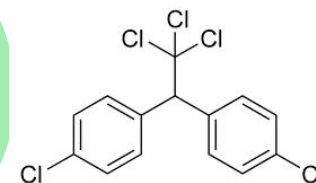
Dioxins



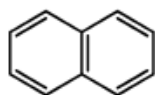
PCBs



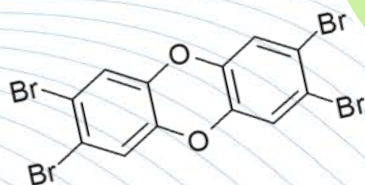
Pesticides



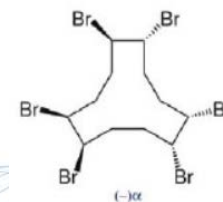
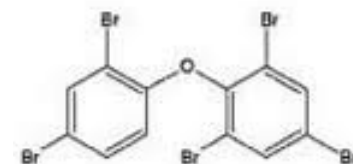
PAH



Brominated dioxins



Brominated
flame
retardants
(PBDEs och
nya BFR)



Dagens presentation

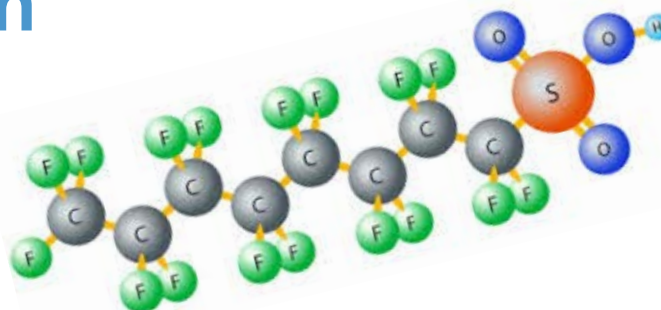
Vad är PFAS?

Utgör de något problem?

Var finns de? Hur sprids de?

Hur ser det ut i Vättern?

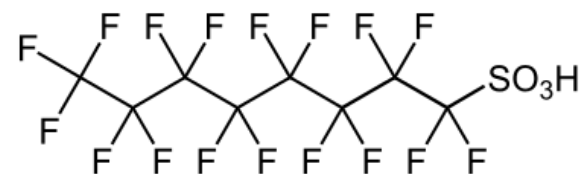
- Vad har vi gjort?
- Vad planerar vi att göra?



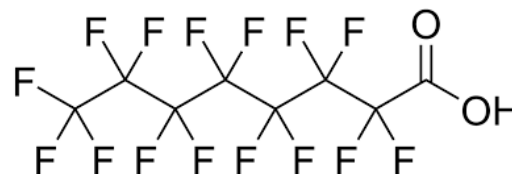
Högfluorerade kemikalier

- Per- och polyfluorerade alkylsubstanser = PFASs (>3000)
 - Fluorerad kolkedja, C1-C18 med funktionell huvudgrupp
- Antropogena ämnen med unika egenskaper
 - Fett-, vatten- och smutsavvisande

- PFOS = perfluoroktansulfonat



- PFOA = perfluoroktansyra





Egenskaper och effekter

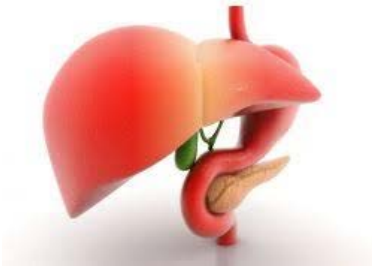
- PFASs är mycket stabila i vår miljö (Persistenta)
- Lång halveringstid i människa (baserat på Ronnebystudien¹)
 - PFOA 2.7 år, PFHxS 5.3 år, PFOS 3.4 år
- PBT/vPvB
 - Bioackumulerande: tas upp av levande organismer
 - Toxiska
 - vP/vB: very persistent/very bioaccumulative chemical i enlighet med EU:s kemikalielagstiftning Reach
- PFOS listad under Stockholmkonventionen, PFHxS föreslagen 2017
- Påverkan på människors hälsa beror på vilka ämnen vi utsätts för, vilken koncentration och när, inklusive hur länge.

¹ Ying Li. Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. TECHNICAL REPORT No 2:2017.

Toxicitet: studier på människors och djurs hälsa

Djurstudier (höga exponeringsnivåer)

Leverpåverkan:
storlek och funktion



- Utvecklingseffekter
- Påverkan på reproduktion
- Minskad födelsevikt

Påverkan på hormonsystemet:
minskad testosteronproduktion
påverkan på sköldkörteln

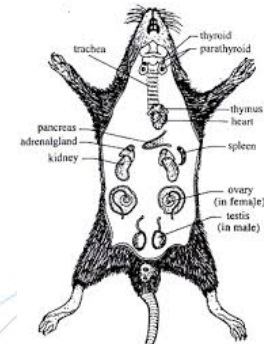


Fig. 19.12 / Rattens sp. Endocrine glands

Påverkan på människors hälsa

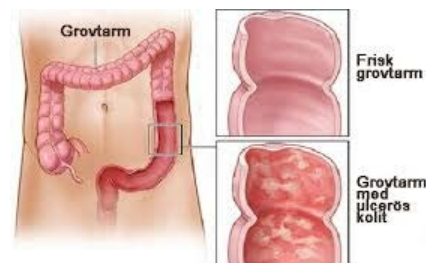
Havandeskapsförgiftning
och högt blodtryck under
graviditet



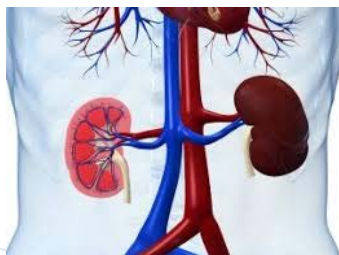
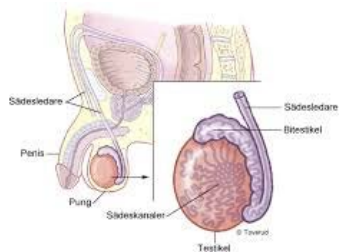
Fettmetabolism



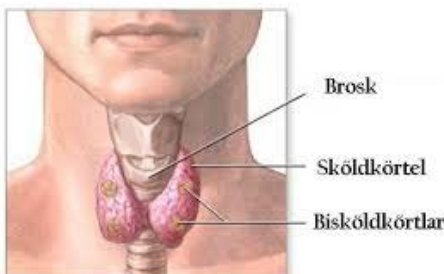
Ulcerös kolit



Cancer: testikel, njure



Påverkan på sköldkörteln



Källor till PFAS i miljön

- Tillverkning av varor och kemiska produkter
 - textilier, rengöringsmedel, papper, brandsläckningsskum, etc.
- Industriella processer
 - metallbearbetning
- Användning
 - hydraulolja, brandsläckningsskum, etc.
- Atmosfärisk deposition
- Avfall
 - avloppsreningsverk
 - avfallshantering
 - deponier

Möjliga och bekräftade punktkällor

(IVL 2016)

~2000 bekräftade och misstänkta punktkällor

- Brandövningsplatser
- Flygplatser
- Industrier
- Farligt avfallsanläggningar
- Deponier
 - 218 aktiva
 - 135 nedlagda

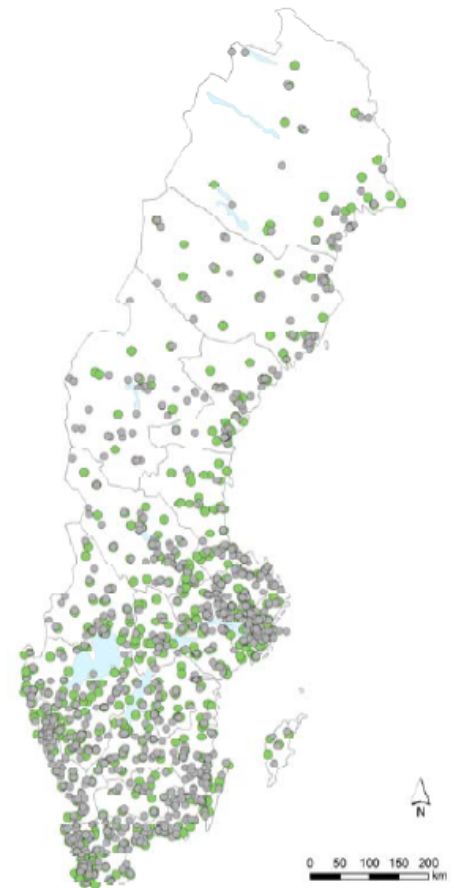
NATURVÄRDSVERKET RAPPORT 6709
Högfluorerade ämnen (PFAS) och bekämpningsmedel
En sammantagen bild av förekomsten i miljön

Möjliga och bekräftade föroreningskällor till PFAS-utsläpp

- Misstänkta föroreningskällor (ingen rapporterad utsläppsmängd)
- Föroreningskällor med kända utsläpp

Kartan visar geografisk spridning av föroreningskällor där utsläpp av PFAS misstänks eller har bekräftats.

Merparten av föroreningskällorna med kända utsläpp utgörs av större bränder och avloppsreningsverk. Övriga föroreningskällor som visas i kartan är brandövningsplatser, flygplatser, industrier, deponier och anläggningar för farligt avfall.



Figur 8. Kända och potentiella källor till PFAS. Källa: IVL 2016.

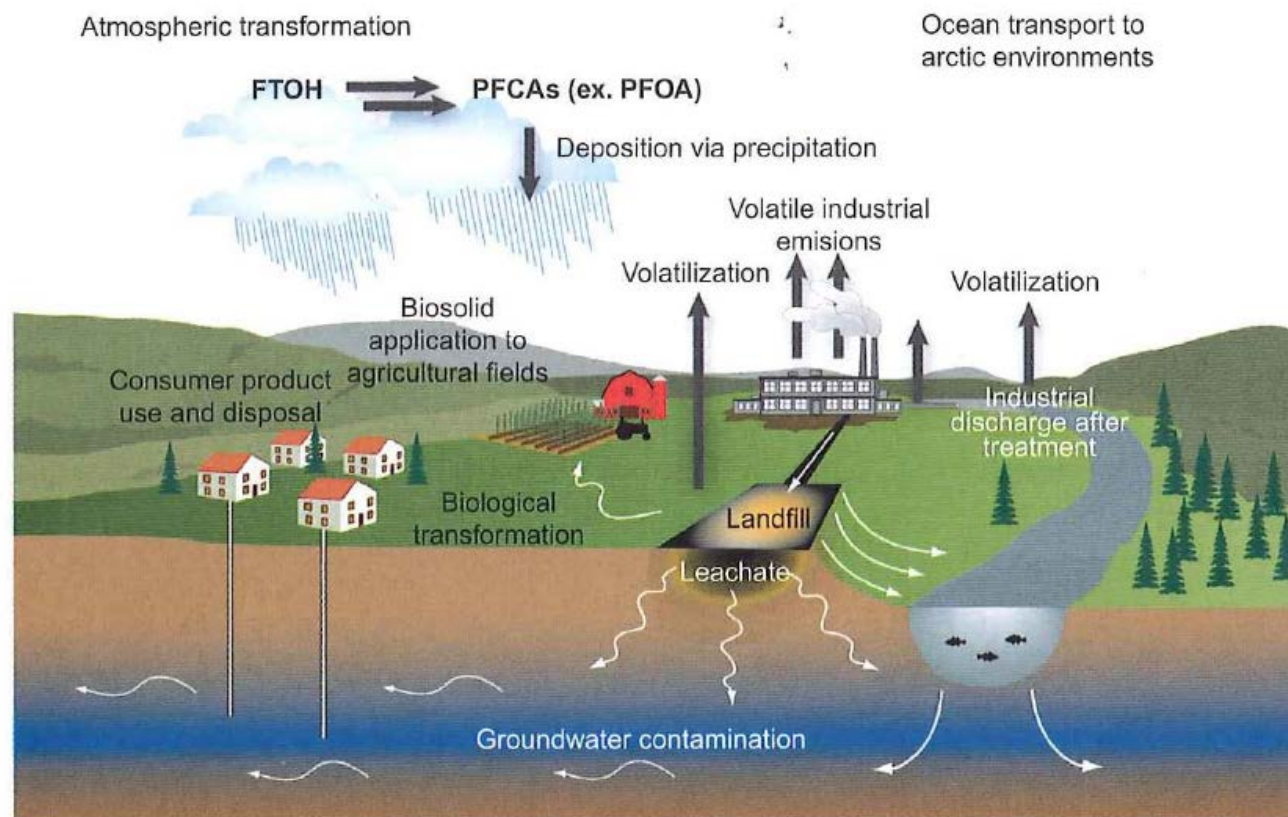
PFAS i miljön

- Sammanställning av befintlig data
- Provtagning av ca 500 nya lokaler i samarbete med länsstyrelsen
- Fokus på yt- och grundvatten
 - 164 st grundvatten
 - 285 st ytvatten
 - 10 st screeningsjöar
 - 13 st utgående vatten WWTP
 - 10 st lakvatten från deponier

Σ PFAS₂₆ provtagning 2015

Hur sprids de i miljön?

- Långväga transport via både luft och havsströmmar



Var finns PFAS?

ÖVERALLT!



Hur ska den enskilde konsumenten tänka?

- popcornpåsen?
- mattan?
- funktionskläderna?
- maten?
- dricksvattnet?



Hur får vi i oss PFAS?

Källor

Konsumentprodukter

Inomhusluft

Hushållsdamm

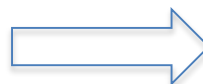
Dricksvatten

Föda



Förekomst i människa

Intag



Födointag
Intag av dricksvatten
Hudupptag
Inhalation



Utsöndring

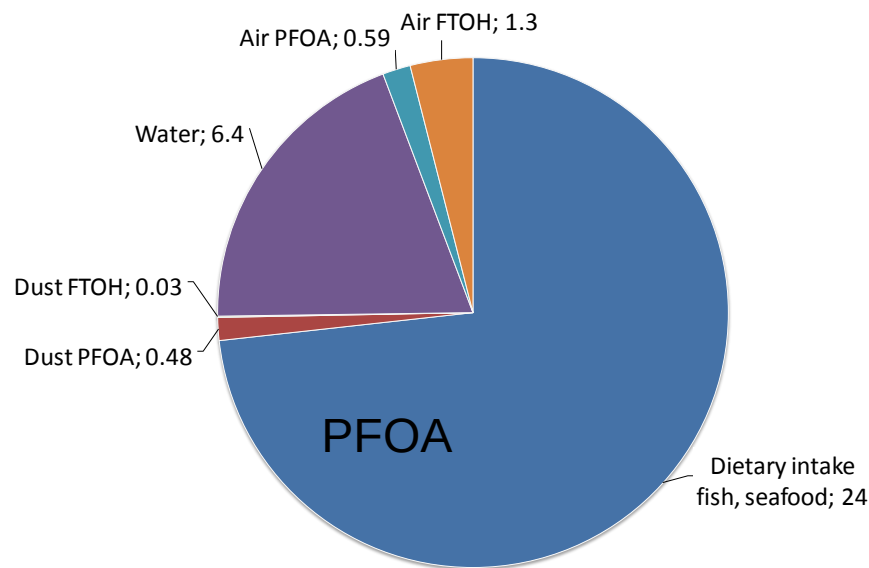
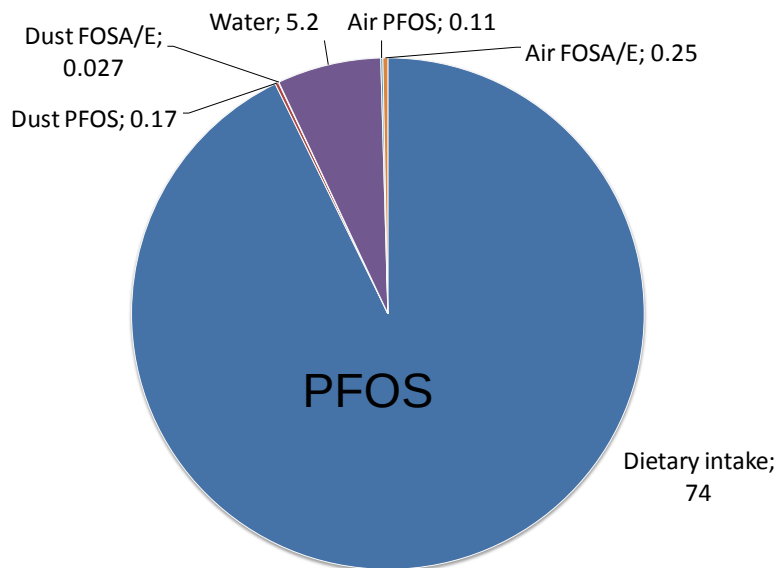
urin
amning
(blod)

Vilka är de viktigaste exponeringsvägarna?

Hur får vi i oss PFAS?

- Maten är den främsta källan till exponering för högfluorerade kemikalier.
 - Kontaminerat dricksvatten
 - Mat med höga halter PFAS: ex fisk och skaldjur
 - Mat med förpackningar behandlade med PFAS: popcorn, snabbmat
- För barn är exponeringsvägarna annorlunda
 - Inomhusmiljön: damm och luft
- Yrkesexponerade

Människors exponering för miljögifter mat, dricksvatten och inomhusmiljön (damm och luft)



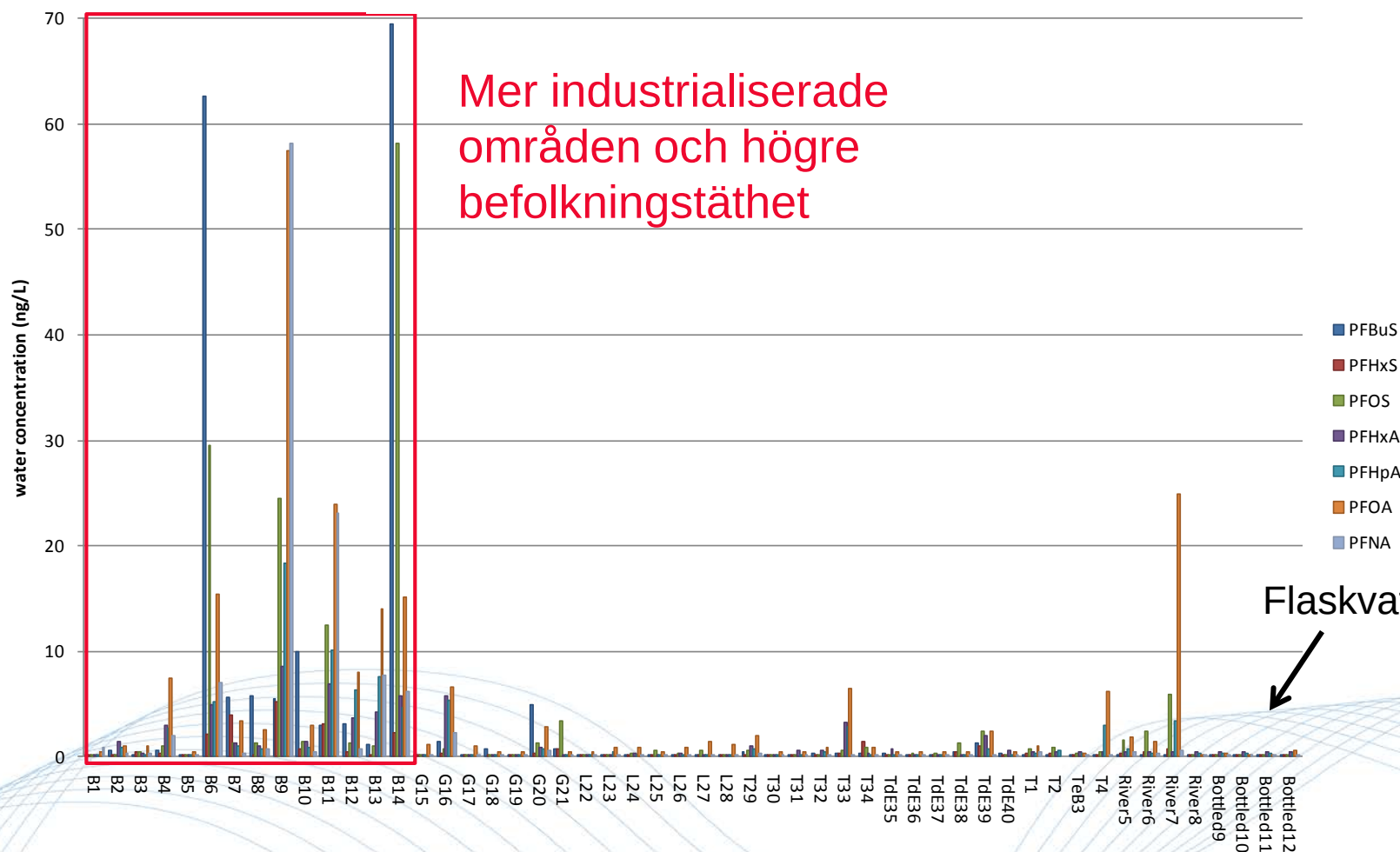
Maten är den främsta källan till människor PFAS-exponering.

Dricksvatten och hushållsdamm utgör en mindre del av den totala exponeringen.

För kontaminerade områden kan dricksvattnet utgöra den huvudsakliga exponeringen.

Högkonsumenter av fisk från förorenade områden kan vara extra utsatta.

PFAS i dricksvatten från Katalonien



Förorenade dricksvattentäkter i Sverige

Kallinge

Tullinge

Uppsala



Foto: Anna Larsson/Sveriges Radio

Gränsvärden för PFAS i dricksvatten

- Gränsvärde: **90 ng/L** (Svenska Livsmedelsverket)
 - Summan av PFAS-11;
PFASs; C4, C6, C8
PFCAs; C4-C10
6:2 fluorotelomersulfonate.
- Aktionsnivå: **900 ng/L**
 - Vatten ska inte användas som dricksvatten.
 - Rekommendation att sänka halterna så långt under 90 ng/L som möjligt.
- EU direktivet: AA-EQS-värde i färskvatten för PFOS **0.65 ng/L**.

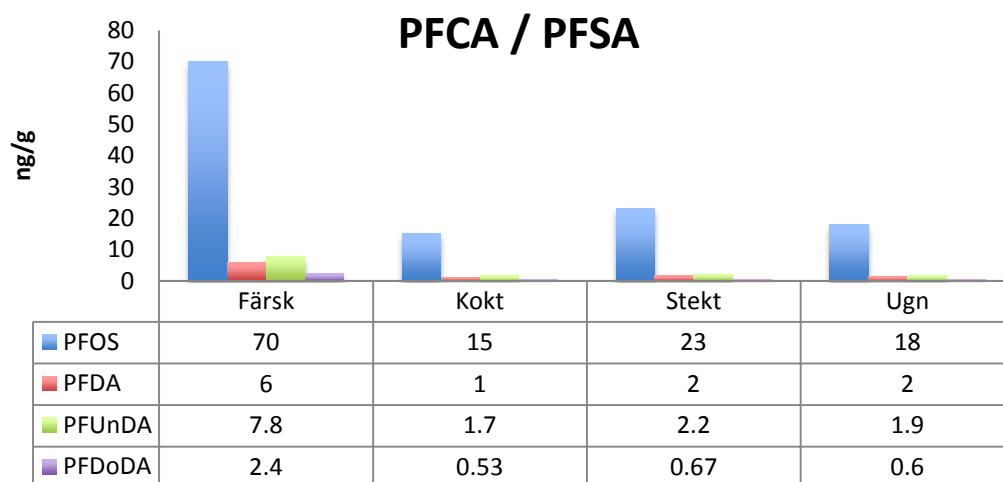


PFAS i Vättern

- Tillagningsmetodens påverkan på perfluorerade ämnen i Vätternröding (Alice Rasmussen, 2014)
- PFAS-halter i fisk (2015)
- Trofisk transport av PFAS via glacialrelikta kräftdjur (Malin Bergman, 2017)
 - PFAS i sediment
 - PFAS i vatten
 - PFAS i biota: glacialrelikter, fisk
- Ultrakorta PFAS (Malin Kvist, Maria Björnsdotter, 2017)

Tillagningsmetodens påverkan på perfluorerade ämnen i Vätternröding

Resultat: PFOS uppmättes i högst halt i både färsk och tillagad fisk.
Tillagad röding har lägre halter PFAS än färsk röding vilket tyder på att tillagningsmetoden påverkar PFAS



Tolerabelt dagligt intag

TDI för PFOS 150 ng/kg
EFSA (2008)

Motsvarar 3-5 portioner
tillagad fisk.

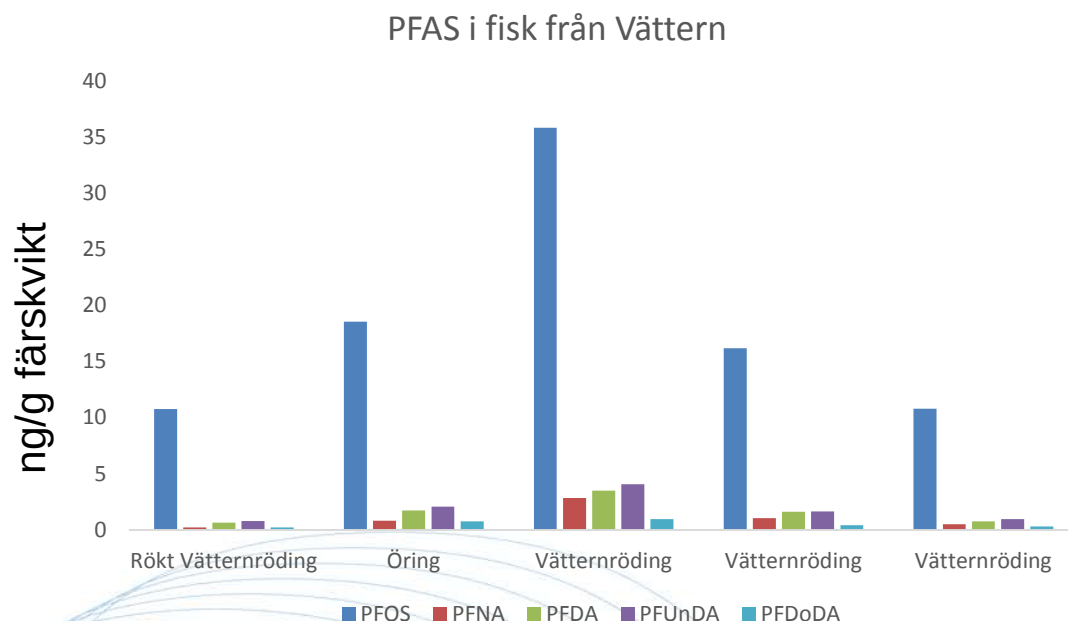
För färsk fisk omkring en
portion eller mindre.

EU gränsvärde (EQS) i biota
PFOS 9.1 ng/g

Halterna tyder inte på någon risk för normalconsumenter att överstiga tolerabelt dagligt intag (TDI) för PFAS vid konsumtion av Vätternröding.

PFAS-halter i fisk

Fem fiskar har analyserats för PFAS-ämnen
rökt Vätternröding, öring och Vätternröding (3 st)



PFOS: 10-35 ng/g

EU gränsvärde (EQS) i biota
PFOS 9.1 ng/g

Andra studier på svensk
matfisk visar att endast fisk
från bakgrundsjöar ligger
under gränsvärdet.

PFAS i näringskedjan från glacialrelikta kräftdjur

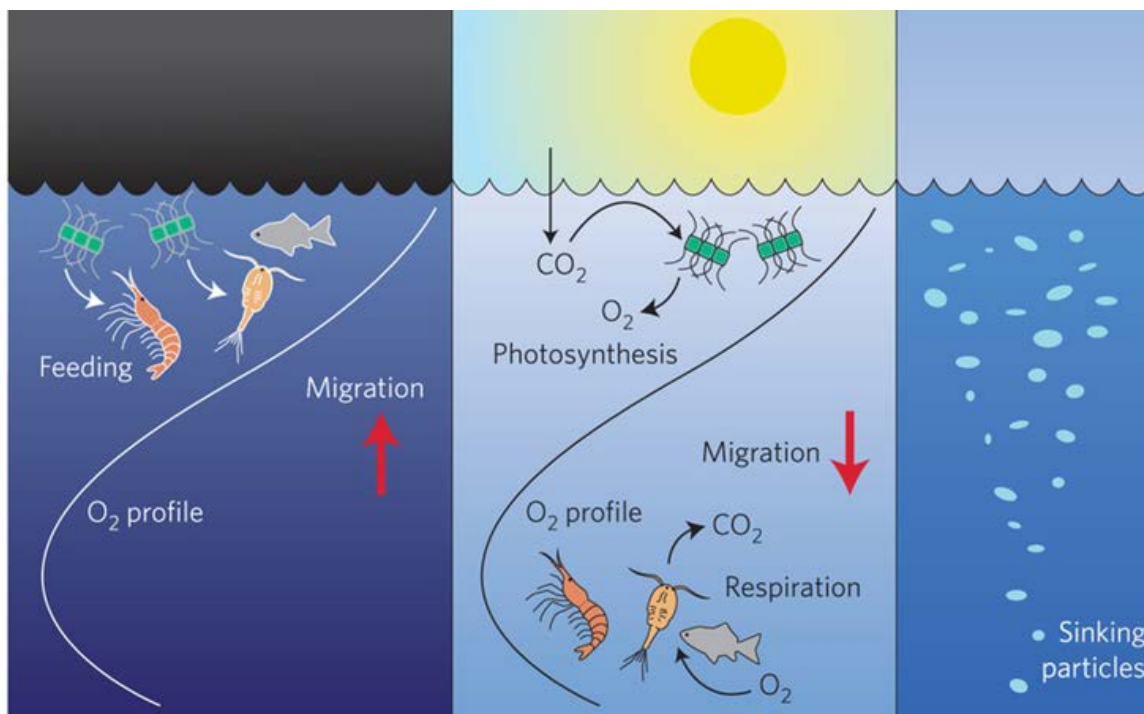
Glacialrelikter: "arter som befunnit sig inom samma geografiska område sedan istiden"

Pungräka, vitmärta, taggmärta

Nors, siklöja, röding, öring, lake



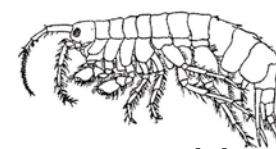
Salvelinus alpinus



Mysis relicta

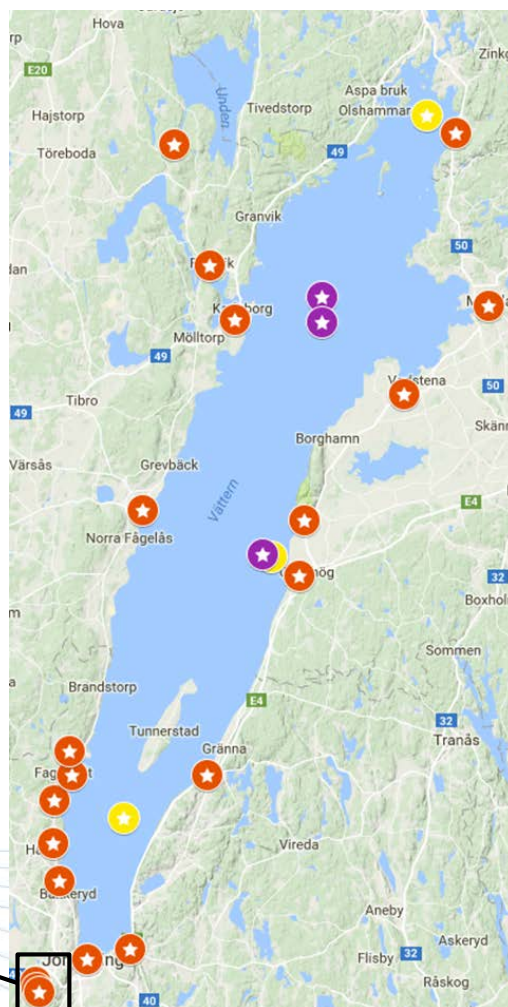


Monoporeia affinis



Pallasea quadrispinosa

Prover: ytvatten, sediment, biota



★ = Ytvatten ($n=20$)

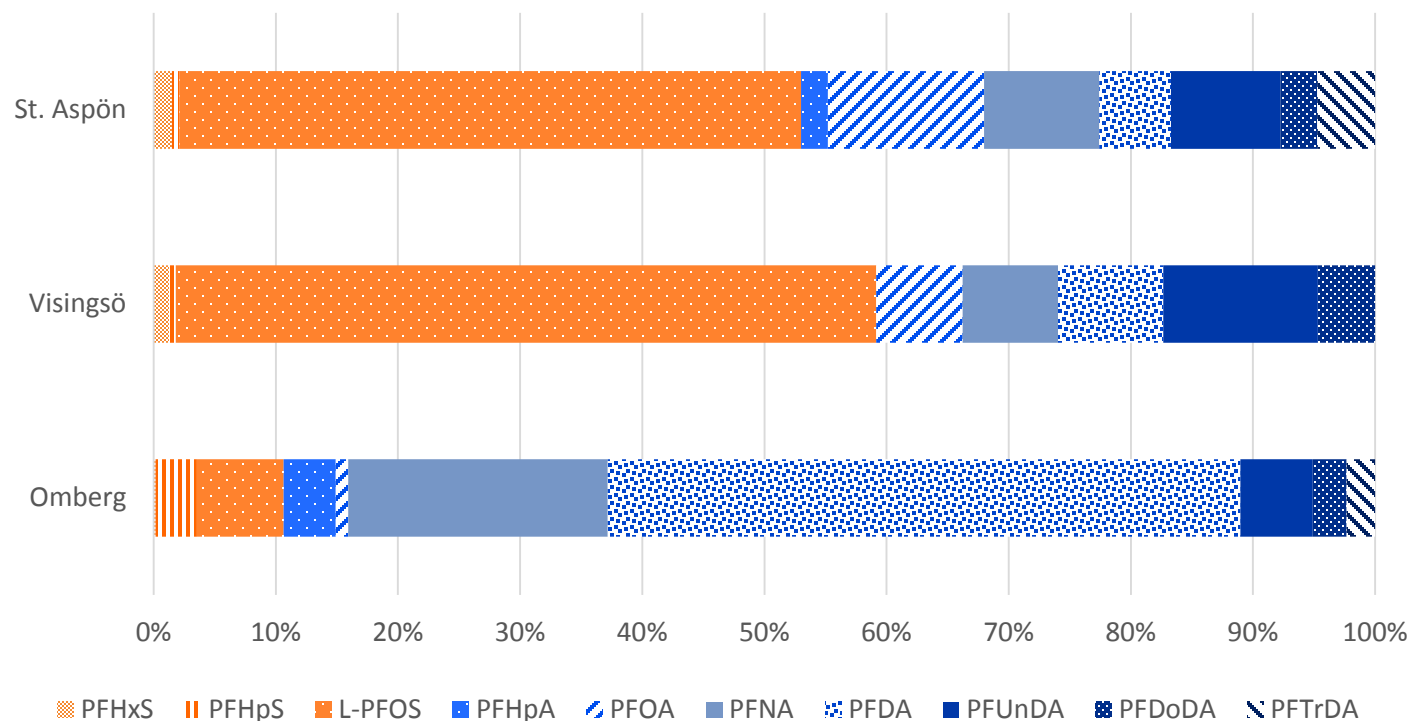
★ = Sediment ($n=3$)

★ = Biota

- 3 glacialrelikta kräftdjur
- 6 fiskarter

PFAS i sediment

Låga koncentrationer av upp till 10 olika PFAS uppmättes.



2.7 ng/g PFAS
 $\delta^{15}\text{N}$ 5.9‰

2.9 ng/g PFAS
 $\delta^{15}\text{N}$ 5.6‰

0.6 ng/g PFAS
 $\delta^{15}\text{N}$ 1.3‰

PFAS i ytvatten

PFAS uppmättes i 21 ytvattenprover (från 0.3 ng/L)

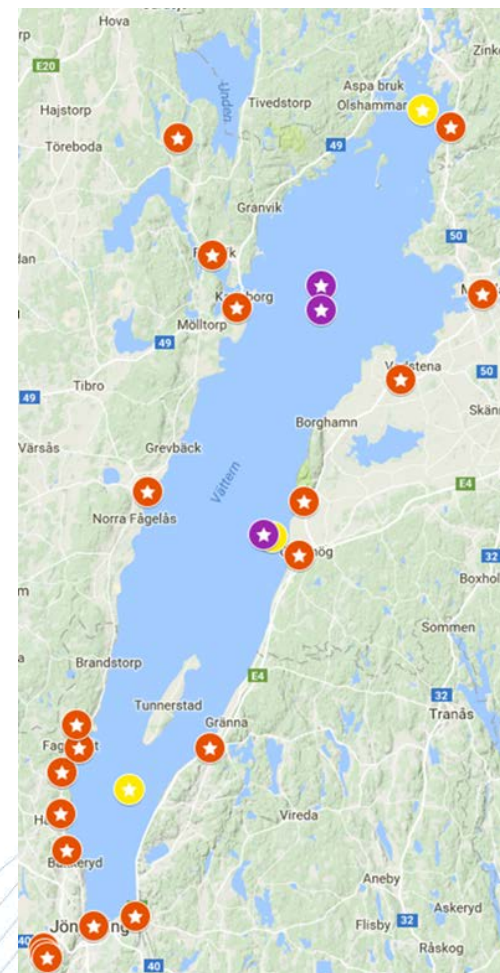
Högst halter uppmättes i området kring Axamo flygplats

Branddamm: 20 000 ng/L

Dike: 1 200 ng/L

Kärnebäcken (Karlsborgs flygplats): 658 ng/L

Sandserydsån (Axamo flygplats): 230 ng/L



EU:s vattendirektiv

Annual average environmental quality standard (AA-EQS)

Årsmedelvärde för sötvatten, PFOS <0.65ng/L

Orrnäsaån	0.79 ng/L
Domneån	0.99 ng/L
Omberg	1.5 ng/L
Huskvarnaån	1.3 ng/L
Motala ström	1.1 ng/L
Munksjön utlopp	3.1 ng/L
Forsaviken	1.4 ng/L
Sandserydsån	160 ng/L
Kärnebäcken	150 ng/L



Brandövningsplatser

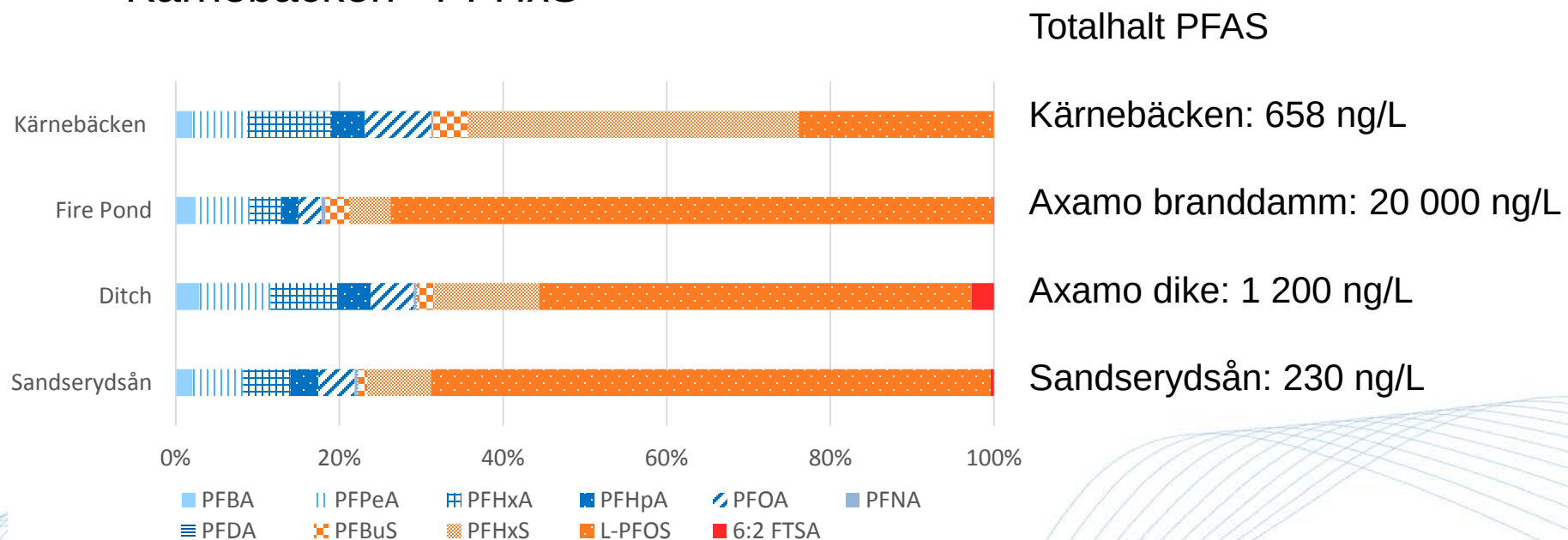
AFFF-användning

Homologmönster kan indikera källan till förorening

Axamo branddamm, dike och Sandserydsån har liknande mönster

Brandövningsplaster - användning av brandskum

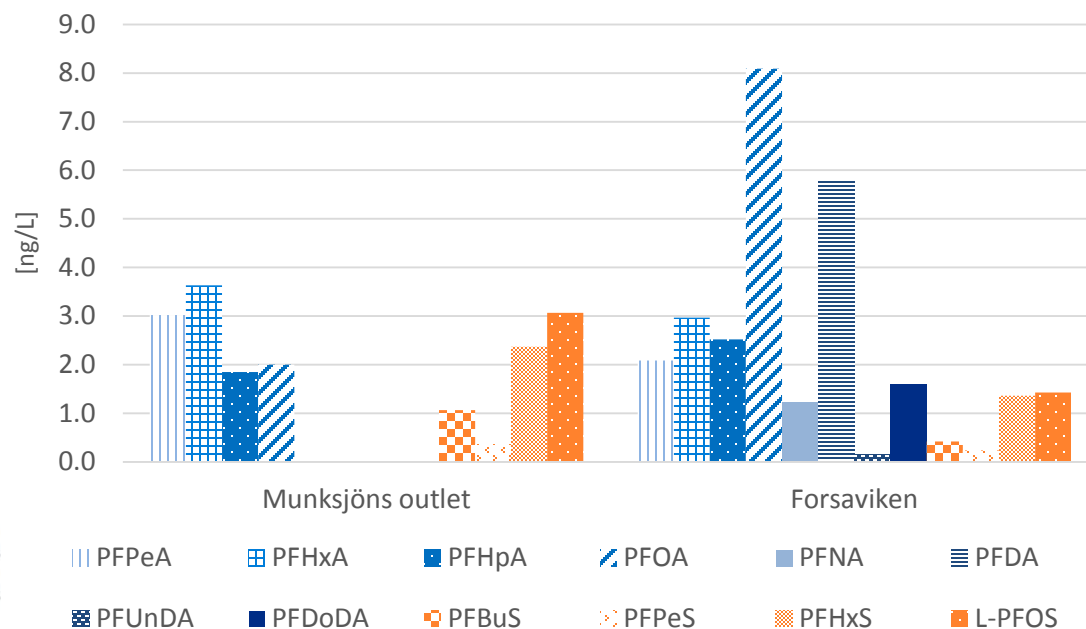
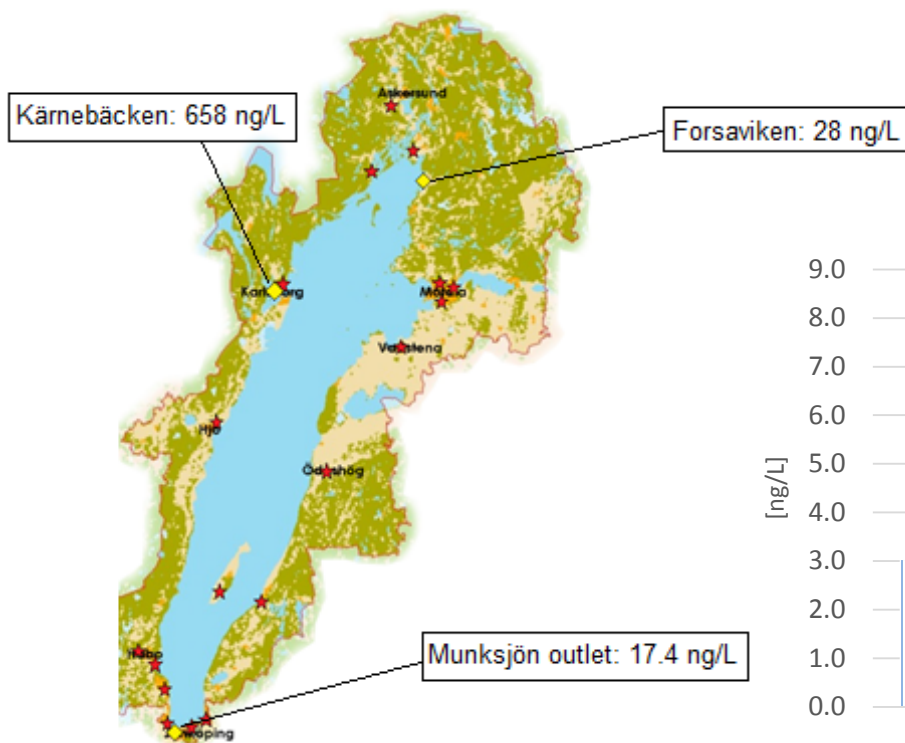
Kärnebäcken - PFHxS



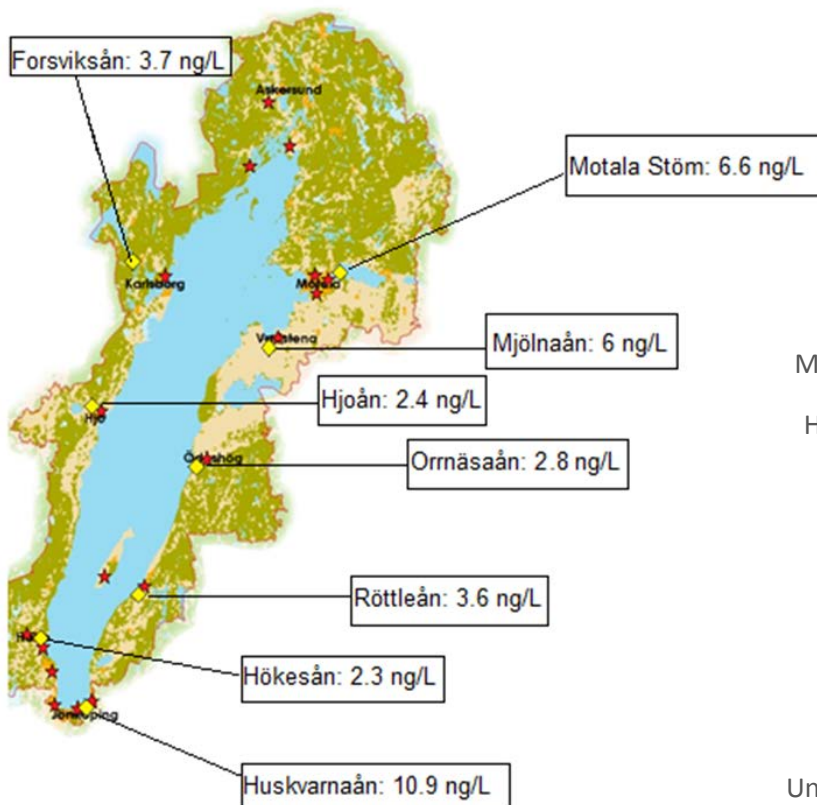
Förhöjda halter

Munksjön: reningsverk, population, många tänkbara källor

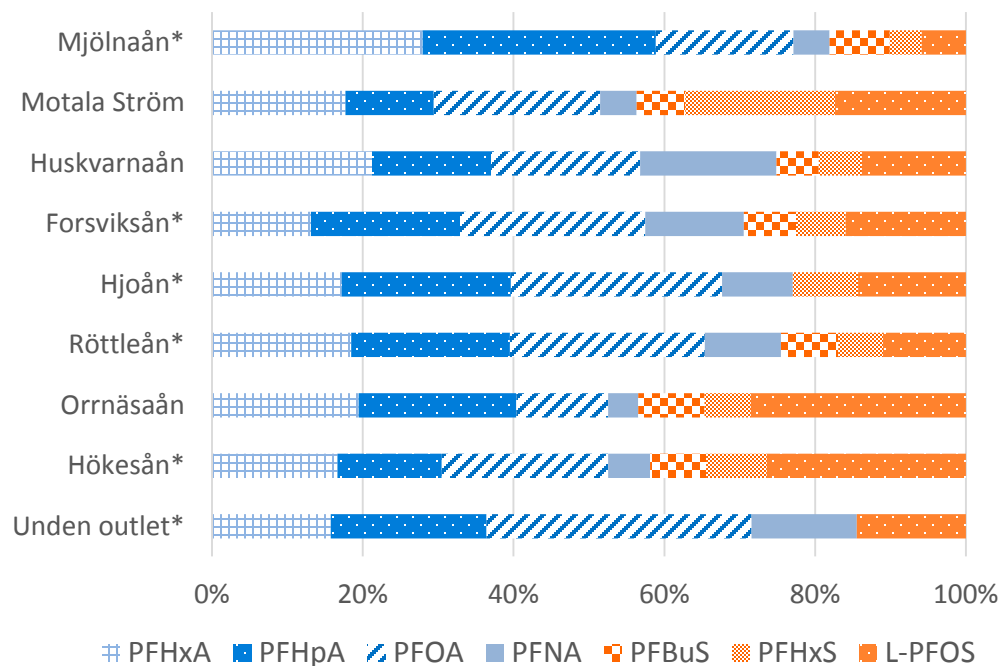
Forsaviken: pappersbruk?
OBS! Enbart en mätning



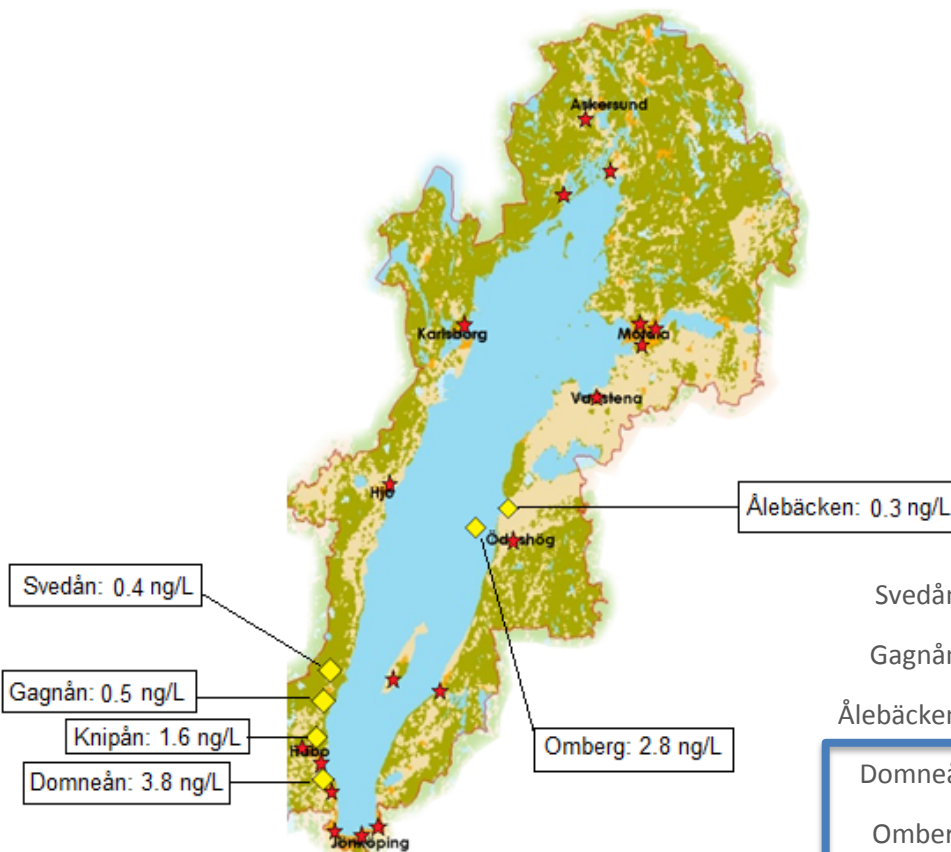
PFAS i vattendrag kring Vättern



Förhöjda halter, ingen klar källa
 Främst PFOA, PFHpA och PFHxA
 Även PFOS och PFHxS (Motala ström)

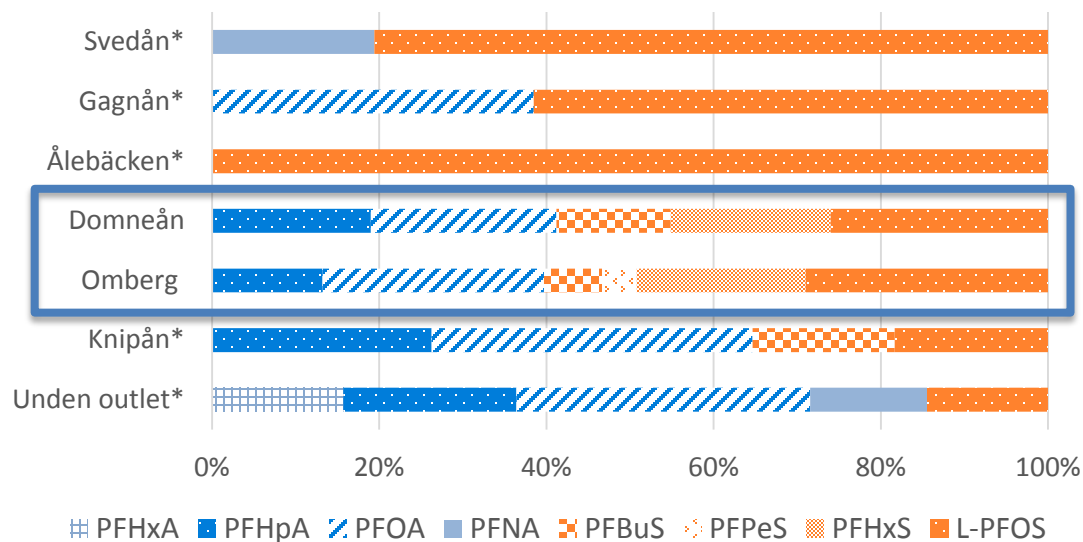


Låga halter



Koncentrationer nära respektive ämnes detektionsgräns
Flödesberoende?

Domneån 3.8 ng/L (25% PFOS)
Omberg 2.8 ng/L (30% PFOS)



PFAS i fisk och kräftdjur

Av total 22 PFAS-ämnen kunde 9 mätas i biota prover från Vättern.

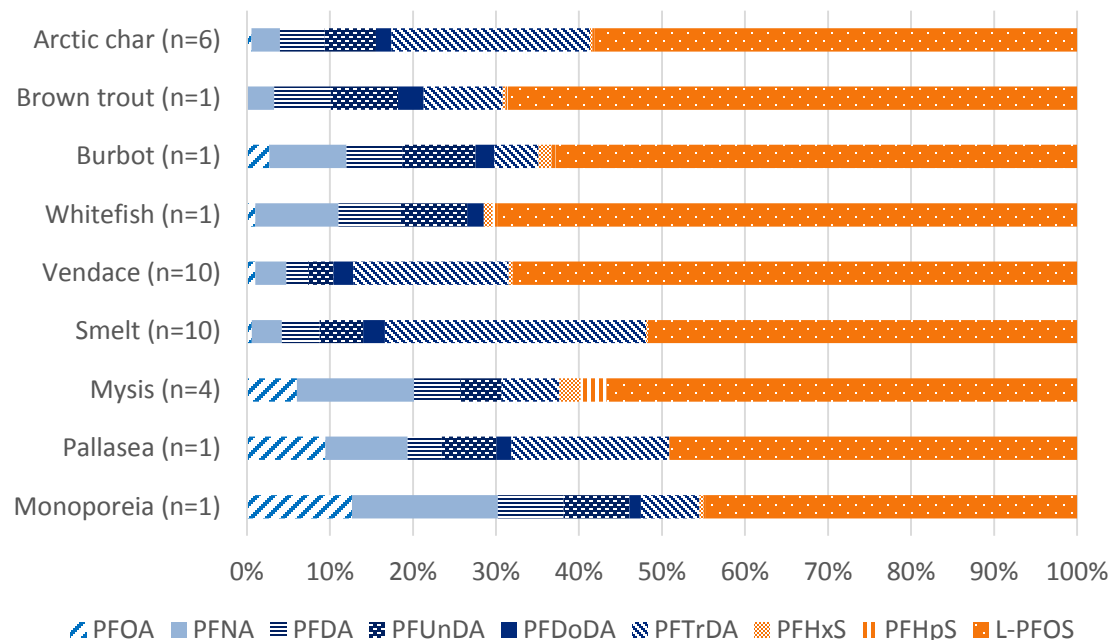
PFOS: 45-70% av sumPFAS, 8.4 – 96 ng/g

PFTTrDA: ~20%, 0.8 – 15 ng/g

Högst halter i vitmärla

Liknande mönster
bioackumulering
(stabila isotoper)

Långkedjiga PFAS
högre i näringskedjan



EU:s direktiv: PFOS i biota 9.1 ng/g

PFOS överskred EU direktivets gränsvärde om 9.1 ng/g för god vattenkvalitet i

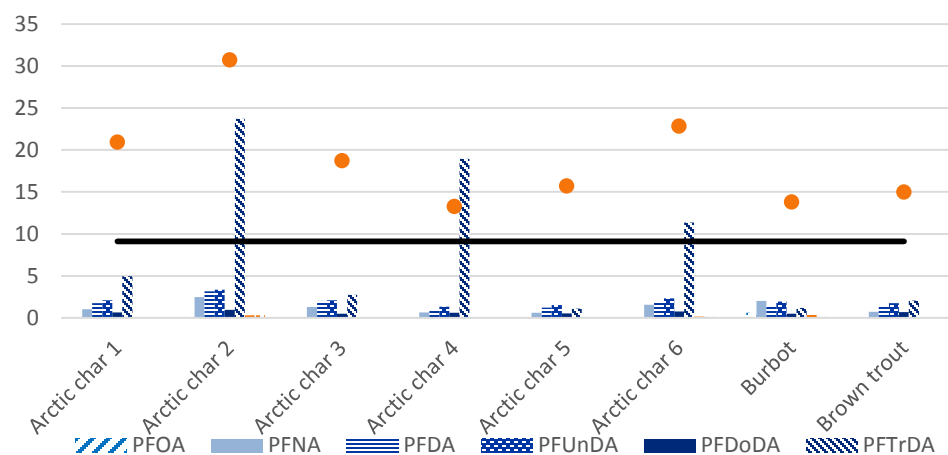
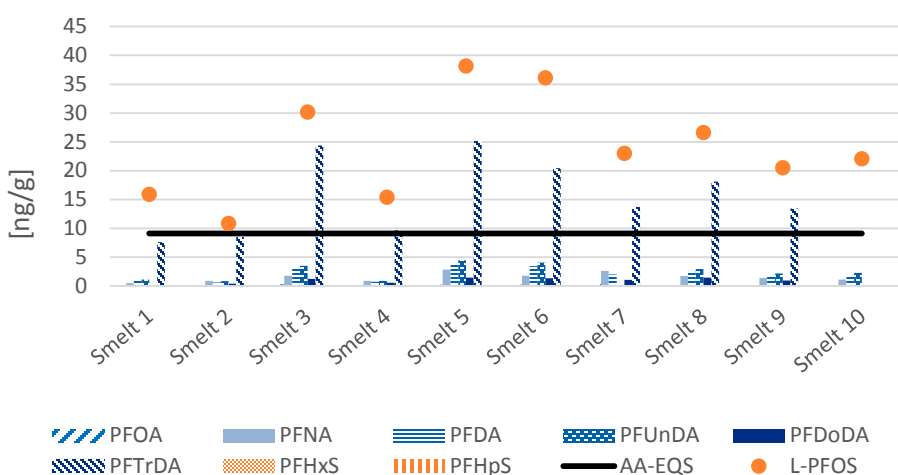
Nors (n=10): 11-38 ng/g

Röding: 16-31 ng/g

Öring, lake: 15 ng/g

Siklöja 14 ng/g (n=10)

Sik 14 ng/g



Sammanfattning och fortsatta studier

Höga PFAS-halter i vatten uppmättes vid punktkällor från användning av brandskum (Axamo, Sandserydsån, Kärnebäcken).

AA-EQS för PFOS >0.65 ng/g överskreds i ytterligare 7 prover.

I biota prover (fisk och kräddjur) uppmättes främst PFOS och högfluorerade (långkedjiga) karboxylsyror.

Glacialrelikter sprida högfluorerade kemikalier uppåt i näringskedjan.
PFOS, PFNA and PFTrDA biomagnifieringar.

Högst halter i vitmärla.

>9.1 ng/g PFOS i fisk.

Kommande studier

Månadsprover nederbörd Visingsö

- regnvatten
- passiv luftprovtagning

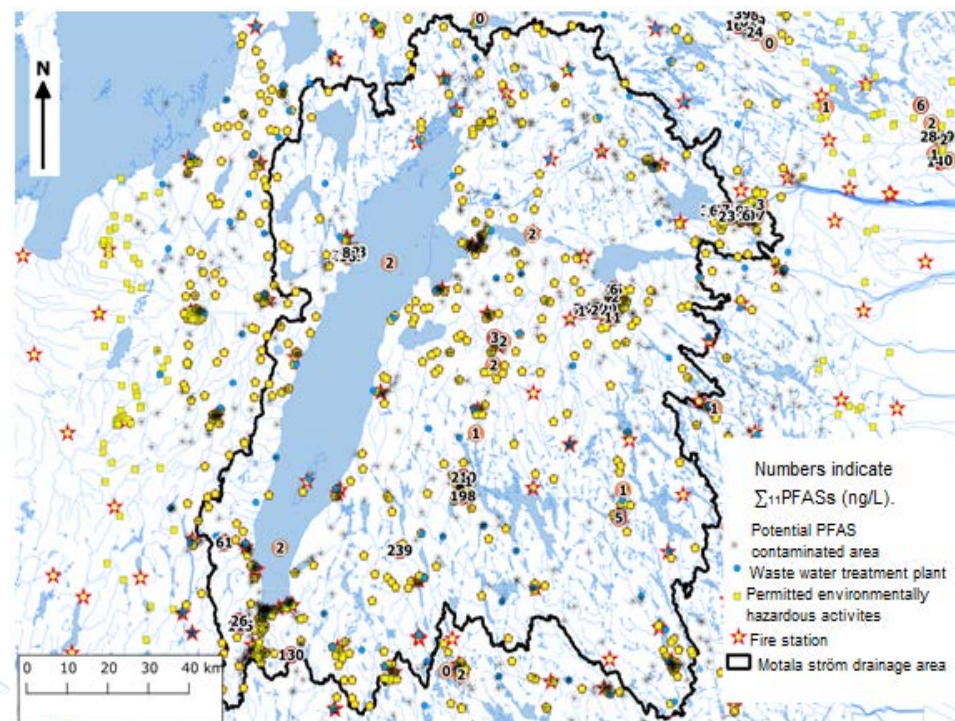
Ytterligare provtagning

Vättern

Till- och avrinningsområden

Biota – nya ämnen

Identifiera punktkällor

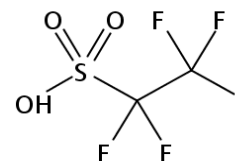


Finns det fler PFAS av intresse?

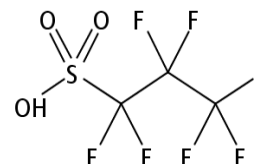
Ultrakorta PFAS (<C₄), perfluorpropansulfonat (PFPrS) och perfluoroetansulfonat (PFEtS)

- I snö, regn och kranvatten³⁻⁵
- I brandskum (AFFF) och grundvatten förorenat av AFFFs⁶

PFEtS: 11-7 500 ng/L (8/11 prov)



PFPrS: 19-63 000 ng/L (11/11 prov)



³ K.Y. Kwok, et al., (2010). Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7043–7049. doi:10.1021/es101170c

⁴ S. Taniyasu, et al., (2008). Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18), *Anal. Chim. Acta.* 619, 221–230. doi:10.1016/j.aca.2008.04.064.

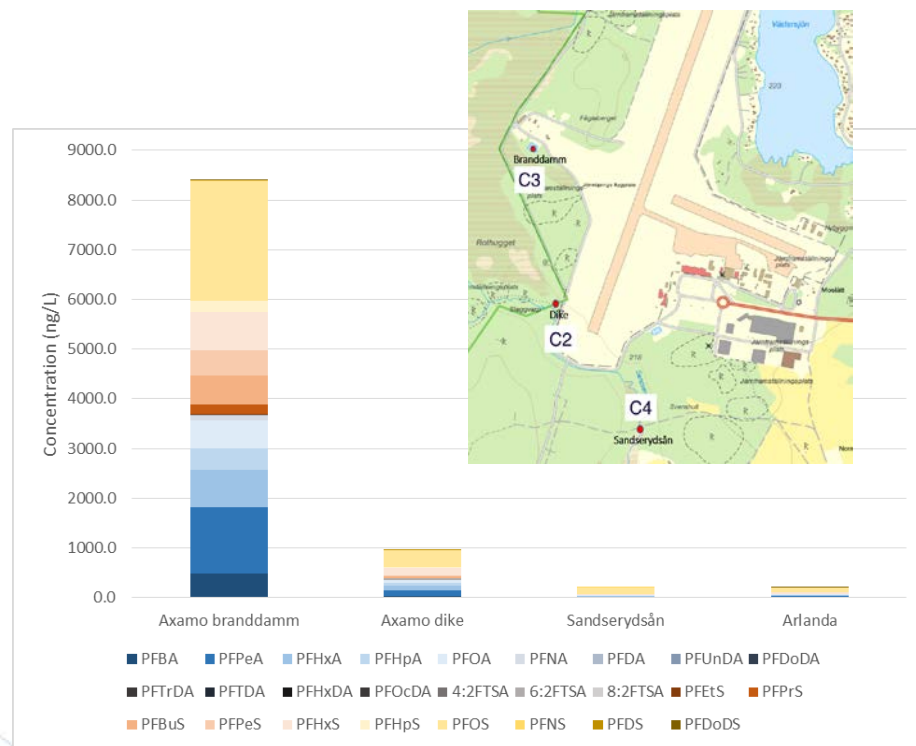
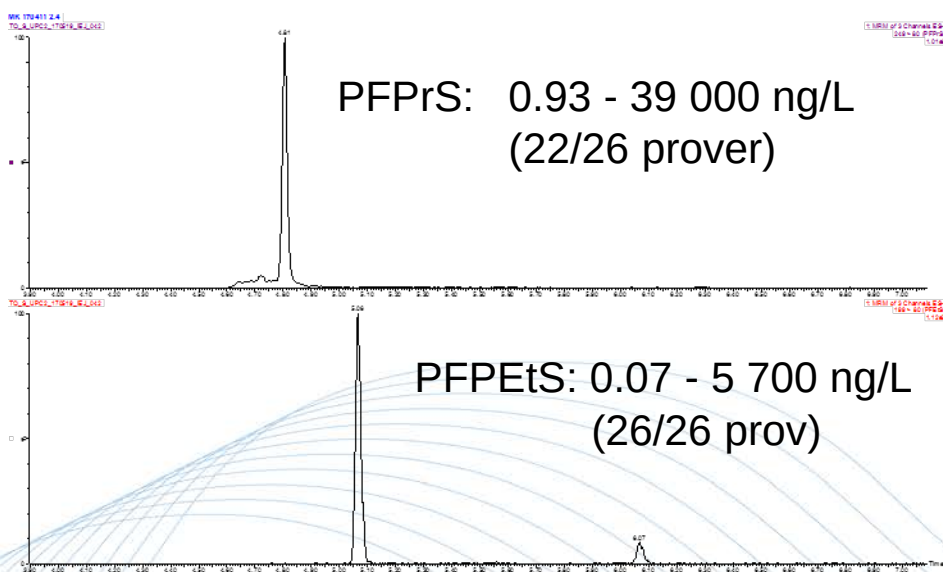
⁵ Y.L. Mak, et al., K. Kannan, N. Yamashita, Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4824–4829.

⁶ Barzen-Hanson, K. A., & Field, J. A. (2015). Discovery and implications of C2 and C3 perfluoroalkyl sulfonates in aqueous film-forming foams and groundwater. *Environmental Science and Technology Letters*, 2(4), 95-99.

Ultrakorta PFAS i Sverige

Prover med misstänkt PFAS förorening (Yt- och grundvatten)

- brandövningsplatser (militära och civila flygplatser)
- avrinning från storskalig hantering av farligt avfall
- område för fd hårdkromplätering



TACK

Malin Bergman

Maria Björnsdotter

Leo Yeung

Malin Kvist

Alice Rasmussen



Forskningsrådet
Formas



KK-stiftelsen ><

Tack för visat intresse