

PFAS-data från Östersunds kommun

1. Syfte och avgränsning

Syftet med rapporten är att sammanfatta analysresultat för PFAS och diskutera eventuella föroreningskällor till PFAS som detekterats i utvalda vatten- och jordprover.

2. Inledning

PFAS-förening i svenska vatten är vanligt, en studie från år 2015 visade att i total 502 vattenprover så återfanns PFAS (summa av 26 ämnen) i medelvärden av 8,4 ng/L i dricksvattentäkter, 112 ng/l i ytvatten, 487 ng/l i lakvatten från deponier, 49 ng/l i grundvatten, och 3,4 ng/l i bakgrundsjöar Ahrens m.fl. 2015).

Tidigare studier har visat att ytvatten och grundvatten har olika mönster av PFAS (Ahrens m.fl. 2015). Grundvatten har högre andel av korta perfluoroalkyl karboxylsyror (PFCA) och även PFHxS har visat sig vara högre än PFOS i grundvatten jämfört med ytvatten. Förklaringen kan ligga i att det är de mest rörliga PFAS som når grundvattnet, där rörligheten styrs av fördelningen mellan vatten och jordpartiklar eller annat organiskt material.

Det finns många användningsområden av PFAS i samhället, och övning med brandskum, läckage från deponier samt utsläpp från reningsverk har pekats ut som stora utsläppskällor i Sverige. Därtill kan andra punktkällor tillkomma, exempelvis specifika industrier. PFAS sprids även i atmosfären.

Skidåkning och utsläpp från skidvalla kännetecknas av att det inte finns perfluoroalkyl sulfonsyror (PFSA) som exempelvis PFOS eller PFHxS i vattnet, eller åtminstone bara en mycket låg andel som kan komma från andra, diffusa källor. Skidvalla har aldrig innehållit PFOS eller PFHxS. Fluorerade vallor har visats innehålla PFCA med olika långa kolkedjelängder, typiskt mellan 6 och 22 kolatomer (Plassmann och Berger 2013). I snön finns därför oftast mycket av de längre PFCA (C9-C18) men dessa binder gärna till jord och i mottagande vatten är det främst kortare PFCA man återfinner. I en jämförelse där ett fåtal ytvattenprover i närhet till skidåkning togs såg man att profilen var ganska lik "allmän bebyggt område" med endast liten andel PFOS, som har sitt ursprung från andra källor (Ahrens m.fl. 2015).

Förening från brandskum kan komma från övning, användning vid brand samt vid avfallshantering. Fram till år 2002 var majoriteten av skum avsedda för att släcka vätskebränder, så kallade Aqueous Film Forming Foams (AFFF), PFOS-baserad, vilket betyder att PFOS eller föregångare till PFOS användes. PFOA- och PFHxS baserade skum förekom också, och produkterna innehöll även föroreningar i form av andra kedjelängder. Från de historiska brandskummen är det främst PFOS, följt av PFHxS och eventuellt PFOA som förorenar vattentäkter och jord. PFHxS binder inte lika bra till

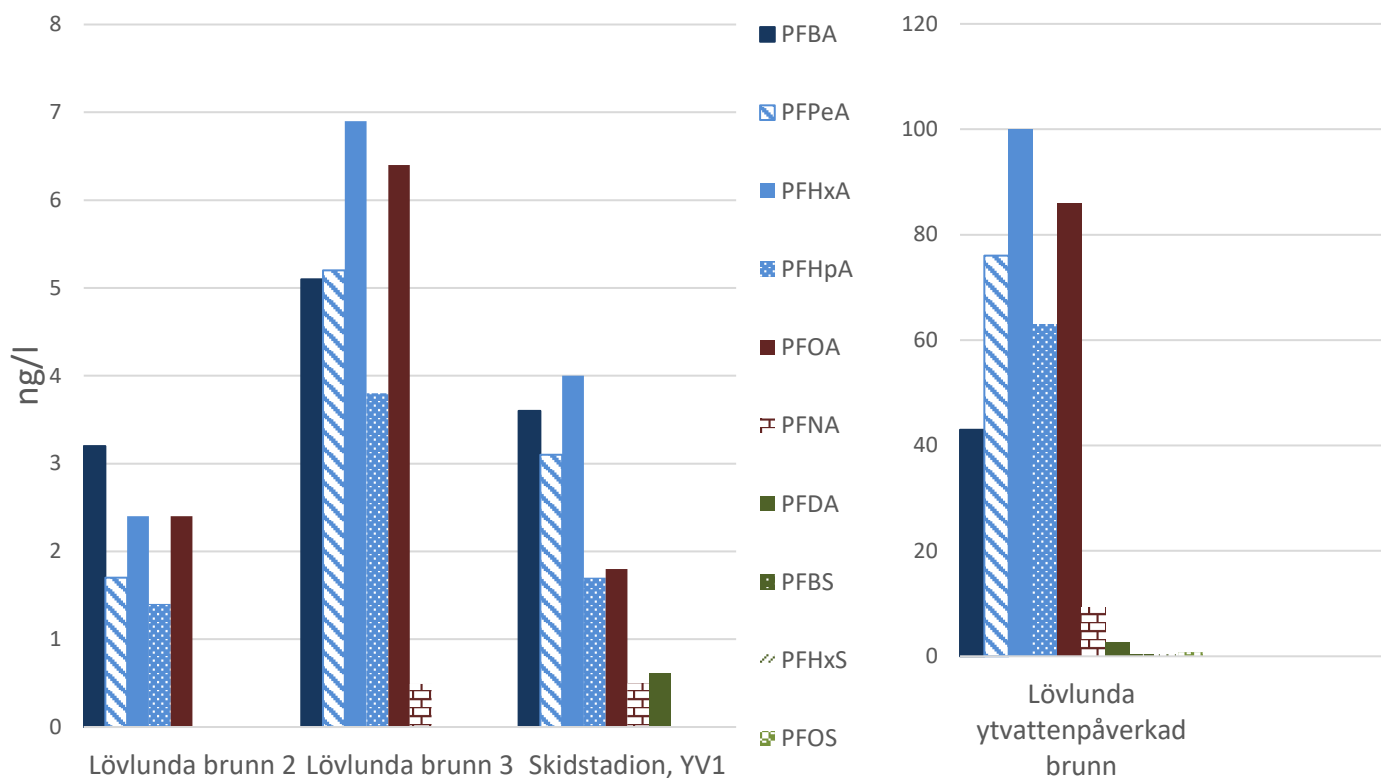
jord som PFOS och därför hittar man ofta högre koncentrationer av PFHxS jämfört med PFOS, speciellt i grundvatten. Nya generationens fluorskum innehåller föregångsämnen som är baserade på 6:2 FTSA samt även PFHxA, PFPeA, och PFBA. Hur mönstret ser ut kan bero på hur kontamineringen transporterats. 6:2 FTSA och dess föregångare finns i högst halt i produkterna men är inte lika persistenta som PFCA och omvandlas i naturen.

Deponier är en känd källa till PFAS. I lakvatten hittar man oftast en blandning av PFAS, lakvatten innehåller oftast procentuellt mer PFCA jämfört med PFSA. PFOS finns dock i de flesta deponier och kan komma från brandskum men även avfall från industrier. Lakvatten kan innehålla PFBS (Avfall Sverige 2018), som ersatt PFOS i många applikationer. Däremot har inte PFBS ersatt PFOS i brandskum, men PFBS kan förekomma i PFOS-innehållande brandskum som en förorening.

Många PFAS används i väldigt många applikationer och kan vara svåra att spåra till källan. Några har relativt få kända användningsområden. Ett exempel är FOSAA som kan vara en oxidationsprodukt från kemikalier som används för att impregnera papper (Et-FOSAA) eller textilier (Me-FOSAA).

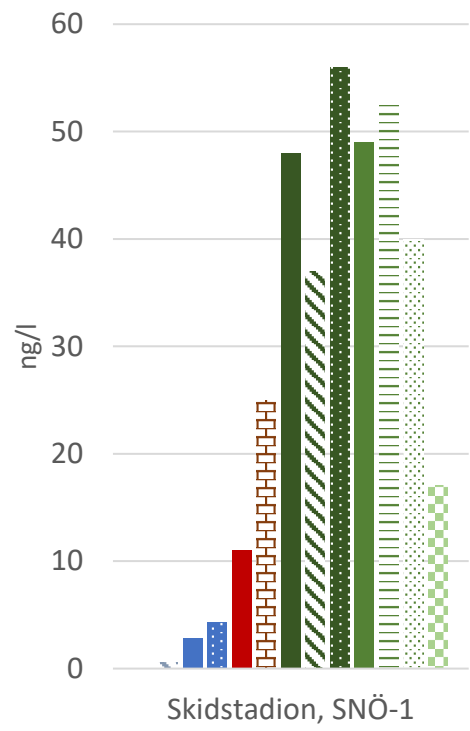
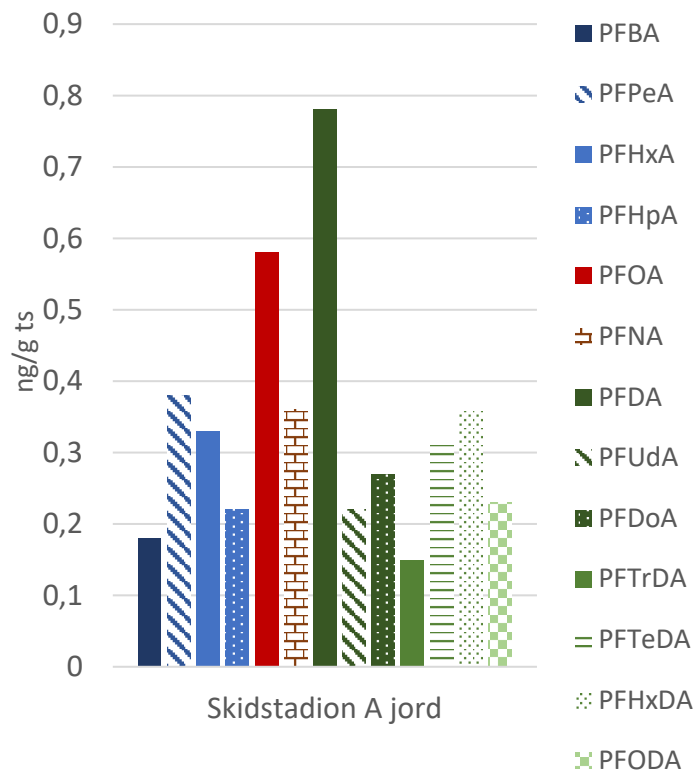
3. Skidstadion

Brunnsproverna från Lövlunda visar på en tydlig påverkan av PFAS, där summan av PFAS ligger lite över medelvärdet för svenska dricksvattentäkter för två av proverna (*Lövlunda brunn 2, 3* med summa PFAS 11 och 28 ng/l) och över Livsmedelsverkets åtgärdsgräns för *Lövlunda ytvattenpåverkad brunn* (382 ng/l). Den ytvattenpåverkade brunnen används inte för dricksvatten. PFAS domineras av PFCA och mer specifikt kedjelängderna C4-C8. För den ytvattenpåverkade brunnen detekteras även PFNA och PFDA, samt lägre koncentrationer av PFBS, PFHxS och PFOS. Det är inte troligt att det är samma föroreningskälla som orsakar PFBS/PFHxS/PFOS och de övriga PFAS, utan de förhållandevis låga nivåerna av sulfonsyror kommer troligen från en källa längre bort. Mönstret i brunnsproverna stämmer annars bra med ytvattenprovet från skidstadion, som också innehåller PFNA och PFDA. Dessa två ämnen hålls med stor säkerhet kvar i jorden och bara en liten del når grundvattnet vilket gör att dessa bara kan detekteras i det högst kontaminerade brunnsprovet.



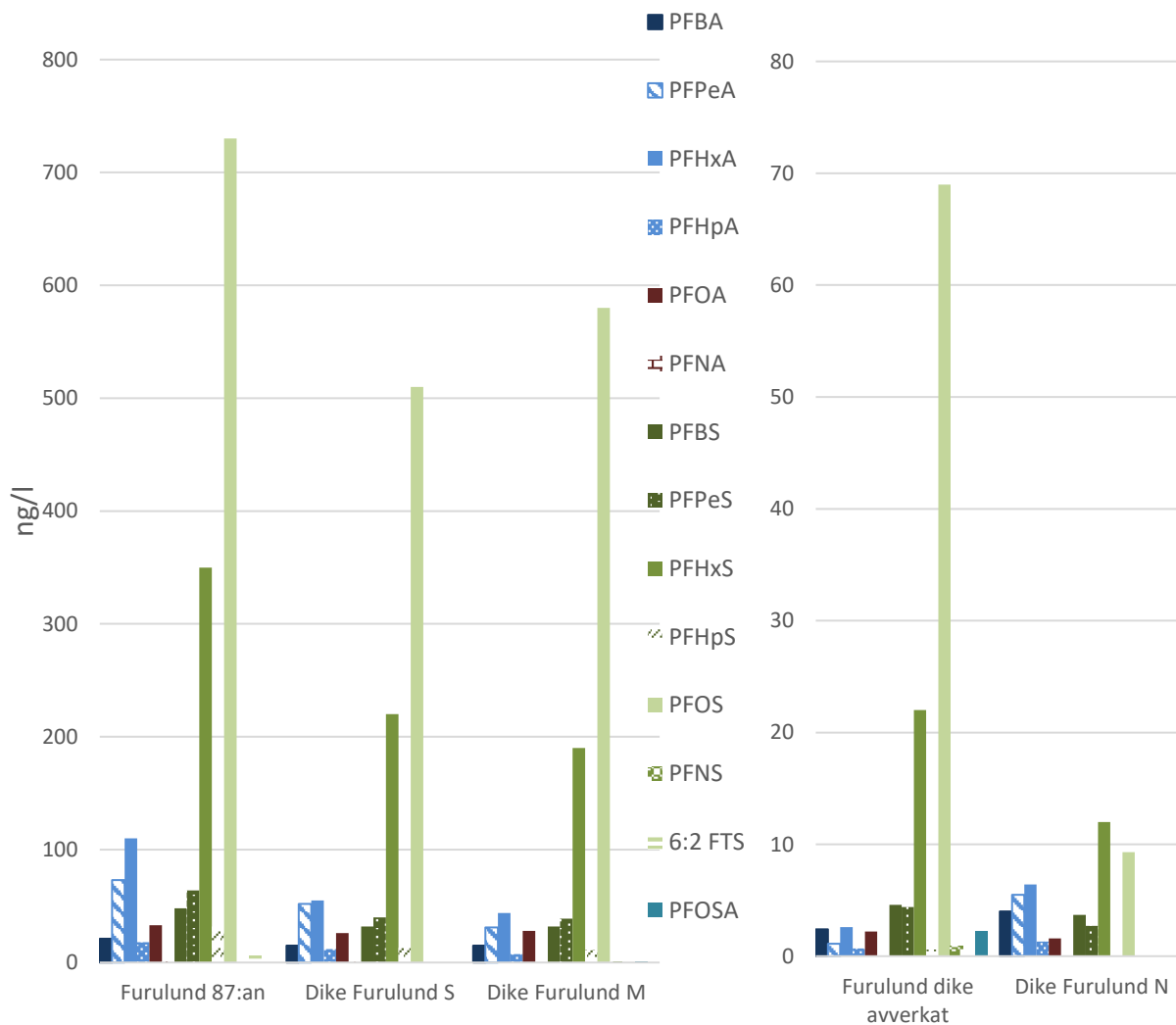
Förorening av en blandning av karboxylsyror kan komma från en rad olika källor. Ett exempel är skidvalla som innehåller en blandning av många kedjelängder, främst de längre kedjelängderna. När ämnena passerar jordlagret vid snösmältningen så kommer de längre kedjelängderna binda till jordpartiklar och det är bara de korta PFAS som läcker ner i grundvattnet. Marken kan därför innehålla PFAS med längre kedjelängder. Ett av de två markproverna, Skidstadion uppförsbacke, innehåller ett spektrum av PFAS, från fyra kol (PFBA) till arton kol (PFODA). Det andra provet (SW 2002, vallabodarna) verkar inte vara påverkat alls då bara PFOA detekterades i låga 0,1 ug/kg ts. Det är troligt att jorden i Skidstadions uppförsbacke speglar kontaminering av skidvalla. Jämfört med snöprov Skidstadion Snö-1 är mönstret liknande, men man behöver ha i åtanke att jorden speglar en längre tids exponering medan snön troligen är en ögonblicksbild, och att olika vallaprodukter används över tid. Snöprovet visar hur kontamineringen från skidvalla ser ut. Tidigare studier har visat att fluorvalla innehåller långkedjiga semi-fluorerade alkaner och snö från vasaloppet visade högst andel av PFHxDA och PFODA (Plassmann och Berger 2013). I jordprov i samband med skidspår från Lillehammer återfanns jämna kedjelängder i högre koncentration än närmast udda kedjelängd (C10>C9, C12>C11, C14>C13) vilket också kan ses i jordprovet från skidstadion. Även i jordprovet återfinns de mobila korta kedjelängderna, detta kan tyda på att kontamineringen skett nyligen och att dessa mobila ämnen inte lakats ur jorden ännu.

Även om det inte går att säga med säkerhet att brunnsvattnet kontaminerats på grund av användning av skidvalla, så finns det en sambandskedja för PFAS i snö-jord-ytvatten-brunnsvatten som gör att det inte går att utesluta att fluorvalla har kontaminerat brunnsvattnet.

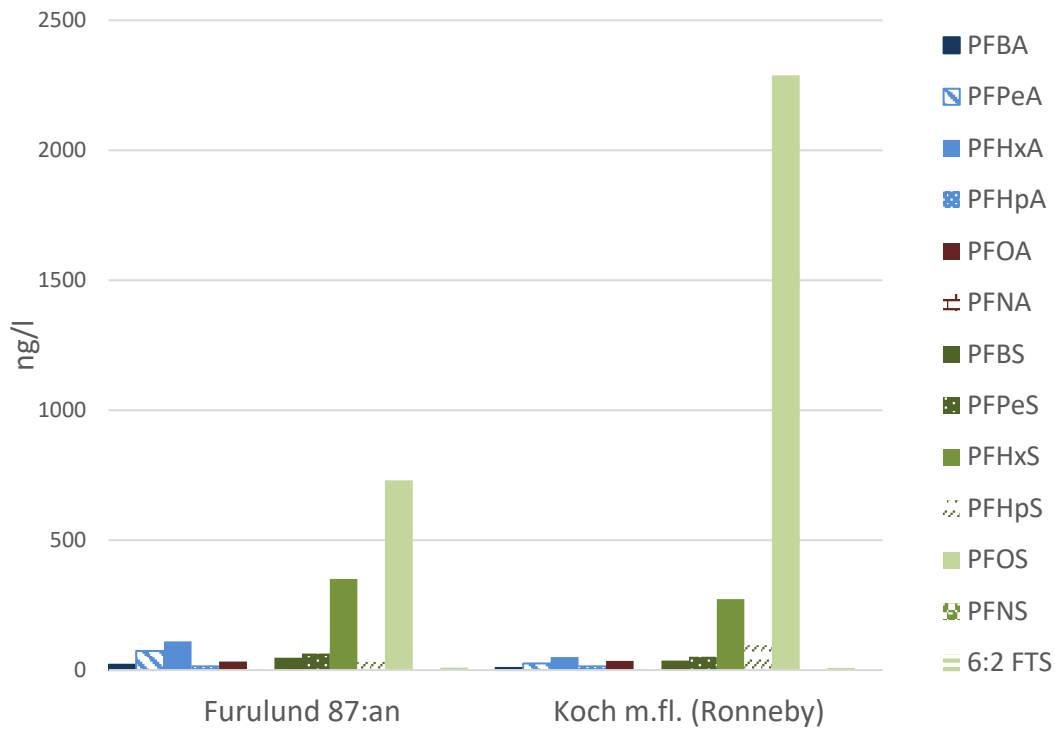


4. Furulund (BÖP)

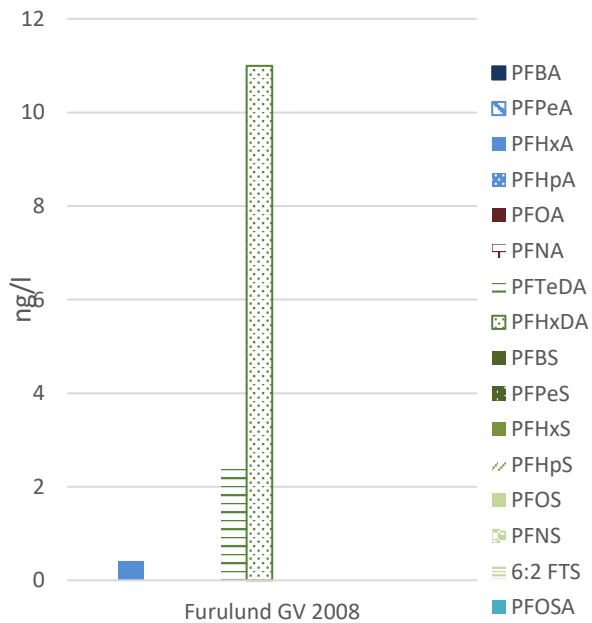
Ytvatten provtaget under hösten på fem olika punkter visar på nästan identiska mönster av PFAS men koncentrationerna skiljer sig åt. Furulund 87:an har högst halt och där detekteras även 6:2 FTS (9,6 ng/l). Jämfört med publicerade studier stämmer mönstret mycket väl in på övning med brandskum, exempelvis Ronneby flygplats i Kallinge (Koch m.fl. 2019). Kvoten PFHxS/PFOS skiljer sig åt mellan studierna vilket kan relatera till skillnader i hur föroreningen sprids. Koncentrationerna skiljer sig åt väsentligt, men mönstret stämmer in på historisk användning av PFOS/PFHxS baserade produkter och en mer nutida användning av telomerbaserade produkter som baseras på 6:2 FTS men som i recipienten främst ses genom PFHxA, PFPeA, PFBA.



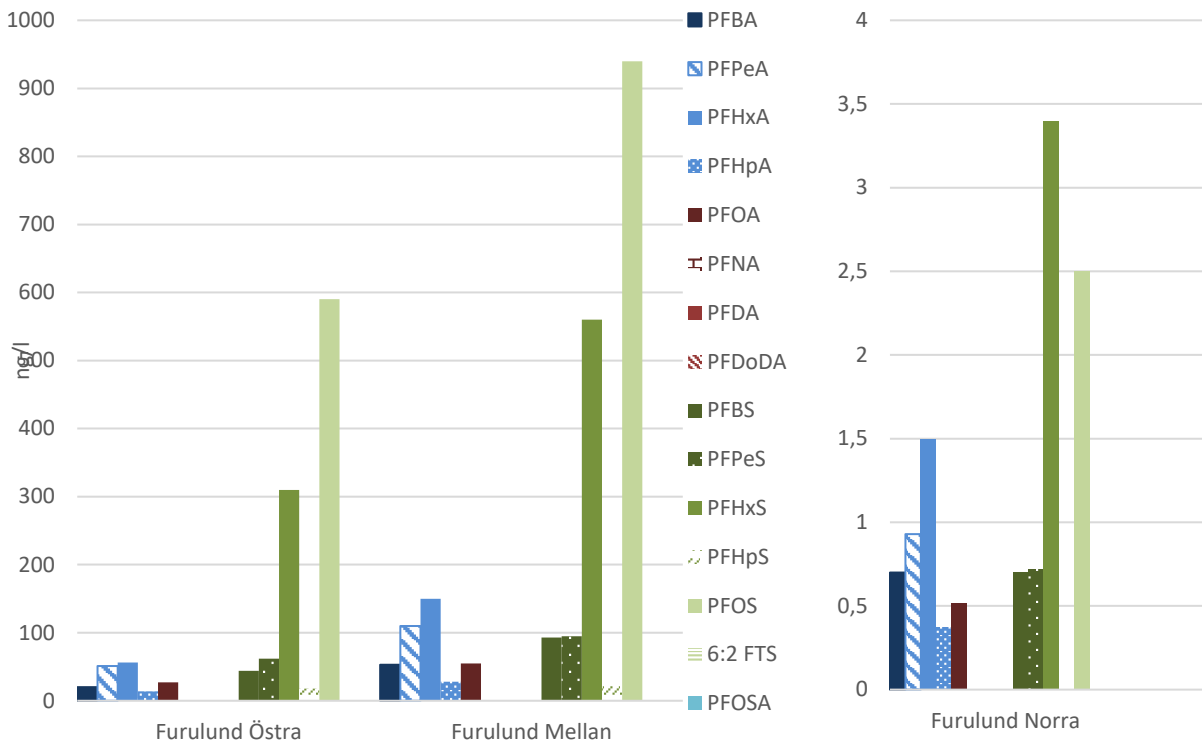
Dock finns det en avvikelse. Ytvattenproven Furulund dike avverkat samt Dike Furulund M innehåller även PFOSA, i relativt låga koncentrationer (2,2 respektive 0,47 ng/l). PFOSA har detekterats vid andra BÖP och enligt Ahrens m.fl. (2015) innehåller ytvatten från BÖP några % PFOSA, men i det här fallet borde Furulund 87:an visa detekterbara mängder då koncentrationerna av övriga brandskumsrelaterade ämnen är höga. Det kan dock vara en tillfällighet som gör att PFOSA detekteras vid just den tidpunkten i endast två prover.



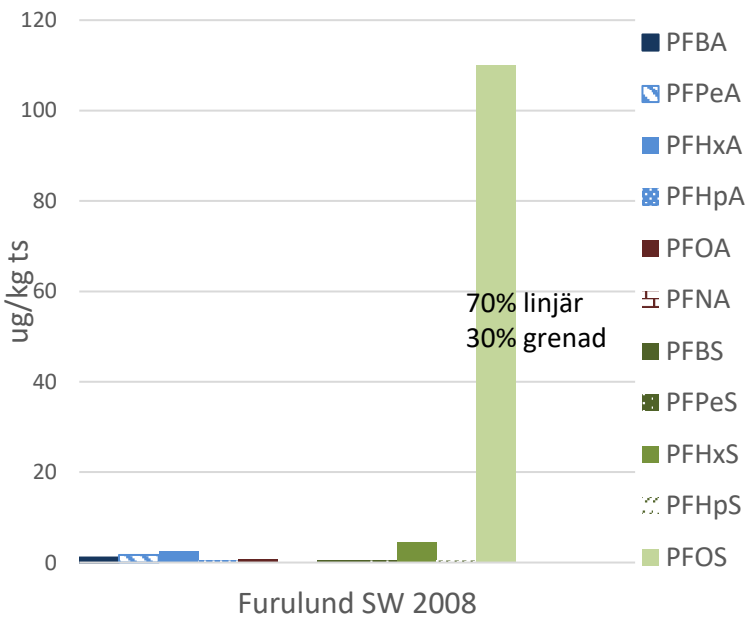
Jämförelse mellan Furulund 87:an och Ronneby flygplats (Kock m.fl. 2019)



Grundvattenprovet Furulund GV 2008 har tre detekterbara PFAS; PFHxA, PFTeDA och PFHxDA, med en totalsumma 13,9 ng/l. Det mönstret verkar inte tyda på någon specifik källa och sett till att endast tre PFAS detekterades, bör det ses som något avvikande.

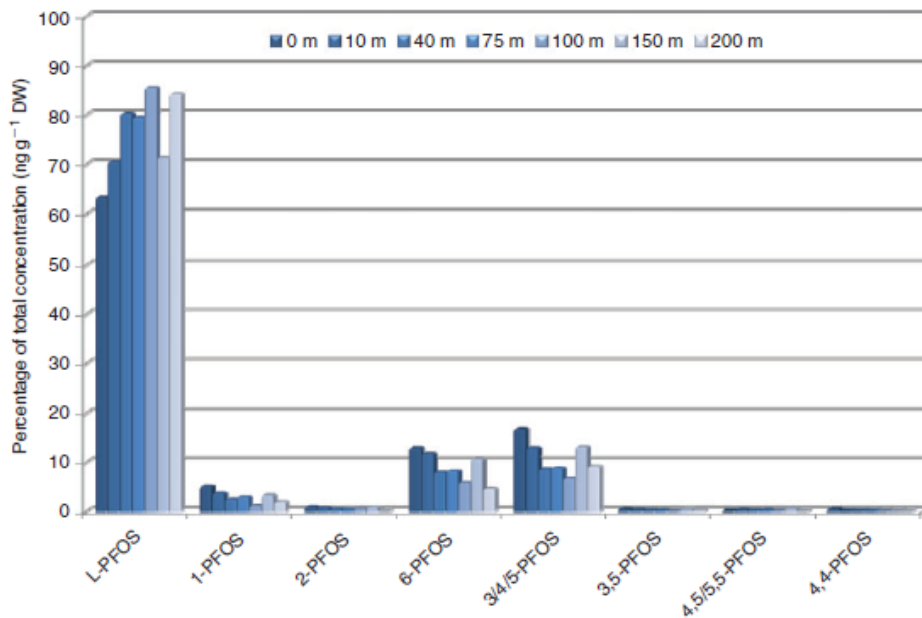


Ytvattenproverna tagna under våren (Furulund Östra, Mellan, Norra) visar på samma mönster som proverna tagna under hösten. Det är dock oklart om provpunkterna är desamma under hösten som våren. Furulund Norra och Dike Furulund N har en intressant sak gemensam, att koncentrationen PFHxS > PFOS. Detta kan observeras när föroeningen går igenom mark eller mycket organiskt material, som PFOS binder till mer effektivt än vad PFHxS gör. Att PFHxS > PFOS ses ofta i grundvatten.



Markprovet Furulund SW 2008 innehåller till största delen PFOS, men även låga koncentrationer av C4-C8 karboxylsyror, C4-C7 sulfonsyror. Dessa är mer vattenlösliga och rör sig lättare genom jordlagret och ackumuleras i vattenfasen. PFOS i markprovet analyserades med avseende på både

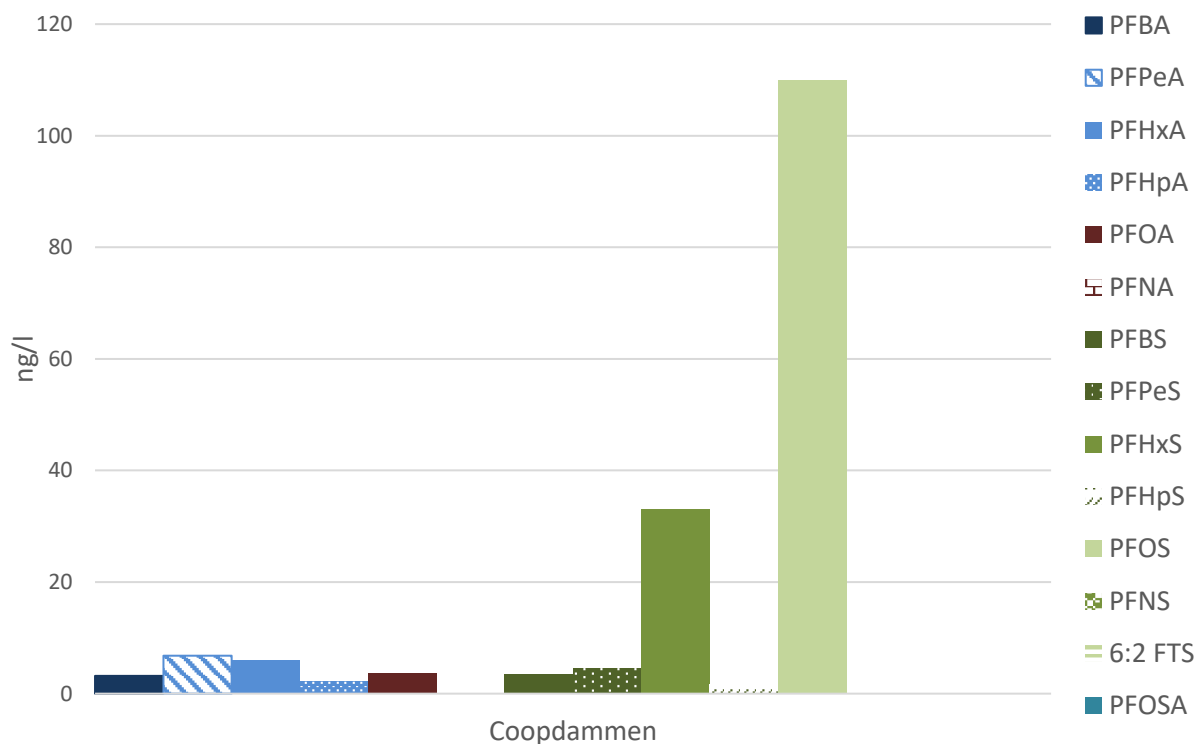
grenade och linjära isomerer, och förhållandet var 70% linjär isomer och 30% grenade isomerer. Detta är vad man kan förvänta sig i brandskummet då produktionsprocessen för PFOS resulterar i ungefär 70:30 förhållande mellan linjär och grenad PFOS. De grenade isomererna är dock mer vattenlösliga jämfört med den linjära, och när PFOS transporteras i mark kommer kvoten att ändra sig och de grenade isomererna rör sig fortare med vattnet och lämnar en högre andel linjär PFOS i marken. I en studie från en BÖP i Norge fanns både lägre och högre kvoter av PFOS isomerer i ytliga markprover, förmodligen som ett resultat av vertikal spridning i marken från BÖP. Högst koncentration av PFOS och nästan exakt 70:30 förhållande mellan linjär och grenad PFOS återfanns 10m från centrum av övningsplattformen (Kärrman m.fl. 2013). Den högsta uppmätta koncentrationen PFOS var 1905 ug/kg ts vid 10m från plattformen, vilket är ca 20 ggr högre jämfört med Furulund. Utan mer kunskap om förhållandena i Furulund kan man bara konstatera att PFOS i marken har kvar sin ursprungliga andel grenade isomerer som är att förvänta i PFOS-innehållande produkter.



Figur hämtad från Kärrman m.fl. 2011. PFOS isomer pattern (percentage of the total concentration) in soil from the fire-fighting training platform at Flesland, with increasing distance from the centre.

5. Dagvattendamm industriområde

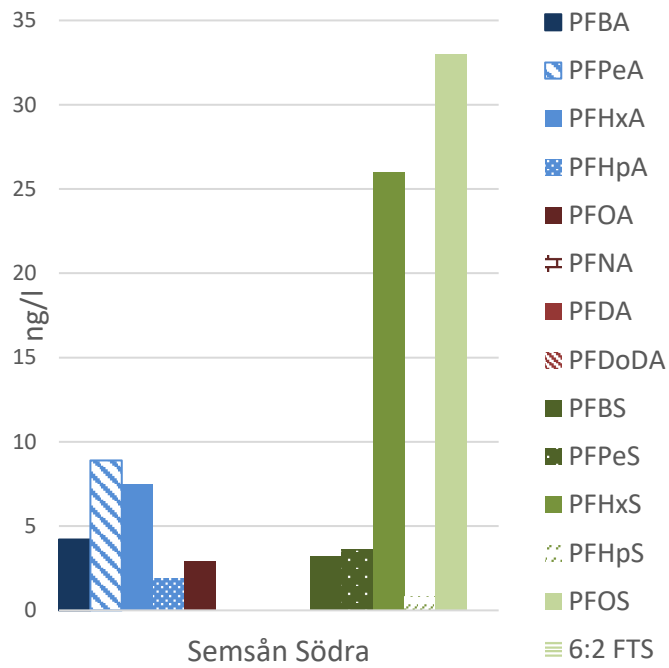
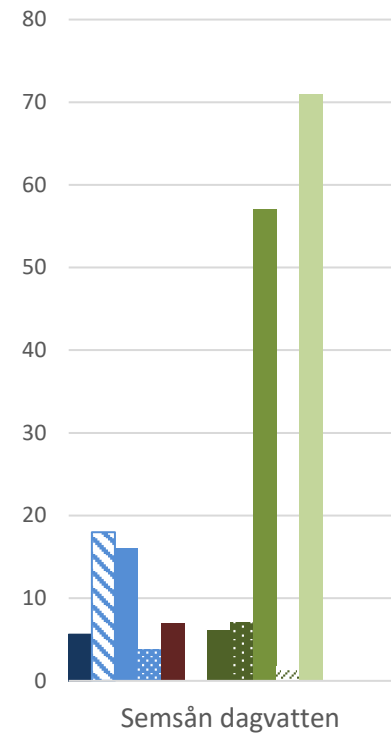
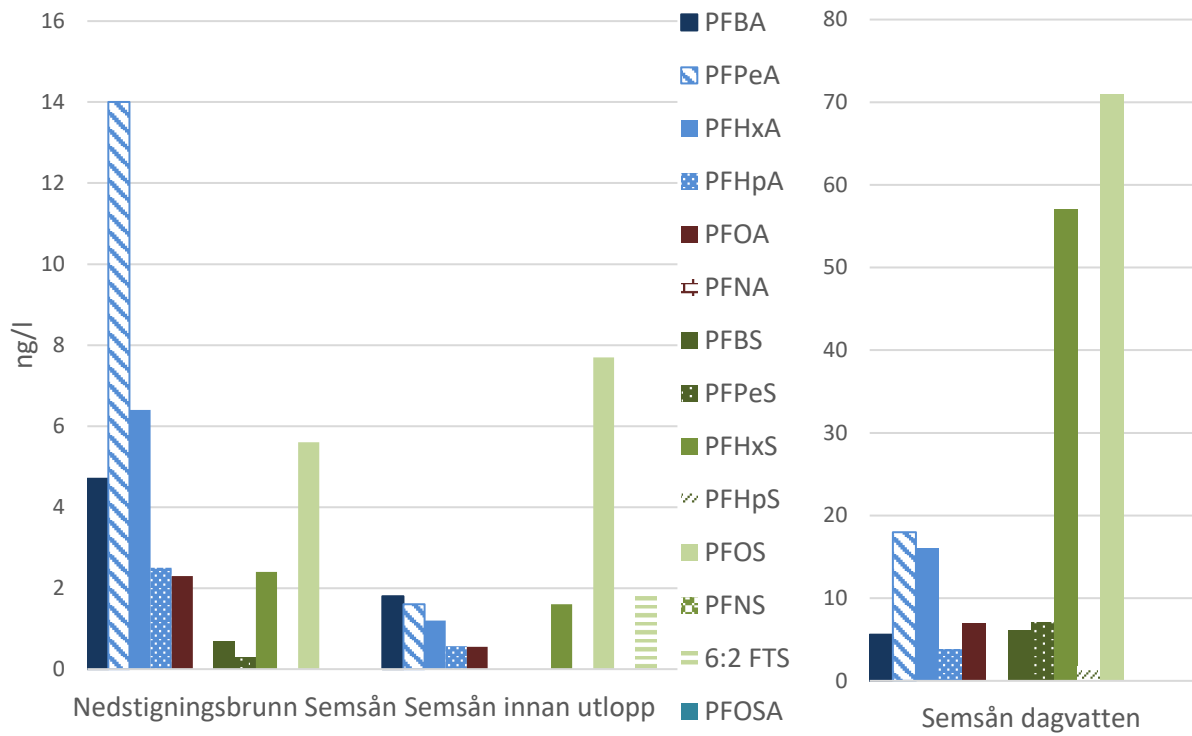
Mönstret av sulfonsyror kan tyda på en historisk brandskumkontaminering, med högst koncentration PFOS, följt av PFHxS och där det även finns spår av PFPeS, PFBS tillsammans med PFOA. Mönstret av karboxylsyror visar inte på högst halt av PFHxA, vilket är vanligast vid kontaminering av telomerbaserade (6:2) brandskum, men detta kan bero på var kontamineringskällan och att PFPeA är mer vattenlöslig jämfört med PFPeA. Det kan också tyda på att det finns andra källor till PFCA.



6. Semsåns dagvattenutlopp

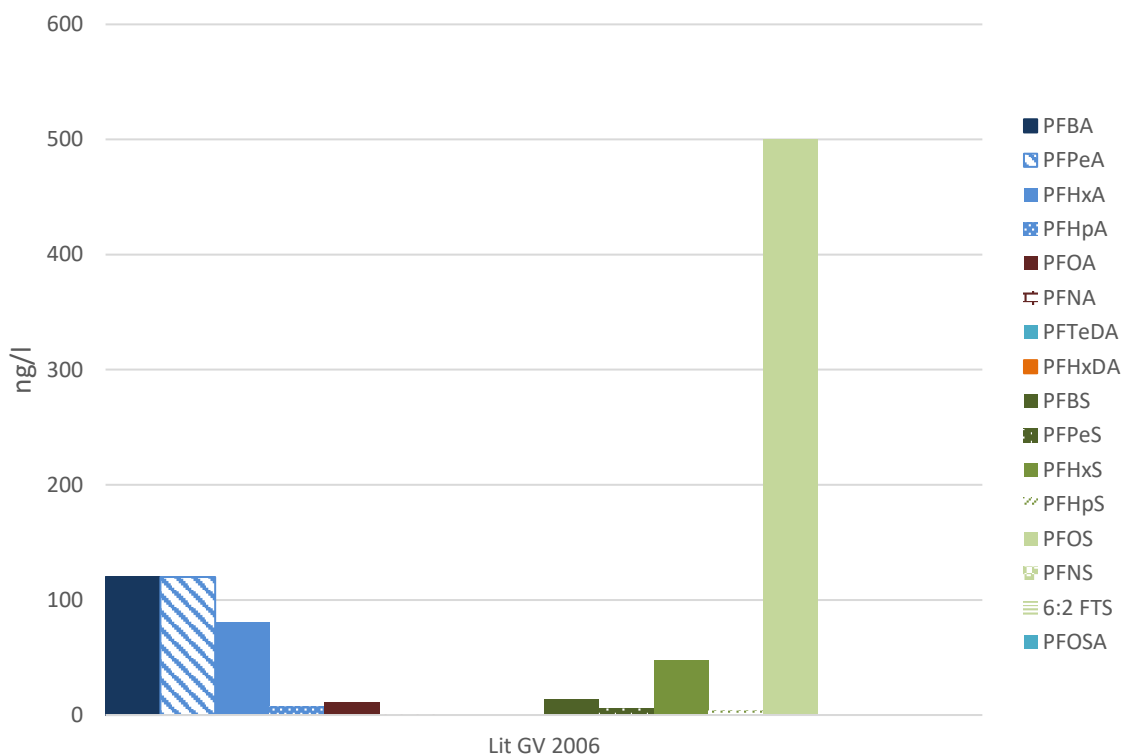
Proverna av dagvatten tagna under hösten; Nedstigningsbrunn Semsån, Semsån innan utlopp och Semsån dagvatten, skiljer sig från varandra både i mönster och koncentration.

Semsån dagvatten och Semsån Södra, den senare provtogs under våren, skulle mycket väl kunna visa på läckage från en brandövningsplats. Nedstigningsbrunn Semsån skulle kunna spegla ett pågående utsläpp av kortkedjiga karboxylater med PFPeA i högst koncentration, tillsammans med läckage av PFOS, PFHxS, PFBS. De senare skulle mycket väl kunna vara historisk användning av brandskum. PFPeA är ett ämne med udda antal kol, något som vanligtvis inte är målet för tillverkning av PFCA. Ett spann av kedjelängder återfinns oftast i produkter men jämna kedjelängder brukar vara högre jämfört med udda kedjelängder. Omvandling av föregångsämnen kan ge olika förhållanden av udda/jämna längder beroende på omvandlingsprocessen. Semsån innan utlopp innehåller även 6:2 FTS, vilket kan komma från brandskum men det är inte tydligt i det här fallet eftersom inga andra prov innehåller ämnet.



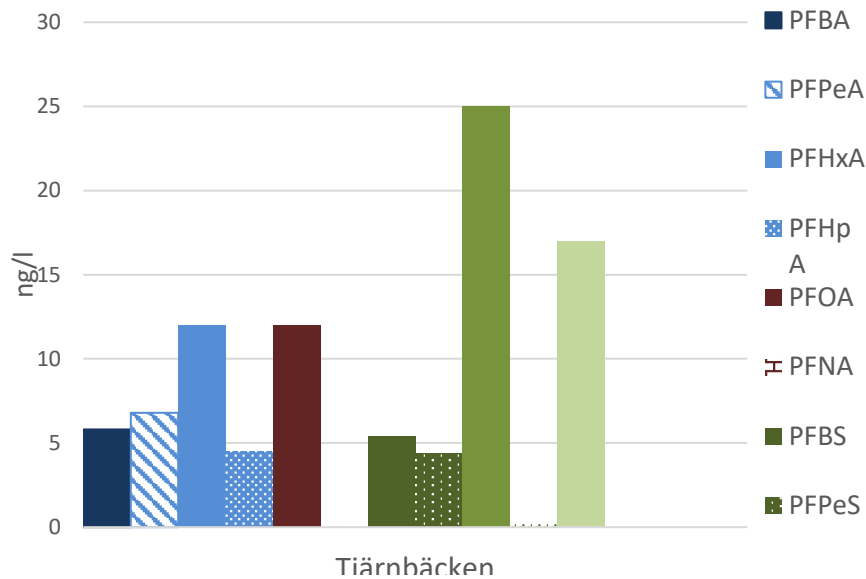
7. Lit (plats där det eventuellt har övats med brandskum)

Provet Lit GV 2006 visar ett grundvatten med hög koncentration PFOS, och en summahalt som tangerar Livsmedelsverkets hälsoriktlinje för dricksvatten. Mönstret för karboxylsyror är annorlunda jämfört med tidigare mönster relaterat till brandskumskontaminering. PFAS i grundvatten kan visa ett annorlunda mönster jämfört med ytvatten då olika sorptions-processer påverkar PFAS-kontamineringen innan den når grundvattnet. Det som ser ut som huvudsakligen PFBA och PFPeA kan därför vara ett resultat av ökad vattenlöslighet för dessa ämnen jämfört med PFHxA, PFHpA, och PFOA. Däremot borde detsamma ses för PFHxS och PFOS om mönstret helt och hållet skulle stämma med brandskumskontaminering. Det kan finnas geotekniska och tidliga förklaringar till lakningsprocesser och dylikt som kan förklara varför grundvattenprovet ser ut som det gör, men med den tillgängliga informationen känns det inte helt självklart att detta är enbart brandskumskontaminering.



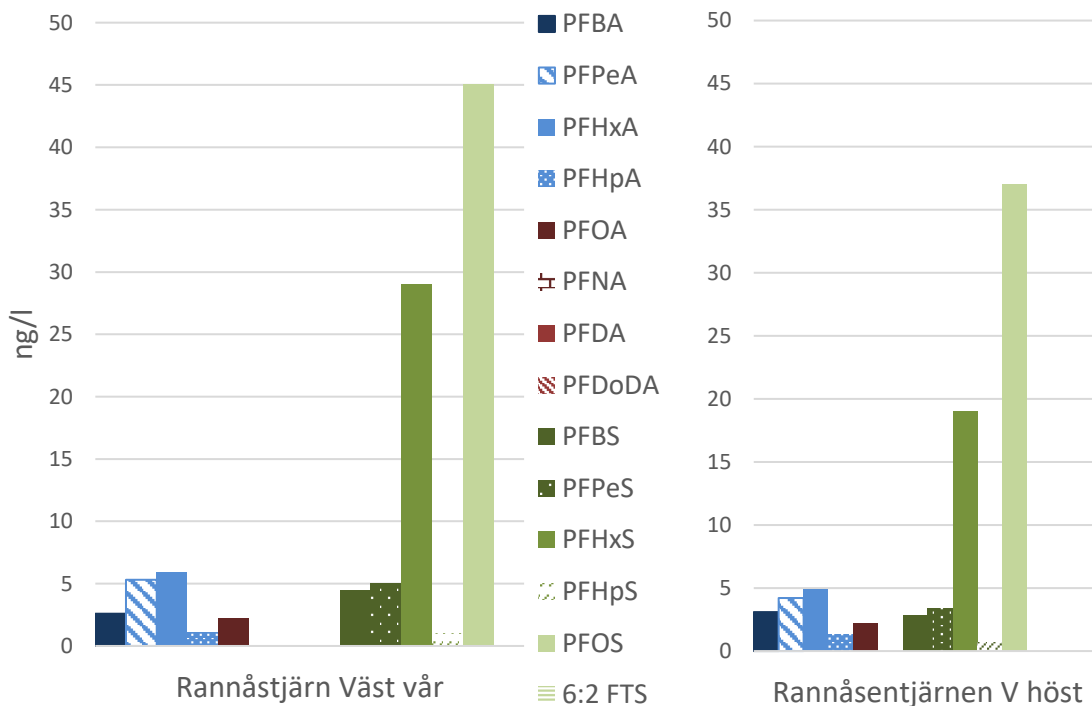
8. Gräfsåsen deponi

Ytvatten Tjärnbäcken visar på en tydlig påverkan av PFAS som sett till mönstret passar in på läckage av både nutida och historiska brandskumsprodukter. Dock är mönstret inte tydligt, och andelen PFOA och PFBS är högre mot vad man vanligtvis ser i sådana fall. Det kan röra sig om flera källor, vilket är rimligt i fallet deponier.



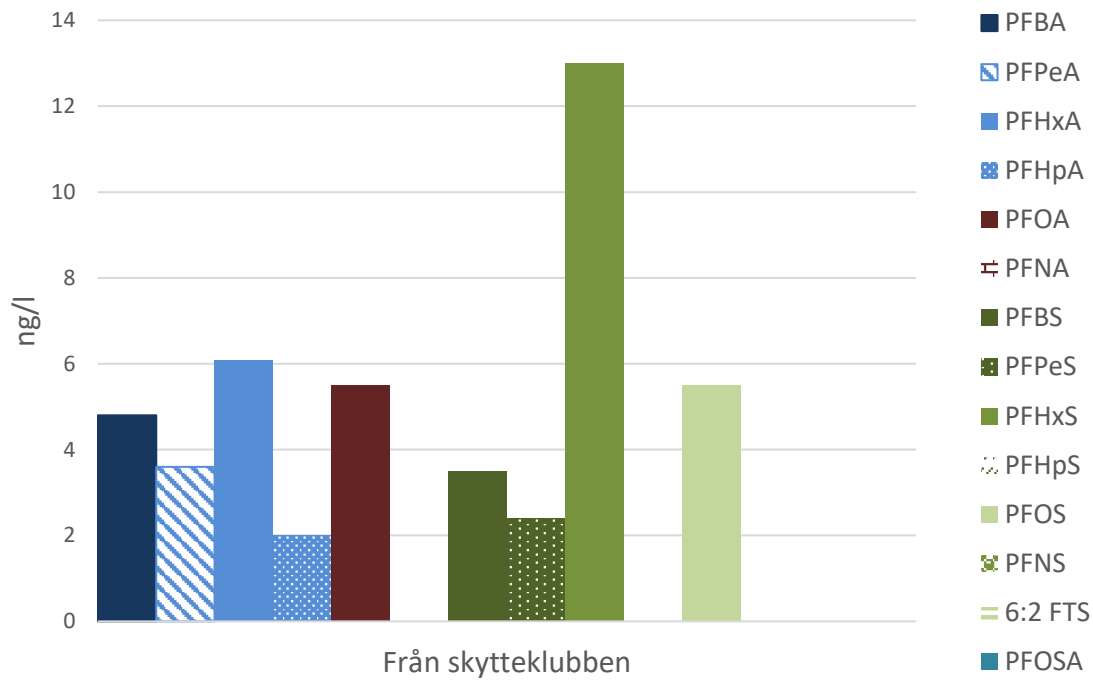
9. Rannåstjärnen (nedströms från Furulund)

PFAS-mönstret i ytvatten från Rannåstjärn tyder på brandskumskontaminering, både historisk och mer nutida övning



10. Från skytteklubben

Ytvatten från skytteklubben, summa PFAS 46 ng/l, är en tydligt påverkad ytvattenförekomst men utan tydligt mönster vad källan är. Kan det vara en källa som spridit sig en sträcka till skytteklubben? PFHxS, PFOS, PFOA och PFHxA stämmer in på brandövningsplatser, men andelen PFOA och PFBS är högre än vad man normalt ser. Mönstret är nästan identiskt med det i provet Tjärnbäcken, dock är koncentrationerna något lägre.



Litteraturförteckning

Ahrens L, Hedlund J, Durig W, Tröger R, Wiberg K. Screening of PFASs in groundwater and surface water. SLU, Vatten och Miljö: Rapport 2016:2. ISBN 978-91-576-9386-0

Avfall Sverige 2018. PFAS på avfallsanläggningar. Rapport 2018:25 ISSN 1103-4092

Koch A, Kärrman A, Yeung LWY, Jonsson M, Ahrens L, Wang T. 2019. Point source characterization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and extractable organofluorine (EOF) in freshwater and aquatic invertebrates. *Environ. Sci.: Processes* 21, 1887-1898.

Kärrman A, Elgh-Dalgren K, Lafossas C, Moskeland T. 2011. Environmental levels and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFFF) contamination) Plassman M, Berger U. 2013. Perfluoroalkyl carboxylic acids with up to 22 carbon atoms in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere* 91, 832-837.