

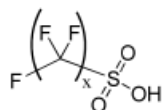
Käll-identifiering med hjälp av PFAS- profiler; var står vi idag och vilken forskning behövs?

Robin Vestergren, Stockholms Universitet

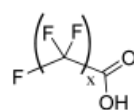
robin.vestergren@aces.su.se

Introduktion

- Högfluoroerade ämnen (PFAS) inkluderar en stor grupp kemikalier som förekommit i en mängd olika produkter och processer.
- De tekniska produkter som används/har använts har ofta en distinkt sammansättning av olika PFAS.
- Kan observationer av olika PFAS-profiler i miljön hjälpa oss att spåra de huvudsakliga utsläppskällorna?



Klassas som lång-kedjiga när
($x \geq 6$ PFSAs)



($x \geq 7$ PFCAs)

Bakgrund, homologmönster

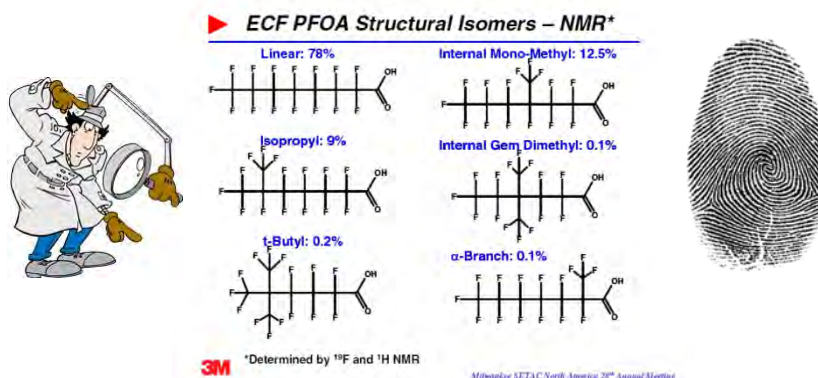


- Elektrokemisk fluorering (ECF) och telomerisation är de huvusakliga processerna för framställning av PFAS.
- Beroende på vilken process som används kommer de tekniska produkterna att innehålla orenheter av ett flertal PFAS.
- ECF-baserad PFOA innehåller 1-5% PFCAs med kortare och längre kedjelängder
- Telomer-baserad PFOA är en >99% ren produkt
- Kännedom om homologmönster kan användas för att uppskatta emissionsprofiler från olika processer/produkter.

Bakgrund, isomerprofiler



- Framställning av PFCAs genom ECF resulterar i en blandning av 78% linjär PFOA (L-PFOA) och ett flertal förgrenade isomerer (22%)
- Framställning genom telomerisation ger en >99% linjär produkt



PFAS-profiler i miljön beror på



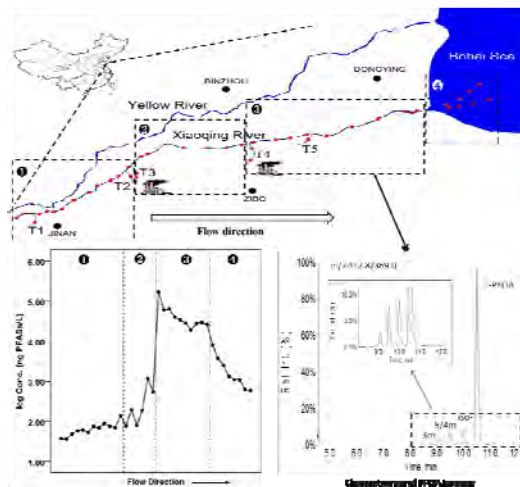
1. Källornas sammansättning.
2. Fördelnings- och transportprocesser i miljön.
 - Skillnader i fysikalisk-kemiska egenskaper mellan olika PFAS
 - Typ av matris (vatten, jord, sediment etc.)
 - Miljöspecifika parametrar (vattenflöde, TOC etc)?

En närmare studie av PFAS-profiler vid tydliga punktkällor kan hjälpa oss att förstå betydelsen av punkt 1 resp. 2.

PFAS emissioner från PTFE tillverkning till Xiaoqing floden, Kina

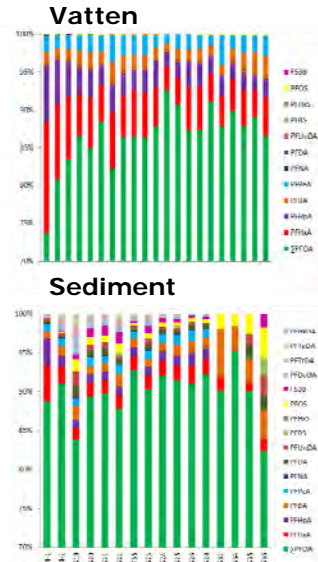


- En av världens största produktionsanläggningar för PTFE ligger vid Xiaoqing floden, Kina.
- Utsläppen av processvatten leder en kraftigt förhöjda PFAS halter (100-1000 ggr) nedströms från anläggningen
- En mängd olika PFAS homologer och isomerer kan mätas i olika matriser nedströms från anläggningen.



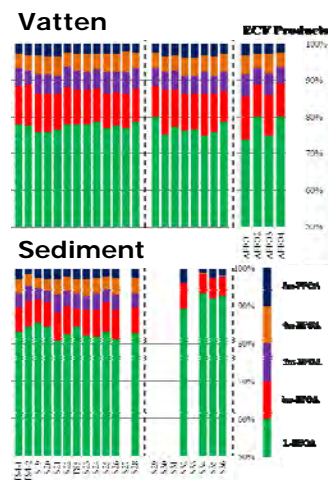
PFAS homologmönster nedströms från PTFE anläggningen

- Ökande hydrofobicitet med ökande kedjelängd ger olika homologmönster i vatten och sediment
- Vatten: PFOA och kortkedjiga PFCAs
- Sediment: Större andel långkedjiga PFCAs
- Halterna av PFOA och kortkedjiga PFCAs i vattenprover är starkt korrelerade ($\rho > 0.948$; $p < 0.001$)
- Styrkan på korrelationen avtar snabbt för $> C7$ PFCAs



PFOA isomerprofiler nedströms från PTFE anläggningen

- Isomerprofiler i vatten ~78% L-PFOA överensstämmer med ECF-baserade produkter från Kina
- Högre andel L-PFOA i sediment (~84%)
- Starka korrelationer ($\rho > 0.971$; $p < 0.001$) mellan samtliga PFOA isomerer i vatten.
- Isomerprofilerna i vatten är väl bevarade från den huvudsakliga källan.



Slutsatser, PFAS-fraktionering



- Advektiv transport med vattenflödet är den dominerande transportprocessen för PFOA och kortkedjiga PFCAs
- Homologmönster och isomerprofiler för PFAS med ≤ 7 perfluoroerade kolatomer är väl konserverade i ytvatten.
- Fördelning till organiskt material och sedimentation blir viktigare för PFAS med > 7 perfluoroerade kolatomer (t.ex PFOS).
- Observationer av PFAS-profiler i andra matriser än vatten är svårtolkade p.g.a. fraktioneringseffekter.

Isomerprofiler i kinesiska PFOA produkter



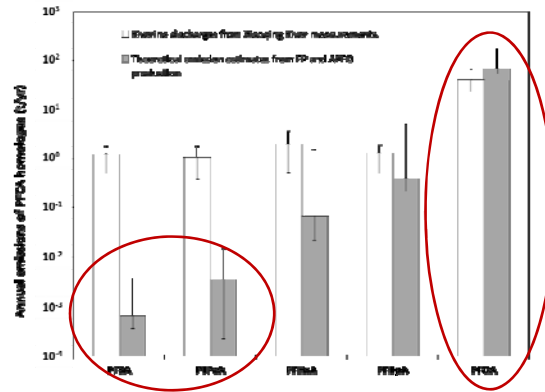
- Viss variation mellan olika tillverkare.
- Majoriteten av ECF-baserad PFOA från Kina innehåller 75-80% L-PFOA.

	L-PFOA	iso-PFOA	5m-PFOA	4m-PFOA	3m-PFOA	
Zhejiang Juhua	73.9%±1.2%	11.78%±0.64%	6.03%±0.34%	4.96%±0.29%	3.22%±0.36%	
Shandong Dongyue	80.1%±0.8%	8.84%±0.39%	4.46%±0.31%	3.79%±0.20%	2.81%±0.43%	~40 t/yr
Shanghai Fluorine Fine	74.9±0.76%	0.99%±0.74%	5.98%±0.19%	5.28%±0.38%	2.80%±0.18%	} ~120 t/yr
Shanghai Fluorine Fine	80.2%±1.3%	9.12%±0.84%	4.31%±0.42%	3.93%±0.36%	2.46%±0.27%	
Shanghai Fluorine Fine	90.4%±0.79%	4.48%±0.41%	2.14%±0.16%	1.81%±0.11%	1.14%±0.15%	

Homologmönster och kvantifiering av utsläpp från PTFE-tillverkning



- Teoretiska emissions- uppsaktningar stämmer väl med observationer för PFOA.
- Dålig överensstämmelse mellan teori och observationer för kortkedjiga PFCAs.



Slutsatser, PFAS-profiler och källor



- Isomerprofiler av PFOA i vattenprover gör det möjligt att skilja mellan ECF (historiska) och telomer-baserade (pågående) källor av PFOA.
- Stor osäkerhet kring källorna till kortkedjiga PFCAs
 - Sammansättning av produkter?
 - Vilka produkter används?

När kan PFAS-profiler användas för att spåra källor?



Ex 1. förhållande mellan PFOA/PFOS i jordprover från olika brandövningsplatser i Sverige.

- Observerade PFAS-profiler kommer påverkas av fraktioneringsprocesser
- Variation i sammansättningen av PFOA/PFOS mellan olika typer av brandskum

Ex 2. Isomer-profiler av PFOA i ytvatten från t.ex. älvmyrningar eller olika delar av Östersjön

- + Väl konserverade isomerprofiler från den ursprungliga källan
- + Isomerprofilerna i historisk ECF-baserd PFOA är väl karakteriserade

Vilken forskning behövs?



- Förbättring av isomer-specifika analyser- tillgång till standarder, jämförelse av olika metoder.
- Bättre förståelse för pågående och historiska källor till kortkedjiga PFAS – Vilka produkter används och vad har de för homologmönster.
- Mätningar och modellering av ett flertal homologer och isomerer kring brandövningsområden för att utveckla transport- och fördelningsmodeller.



Tack för er uppmärksamhet!

Frågor?

Robin.vestergren@aces.su.se

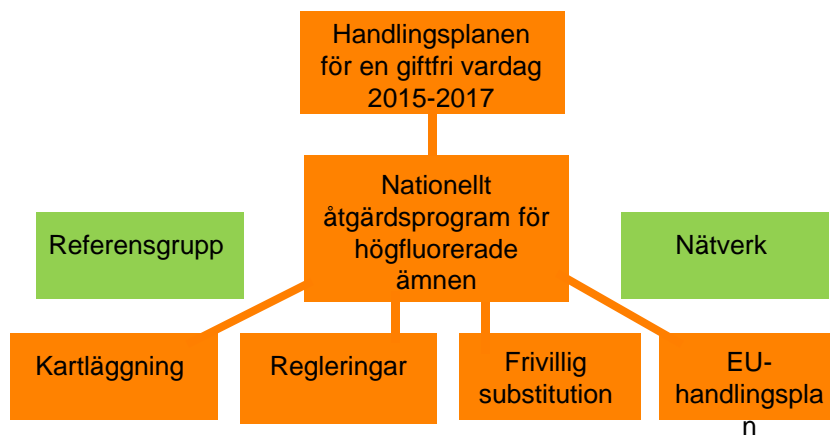
KemIs arbete med högfluorerade ämnen

Jenny Ivarsson
PFAS-nätverk 23 april 2015

www.kemikalieinspektionen.se

KEMI
Kemikalieinspektionen
Swedish Chemicals Agency

Regeringsuppdrag



www.kemikalieinspektionen.se

KEMI
Kemikalieinspektionen
Swedish Chemicals Agency

Nationellt åtgärdsprogram

- Syftet med åtgärdsprogrammet är att öka skyddet för vårt dricksvatten genom att:
 - öka kunskapsbasen om högfluorerade ämnen och dess alternativ
 - minska användningen av högfluorerade ämnen i kemiska produkter och varor
- Målet är att öka skyddet för vårt yt- och grundvatten

PFAS-nätverket är en viktig plattform för att öka kunskapsbasen!

www.kemikalieinspektionen.se

KEMI
Kemikalieinspektionen
Swedish Chemicals Agency

Tack! Frågor?

www.kemikalieinspektionen.se

KEMI
Kemikalieinspektionen
Swedish Chemicals Agency

Regeringsuppdrag om riktvärden för högfluorerade ämnen

Nätverksmöte kring högfluorerade ämnen
23 april 2015
Michael Pettersson

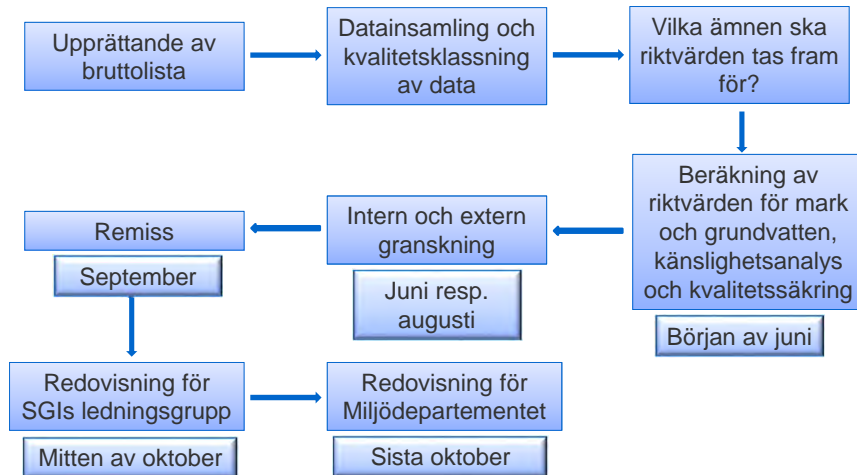


SGI: s regeringsuppdrag

- "SGI ska ta fram *preliminära riktvärden för högfluorerade ämnen i mark och grundvatten* som ett underlag för utarbetande av generella riktvärden."
- Arbetet ska redovisas till Regeringskansliet 30 okt 2015



Projektets upplägg och tidplan





Regeringsuppdrag Screening av förekomsten av miljögifter

**-
Nätverksmöte kring högfluorerade ämnen
23 april 2015**

Karin Klingspor

Naturvårdsverket | Swedish Environmental Protection Agency



Uppdraget

Naturvårdsverket ska tillsammans med Havs- och vattenmyndigheten, Kemikalieinspektionen, Livsmedelsverket och Sveriges Geologiska Undersökning samt efter hörande av Myndigheten för samhällsskydd och beredskap och andra berörda myndigheter genomföra en screening av förekomsten av miljögifter, bl. a. högfluorerade ämnen och bekämpningsmedelsrester i yt- och grundvatten. En analys av resultatet av screeningen samt vid behov förslag till vidare åtgärder ska redovisas till Regeringskansliet (Miljö- och energidepartementet) senast den 1 mars 2016.

Naturvårdsverket | Swedish Environmental Protection Agency



Delar i uppdraget

- ✓ Sammanställning av befintliga data, halter och källor.
- ✓ Genomföra ny screening.
- ✓ Analys av resultatet av sammanställning och screening.
- ✓ Redovisa vid behov förslag till åtgärder.

Naturvårdsverket | Swedish Environmental Protection Agency



...mer i detalj

• Val av omfattning av sammanställning och screening	feb-april 2015	<i>Samråd M feb+</i> <i>Samråd Ist/VM mars+</i>
• Genomförande sammanställning, screening och prel. analys	april - okt 2015	
• Barbetning/revidering av analys	okt - nov 2015	<i>Hearing 22 okt (prel.)</i>
• Framtagande av förslag till åtgärder	maj - dec 2015	
• Prel. utkast slutrapport	dec 2015	<i>Samråd 21 dec (prel.)</i>
• Bearbetning, förankring internt	jan-feb 2016	
• Leverans till RK	1 mars 2016	

Naturvårdsverket | Swedish Environmental Protection Agency 2015-05-08

4



Screening

- Mätningar av 26 PFAS i 360 prover
- Val av provplatser samt provtagning i samarbete med länsstyrelserna:
 - ca 200 provplatser ytvatten
 - ca 120 provplatser vattentäkter (huvudsakligen grundvatten men även ytvatten)
- Utvalda huvudsakligen utifrån potentiell påverkan:
 - BÖP, flygplatser, industriverksamhet, deponier, reningsverk, avfallsanläggningar mm
- Kompletteras med:
 - ytterligare grundvattentäkter
 - bakgrundssjöar
 - lakvatten från deponier på några platser



Brandsläckvätskors miljö- och hälsopåverkan

Anna Kärrman¹, Filip Bjurlid¹, Maria Larsson¹, Jordan Stubbleski¹

Niklas Ricklund², Jessika Hagberg²

Xavier Ortiz Almirall³, Anne Myers³, Eric Reiner³

Henner Hollert⁴

¹ MTM Forskningscentrum, Örebro Universitet ² AMM, Universitetssjukhuset i Örebro ³ Ontario Ministry of the Environment ⁴ RWTH Aachen University



Vilka kemikalier utsätts brandmän och miljön för vid användning av olika släckprodukter?

- Släckvätskor
 - vilka kemikalier finns i produkter på svenska marknaden idag?
 - bedömning av miljöpåverkan
- Studera bildandet av farliga restprodukter vid släckning olika släckvätskor
- Analysera långlivade kemikalier i brandmäns blod

Projektet klart i juni

Urval släckvätskor

Konsultrapport maj 2014 "Kartläggning av brandsläckningsskum på den svenska marknaden"

Prioriteringslista baserat på användning

Släckvätskor efterfrågades från användare och leverantörer

- Bestämning av kända fluorföreningar
 - fluorföreningar som kommersiella laboratorier kan analysera
- Karaktärisering av huvudingredienserna (10st produkter)
- Miljöbedömning (5st produkter)

Typer av släckprodukter

- **A-klass skum för bränder i fibrösa material**
Forest (Dafo), OneSeven A (NFRS), Unifoam Bioyellow (Kempartner)
- **B-klass skum för bränder i vätska**
Sthamex AFFF 3% (Dr Sthamer/Presto), Alcoseal 3-6% (Angus/Kidde), AFFF 3% (Dafo), Towalex AFFF (Tyco), OneSeven B-AR (NFRS), ARC Miljö (Dafo)
- **Vattensläckning med tillsatsmedel**
X-fog (X-fire AB)



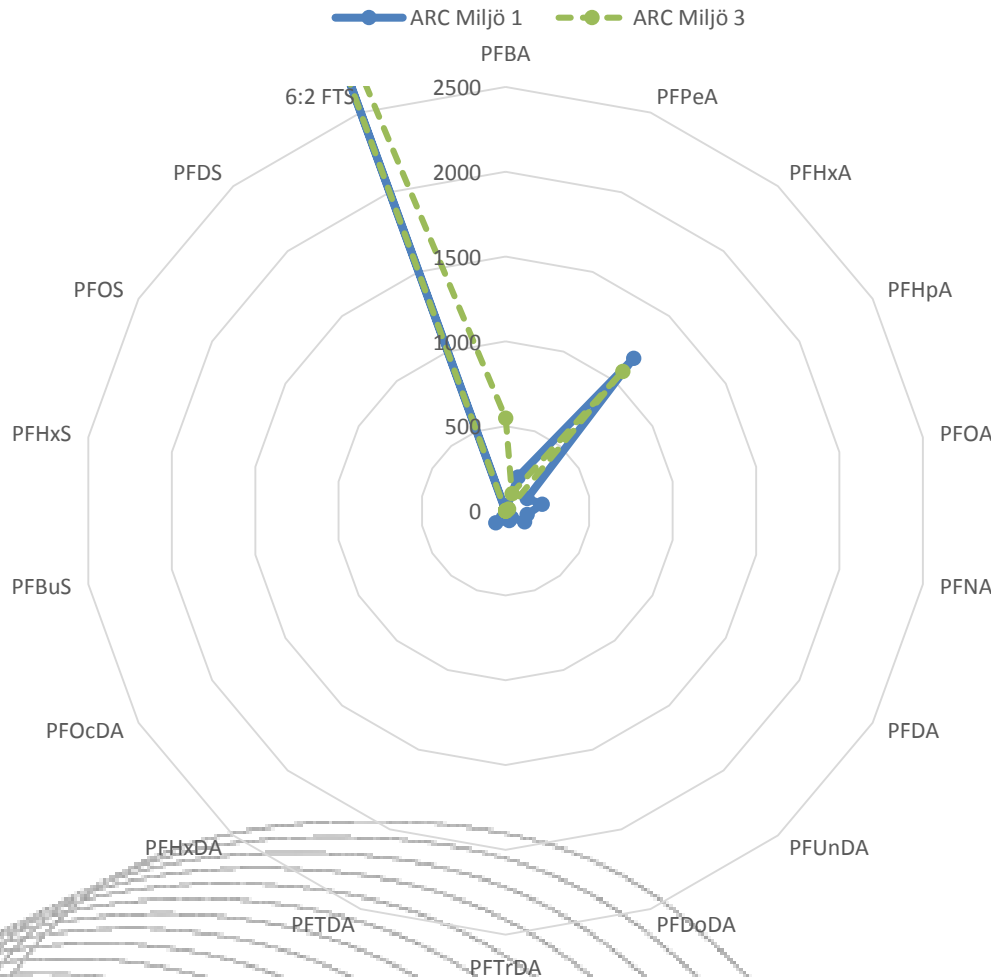
Analys av kända fluorkemikalier

Finns det kända fluorkemikalier i släckvätskorna?

Om ja, två tänkbara förklaringar:

- 1) produkten innehåller fluorkemikalier
- 2) produkten har blivit kontaminerad av användaren

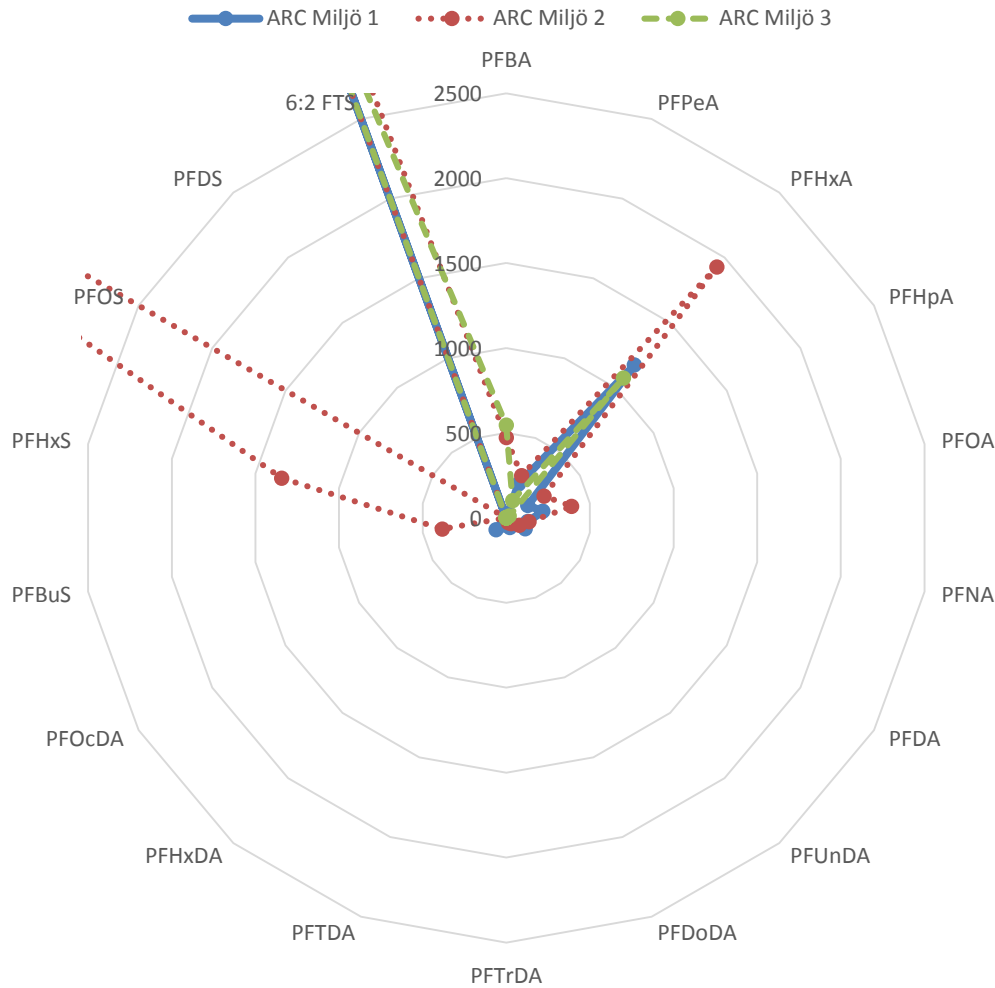
Exempel ARC Miljö



Två prover av samma produkt, varav den ena är från obruten förpackning

6:2 FTS
PFHxA

Exempel ARC Miljö



Ett tredje prov från en användare innehåller även PFOS, PFHxS och PFBuS

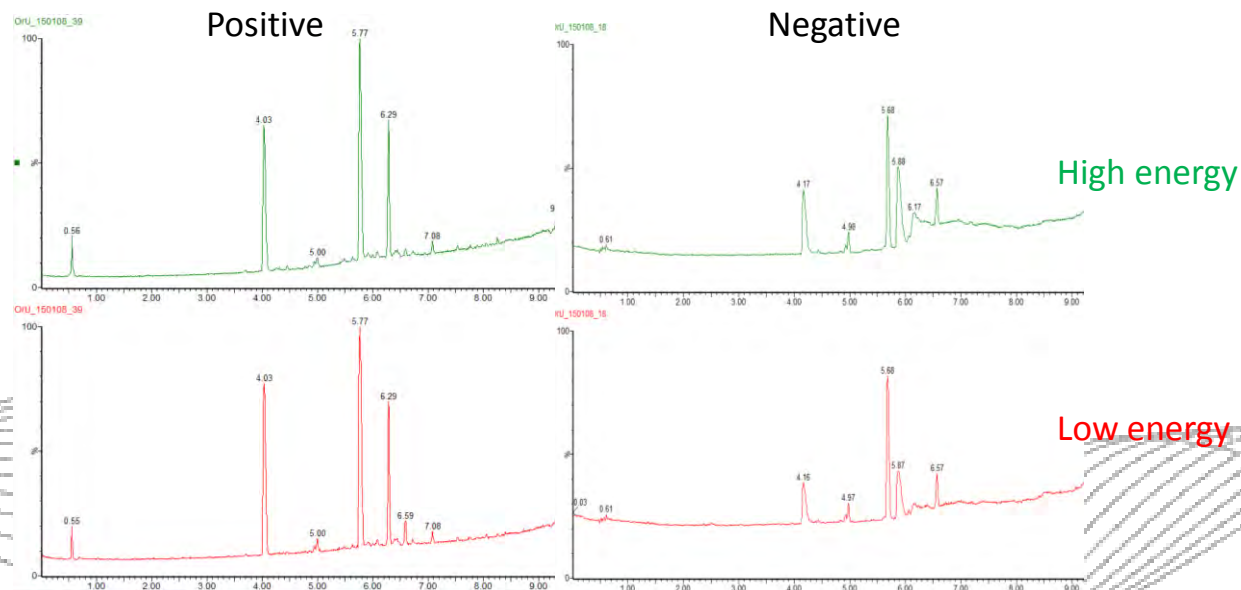
Kontaminering!

Karaktärisering av huvudingredienser

Non-target screening med högupplösande masspektrometri (UPLC-QTOF MS)

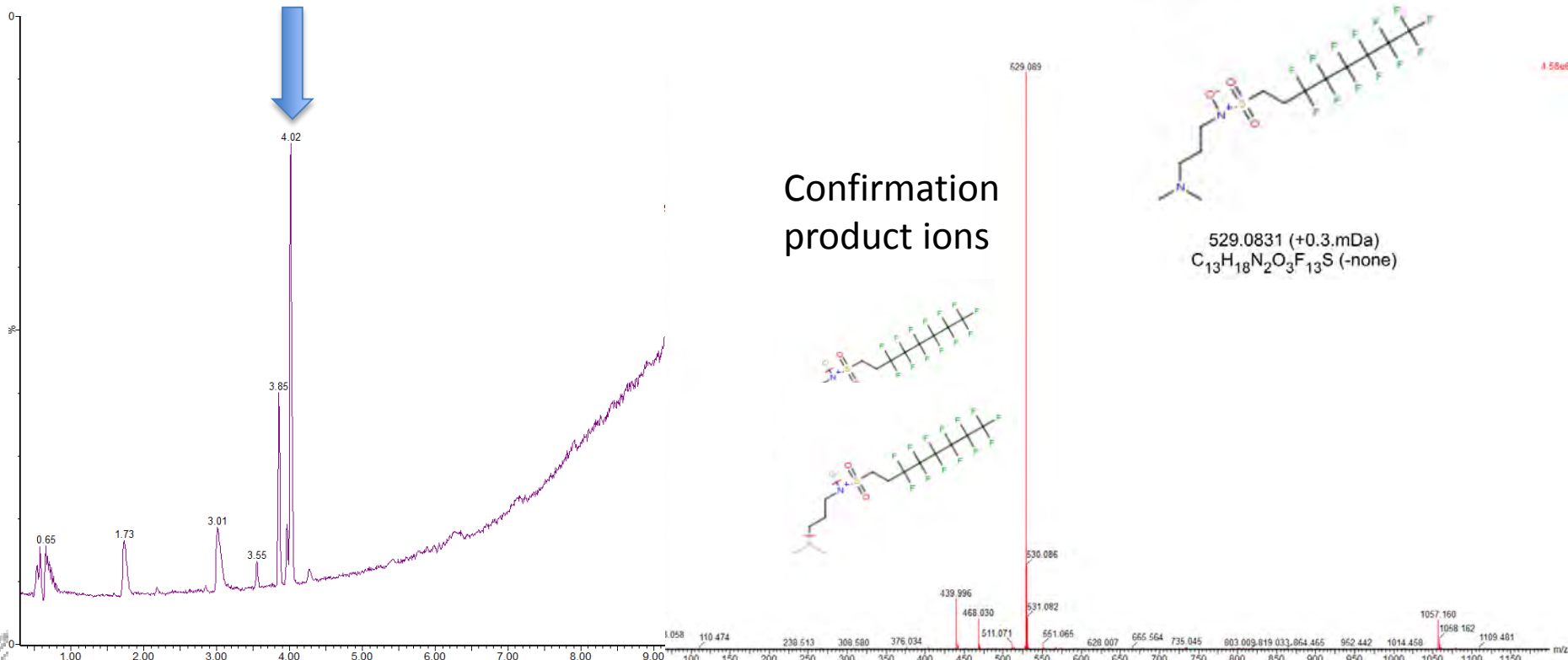
Spektraldata med MS^E i +/- elektropray

Spädning i vatten/metanol (1:10000)



'Huvudingredienser' = bäst joniserade föreningarna

Exempel ARC Miljö



Accurate mass

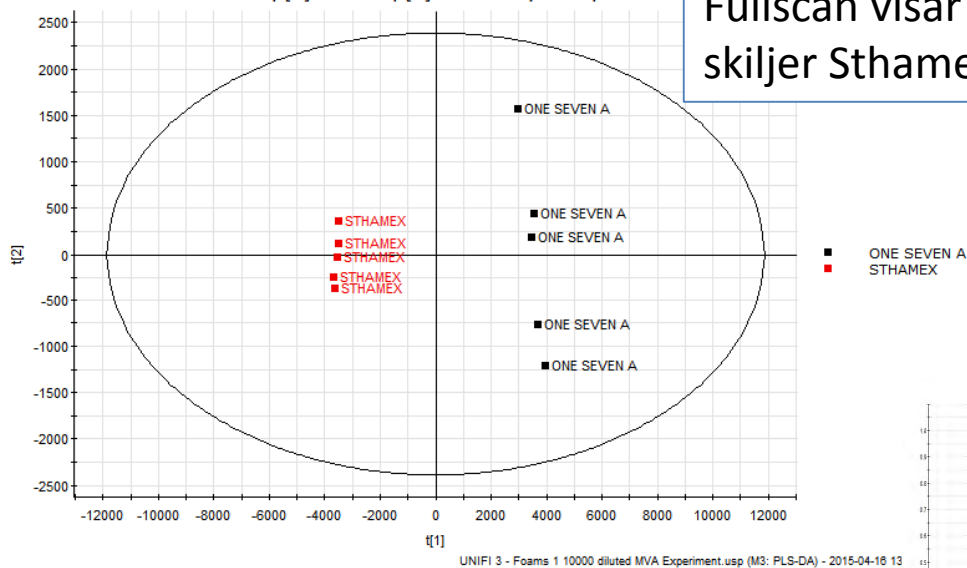
529.0834

[M]⁺ (+1H)

Confirmation product ions

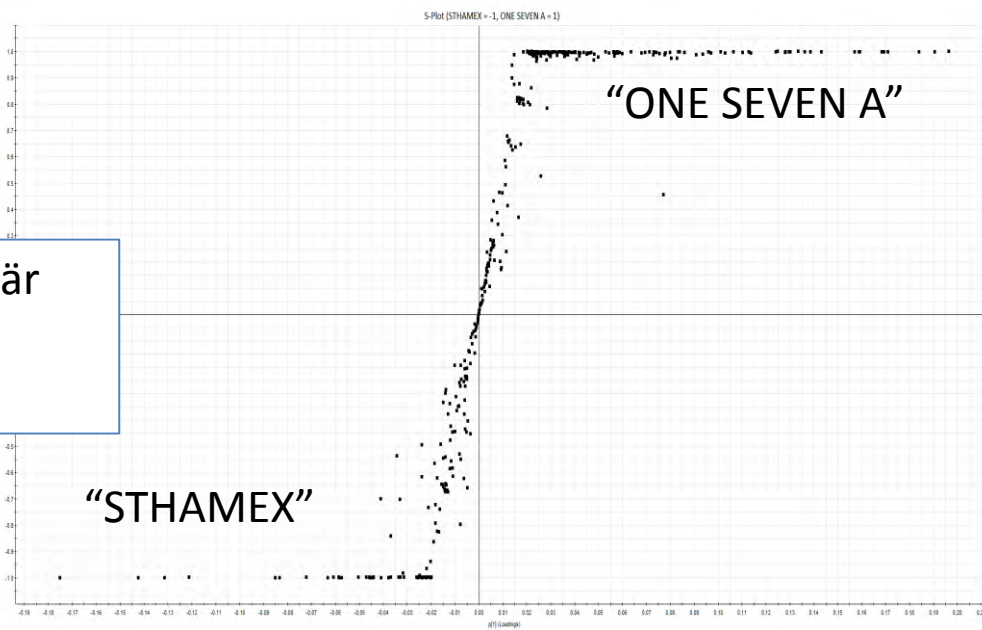
OneSeven A vs Sthamex

Scores Comp[1] vs. Comp[2] colored by Group ID



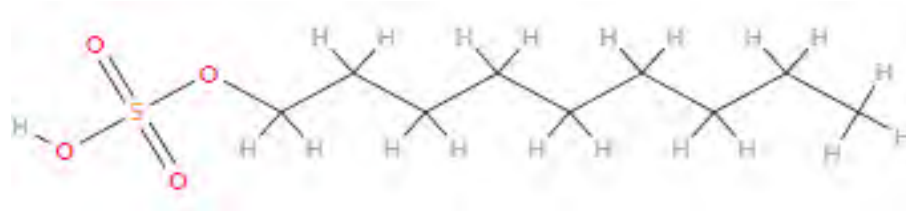
Fullscan visar 100-tals föreningar; vilka skiljer Sthamex från OneSeven A?

S-plot visar vilka föreningar som är mest signifikanta för respektive produkt (lägst p-värde)

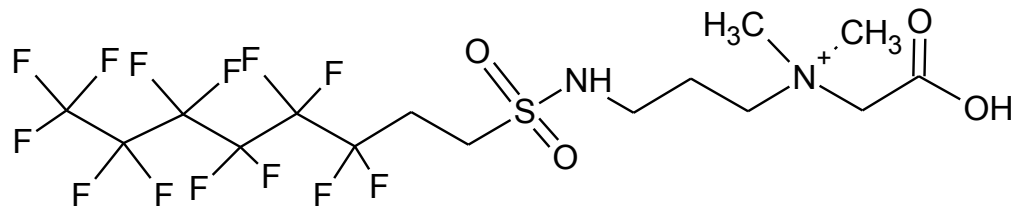


OneSeven A vs Sthamex

OneSeven A



Sthamex 3%

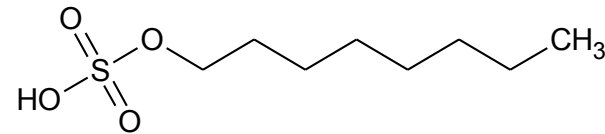


Resultat från A-klassen

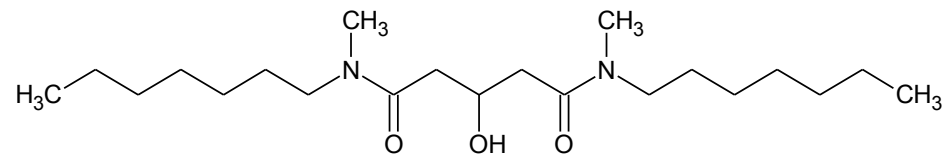
Generellt sett inga spårmängder av kända fluorföreningar (om inte kontaminerade)

Några 'huvudingredienser':

Alkylsulfater; C8-C14

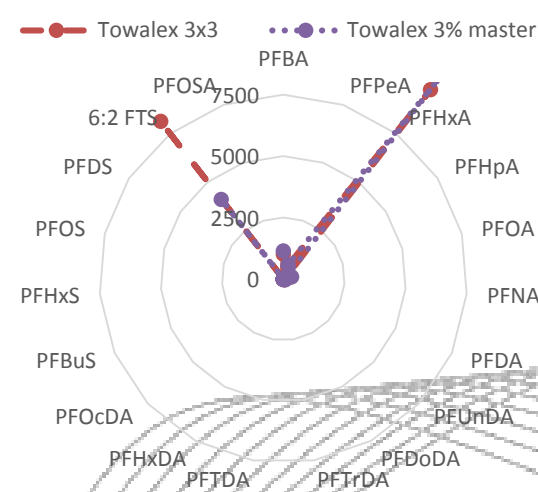
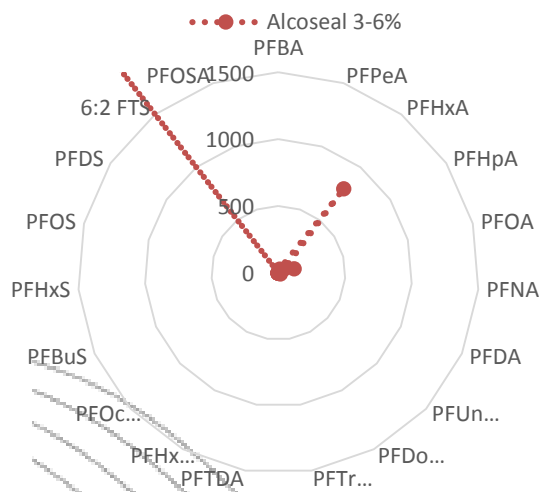
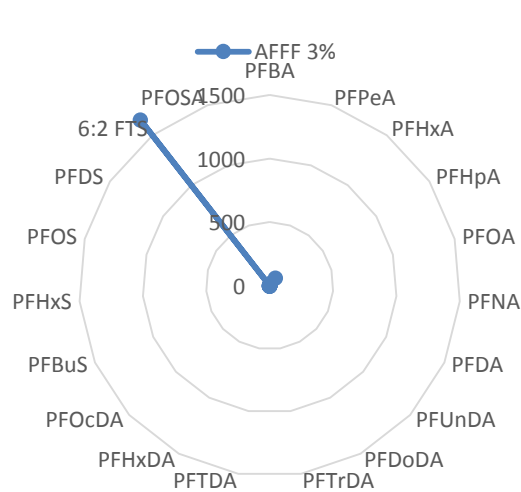


Alkylamidföreningar



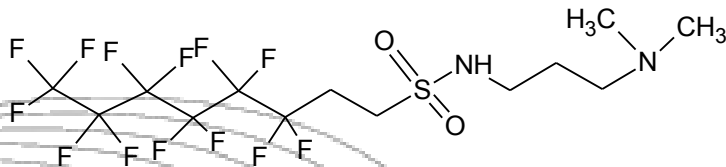
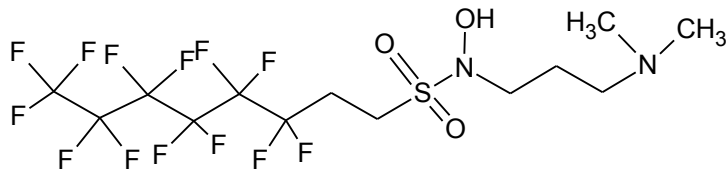
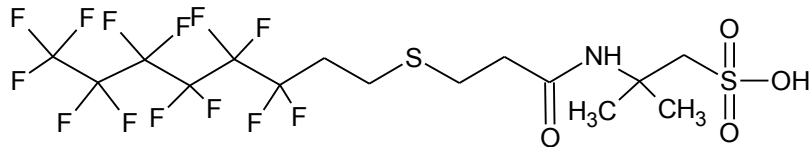
Resultat från B-klassen

- Spårmängder av kända fluorföreningar ger en fingervisning om innehållet
- 6:2 FTS och PFHxA
- Inga C8 eller längre (inklusive 8:2 FTS)



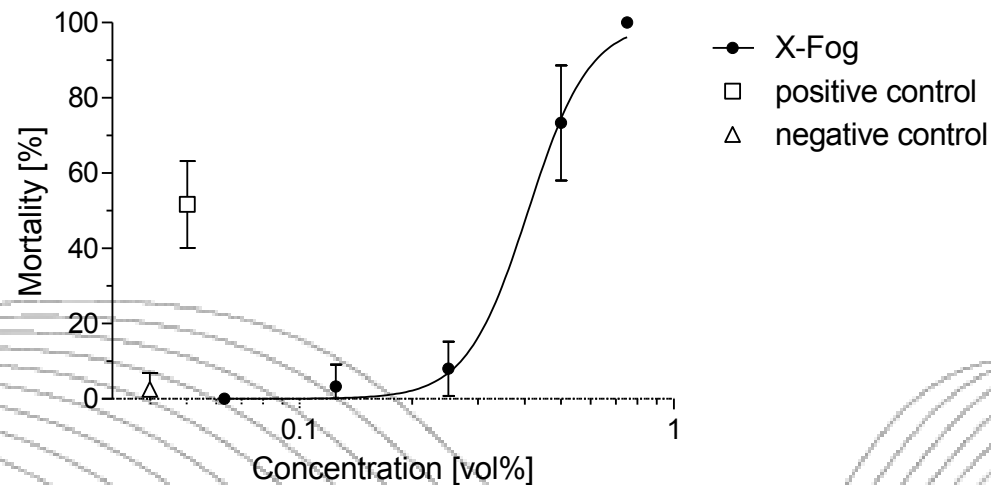
Resultat från B-klassen

- Fluorföreningar innehållande 6:2 telomerer



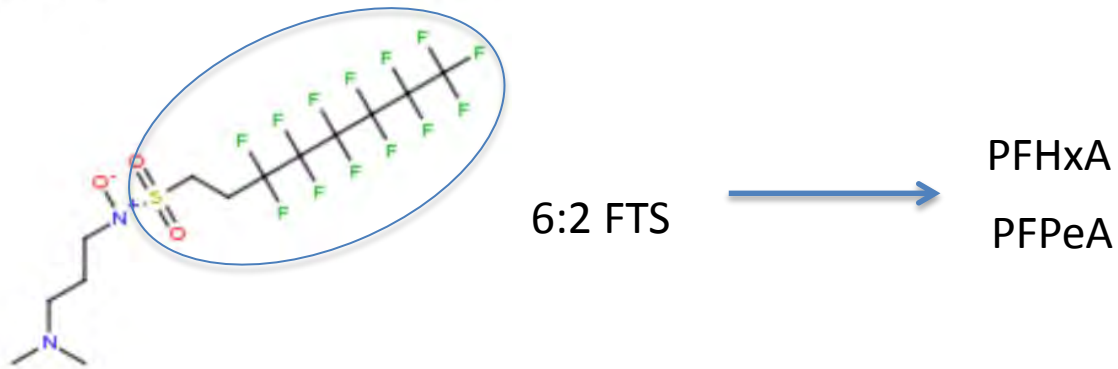
Miljöbedömning av 5 produkter

- Acute Immobilisation Test (*Daphnia magna*)
- Algae Growth Inhibition Test (*Desmodesmus subspicatus*)
- Fish Embryo Toxicity Test (*Danio rerio*)

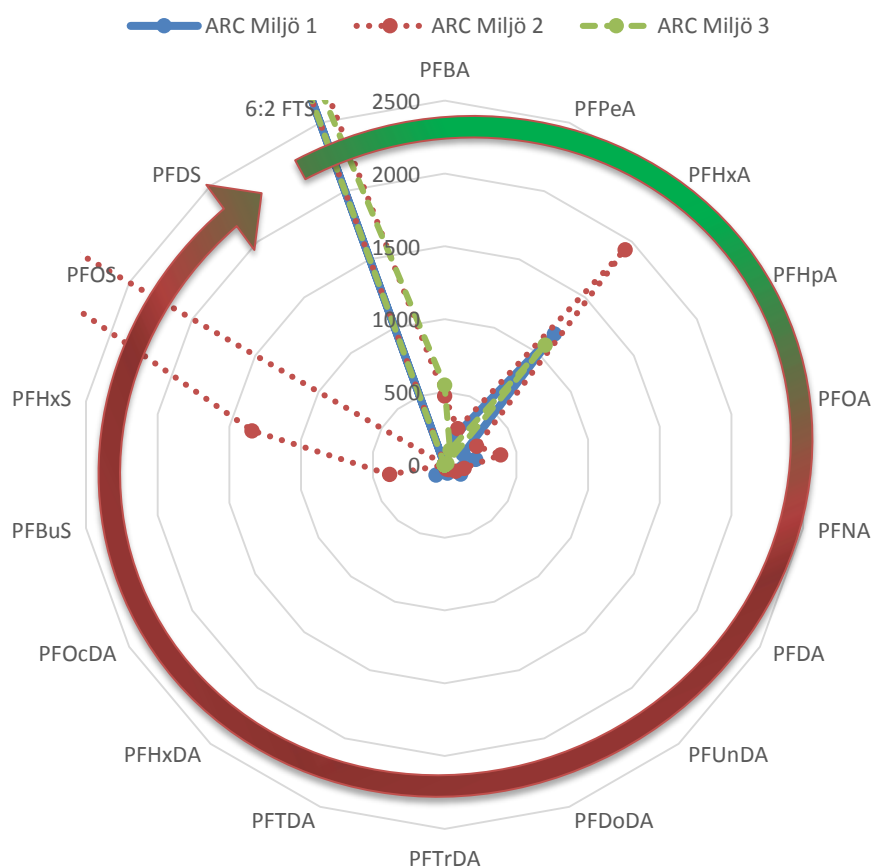


Biotransformering till perfluorerade ämnen – ett miljöproblem?

Klass B skum i studien källa till persistenta perfluorerade syror



Biotransformering till perfluorerade ämnen – ett miljöproblem?



Röd = Persistent,
Bioackumulerbar, (Toxisk)

Grön = Persistent, (Toxisk)

Tack till



Myndigheten för
samhällsskydd
och beredskap

KEMI
Kemikalieinspektionen

Bo Andersson

Jenny Ivarsson

Bert-Ove Lund

SERF

Brandmännens Riksförbund

Räddningstjänster och leverantörer

Waters Corporation