

Rune Berglind, Johan Helldén, Niclas Johansson,
Birgitta Liljedahl och Jan Sjöström
Editor: Kennet Lidström

Perfluorerade ämnen i jord, grundvatten och ytvatten

Riskbild och åtgärdsstrategier

Titel	Perfluorerade ämnen i jord, grundvatten och ytvatten - Riskbild och åtgärdsstrategier
Title	
Rapportnr/Report no	FOI-R--3705--SE
Månad/Month	Augusti/August
Utgivningsår/Year	2013
Antal sidor/Pages	99 p
ISSN	1650-1942
Kund/Customer	FM
Forskningsområde	2. CBRN-frågor och icke-spridning
FoT-område	
Projektnr/Project no	E4867
Godkänd av/Approved by	Åsa Scott
Ansvarig avdelning	CBRN-skydd och säkerhet

Detta verk är skyddat enligt lagen (1960:729) om upphovsrätt till litterära och konstnärliga verk. All form av kopiering, översättning eller bearbetning utan medgivande är förbjuden.

This work is protected under the Act on Copyright in Literary and Artistic Works (SFS 1960:729). Any form of reproduction, translation or modification without permission is prohibited.

Sammanfattning

Under senare år har förekomsten av perfluorerade ämnen (PFC), främst PFOS och PFOA, i mark, grundvatten och ytvatten kring flygplatser och brandövningsplatser uppmärksamats. Ämnena har ingått i brandsläckningsskum av typen AFFF (Aqueous Film Forming Foams). Både Försvarmakten/Flygvapnet och civila luftfartsmyndigheter har använt PFC-innehållande AFFF. I Sverige utfasades brandsläckningsmedel med innehåll av PFC först under 2011. I framtiden kan miljömyndigheterna komma att ställa långtgående krav på att även mark- och vattenföroreningar med innehåll av PFC-föroreningar ska efterbehandlas. Efterbehandlingskostnaderna kan komma att bli mycket höga, särskilt om krav på omfattande bortgrävning/urgrävning av föroreningskällan eller långvariga pumpnings- och behandlingsåtgärder krävs. Det finns därför anledning att inventera vilka åtgärdstekniker som i framtiden kan komma att visa sig effektiva vid efterbehandling av PFC-förorenade områden, samt att beakta miljörisker relaterade till storskaliga efterbehandlingsmetoder. Syftet med föreliggande projekt har varit att bygga upp en intern kunskaps- och erfarenhetsbank inom Försvarmakten som kan fungera som stöd vid riskbedömning och åtgärdsutredning avseende PFC-förorenade områden. Resultaten i denna rapport är i huvudsak en kunskaps- och erfarenhetssammanställning baserad på befintligt underlag, främst internationell forskningslitteratur och internationella erfarenheter av efterbehandling av perfluorerade ämnen i mark och grundvatten.

Nyckelord: perfluorerade ämnen, PFC, perfluorooktansulfonat, PFOS, efterbehandlingsteknik, åtgärdsteknik, gränsvärden

Summary

Perfluorinated compounds (PFC), mainly PFOS and PFOA, in soil, ground water and surface water, have been more and more observed in the vicinity of airports and fire fighting sites during recent years. The substances are present in fire fighting foams of the type AFFF (=Aqueous Film Forming Foams). The Swedish Armed Forces/The Swedish Air Force and also civil aviation administrations have used these compounds. In Sweden, fire fighting compounds containing PFC were banned during 2011. In the future, environmental authorities might demand that also source terms and dispersion plumes from verified PCF contaminations should be taken care of. The remediation costs might be very high, especially if it becomes necessary to excavate and remove the contamination source. For that reason it is important to make an inventory of possible future remediation technologies, effective for treatment of PFC-contaminated areas, and also to pay attention to environmental risks related to large-scale remediation methods.

By order of Swedish Armed Forces Environmental Licence Section, work has been carried out in order to create a knowledge and experience bank for the Swedish Armed Forces and give support regarding perfluorinated compounds in soil, ground water, surface water and also an overview of the risks together with action plans. The results presented in this report are mainly a compilation of knowledge and experience, based on current facts, mainly international literature and international experience from after-treatment of perfluorinated compounds in soil and ground water.

Keywords: Perfluorinated compounds, PFC, PFOS, PFOA, PFAS, contaminated land

Innehåll

Utökad sammanfattning	7
1 Begreppsförklaringar och definitioner	10
2 Bakgrund och syfte.....	11
3 Projektorganisation	13
4 Beskrivning av projektets genomförande	15
5 Perfluorerade ämnens förekomst i miljön	16
5.1 Fysikaliska och kemiska spridningsegenskaper	16
5.2 Kemisk och biologisk nedbrytbarhet	16
5.3 Historik och industriell användning	17
5.4 Användning av perfluorerade ämnen i brandsläckningsmedel	18
5.5 Övrig användning av perfluorerade ämnen	18
5.6 Förekomst i terrestra mark- och vattensystem	19
5.7 Förekomst i den marina miljön.....	20
5.8 Förekomst i atmosfären/omgivningsluft	20
5.9 Sammanfattande slutsatser	21
5.10 Referenser	21
6 Metodik vid provtagning och analys	25
6.1 Analysmetoder	25
6.2 Grund- och ytvattenprovtagning.....	25
6.3 Jordprovtagning	26
6.4 Provtagning av biota i ytvattenrecipienter	27
6.5 Sammanfattande slutsatser	28
6.6 Referenser	28
7 Miljö- och hälsorisker avseende perfluorerade ämnen.....	30
7.1 Ekotoxikologisk riskbild	30
7.1.1 Förekomst i biota	30
7.1.2 Toxicitet.....	32
7.1.3 NOEC-nivåer.....	34
7.1.4 Föreslagna ekotoxikologiska gränsvärden	34

7.1.5	Sammanfattning	34
7.1.6	Referenser	35
7.2	Humantoxikologisk riskbild	37
7.2.1	Förekomster hos människa	38
7.2.2	Akuttoxicitet	41
7.2.3	Genotoxicitet	42
7.2.4	TDI-nivåer och tröskelvärden	42
7.2.5	Föreslagna krav på dricksvattenkvalitet	45
7.2.6	Föreslagna humantoxikologiska gränsvärden för ytvatten och biota	48
7.2.7	Föreslagna humantoxikologiska gränsvärden för jord	50
7.2.8	Sammanfattande slutsatser	51
7.2.9	Referenser	52
8	Åtgärdsstrategier och åtgärdstekniker	57
8.1	Behandlingsförutsättningar	57
8.1.1	Kemiska och fysikaliska egenskaper	57
8.1.2	PFC-föreningens kemiska sammansättning och förekomst	58
8.1.3	Nedbrytningsgaser och persistens	59
8.2	Åtgärdstekniker	60
8.2.1	Metodindelning	60
8.2.2	Koncentrations och extraktionsmetoder	61
8.2.3	Immobiliseringsmetoder	79
8.2.4	Destruktionsmetoder	84
8.3	Referenser	92
9	Sammanfattande slutsatser och rekommendationer	94
9.1	Miljö- och hälsoriskbedömning	94
9.2	Åtgärdslösningar	95

Utökad sammanfattning

Under senare år har förekomsten av perfluorerade ämnen (PFC), främst PFOS och PFOA, i mark, grundvatten och ytvatten kring flygplatser och brandövningsplatser uppmärksamats. Ämnena har ingått i bl.a. brandsläcknings-skum av typen AFFF (=Aqueous Film Forming Foams). Både Försvarsmakten/Flygvapnet och civila luftfartsmyndigheter har använt PFC-innehållande AFFF. I Sverige utfasades brandsläckningsmedel med innehåll av PFC först under 2011.

Perfluorerade ämnen (PFC) betraktas i allmänhet som miljö- och hälsofarliga redan vid relativt låga exponeringsnivåer haltnivåer. Samtidigt föreligger divergerande uppfattningar i den vetenskapliga litteraturen rörande toxiciteten hos perfluorerade ämnen. Tillgängliga gränsvärden och miljö kvalitetsnormer avseende PFC varierar därför inom breda intervall. Mot bakgrund därav finns ett behov av att kritiskt granska de vetenskapliga underlagen till föreslagna gränsvärden och saneringsnivåer samt lämpliga saneringsmetoder.

Föreliggande studie syftar till att bygga upp en intern kunskaps- och erfarenhetsbank inom Försvarsmakten vad gäller riskbild och åtgärdsstrategier avseende perfluorerade ämnen.

Projektet är uppdelat i två delar: Steg 1 (teoretisk) och steg 2 (laborativ och fältinriktad). Föreliggande rapport redovisar steg 1, och utgör en kunskaps- och erfarenhets sammanställning baserad på nationell och internationell forskningslitteratur och erfarenheter av efterbehandling av perfluorerade ämnen i mark och grundvatten.

Det finns idag många kunskapsluckor vad gäller spridning av PFC:er i miljön. Forskning visar att markskikt skulle kunna utgöra ett skydd mot PFC-kontaminering av grundvatten. I svenska undersökningar verkar dock grundvattenförorening av dessa ämnen (från punktkällor) vara ett större problem. I dagsläget bedöms att miljörisken utgörs dels av ackumulationen i mark och sediment som följer ämnesgruppens adsorption till organiskt kol och svårnedbrytbarhet, dels spridningen med grund- och ytvatten då PFC:er är relativt vattenlösliga. En rekommendation är att bevaka och följa pågående forskning kring PFC:ers beteende i mark- och vattenmiljöer, i synnerhet studier av långsiktig spridning och fastläggning.

Epidemiologiska studier rörande PFC:er har utförts för den allmänna populationen. Det finns ett samband mellan halten PFOA och ökad mängd urinsyra i serum hos vuxna människor som inte exponerats direkt i samband med sitt yrke. Det fanns även ett svagt samband mellan förhöjda halter av PFOS och PFOA i navelsträngsblod och minskad födelsevikt hos barnet. Höga halter av PFC:er i blod även kan orsaka ökad impulsivitet hos barn.

Livsmedelsveket har visat att dricksvatten som är förorenat med PFOS och PFHxS kan ge intag som är mycket högre än intaget från övriga livsmedel. Detta gäller särskilt om vattnet används till barn som får modersmjölkersättning. De visar de med intagsberäkningar att det finns en god marginal mellan bakgrundsintag av PFOS och PFOA i allmänbefolkningen och de TDI-värden som EFSA publicerat. Dock kan denna marginal försvinna vid konsumtion av insjöfisk om den innehåller höga PFOS-halter.

I dagsläget finns det ett antal myndigheter runt om i världen som kommit med gränsvärden rörande PFOS och PFOA i dricksvatten. Dessa gränsvärden skiljer sig dock från varandra, framför allt beroende på att beräkningarna grundar sig på olika studier som visar på varierande toxiska effekter. I framtiden väntas gränsvärden att fastställas även av EU och andra världsomspännande organisationer. Det bör tills vidare noteras att förekomst av ämne i dricksvatten ej alltid behöver utgöra ett hälsohot.

Det finns i dagsläget inte någon enskild efterbehandlingsmetod som kan betraktas som optimal för att åtgärda mark- och vattenområden som förorenats av PFOS, PFOA eller andra perfluorerade ämnen.

De åtgärdstekniker som hittills fått störst tillämpning internationellt är schaktsanering och pumpning/behandling. Metoderna är emellertid bristfälligt dokumenterade vad beträffar långsiktig hållbarhet och miljökonsekvenser. Vid schaktsanering finns en påtaglig risk för mobilisering och ökad spridning av främst vattenlösliga och flyktiga föroreningsämnen. PFOS och PFOA är ämnen med relativt hög vattenlöslighet och detta i kombination med ämnenas kemiska och biologiska persistens gör att riskbilden beträffande schaktsanering nogga bör utvärderas innan metoden tillämpas i full skala.

Det finns också, både i Sverige och i andra länder, en tveksamhet kring hur uppgrävda jordar med innehåll av perfluorerade ämnen ska hanteras. Deponerings av PFC-förorenade jordar på vanliga kommunala avfallsupplag för icke-farligt avfall kan på sikt få negativa miljökonsekvenser eftersom de perfluorerade ämnena är persistenta mot i stort sett alla de konventionella lakvattenbehandlingsmetoder som föreligger. Vad gäller metoden pumpning/behandling av grundvattenmagasin som förorenats av PFOS eller PFOA finns i den internationella efterbehandlingslitteraturen inget stöd för att metoden skulle utgöra en miljösäker och långsiktigt hållbar efterbehandlingsmetod. Pumpning/behandling bör därför tillämpas restriktivt och i första hand bör efterbehandlingsinsatserna rörande förorenade grundvattenakviferer inriktas mot att skydda berörda vattentäkter genom installation av lämpliga filterutrustningar. Mest beprövat är aktivt kol av typen Filtrasorb 400 och Filtrasorb 600. Men det finns forskningsresultat som indikerar att likvärdig reningsgrad även kan uppnås med nanofiltrering, omvänd osmos och sonokemisk behandling (pyrolys).

Av de efterbehandlingsmetoder som redovisas och utvärderas i avsnitt 8 i föreliggande studie bedöms endast termisk desorption in situ, i första hand baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH), besitta en viss potential för behandling av perfluorerade ämnen i jord och grundvatten. Metoden har dock ännu inte utprovats för perfluorerade ämnen, varken i bänkskala/pilotskala eller i full skala. Däremot finns ett antal fullskalebehandlingar av PCB-förorenad mark rapporterad från det amerikanska Superfund-projektet där mycket hög reningsgrad (>95 %) uppnåtts. Samtliga PCB-föreningar besitter högre kokpunkt än de vanligaste perfluorerade ämnena och erfordrar således högre marktemperaturer än perfluorerade ämnen för att volatiliserar och extraheras i gasfas.

Sammanfattningsvis är vår rekommendation att Försvarsmakten, samtidigt som man följer den fortsatta forskningen avseende PFC i miljön och utvecklingen gällande gränsvärden, låter utföra en fördjupad studie avseende möjligheten att tillämpa elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) som alternativ till både schaktsanering och pumpning/behandling vid efterbehandling av mark- och

vattenområden som förorenats av perfluorerade ämnen, dels genom teoretiska studier och dels genom begränsade försök/tester i bänk- eller pilotskala. Vidare bör miljöeffekterna av konventionella urgrävningsåtgärder närmare klarläggas. Hur stor är lakningsbenägenheten hos PFOS och PFOA i mark- och grundvattensystemet? Är bortgrävning/urgrävning i vissa sammanhang motiverad med hänsyn till risken för menlig påverkan på närliggande yt- och grundvattenrecipienter? Eller är det snarare så att markingrepp i form av urgrävning kan förvärra förorenings- och spridningssituationen vad beträffar perfluorerade ämnen? Likhande frågeställningar är även aktuella vad gäller konventionella pump- och behandlingsmetoder.

Ett lämpligt testobjekt för att klarlägga såväl toxiciteten hos PFOS och PFOA för marklevande organismer samt ämnenas lakningspotential och spridningsbenägenhet i mark- och grundvattensystemet är f.d. F18 i Tullinge. Toxicitets- och lakteter skulle t.ex. kunna utföras på kvarvarande restföroreningar av PFOS, PFOA och andra perfluorerade ämnen inom det f.d. flottiljområdet. Toxicitetstester skulle också kunna utföras på grundvatten före respektive efter passage av kolfilter eller annan reningsutrustning för att klarlägga grundvattenföroreningens verkliga potential för hälsopåverkan. Vidare skulle begränsade tester med i första hand elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH), t.ex. i form av bänk- eller pilotskaleskalförsök, kunna utföras vid identifierade hotspots/källtermer för att klarlägga metodens tillämpbarhet för att åtgärda koncentrerade förekomster av perfluorerade ämnen.

1 Begreppsförklaringar och definitioner

AF	Osäkerhetsfaktor, eng. Assessment factor
AFFF	Aqueous Film Forming Foam
BMDL	Benchmark dos vid det lägre 90 % eller 95 % konfidentintervallet (lower confidence limit benchmark doses)
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquids
FTOH	fluortelomeralkoholer
ISCO	In situ chemical oxidation
ISTD	In situ thermal desorption
LOAEL	Den lägsta dosen i djurförsök som ger en negativ hälsoeffekt i det mest känsliga djurslaget (lowest observed adverse effect level)
NAPL	Non-aqueous phase liquids
NOAEL	Den högsta dosen i djurförsök som inte ger en negativ hälsoeffekt hos det mest känsliga djurslaget (no observed adverse effect levels)
N-EtPFOSE	N-etylperfluor-oktansulfonamid-etanol
PFAA	Perfluorerade alkylsyror
PFC	Perfluorinated organic compounds (perfluorerade ämnen)
PFHxA	Perfluorohexansyra
PFHxS	Perfluorohexansulfonat
PFOA	Perfluorooktansyra
PFOS	Perfluorooktansulfonat
Semi-VOC	Flyktiga organiska ämnen
TDI	Tolerabelt dagligt intag, ett begrepp inom toxikologi som anger den mängd av ett ämne som en människa bedöms kunna få i sig från mat och dryck under sin livstid, utan att det ger några negativa hälsoeffekter. Begreppet pTDI står för provisoriskt tolerabelt dagligt intag.
VOC	Delvis flyktiga organiska ämnen

2 Bakgrund och syfte

Under senare år har förekomsten av PFC, främst PFOS och PFOA, i mark, grundvatten och ytvatten kring flygplatser och brandövningsplatser uppmärksamats. Ämnena har ingått i brandsläckningsskum av typen AFFF. Både Försvarsmakten/Flygvapnet och civila luftfartsmyndigheter har använt PFC-innehållande AFFF. I Sverige utfasades brandsläckningsmedel med innehåll av PFC först under 2011.

Perfluorerade ämnen betraktas i allmänhet som miljö- och hälsofarliga redan vid relativt låga haltnivåer. Samtidigt föreligger divergerande uppfattningar i den vetenskapliga litteraturen rörande toxiciteten hos PFC. Tillgängliga miljökvalitetsnormer avseende PFC varierar därför inom breda intervall. Mot denna bakgrund finns ett behov av att kritiskt granska de vetenskapliga underlagen till de gränsvärden som föreslagits, och att göra en opartisk bedömning av vilka haltnivåer som kan vara rimliga att eftersträva, t.ex. vid rening av dricksvatten som förorenats av PFC eller vid utsläpp av PFC-förorenat dag- och dräneringsvatten till ytvattenrecipienter.

Möjligheterna att på ett miljöeffektivt sätt och till rimliga kostnader efterbehandla mark- och vattenområden som förorenats av perfluorerade ämnen har hittills betraktats som begränsade. Åtgärderna har mot denna bakgrund inriktats mot att skydda känsliga objekt som t.ex. dricksvattentäkter och ekologiskt sårbara ytvattenrecipienter. I Sverige har i huvudsak kolfilterrening tillämpats, men internationellt finns erfarenheter som indikerar att pyrolys genom ultraljudsbehandling (sonokemisk behandling) och omvänd osmos kombinerad med tunnfilmsteknologi kan resultera i både högre reningsgrad och lägre total behandlingskostnad. Det finns således anledning att närmare utvärdera innovativa och kostnadseffektiva alternativ till konventionell kolfilterrening vid dricksvattentäkter.

I framtiden kan miljömyndigheter komma att ställa långtgående krav på att även källan till föroreningen och markplymen av konstaterade PFC-föroreningar ska efterbehandlas. Efterbehandlingskostnaderna kan då komma att bli mycket höga, särskilt om krav på omfattande bort- och urgrävning av föroreningskällan krävs. Det finns därför anledning att inventera vilka åtgärds tekniker som i framtiden kan komma att visa sig effektiva vid efterbehandling av PFC-förorenade områden.

Det finns också anledning att beakta miljörisker relaterade till olika efterbehandlingsmetoder. Till exempel kan biologisk nedbrytning av PFC-gruppen fluortelomerer resultera i anrikning av den mer toxiska och svårnedbrytbara metaboliten PFOA. Även vid kemisk oxidation måste uppkomsten av metaboliter beaktas. Urgrävning och schaktning, som ofta slentrianmässigt föreslås som efterbehandlingsmetod då bostäder ska byggas inom markområden med innehåll av perfluorerade ämnen (t.ex. vid nedlagda flygflottiljer), riskerar att leda till ökad utlakning och spridning av vattenlösliga perfluorerade ämnen som t.ex. PFOS.

Föreliggande studie syftar sammantaget till att bygga upp en intern kunskaps- och erfarenhetsbank inom Försvarsmakten vad gäller riskbild och åtgärdsstrategier avseende perfluorerade ämnen. Härigenom får Försvarsmakten ett faktaunderlag för att i konkreta föroreningsfall fatta beslut kring vilka efterbehandlingsmetoder eller åtgärdsstrategier som kan vara rimliga att tillämpa med hän-

syn till både tekniska, miljömässiga och ekonomiska förutsättningar. Generellt är efterbehandling av förorenade områden ofta resurskrävande med hänsyn både till kostnader och till tidsåtgång. Mot bakgrund av detta blir det viktigt att resurser optimeras och att inte efterbehandlingsinsatser ”forceras fram” utifrån bristfällig kunskap om såväl riskbild som möjliga åtgärdsalternativ.

3 Projektorganisation

I projektgruppen medverkar både ledande forskare från FOI med vetenskapligt dokumenterad erfarenhet av miljö- och hälsoriskbedömningar avseende organiska kemikalier och konsulter/expertis med bred praktisk erfarenhet av att genomföra undersökningar och åtgärdsutredningar avseende förorenade mark- och vattenområden.

Arbetet för Del 1 har genomförts med följande ansvarsfördelning:

Projektadministration och projektledning (Birgitta Liljedahl)

Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI)

Email: birgitta.liljedahl@foi.se

Tel: 090-10 66 06

Rapportavsnitten 6, 8 och 9.2

Författare: Johan Helldén

Hellden Environmental Engineering AB

Email: johan@hellden-environmental.se

Tel: 0733-21 02 94

Rapportavsnitten 7 och 9.1, del av 5 (Rune Berglind)

Författare: Rune Berglind/Niclas Johansson

Niclas Johansson

NIRAS Sverige AB

Email: niclas.johansson@niras.se

Tel: 070-300 90 34

Rune Berglind

Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI)

Email: rune.berglind@foi.se

Tel: 090-10 67 35

Rapportavsnitt 5.1, 5.3, 5.6-5.9 samt granskning/revidering

Författare: Jan Sjöström

Totalförsvarets Forskningsinstitut (FOI)

Email: jan.sjostrom@foi.se

Tel: 090-10 66 08

Nedan presenteras kortfattat projektgruppens medlemmar:

Birgitta Liljedahl FOI. Projektledare, senior forskare. Ansvarig för ekonomi och tidsstyrning. Birgitta Liljedahl har sedan 1995 varit verksam som projektledare, forskningsledare och projektadministratör vid FOI, med försvarsrelaterade föroreningar i mark och grundvatten som fokusområde. Birgitta Liljedahl ansvarar för och leder genomförandet av miljö- och hälsoriskbedömningar inför Försvarsmaktens internationella operationer. Kännetecknande för dessa insatser är att de utförs under stark tidspress och med tydliga mål avseende innehåll och analytisk kvalitet. Birgitta Liljedahl medverkar i detta projekt som controller och huvudansvarig för att budget- och tidplan samt uppsatta kvalitetsmål för projektet uppfylls.

Johan Helldén, Hellden Environmental Engineering AB. Biträdande projektledare. Ansvarig för genomförande och rapportskrivning. Johan Helldén har cirka 25 års branscherfarenhet av undersökningar, åtgärdsutredningar och projektering/utförandekontroll av efterbehandlingsåtgärder rörande förorenade mark- och vattenområden, samt av deponi- och lakvattenfrågor. Johan Helldén

är bl.a. författare/medförfattare till Naturvårdsverkets rapporter nr 4232 och 5637 rörande åtgärdsteknik för förorenade mark- och vattenområden och del-författare till Svenska Geotekniska Föreningens handböcker [SGF rapport 1:2000 och SGF-rapport 1:2004] i miljögeoteknik. Johan Helldén ansvarar för de delar av studien som rör åtgärdslösningar för mark- och vattenområden som förorenats av perfluorerade ämnen och medverkar vid behov med granskning och revidering av övriga rapportavsnitt. Johan Helldén svarar även för avsnittet rörande analys- och provtagningsmetodik vid undersökning av PFC-förorenade områden.

Rune Berglind, FOI. Expert/fil dr. Rune Berglind har varit verksam som forskare/forskningsledare vid FOI sedan 1980-talet och är en av Sveriges ledande experter på toxikologisk och ekotoxikologisk karakterisering av föroreningar i jord, grundvatten och ytvatten. Rune Berglind har bl.a. utvecklat och fin-kalibrerat toxicitetstester baserade på vattenloppa/Daphnia, vilka numera rutinmässigt används för att avgöra toxiciteten/giftigheten hos matriser som förorenats av såväl metaller som olika organiska föroreningsämnen. Rune Berglind ansvarar tillsammans med Niclas Johansson (se nedan) för de delar av studien som rör perfluorerade ämnens toxicitet och ekotoxicitet i mark- och vattensystem samt biota.

Niclas Johansson, NIRAS. Expert/fil dr. Niclas Johansson är verksam som miljökonsult vid NIRAS sedan hösten 2010. Dessförinnan var Niclas Johansson anställd som expert vid Livsmedelsverket, bl.a. med uppdrag kring miljö- och hälsoriskbedömningar avseende PFC, PCB, dioxin och andra halogenerade organiska föreningar. År 2009 disputerade Niclas Johansson vid Uppsala universitet (Institutionen för fysiologi och utvecklingsbiologi) med avhandlingen: "*Neonatal Exposure to Highly Brominated Diphenyl Ethers and Perfluorinated Compounds: Developmental Dependent Toxicity and Interaction*". Niclas Johanssons fokusområde är perfluorerade ämnens påverkan på ytvattensystem, biota och dricksvatten/livsmedel.

Jan Sjöström, FOI. Expert/fil dr. Jan Sjöström är verksam som expert/projektledare vid FOI med fokus på spridning av försvarsrelaterade föroreningar (explosivämnen, metaller, övriga föroreningsämnen) i mark, grundvatten och ytvatten. Jan Sjöström var bl.a. projektledare och expert i FOI-projektet rörande dumpad ammunition i svenska sjöar. I föreliggande uppdrag ansvarar Jan Sjöström för underlag beträffande PFC:s förekomst i miljön samt spridnings- och nedbrytningsegenskaper.

4 Beskrivning av projektets genomförande

Resultaten i denna rapport är i huvudsak baserade på en kunskaps- och erfarenhetssammanställning av befintligt underlag, främst internationell forskningslitteratur och erfarenheter rörande perfluorerade ämnen i miljön. Både svenska och internationella fallstudier har utgjort underlag. Det finns en relativt omfattande forskningslitteratur avseende toxiciteten hos PFC, främst med fokus på PFOS och PFOA. Däremot föreligger förhållandevis få exempel på tillämpad forskning för att t.ex. klarlägga riskbilden avseende PFC i naturliga system som jord, grundvatten och ytvatten. I Sverige har Luftfartsverket låtit utföra en rad examensarbeten rörande bland annat nedbrytnings- och fastläggningsegenskaper hos PFOS och PFOA. I Norge har den norska motsvarigheten till Luftfartsverket, AVINOR, låtit genomföra en översiktlig studie avseende tillämpbarheten för ett urval etablerade efterbehandlingsmetoder på PFC-förorenade jordar. I Tyskland har UBA, det tyska Naturvårdsverket, presenterat en rad studier med syfte att fastställa gränsvärden för bl.a. PFOS i dricksvatten/-grundvatten och i reningsverksslam som återanvänds på jordbruksmark.

Resultaten av ovan nämnda studier är en del av underlaget till denna studie. Dessutom har de vetenskapliga underlagen till de gränsvärden avseende perfluorerade ämnen i jord, grundvatten och ytvatten som etablerats i bl.a. Tyskland, USA, Norge och Kanada utvärderats.

5 Perfluorerade ämnens förekomst i miljön

5.1 Fysikaliska och kemiska spridningsegenskaper

Som framgår av kapitel 8.1.1 uppvisar gruppen PFC:er skiftande kemiska och fysikaliska egenskaper. Detta medför även en bred variation vad gäller dessa ämnens förutsättningar att spridas i mark, vatten och luft. Log-oktanolförhållandet ($\text{Log } K_{ow}$) ligger i spannet $-0,52$ till $>6,8$ och vattenlösligheten varierar stort, t.ex. PFOS 300-600 mg/l [U.S. EPA 2009, Giesy & Kannan 2002]. Den generella strukturen på PFC är en hydrofob, perfluorerad alifatisk kolkedja med en funktionell grupp som är mer hydrofil, t.ex. en alkohol eller karboxylsyra [Enevoldsen & Juhler 2010]. Detta gör att dessa ämnen ofta lägger sig i ett gränsskikt, t.ex. mellan en vätska och en fast yta. Av den anledningen kan det också vara vanskligt att mäta dessa ämnens fördelning mellan oktanol och vatten (K_{ow}) [KEMI 2006].

Vad gäller adsorption av PFC:er i naturliga jordar finns inte mycket data [Enevoldsen & Juhler 2010]. Några av dessa ämnen förefaller binda starkt till jord. Studier av 8:2 fluortelomer i mark visar på ett linjärt samband mellan fördelningskonstanten (K_d) och halten organiskt kol [Liu 2005]. Ett liknande samband mellan halten organiskt kol i sediment och K_d har påvisats för flera PFC:er [Higgins & Luthy 2006]. Forskning indikerar att bindning till jord kan vara ett skydd mot vidare spridning av PFC:er till grundvatten, samtidigt som olika undersökningar visat att PFC-föreningar förekommer i grundvatten som ligger i anslutning till industrier eller brandövningsplatser [Enevoldsen & Juhler 2010].

Spridning till luft kan ske genom att PFC-ämnet binds med dammpartiklar – t.ex. bortnötta partiklar från heltäckningsmattor, golvvaxer, rengöringsmedel, kläder eller textilier [KEMI 2006]. Mekanismerna bakom mer långväga spridning (t.ex. till Arktis) är inte helt klarlagda. Exempelvis kan fluortelomeralkoholer transporteras långt i atmosfären [Ellis et al. 2004]. Det har också förts fram att PFCA skulle kunna transporteras långa sträckor med havsströmmar [Prevedouros et al. 2006].

5.2 Kemisk och biologisk nedbrytbarhet

Perfluorerade ämnen (PFC:er) är motståndskraftiga mot värme samt kemisk och biologisk nedbrytning. Bindningen mellan kol och fluor är den starkaste kovalenta bindningen som finns. PFC:er bryts därför inte ner av syror, baser, oxiderande eller reducerande ämnen och de motstår nedbrytning av fotolytiska, mikrobiella och metaboliska processer [Parsons et al. 2008].

För att bryta ner PFC:er krävs förutom ett reaktivt ämne även tillskott av energi i form av UV-ljus eller elektrisk ström.

Nedbrytning av PFC-föreningar såsom PFOS och PFOA kan ske genom oxidation i kombination mellan en katalysator och elektrisk ström alternativt UV-ljus [Zhuo et al. 2012]. En kombination av ultraljud och ozon är också en fungerande metod för nedbrytning av PFOS och PFOA i lakvatten från en deponi

[Cheng et al. 2008]. Metoderna resulterar i en minskning av halten PFOS resp. PFOA i det medium som undersökts. Det som bildas är förutom PFC-föreningar med kortare kolkedja även koldioxid, vatten och fluorid.

Biologisk nedbrytning av PFOS eller PFOA har inte påvisats. Flertalet av de PFC:er som används är s.k. fluortelomerer. En sådan förening är N-EtPFOSE. Dess funktionella grupp, N-ethyl, -2 etanol, bryts lätt ner av mikroorganismer och kvar lämnas PFOS och PFOA [Parsons et al. 2008].

5.3 Historik och industriell användning

Sedan slutet av 1940-talet har man haft industriell tillverkning och användning av perfluorerade ämnen. En av de största producenterna har varit företaget 3M som tillverkat PFOS (perfluorerad oktylsulfonat) sedan 1948. Den kanske mest kända produkten är Scotchgard, d.v.s. en s.k. stain-repellent för textilier, som lanserades 1956. Perfluorerade ämnen har egenskaper som gör att de blir applicerbara inom många olika användningsområden. Bland annat är de temperaturtåliga samtidigt som de avvisar vatten, smuts och fett. Exempel på användningsområden är impregneringsmedel, ytbeläggning av papper och emballage, vaxer, rengöringsmedel, insektsmedel, brandsläckningsmedel, hydraulvätska, ytbeläggning av kokkärl, kemiska processer, färger, elektroniska komponenter, halvledare, byggprodukter, bilprodukter, goretexprodukter för att nämna några [beskrivs exempelvis i U.S. EPA 2009, Naturvårdsverket 2012, Woldegiorgis 2012].

År 2000 beräknades att 3M producerat mer än 4500 ton PFOS enbart för användning i Scotchgardprodukter¹. Mellan 1970 och 2002 uppskattas att omkring 100 000 ton perfluorerade alkylsulfonater (PFAS) producerades i världen [Paul 2009]. Mätningar av organisk fluor i blod genomfördes av 3Ms företagshälsovård redan på 1970- och 1980-talen. Man började koppla ihop perfluorerade ämnen med ohälsa, vilket bidrog till ett tryck på tillverkningsindustrin. På 1990-talet kunde man på 3M hitta fluororganiska ämnen även i referensblod från blodbanker, varav 11 prover från den svenska blodbanken [Woldegiorgis 2012, Kärrman et al. 2004]. Detta antogs visa på en allmän påverkan på människa och naturmiljö.

I maj 2000 beslutade den ledande tillverkaren 3M att upphöra med produktionen av PFOS och relaterade ämnen. Utfasningen slutfördes 2002 [Health Protection Agency 2012]. Ungefär samtidigt samarbetade flera länder inom OECD för att ta fram riskbedömningar för PFOS [OECD 2002]. I riskbedömningen framkom att PFOS är persistenta, bioackumulerande och toxiska (PBT). Tillgängliga biomonitoringdata visar idag på att halterna i blod sjunker för yrkesexponerade individer (sannolikt till följd av allmän utfasning av PFOS och förbättringar av arbetsmiljön). Däremot är bilden mindre klar varför personer som inte exponeras i t.ex. i arbetet uppvisar PFOS i blodet [Health Protection Agency 2012].

Inom ramen för Stockholmskonventionen², tog man in PFOS och dess salter

¹ <http://inventors.about.com/od/sstartinventions/a/Scotchgard.htm>.

² som arbetar för att eliminera eller minska utsläpp av persistenta organiska föroreningar, POP

i Annex B år 2009³. I stort sett all användning av PFOS ska nu fasas ut. Dock tillverkas PFOS fortfarande i många länder.

5.4 Användning av perfluorerade ämnen i brandsläckningsmedel

PFAA har effektiva ytspänningsnedsättande (tensid-)egenskaper och motstår termisk och kemisk nedbrytning. Denna kombination av egenskaper har gjort att dessa ämnen har använts som bl.a. skum- och ytfilmsbildare (aqueous film forming foam, AFFF) vid bekämpning av främst oljebränder. De produkter som används är en komplex blandning av olika PFAA och vanliga tensider [Backe et al. 2013]. De PFAA som ingår i brandsläckningsprodukter är bl.a. telomerer av fluorosulfonater och fluorokarboxylater⁴ [Prevedouros et al.2006, Dafo Fomtec 2009, Moody & Field 1999, KEMI 2006, Borg & Håkansson 2012]. Brandsläckningsskum som innehåller PFOS ersattes med andra PFAA i början av 2000 då den största tillverkaren, 3M/Du Pont, stoppade som ovan nämnts sin tillverkning⁵ [Klein 2008-09].

Den största användningen av släckskum med PFAA-komponenter och spridning till miljön sker vid övning av släckning av oljebränder. Vid dessa tillfällen används (har använts), ofta av kostnadsskäl, gamla produkter, varför risken att PFOS från släckskummet sprids till omgivande miljö. I dag finns inga PFOS som innehåller skumprodukter hos tillverkare, men det kan finnas i gamla handbrandsläckare och hos räddningstjänsten. Koncentrat av släckskum finns i lager hos brandkårer och på fartyg. I Sverige finns ca 1000 m³ koncentrat av släckskum i lager, varav 25 % år 2006 antogs innehålla PFOS [KEMI 2004, 2006]. Den årliga förbrukningen av släckskum varierade under åren 1988 till 2002 mellan 27,9 och 50,4 m³ [KEMI 2004]. Endast en mindre andel av PFOS-relaterade produkter användes som tensid i släckskum.

5.5 Övrig användning av perfluorerade ämnen

Som tidigare nämnts har PFC, utöver släckskum, många andra användningsområden. PFC:er och telomerer av PFC:er har begränsad löslighet i vatten och organiska lösningsmedel. Material som är impregnerade PFC:er får en slät yta och är vatten- och fettavvisande, samt smutsavvisande (antistatisk). Huvuddelen av de producerade perfluoroktylsulfonaten gick till användning inom textil- och pappersindustrin [Carloni 2009, U.S. EPA 2012].

PFOS använd(e)s endast i undantagsfall som enskilt ämne direkt för något ändamål. Istället användes olika derivat av perfluoroktylsulfonat, t.ex. som salt (släckskum), karboxylat (antistatiskt ämne på papper) eller alkohol (vatten, olja och smutsavvisande impregnering av läder, papper, tyg) [U.S. EPA 2012]. Genom biologisk omvandling av dessa olika derivat produceras PFOS alternativt PFOA [Brooke 2004].

³<http://chm.pops.int/DNNADMIN/HiddenModulesforMandeepsPublications/POPsChemicalsMandeepshiddenmodule/tabid/754/Default.aspx>

⁴<http://www2.dupont.com/chemicals/en-us/ch/article/creating-better-fire-fighting-foam.html>,
<http://vikingiberica.com/docs/tecnic/AFFF3.pdf>

⁵<http://www.solbergfoam.com/getattachment/678ee341-8f4c-4a2f-b527-993568c6b606/Firefighting-Foam-and-the-Environment.aspx>

5.6 Förekomst i terrestra mark- och vattensystem

Sammanställningar av PFOS i dricks-, yt- och grundvatten visar att man kan hitta dessa ämnen runt om i världen. Förhöjda halter kan i regel kopplas till användning av PFOS-haltiga brandsläckningsmedel eller vid industriell påverkan, bl.a. har PFOS-halter på 3 µg/l setts i yt- och grundvatten som påverkats av brandsläckning [RIVM 2010, Health Protection Agency 2012]. Vid 3Ms anläggning Cottage Grove, USA, har 846 µg/l PFOA uppmätts i grundvatten och 178 µg/l PFBA i ytvatten. Motsvarande värden för PFOS var 371 µg/l respektive 18,2 µg/l [U.S. EPA 2009]. Normalt är PFOS-halten i vatten mycket låg, vanligtvis i nivåer ng/l. PFOS-halten i utgående vatten från svenska avloppsreningsverk är ca 5-50 ng/l och lakvatten från några svenska avfallsdeponier har i medeltal en PFOS-halt på 520 ng/l [Woldegiorgis et al. 2006].

I Tyskland har man funnit PFC-förorenat flodvatten som tros vara påverkat av jordbruksmark där man spritt *abfallgemisch* (ung. blandavfall). Detta har i sin tur förorenat dricksvatten som uttagits via flodbankinfiltration eller konstgjord infiltration. Halter av PFOS i tyska flodvatten var varierade mellan 5-193 ng/l i Rurhområdet respektive 2-5900 ng/l i Brilon-Scharfenbergområdet, samt 3-22 ng/l i dricksvatten från dessa områden [Skutlarek et al. 2006]. Laboratorieförsök har vidare kunnat påvisa upptag och ackumulering av PFOS och PFOA i växter på förorenad jord [Stahl et al. 2009, Lechner och Knapp 2011]. Mätningar av Möller [2009] visar bl.a. på PFOS-halter mellan 0,13 och 0,70 ng/l i Nordsjön, med avtagande halt i riktning ut från kusten. Mätserier av PFOS i holländska kanaler visar på halter mellan 5 och 52 ng/l [RIVM 2010]. En sammanställning av POP i europeiska vatten visade på en medelhalt av PFOS på 39 ng/l med högre halter bl.a. i Belgien, Scheldt (154 ng/l), Frankrike, Sein (97 ng/l) och Storbritannien, Severn (238 ng/l) [Loos et al. 2009]. PFOS-halten utanför ett brandövningsområde i Rosersberg har uppmätts till 2200 ng/l i en våtmark och 200 ng/l ute i en närliggande vik i Mälaren [KEMI 2004].

Halten PFOS i dricksvatten i Stockholmsområdet är ungefär 2-7 ng/l och halterna i europeiska dricksvatten ligger i stort på en liknande nivå [Norström 2012].

PFOA och PFOS betraktas som resistenta mot nedbrytning i mark – bindningen mellan kol och fluor är en av de starkaste kemiska bindningarna. Analyser visar att PFOS finns i mark, sediment och avloppsslam runt om i världen. I en sammanställning i EUs regi framkom ett bakgrundsvärde på mellan 0,005 µg/kg och 1,1 µg/kg TS, det senare i sediment från Niagarafloeden i Kanada [EU 2011]. Det kan nämnas att man under en 22-års period sett att PFAC ackumuleras i sediment från Niagarafloeden. Till och med i otillgängliga arktiska områden har PFAC påträffats i sediment (0,68 µg/kg-2,58 µg/kg) [U.S. EPA 2009]. I svenska sjösediment har man hittat främst PFOS – och i sjöar som ligger i mer tätbefolkade områden ligger PFOS-halten på ca 1 µg/kg. Bakgrundshalten (medelvärde) i svenska sjösediment är 0,02 µg/kg [Woldegiorgis et al. 2006]. Som exempel på några mer förorenade svenska sjöar kan nämnas Laxsjön i Bengtfors kommun med en PFOS-halt på 0,016 och 0,027 mg/kg TS (16-27 µg/kg TS) eller Halmsjön utanför Arlanda med en PFOS-halt på 0,006-0,085 mg/kg TS (6 -85 µg/kg TS) [Länsstyrelsen Västra Götalands län 2012].

I internationella sammanställningar ses höga halter av PFOS främst i avloppsslam (upp till 6300 µg/kg) samt i jord som förorenats av PFOS-haltiga

släckningsmedel (6410 µg/kg, Tyskland) [Health Protection Agency 2012]. Som nämns i kapitel 8.1.2 pekar dock svenska undersökningar på att PFC-föreningar i jord är av mindre betydelse jämfört med påverkan i grundvatten på platser där PFC-haltiga brandsläckningsmedel använts. Halten PFOS i svenskt avloppsslam har uppmätts till 0,52-35 µg/kg [Woldegiorgis et al. 2006].

5.7 Förekomst i den marina miljön

I mätningar av PFC i Stilla havet, Atlanten och flertalet asiatiska kustvatten hittade man PFOS och PFOA i 80 % av proven [Yamashita et al. 2005]. Halterna PFOS var 1,1-20 pg/l (0,0011-0,020 ng/l) i centrala östliga delen av Stilla Havet och 338-57700 pg/l (0,338-57,7 ng/l) i Tokyobukten. Även i prover från större djup (1000-4400 m) uppmättes PFOS-halter, t.ex. 3,2-3,4 pg/l (0,0032-0,0034 ng/l) på 4400 meters djup. Andra undersökningar visar på PFOS-halter på 0,0002-0,0003 µg/l (0,2-0,3 ng/l) utanför japanska kusten och 0,0004-0,00092 µg/l [0,4-0,92 ng/l] utanför Brasilien [Health Protection Agency 2012]. I prover från den antarktiska kusten ligger PFOS-halten på mellan ca 5,1-22,6 pg/l (0,0051-0,0226 ng/l) [Wei et al. 2007]. PFOS-halten i Östersjön är ca 0,2 ng/l [Norström 2012] och på västkusten i storleksordningen 2-7 ng/l [Woldegiorgis et al. 2006].

Forskning har visat att havssediment verkar binda PFOS mycket effektivt, ungefär tio gånger starkare än sorption till sötvattenssediment [Chen et al. 2012].

5.8 Förekomst i atmosfären/omgivningsluft

I det europeiska luftrummet är ofta PFOA den dominerade partikelbundna PFCn medan 6:2 FTOH och 8:2 FTOH återfinns i gasfasen [de Voogt et al. 2006]. FTOH är fluortelomeralkoholer som kan brytas ned till PFCA [KEMI 2006].

Det finns dokumenterade luftmätningar av PFOS bl.a. i Japan, Norge, Storbritannien och USA [Health Protection Agency 2012]. I Japan är PFOS-medelhalten 0,0000056 µg/m³ (5,6 pg/m³) i urbaniserade områden och 0,0000007 µg/m³ (0,7 pg/m³) i mer glesbefolkade landsdelar. Högre lufthalter i Storbritannien (ca 0,000045 µg/m³) (45 pg/m³) kan tillskrivas närhet till anläggningar som hanterar fluoropolymerer. Norska mätningar av partikulära fasen inomhus har visat värden under detektionsgränsen (<0,0000474 µg/m³) (47,4 pg/m³). I Sverige har luftmätningar indikerat PFOS-halter kring 0,8-1,2 pg/m³ för mer opåverkade områden medan halter på 2,6-3,9 pg/m³ uppmätts i Stockholmstrakten [Woldegiorgis et al. 2006].

I en japansk studie framkom en medianhalt på 0,025 µg/g (25 ng/g) PFOS i damm från en dammsugarpåse [Moriwaki et al. 2003]. Andra studier på hus hållsdamm har visat PFOS-halter mellan 0,003 – 0,342 µg/g (3- 342 ng/g) [Nakata et al. 2007, Fromme et al. 2008, Strynar & Lindstrom 2008]. I svensk inomhusmiljö kan PFOS-halten i damm variera mellan ca 10 ng/g TS på prover tagna i bil till ca 85 ng/g TS i lägenhet [Norström 2012].

I USA har PFAC i nederbörd mätts till 0,1-1006 ng/l [Scott et al. 2006] och i Kina 545 ng/l PFOS [Liu et al. 2009, Yamashita et al. 2005]. Mätningar i

nederbörd på några olika platser i Sverige visar en PFOS-halt i nederbörden på ca 1-8 ng/l [Woldegiorgis et al. 2006].

5.9 Sammanfattande slutsatser

PFC:er är en grupp ämnen vars egenskaper gjort dem mycket användbara i många och vitt skilda sammanhang över hela världen. Samtidigt är det de eftertraktade egenskaperna som gör ämnena så problematiska ur miljösynpunkt. PFC:er är motståndskraftiga mot värme och vare sig biologisk eller kemisk nedbrytning av PFOS eller PFOA har påvisats. Dock verkar de kunna brytas ned genom olika tekniska metoder, t.ex. med oxidation, ultraljud eller ozon. Komplexa blandningar av perfluorerade ämnen och tensider ger en kombination av brandsläckningsegenskaper som är särskilt effektiva vid oljebränder.

Trots att man nu håller på att fasa ut PFC:er i samhället har de på relativt kort tid (sedan slutet av 1940-talet) fått global spridning i vatten och luft. Idag kan man hitta t.ex. PFOS i dricksvatten, hav, sjöar, floder, sediment, avloppsslam, mark, luft, hushållsdamm, regnvatten, snö m.m. i princip världen över – Sverige inberäknat. Man har till och med kunnat detektera PFOS utanför Antarktis och på 4000 meters djup i Stilla havet. Högre halter verkar dock finnas i närhet till punktkällor, exempelvis i mark och grundvatten på platser där PFC-haltiga brandsläckningsmedel använts.

5.10 Referenser

- Backe, W.J., Day, T.C. & Field, J.A. (2013): Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from U.S. military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC/MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5226-5234.
- Borg, D. & Håkansson, H. (2012): Environmental and health risk assessment of perfluoroalkylated and polyfluoroalkylated substances (PFASs) in Sweden. Naturvårdsverket, Rapport 6513.
- Brooke, D., Footitt, A. & Nwaogu, T.A. (2004): Environmental risk evaluation report: Perfluorooctansulphonate (PFOS).
- Carloni, D. (2009): Perfluorooctane sulfonate (PFOS). Production and Use: Past and present evidence. UNIDO Regional Office in China, December 2009.
- Cheng, J., Vecitis, C.D., Park, H., Mader, B.T. & Hoffmann, M.R. (2008): Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8057-8063.
- Chen, H., Zhang, C., Yu, Y. & Han, J. (2012): Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on marine sediments. *Marine Pollution Bulletin* 64 (2012) 902-906.
- Dafo Fomtec (2009): AFFF 3% Foam concentrate. Lloyd's register – Test report - Fire extinguishing media to EN 1568-3:2008 Specification, HGB 0900463/1
- De Voogt, P., Berger, U., de Coen, W., de Wolf, W., Heimstad, E., McLachlan, M., van Leeuwen, S. & van Roon, A. (2006): Perfluorinated organic compounds

in the European environment. Scientific report. PERFORCE Contract. No 508967, FP6-NEST.

Ellis, D.A., Martin, J., De Silva, A.O., Hurley, M.D., Mabury, S.A., Sulbaek Andersen, M.P. & Wallington, T.J. (2004): Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric sources of PFCA. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3316-3321 (2004).

Enevoldsen, R. & Juhler, R. (2010): Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterization of perfluorooctane sulphonate and related compounds. *Anal. Bioanal. Chem* (2010) 398:1161-1172.

EU, European Commission (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. ESWI Final Report.

Fromme, H., Nitschke, L., Kiranoglu, M., Albrecht, M. & Völkel, W. (2008). Perfluorinated substances in house dust in Bavaria. Prepared for DIOXIN. *Organohalogen Compounds* 70: 1048-1050.

Giesy, J.P. & Kannan, K. (2002): Perfluorochemical Surfactants in the Environment. These bioaccumulative compounds occur globally, warranting further study. American Chemical Society. April 1, 2002/*Environmental Science & Technology* 147 a.

Health Protection Agency (2012): The public health significance of perfluorooctane sulphonate (PFOS). /Contributors: Davis, B., Wyne-Evans, E., Kreis, I., Hogan, K./ www.hpa.org.uk;
<http://www.gov.gg/CHttpHandler.ashx?id=83403&p=0> (2014 01 31)

Higgins, C.P. & Luthy, R.G. (2006): Sorptions of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* , 40: 7251-7256 (2006).

KEMI, Kemikalieinspektionen (2004): PFOS-relaterade ämnen - Strategi för utfasning. Rapport 3/04.

KEMI, Kemikalieinspektionen (2004): KEMI Rapport Bilaga till 3/04 Riskbedömning för PFOS Bilaga 3.

KEMI, Kemikalieinspektionen (2006): Perfluorerade ämnen – användningen i Sverige. Rapport Nr 6/06.

Klein, R.A. (2008-09): Firefighting foam and the environment. *Fire Australia* 54-57

Kärman, A., van Bavel, B., Hardell, L. & Lindström, G. (2004): Perfluoroalkylated compounds in whole blood and plasma from the Swedish population. *HÄMI* 215 0213, dnr 721-4007-02 Mm.

Lechner, M. & Knapp, H. (2011): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*). *J Agric Food Chem.* 2011 Oct 26;59(20):11011-8.

Liu, W, Jin, Y., Quan, X., Sasaki, K., Saito, N., Nakayama, S.F., Sato, I. & Tsuda, S. (2009): Perfluorosulfonates and perfluorocarboxylates in snow and rain in Dalian, China. *Environ Int.* 2009 35 (4):737-42

Liu, J. L. (2005): Solubility and sorption by soils of 8:2 fluorotelomer alcohol in water and cosolvent systems. *Environ. Sci. Technol.* , 39: 7535-7540 (2005).

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. & Bidoglio, G. (2009): EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Env. Pollut.* 157: 561-568.

Länsstyrelsen Västra Götalands län (2012): Sediment i Laxsjön. Halter av miljöfarliga ämnen. Rapport 2012:47.

Moody, C.A. & Field, J.A. (1999): Determination of perfluorocarboxylates ingroundwater impacted by fire-fighting activity. *Environ. Sci. Technol.* 33, 28700-2806.

Moriwaki, H., Takata, Y & Arakawa, R., (2003): Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *Journal of Environmental Monitoring* 2003: 5(5): 753-757.

Möller, A. (2009): Analysis of poly- and perfluoroalkyl compounds (PFCs) in surface water of the river Rhine using HPLC-MS/MS. Diplomarbeit Fachhochschule Lübeck, Fachbereich Angewandte naturwissenschaften studiengang chemieingenieurwesen Hamburg, 2009.

Nakata, A., Katsumata, T., Iwasaki, Y, Ito, R., Saito, K., Izumi, S., Makino, T., Kishi, R., Nakasawa, H. (2007): Measurement of perfluorinated compounds in human milk and house dust. *Organohalogen Compounds* 69: 2844-2846.

Norström, K. (2012): PFOS I den svenska miljön. IVL Presentationsmaterial 121114.

Naturvårdsverket (2012): Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated substances (PFASs) in Sweden. Report 6513. September 2012.

OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development (2002): Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its salts, 2002.

Paul, A.G., Jones, K.C. & Sweetman, A.J. (2009): first Global Production, emission, and environmental Inventory for Perfluorooctane Sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* , 43: 386-392 (2009).

Parsons, J.R., Sáez, M., Dolfing, J. & de Voogt, P. (2008): Biodegradatin of perfluorinated compounds. D.M. Whitacre (ed.) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 196. Springer Science + Business Media, LLC.

Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C. & Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of fluorocarbylates. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 32-43 (2006).

RIVM, National Institute for Public Health and the environment (2010): environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework directive. Report 601714013/2010.

Scott, B.F., Moody, C.A., Spencer, C., Small, J.M., Muir, D.C. & Mabury, S.A. (2006): Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC--MS and analysis of PFOA from large-volume samples. *Environ Sci Technol.*, 40: 6405-10 (2006).

- Skutlarek, D., Exner, M. & färbler, H. (2006) Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13 (5) 299-307 (2006).
- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S. & Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2009 Aug; 57(2):289-98.
- Strynar, M.J. & Lindstrom, A.B. (2008). Perfluorinated compounds in house dust from Ohio and North Carolina, USA. *Environmental Science & Technology* 42: 3751-3756.
- U.S. EPA (2012): Emerging contaminants – Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). EPA 505-F-11-002.
- U.S. EPA, U.S. Environmental Protection Agency (2009): Long-Chain Perfluorinated Chemicals (PFCs) Action Plan.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., Wang, B., Zhang, T. & YO, G. (2012): Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 77, 17-22.
- Wei, S., Chen, L.Q., Taniyasu, S., So, M.K., Murphy, M.B., Yamashita, N., Yeung, L. W. Y. & Lam, P.K.S. (2007): distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* 54 (2007) 1813-1838.
- Woldegiorgis, A., Andersson, J., Remberger, M., Kaj, L., Ekheden, Y., Blom, L. & Brorström-Lundén, E. (2006) Results from the Swedish National Screening Programme 2005. IVL Report.
- Woldegiorgis, A. (2012). PFOS-kontaminerad mark och vatten. Nuläge och möjliga åtgärder. RENARE MARK-seminarium 5/6 2012.
- Yamashita, N., Kurunthachalam, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G. & Gamo, T. (2005): A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin* 51 (2005) 658-668.

6 Metodik vid provtagning och analys

6.1 Analysmetoder

Det finns i nuläget inga fältanalysmetoder eller fältmässiga detektionsmetoder för att med rimlig säkerhet identifiera förekomster av perfluorerade ämnen i jord, grundvatten eller andra provtagningsmatriser. Vid miljötekniska markundersökningar rörande förekomst av perfluorerade ämnen måste alltid laboratorieanalyser tillämpas. Den vanligaste analysmetoden för perfluorerade ämnen är vätskekromatografi (LC) kombinerad med masspektrometrisk identifiering. Ofta används så kallad High Performance Liquid Chromatography (HPLC) tillsammans med tandemkopplad masspektrometer (MS-MS). Även konventionell GC-MS-teknik kan tillämpas men innebär i allmänhet en sämre analysnoggrannhet/högre detektionsgräns.

Vid flertalet kommersiella laboratorier tillämpas LC-MS-MS med en detektionsgräns på 10 ng/l för PFOS, PFOA och övriga perfluorerade föreningar. Med HPLC kan lägre detektionsgräns (0,1-1 ng/l) i bästa fall uppnås. För jord varierar detektionsgränsen beroende av analys- och upparbeitungsmetod vanligen mellan 1-10 µg/kg. [US EPA, 2012]

Olika extraktionsmetoder föreligger, men vanligast är s.k. Solid Phase Extraction (SPE) kombinerad med metanolextraktion. Ofta tillämpas den internationella standarden ISO/DIS 25101:2009 med ammonium/metanolvättade SPE-kolonner (150 mg Oasis Wax). Förfarandet bedöms minimera risken för bakgrundskontaminering/korskontamination vid främst analys av vattenprover, då kraven på hög analysnoggrannhet/låg detektionsgräns är särskilt höga. [IVL Svenska Miljöinstitutet, 2012]

För att ytterligare öka analys säkerheten och utesluta att föroreningar ”gått förlorade” eller ”tillförts” i samband med provupparbetningen kan interna standards tillföras proverna före extraktionstillfället. Detta förfarande är mindre vanligt förekommande vid kommersiella analyslaboratorier men används regelmässigt vid forskningslaboratorier. Inför upparbetning och extraktion av perfluorerade ämnen tillsätts C^{13} -märkt PFOA och PFOS, vilka sedan återvinns för att kvantifiera den eventuella förlust av ämnen som skett i samband med provupparbetningen. För att kontrollera att det extraktionsmedel som används eller laboratorieutrustningen i sig inte tillför perfluorerade ämnen kan s.k. ”laboratorieblankar” tillsättas och behandlas/analyseras parallellt med de verkliga proverna. En laboratorieblank innehåller enbart själva extraktions-medlet men upparbetas och hanteras på samma sätt som övriga prover. [IVL Svenska Miljöinstitutet, 2010]

6.2 Grund- och ytvattenprovtagning

Vid både grund- och ytvattenprovtagning är kraven på analysnoggrannhet mycket höga. Beträffande ytvatten föreligger ett EU-förslag till vattenkvalitetsstandard för sötvatten (sötvattenkriterium) för PFOS på 0,65 ng/l. För grund- och dricksvatten varierar förslagen på gränsvärden mellan olika länder inom intervallet 100-1000 ng/l vad beträffar PFOS. Det krävs både vad gäller ytvattenprover och grundvattenprover relativt små mängder av perfluorerade ämnen för att orsaka en påvisbar korskontamination överstigande föreslagna/gällande

gränsvärden. Fortfarande råder dock en relativt stor osäkerhet i branschen om vilka hygienrutiner som är nödvändiga att tillgripa inför provtagning av grund- och ytvatten med avseende på perfluorerade ämnen. Under främst perioden 2011-2013 har följande praxis utvecklats avseende provtagningshygien vid miljöprovtagning av grund- och ytvatten för PFC-analys [NIRAS 2013b, WSP 2012, IVL Svenska Miljöinstitutet 2012]:

- Vattenprover ska tas i mörka glasflaskor med skruvlock utan teflon-inlägg.
- Vid provtagningsarbetet ska skyddshandskar av nitril användas.
- Inför ytvattenprovtagning (och eventuellt också inför grundvattenprovtagning) bör samtliga provtagningsflaskor/kärl som avses användas tvättas med metanol eller ammoniumlösning.
- Kläder, skor eller annan utrustning med innehåll av Gore-Tex-fibrer ska undvikas.
- Vid rödrivning med hjälp av foderrör ska alltid prov på smörj-fetter/gängfetter tas ut och analyseras med avseende på PFC-innehåll.
- I samband med vattenspolning för uppdrivning av borrhax måste alltid prov på spolvattnet tas ut för analys med avseende på PFC-innehåll.
- Minst ett blankprov tas ut på dokumenterat/verifierat PFC-fritt vatten som under minst 20 minuters tid fått skölja/cirkulera genom den provtagningspump respektive den provtagnings slang som avses användas för vattenprovtagning.

Utifrån hittills vunna erfarenheter har förekomst av perfluorerade ämnen inte påvisats i vare sig gängfetter/smörjfetter eller i slangar, provtagningskärl och pumputrustning. Däremot finns minst ett dokumenterat fall där det spolvatten som användes vid Odexborrning visade sig innehålla 12 ng PFOS/l [NIRAS, 2013b].

6.3 Jordprovtagning

Provtagning av jord ställer inte riktigt samma höga krav på provtagningshygien och förebyggande åtgärder mot korskontamination som vattenprovtagning. Men även beträffande jord föreligger förslag på relativt låga gränsvärden (100-1000 µg/kg TS för bl.a. PFOS i jord) vilket medför att felaktig hantering och materialval kan påverka riskbedömningen. Även vid jordprovtagning bör således provtagningskärl vara tvättade/diskade med syra eller metanol och flaskor/kärl med tefloninlägg bör generellt undvikas. Jordprover tas i allmänhet ut med hjälp av borrhandsvagn eller grävmaskin. Borrhandsvagnens eller gräv-maskinens hydraulolja bör inför provtagningsstillfället kontrolleras med avseende på PFC-innehåll. Inför skruvborrhandsvagn bör stickprov på borrhandsvagnens gäng- och smörj-fetter tas ut för att säkerställa att inte dessa kontaminerar jordproverna med avseende på PFC.

Eftersom enstaka höga värden av PFOS och PFOA kan påverka den samman-tagna hälso- och miljöriskbedömningen har beträffande perfluorerade ämnen en praxis utvecklats där proverna från misstänkt PFC-förorenade områden i huvudsak tas ut som blandprover vilka tillverkas av ett flertal delprover. Vanli-gen tas 5-10 delprover ut från en viss provtagningsnivå, t.ex. 0,1-0,3 meter

under markyttnivån. Delproverna homogeniseras därefter direkt i fält till ett generalprov/samlingsprov som får representera den provtagna nivån inom hela det aktuella delområdet.

6.4 Provtagning av biota i ytvattenrecipienter

För att undersöka om perfluorerade ämnen tagits upp av biota (levande organismer) i sjöar eller vattendrag utförs ofta provfiske. Standardiserat provfiske ska utföras nattetid varvid näten läggs ut på kvällen för att därefter vittjas följande morgon eller förmiddag. Att undersöka halten av perfluorerade ämnen i biota är relativt okomplicerat. Ofta tas prover på fiskens muskelmassa ut för efterföljande laboratorieanalys med avseende på PFOS och andra perfluorerade ämnen. Tillämpade analysmetoder är desamma som vid analys av jord- och vattenprover, d.v.s. LC-MS eller motsvarande. Analysresultaten kan emellertid vara svårtolkade om inte relevanta referensprover föreligger från sjösystem som är dokumenterat opåverkade av perfluorerade ämnen. Eftersom fisk bioackumulerar ett flertal PFC-föreningar, däribland PFOS och PFOA, kan en påverkan på fisken påvisas genom att högre PFC-halter konstateras i muskelmassan hos äldre/större individer än hos yngre/mindre individer. Föreligger inte ett dylikt samband är det tveksamt om någon bioackumulering av perfluorerade ämnen hos biota i det aktuella sjösystemet kan anses föreligga. [NIRAS, 2013a och IVL-Svenska Miljöinstitutet, 2012]

Livsmedelsverket har föreslagit ett gränsvärde för PFOS i biota på 6 ng/g. Detta värde är framtaget med avseende på hälsorisk vid fiskkonsumtion. EU-kommissionen har föreslagit ett motsvarande gränsvärde (EQS=Environmental Quality Standard) på 9,1 ng/g färskvikt hos fisk. I flera svenska sjöar, bl.a. i Mälaren, överskrider dessa förslag till gränsvärden. PFOS-halten i muskel hos abborre som fångats i Mälaren varierar normalt inom intervallet 22-44 ng/g. Det är således svårt att utifrån det kunskapsunderlag som idag föreligger avgöra vad som är en normal eller avvikande halt av t.ex. PFOS i biota. [Livsmedelsverket 2010, Järnberg et.al 2006]

För att klarlägga om enskilda fiskindivider i något avseende är påverkade av miljöfaktorer utförs ofta s.k. fiskfysiologisk indexering på de fiskar som erhålls vid provfiske. De två vanligaste artfysiologiska indextalen är: Konditionsfaktor (CF) och Leversomatiskt index (LSI). Avvikelser i dessa index kan emellertid ha en lång rad orsaker där förekomsten av organiska miljögifter bara är en av flera möjliga förklaringsmodeller. Låg näringsstatus i vattnet kan liksom närvaro av organiska miljögifter som PFOS och PFOA framkalla fysiologisk stress och orsaka mätbara förändringar i de artfysiologiska indextalen. Rekommendationen brukar därför vara att i första hand undersöka miljögifters påverkan på biota under kontrollerade former i laboratieförsök. För att med hjälp av provfiske erhålla ett representativt underlag för miljöriskbedömning erfordras också att ett relativt stort antal individer, i storleksordningen minst 30 st, infångas. För att kunna göra relevanta jämförelser med referenssjöar eller litteratordata bör individer tillhörande samma art och av någorlunda likartad ålder/storlek som i referensmaterialet infångas. [NIRAS, 2013a]

6.5 Sammanfattande slutsatser

Föreslagna rikt- och gränsvärden för PFOS och andra perfluorerade ämnen är extremt låga, särskilt vad gäller yt- och grundvattenrecipienter. Det medför att kraven på provtagningshygien och analysnoggrannhet måste ställas mycket högt. De största riskerna för korskontamination föreligger vid provtagningsstillfallet. Fibrer från Gore-Tex-material, teflon eller andra potentiellt PFAS-haltiga material kan kontaminera proverna i så pass hög grad att de gränsvärden som idag finns föreslagna för ytvatten respektive grundvatten överskrids. Svenska erfarenheter visar att spolvatten i form av kommunalt kranvatten som används vid odexborrning/rördrivning kan innehålla PFOS i halter överstigande 10 ng/l. Mot bakgrund av ovanstående bör såväl spolvatten som den provtagningsutrustning som används alltid kontrolleras med avseende på risk för korskontaminering. Till exempel bör pump, slang och provtagningskärl under minst 20 minuter spolas med avjonat vatten eller dokumenterat PFAS-fritt kranvatten för att säkerställa att utrustningen i sig inte avger perfluorerade ämnen i signifikanta haltnivåer.

Det bör understrykas att det först är under de senaste 2-3 åren som medvetenheten om riskerna för korskontamination i samband med undersökning av perfluorerade ämnen i jord, grundvatten och ytvatten på allvar har uppmärksamats. Det innebär att analysdata från undersökningar utförda före 2011 bör betraktas med viss skepsis. I förekommande fall bör förnyad provtagning utföras för att klarlägga de rapporterade haltnivåerna av t.ex. PFOS och PFOA i äldre undersökningar.

Vad beträffar perfluorerade ämnen i biota föreligger i dagsläget stor osäkerhet om vad som är avvikande haltnivåer respektive normala bakgrundsnivåer. Av Livsmedelsverket och EU-kommissionen föreslagna gränsvärden för PFOS i fisk är så pass låga att de ofta överskrids i fisk fångad i t.ex. Mälaren och andra mellansvenska sjösystem. Ett alternativ eller ett komplement till att undersöka halterna av PFOS och andra perfluorerade ämnen i fisk kan vara s.k. fiskfysiologisk indexering, där enskilda individer av fisk studeras med avseende på eventuella avvikelser i konditionsfaktor (CF) eller leversomatiskt index (LSI). Dessa studier är dock relativt vanskliga att utföra eftersom avvikelser i artfysiologiska index kan bero på en lång rad miljöfaktorer som inte är direkt relaterade till förekomsten av PFOS eller andra organiska miljögifter. Studier där avvikelser i fiskfysiologiska index använts för att påvisa eller indikera ekotoxikologisk påverkan relaterad till utsläpp av PFOS och andra perfluorerade ämnen bör därför användas med stor försiktighet. Den generella rekommendationen är att dylika studier i första hand bör utföras under kontrollerade former i laboratorieskala.

6.6 Referenser

- IVL-Svenska Miljöinstitutet, 2010: "Årsrapport 2009 för projektet RE-PATH, IVL-rapport B1899 (Förf: Woldegiorgis, A, Norström, K och Viktor, T).
- IVL-Svenska Miljöinstitutet, 2012: "Årsrapport 2011 för projektet RE-PATH, IVL-rapport B2060 (Förf: Norström, K och Viktor, T).
- Järnberg, U, et al., 2006: "Perfluorinated acids and related compounds (PFAS) in the Swedish environment." ITM Report, 1-66.

Livsmedelsverket, 2010: Glynn, A. Internremiss. Angående PFAS i mälarfisk, dat. 2010-05-28.

NIRAS, 2013a: "F.d. F18 Tullinge flygflottilj. Second opinion-WSP:s utredning rörande PFC i grundvatten, biota och ytvatten." (Uppdragsgivare: Försvarmakten/Miljöprövningsenheten)

NIRAS, 2013b: "Utökad miljöteknisk markundersökning Ärna flygbas, Uppsala. Undersökning rörande spridning av PFC:er i grundvattnet." Uppdragsgivare: Försvarmakten/MPE (Förf: Niclas Johansson, Sanna Börjesson och Johan Helldén)

US EPA, 2012: "Emerging Contaminants-Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)." United States Environmental Protection Agency.

WSP, 2012: "PFOS Tullinge vattentäkt. Nulägesanalys. Status-slutrapport." (Förf: Andreas Woldegiorgis et al).

7 Miljö- och hälsorisker avseende perfluorerade ämnen

Den kovalenta bindningen mellan fluor och kol är mycket inert mot kemisk och biologisk påverkan. Detta betyder att PFC som PFOS och PFOA under lång tid kommer att finnas kvar i vatten och jord – i vårt ekosystem. Det enda sätt på vilket dessa ämnen kommer att försvinna ur ekosystemet är att de adsorberas och absorberas till sedimentet i sjöar och hav. Så länge de är biotillgängliga för växter och djur kommer de att exponera och påverka miljön.

7.1 Ekotoxikologisk riskbild

7.1.1 Förekomst i biota

PFOS, och PFOS-relaterade ämnen, har hittats på alla trofiska nivåer i näringskedjan, i havs- och sötvatten, sediment och luft i samtliga prov som tagits från samtliga kontinenter och hav på jorden [Houde et al. 2011]. Vid en provtagningsserie som sträckte sig från södra Norge via Grönlands sydspets till den kanadensiska ishavsarkipelagen hittades fluortelomeralkoholer och perfluorsulfonamidetanoler i atmosfären. Halterna i luften över Nordatlanten och i norra Kanada av gasformigt och partikelbundet MeFOSE, som vid mikrobiell nedbrytning ger PFOS, var nära eller över ($2,6 - 31 \text{ pg/m}^3$) halterna av ämnet i luften i Toronto ($8,8 - 18,3 \text{ pg/m}^3$) [Shoeb et al. 2006]. Lokalt i närhet till industri- och befolkningscentra ($1 - > 1000 \text{ ng/L}$) till skillnad från öppet hav och landsbygd ($10 - 100 \text{ pg/L}$) är halterna av PFOS högre i miljön. [Lindström et al. 2011, Giesy et al. 2011, Houde et al. 2011, Benskin et al. 2012]. Källorna till PFOS i miljön är dels direkta från t.ex. brandövningsplatser där skumsläckmedel använts eller på produktionsplatser för PFC, dels indirekta från produkter impregnerade med PFOS-relaterade substanser såsom PFOSA, N-EtPFOSE och andra derivat av PFOS. De två substanserna PFOSA respektive PFOSE sublimerar och sprids via luft till obefolkade landområden och öppet hav, där dessa substanser inte används. Förekomst av PFOS i miljön och hos biota på platser där den inte har använts förklaras av att ämnen som PFOSA och PFOSE bryts ner av mikroorganismer till restprodukten, PFOS, som är stabil. PFOS är en syra och förekommer som ett salt, vilket gör att ämnet har mycket lågt ångtryck och därför i mycket låg grad sprids via luften. Om ämnet är bundet till partiklar kan det, som nämnts i kapitel 5, transporteras längre sträckor i atmosfären. [Paul et al. 2009, Shoeb et al. 2006, So et al. 2004]. I akvatisk miljö och i mark är PFOS och PFOS-relaterade ämnen till viss del bundna till partiklar. I sjöar och hav kommer därför sedimentet att innehålla PFC-ämnen och där vara en källa till exponering av bottenlevande djur. [Higgins et al. 2006]

Förekomst av PFC-substanser såsom PFOS i biota är p.g.a. dessa ämnens spridning globalt inte helt knutna till emissionscentra. Intag, exponering och kvarvarande halt i kroppen beror på miljöfaktorer, föda, migration, art, kön m.m. Undersökningar på marin fisk visar att kustnära individer har högre halt av PFOS än individer som vistas i öppet hav. Orsaken till skillnaden kan vara direktexponering via vattnet och/eller födovälet eller olikheter mellan arter [Houde et al. 2011]. Valar i Arktis har i likhet med isbjörn höga respektive

mycket höga halter av PFOSA i kroppen. För isbjörn antas orsaken vara att denne är toppkonsument.

PFOS och PFOS-relaterade ämnen har begränsad löslighet i vatten och i fett, samt i organiska lösningsmedel som etanol, aceton och eter. Efter upptag direkt från omgivningen eller via födan lämnar PFOS långsamt kroppen. Hos djur ansamlas ämnet i främst lever och blod. I blodplasman är PFOS bundet till s.k. transportproteiner (albumin). Ett mått på hur mycket PFC en individ har i kroppen uttrycks ofta som ng PFC/ g lever våtvikt eller ml blodplasma/blod snarare än som ng PFC/g kroppsvikt. Halveringstiden ($T_{1/2}$) för elimination av PFOS varierar stort mellan olika arter. Hos gräsand och vaktel är $T_{1/2}$ 14 resp. 21 dagar [Houde et al. 2006], hos råtta 38-41 och 62-71 dagar för hanar respektive honor och för människa 5,4 år [Naturvårdsverket 2012]. Halveringstiden hos fisk varierar mellan 148 dagar (bluegill) ner till 12 dagar (regnbåge) [Giesy et al. 2010]. Halterna av PFOS i lever hos olika mindre valar som förekommer utefter Floridas kust varierade under åren 1991–2000 mellan 6,6 och 1520 ng/g vävnad. Efter samma kuststräcka var PFOS-halten i lever hos säl under perioden 1994-1997 från <5 till 57 ng/g. Halterna PFOS hos vikare och gråsäl i Östersjön var under motsvarande tidsperiod 92-242 resp. 25,5-43,9 ng/ml helblod. Vikare från Spetsbergen hade 10 ggr lägre halt av PFOS i blodet [Kannan et al. 2001]. Fisk fångad utanför Tokyo respektive Osaka i Japan hade från 3 till 558 ng/g vävnad, vilket är en mer än 100-faldig variation som kan förklaras av bl.a. art och livsmiljö. Betydelsen av hur födovallet hos en fiskart (ornate jobfish, *Pristipomoides argyrogrammicus*) och dess livsmiljö påverkar mängden PFOS i lever, visades med ett prov taget i Kin Bay, Okinawa. Fisken hade 7900 ng PFOS/g vävnad. Fisken fångades sannolikt vid ett lokalt utsläpp av lakvatten från en brandövningsplats. Arten lever uteslutande på byten nära botten där slam innehållande PFOS ansamlas [Tanoyasu et al. 2003]. Blodplasma från olika fåglar som lever i Great Lakes Region i USA uppvisade i början av 1990-talet halter mellan 13 och 391 ng/ml. Vithövdad havsörn uppvisade i tre fall mycket höga plasmahalter, 1250 - 2220 ng/ml. Analys av gulan i ägg från trut visade på PFOS-halter mellan 30-126 ng/g [Kannan et al. 2001].

Naturvårdsverket har publicerat en rapport om miljö- och hälsorisker med per- och polyfluorerade ämnen [Naturvårdsverket 2012]. I den sammanställs historiska och aktuella mätdata om förekomst av bl.a. PFOS i säl, fågel och fisk. Där finns även uppgifter om platser som är särskilt förorenade med PFOS och andra perfluorerade ämnen.

Överlag utgör PFOS den dominerande föreningen av perfluorerade ämnen i vävnader, blod och ägg från djur fångade i Sverige. Halten PFOS i muskel från abborre från 23 olika lokaler under åren 2000-2002 varierade mellan 1,2 och 41 ng/g vävnad. Halterna var högre i fiskar tagna nära tätorter. Halterna i fisk ökar även i en gradient från norr till söder. Från en serie prov tagna 2003 – 2004 av abborre, torsk och gråsäl undersöktes PFC-ämnena i levern. Halterna PFOS i levern hos abborre, torsk och gråsäl var 169- 432, 6,4-61 respektive 331-537 ng/g vävnad. Provtagningar på strömming under perioden 2005 – 2009 visade på PFOS-halter i lever mellan 7,9- 25,6 ng/g vävnad. Hos strömming var även halterna av PFOS-relaterade ämnen såsom PFOSA höga.

I muskel, njurar och lever hos vuxen sillgrissla hittades 14, 127 respektive 12 ng PFOS/g vävnad. I levern hos ungar var halten PFOS mer än dubbelt så hög i jämförelse med hos vuxna fåglar, 309 ng/g vävnad. Halten i äggulan var på samma nivå som i levern hos ungarna, 325 ng/g.

I sjöar nära större flygplatser har fisk (abborre) upp till 100 ggr högre halt PFOS i lever än abborre från referenssjöar. I Lilla Issjön nära Landvetter, Halmsjön utanför Arlanda och två sjöar nära Sturup (Malmö Airport) var halterna i muskel 217- 324, 266-988 respektive 49,7- 218 ng/g vävnad. I fisk från referenssjöarna för Landvetter och Arlanda var halterna PFOS mellan 1,8 och 5,9 ng/g vävnad.

Halterna av PFC-ämnen i muskel från älg (1986-2005) och ren (1986-1996) är mycket låga. Endast vissa år under provtagningstiden hittades mycket låga nivåer av PFOS, PFOSA och PFOA.

Undersökningar av upptag och biokoncentration av PFOS i växter har gjorts i mycket begränsad utsträckning. [Brooke et al. 2004] visade att koncentrationen i växtdelar var högre än den i jorden. Halten PFOS i växter är direkt relaterad till halten PFOS i jorden. Gräs har mycket högre transferkoefficient för PFOS än vete, 0,078 – 0,255 resp. 0,001 – 0,004 [IME 2008].

7.1.2 Toxicitet

PFOS är ett potentiellt bioackumulativt ämne. Uppgifterna bygger till största delen på undersökningar på fisk. Upptaget av PFOS från födan är i det närmaste 100 %, vilket är betydligt högre än för polyklorerade bifenyler (PCB), vars upptag från födan ligger på 20 – 60 %. Den andel som tas upp via födan hos fisk utsöndras fortare än intaget. Eftersom fisk i miljöer som är förorenade med PFOS har hög koncentration i kroppen relativt yttermediet, kan födointaget hos fisk inte vara den huvudsakliga vägen för upptag av PFOS. Koncentrationen av ett ämne i en organism, t.ex. fisk, och koncentrationen i det omgivande vattnet (l/kg) benämns som biokoncentrationsfaktor (BCF) om data härrör från laboratorieexperiment och som bioackumulationsfaktor (BAF) om data härrör från miljöprover. Med biomagnifikation (BMF) menas relationen mellan koncentrationen hos ett rovdjur och koncentrationen i den föda den intar (kg våtvikt/kg våtvikt). Förändringen i BMF från en låg trofisk nivå till en högre benämns Trophic Magnification Factor (TMF)(kg/kg). Ett TMF-värde för ett ämne som ligger över 1 indikerar att det ackumuleras i näringskedjan [Gobas et al. 2009].

Fiskar som i laboratieförsök exponeras för låga koncentrationer av PFOS, 2-870 µg/l under upp till 58 dagar, uppvisar BFC på upp till 1500 l/kg. För vildfångad fisk som exponerats för mycket låga nivåer (< 1 µg/l) av PFOS har BAF:s på upptill 26 000, baserat på hela kroppen, påvisats. Halveringstiden för utsöndring av PFOS kan i sådana fall vara 149 dagar [Giesy et al. 2010]. Mot bakgrund av att PFOS i första hand ackumuleras till proteiner i lever och blod blir den interna exponeringen särskilt hög i dessa organ. Funktionen hos dessa organ bör därför ha en avgörande roll i toxikologin hos PFOS. Beräkningar av TMF för PFOS, dels av data från laboratorieundersökningar dels från fältdata, visar att PFOS har bioackumulerande egenskaper. Beräkningar av TMF för PFOS ger värden mellan 5 och 160 beroende på dataunderlaget. Detta har renderat Kemikalieinspektionen att klassificera PFOS som POP-ämne enligt Stockholmskonventionen om långlivade organiska föroreningar [Gobas et al. 2009].

Den akuta toxiciteten (tabell 7.1) varierar mellan 6,4 och 165 mg/l för olika vattenlevande djur och för alger och vattenväxter mellan 31 och 283 mg/l [Moermond et al. 2010]

Tabell 7.1 Ett urval av data över akut toxicitet för PFOS hos vattenlevande växter och djur [Moermond et al. 2010]

Organismgrupp	Namn	L(E)C50 (mg/L)	NOEC/EC10 (mg/L)
Alger	<i>Chlorella vulgaris</i>	82	8,2
	<i>Naviluca pelliculosa</i>	283	191
	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	120	53
Cyanobacteria (Blågröna alger)	<i>Anabena flos-aqua</i>	176	94
Macrophyta (Kärlväxter)	<i>Lemna gibba</i>	31	6,6
	<i>Myriophyllum sibiricum</i>		0,56
	<i>Myriophyllum spicatum</i>		3,2
Crustacea (Kräftdjur)	<i>Daphnia magna</i>	48	7,0
	<i>Daphnia pulicaria</i>	124	
	<i>Moina macrocapa</i>	18	0,4
	<i>Neocaridina denticulate</i>	9,3	
Platyhelminthes (Plattmaskar)	<i>Dugesia japonica</i>	18	
Insecta (Insekter)	<i>Chironomus tentans</i>		$<2,3 \times 10^{-3}$
	<i>Enallagma cyathigerum</i>		$<1 \times 10^{-2}$
Mollusca (Snäckor, sniglar, bläckfiskar)	<i>Physa acuta</i>	165	
	<i>Unio complamatus</i>	59	
Pisces (Fiskar)	<i>Lepomes macrochirus</i>	6,4	
	<i>Oryzias latipes</i>		$<1,0 \times 10^{-2}$
	<i>Pimephales promelas</i>	6,6	$2,8 \times 10^{-2}$
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	13	

Dessa data (LC_{50} alt $EC_{50} > 0,1$ mg/l) indikerar att ämnet utifrån dess akuta toxicitet inte kan klassificeras som miljöfarligt ämne.

I litteraturen finns även uppgifter som säger att PFOS inte uppvisar genotoxiska egenskaper⁶, se även avsnitt 7.2.3.

⁶ WWW.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1246260032570

7.1.3 NOEC-nivåer

Uppmätta nivåer för den lägsta testkoncentration av PFOS som inte gett upphov till någon observerbar effekt (No Observed Effect Concentration: NOEC) på den undersökta organismen ligger med ett par undantag ca 5 till 10 ggr under dess akuta toxicitetsvärde. Hos planktonkräftdjuret *M. macrocapa* var populationstillväxten inte påverkad vid 0,4 mg/L och därunder, vilket indikerar att PFOS påverkar reproduktionen vid vattenkoncentrationer som ligger upp till 50 ggr lägre än där akuta effekter kan observeras [Moermond et al. 2010]. Reproduktionen hos *P. promelas* (fathead minnow, amerikansk elritsa) påverkas vid PFOS-koncentrationer över $2,8 \times 10^{-2}$ mg/l (28 µg/l), vilket är 200 ggr lägre än dess effekt på överlevnaden i akutförsök [Moermond et al. 2010, Giesy et al. 2010].

I modellekosystem (s.k. mikrokosmos), där både alger och olika arter av zooplankton exponerades tillsammans under 35 dagar, fanns ingen observerbar effekt (NOEC) vid koncentrationer < 10 mg/l. [Sanderson et al. 2002, Boudreau et al. 2003]. I det mikrokosmos-försök som Boudreau et al. (2003) genomförde noterades en reduktion av antalet arter vid PFOS-koncentration högre än 3 mg/l.

De flesta undersökningar av PFOS toxicitet har gjorts på sötvattenorganismer som fisk och planktonkräftdjur, medan studier av effekter på saltvattenorganismer har genomförts i mindre grad. Effekten av PFOS på utvecklingen av ägg från piggvar (*Psetta maxima*) och sjögurka (*Paracentrotus lividus*), embryonalutvecklingen hos pungräka (*Siriella armata*) samt tillväxt hos mikroalg (*Isochrysis galbana*) visade på NOEC-värden från 0,015 upp till 7,5 mg/l. Utvecklingen av ägg från piggvar var mest känslig för PFOS med ett NOEC på 0,015 och LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) på 0,03 mg/l. NOEC för de tre andra marina arter som ingick i undersökningen var 7,5, 1, och 1,25 mg/l, för mikroalg, sjögurka respektive pungräka, vilket var högre än NOEC för piggvar [Mhadbi et al. 2012].

7.1.4 Föreslagna ekotoxikologiska gränsvärden

Giesy et al. [2010] gjorde beräkningar av vattenkvaliteten för PFC:er enligt Great Lake Initiative. Beräknade värden för kronisk exponering (CCC: Criteria continuous concentration) och maximal koncentration (CMC: Criteria maximum concentration) för fisk och andra vattenorganismer är 5,1 respektive 21 µg/L. Motsvarande värde för sjöfåglar (AWV: Avia wildlife value) beräknades till 47 ng/L. De beräkningar av PNEC (Predicted No Effect Concentration) för PFOS som Mhadbi et al. 2012 gjort för vattenmiljö och -organismer baserades på försök på piggvar (*P. maxima*). Dessa värden ligger något lägre, 1,1 µg/l, än de värden som Giesy et al. (2010) kom fram till. Svagheten i dessa beräkningar kan vara att de är gjorda på arter som inte finns i Europa eller Sverige eller att urvalet inte speglar känsligheten för PFOS hos ekosystemet.

7.1.5 Sammanfattning

PFOS tas lätt upp av organismer och adsorberar till främst proteiner ackumulerade i exkretionsorgan som lever och njurar samt plasman hos djur. Uppgifter om hur adsorption till växtproteiner sker saknas.

PFOS och relaterade substanser hittas i samtliga trofiska nivåer i näringskedjan, i ytvattnet från alla jordens hav, i samtliga sötvatten, sediment, luft och jord. PFOS sprids indirekt via luften genom prekursorerna PFOSA och PFOSE som genom mikrobiellt omvandlas till PFOS.

Upptaget av PFOS ur t.ex. föda är i det närmaste 100 %. Eliminationen av PFOS från kroppen sker via urin eller avföring. Halveringstiden $T_{1/2}$ för elimination varierar stort mellan olika arter men även mellan könen. Hos råtta är $T_{1/2}$ för honor ca 40 dagar och för hanar ca 70 dagar. För människa är $T_{1/2}$ mer än 5 år. Upptaget PFOS överförs även från honan till de ägg som produceras av fisk, kräftdjur och fåglar. De embryon som utvecklas ur befruktade ägg exponeras således redan från livets första början för PFOS.

Födoval, uppehållsort, position i näringskedjan och närheten till emissionscentra bestämmer hur mycket PFOS en individ har i kroppen. Toppkonsumenter har i regel högre halt än primär- och sekundärkonsumenter som lever i samma område. Pelagiskt levande fisk har betydligt lägre halt i blod och lever än samma fiskart i kustnära områden.

PFOS utgör den dominerande föreningen av PFC i vävnader och ägg hos djur fångade i Sverige. I icke förorenade områden ligger halterna hos fisk från 1,2 till 41 ng/g vävnad. I förorenade områden, t.ex. i närheten av brandövningsplatser vid flygfält 49 – 988 ng/g vävnad.

PFOS har relativt låg akut toxicitet (LC_{50}/EC_{50} : 6,4 – 283 mg/L) gentemot de vattenlevande organismer som undersökts. Tidiga utvecklingsstadier (embryonal- eller larvutveckling) är i regel mer känsliga för PFOS än det vuxna djuret. De nivåer av PFOS i vatten som inte påverkar utvecklingen hos piggvarsägg ligger på 0,015 mg/L.

Föreslaget krav för god vattenkvalitet med avseende på kronisk exponering av vattenorganismer för PFOS ligger mellan 1,1 och 5,1 µg/L. För sjöfåglar bör inte halten i vattnet överstiga 47 ng/L. Bakgrunden till denna skillnad mellan akvatiska organismer som fisk och sjöfågel är att fåglar ligger högre upp i näringskedjan än fisk. För varje steg uppåt i näringskedjan ökar halten PFOS hos djuret/individerna med en faktor 5 till 160.

Kemikalieinspektionen har, mot bakgrund av att PFOS är en mycket svårnedbrytbar substans och att det sker en biomagnifikation av ämnet, klassificerat det som en persistent organisk förorening.

7.1.6 Referenser

- Benskin, J.P., Ikonomidou, M.G., Gobas, F.A.P.C., Woudneh, M.B., Cosgrove, J.R. 2012. Observation of novel PFOS-precursor, the perfluorooctane sulfonamido ethanol-based phosphate (SAMPAP) diester, in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6505-6514).
- Boudreau, T.M., Wilson, C.J., Cheong, W.J., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Solomin, K.R. 2003. Response of the zooplankton community and environmental fate of perfluorooctane sulfonate acid in aquatic microkosmos, *Environ. Toxicol. Chem.* 22(11), 2739-2745.
- Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A., 2004. Environmental risk evaluation report: Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Wallingford, UK: Environment Agency).

- Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D., Newsted, J.L. 2010. Aquatic toxicity of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 202, 1-52.
- Giesy, J.P., Kannan, K. 2001, Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339-1342.
- Gobas, A.P.C., de Wolf, W., Burkhard, L.P., Verbruggen, E., Poltze, K. 2009, Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4), 624-637).
- Higgins, C.P., Luthy, R.G. 2006. Sorbtion of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7251-7256.
- Houde, M., De Silva, A.O., Muir, D.C.G., Letcher, R.J. 2011. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review – PFC in Aquatic Biota. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7962-7973.
- IME, 2008. Untersuchungen zum Übergang aus PFT belasteten Böden in Pflanzen. Fraunhofer- Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME). http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pdf/transfer_pft
- Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany J.F., Hansen, K.J., Jones, P.D., Helle, E., Nyman, M., Giesy, J.P. 2001. Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.* 35(8), 1593-1598.
- Lindström, A.B., Strynar, M.J., Libelo, E.L. 2011. Polyfluorinated compounds: Past, present and future. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7954-7961 .
- Mhadhbi, L., Rial, D., Pérez, S., Beiras, R. 2012. Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *J. Environ. Monit.* 14, 1375-1382.
- Moermond, C.T.A., Verbruggen E.M.J., Smit, C.E. 2010, Environmental risk limits for PFOS. RIVM Report 601714013/2010.
- Naturvårdsverket (2012): Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated substances (PFASs) in Sweden. Report 6513. September 2012.
- Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J. 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 43, 386-39.
- Sanderson, H., Boudreau T.M., Mabury, S.A., Cheong, W.-J., Solomo, K.R. 2002. Ecological impact and environmental fate of perfluorooctane sulfonate on the zooplankton community in indoor microcosms. *Environ. Toxicol. Chem.* 21(7), 1490-1496.
- Shoeb, M., Harner, T., Vlahos, P. 2006. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7577-7583.
- So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J.P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S.H., Lam, P.K.S. 2004. Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China and Korea. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4056-4062.

Tanoyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N. 2003. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. Environ. Sci. Technol. 37,2634-2639).

7.2 Humantoxikologisk riskbild

Epidemiologiska studier rörande PFC:er har utförts för såväl den allmänna populationen och populationer som exponerats för höga halter. En sammanställning av befintliga studier redovisas i Naturvårdsverkets rapport 6513 [Naturvårdsverket 2012]. Där framgår att resultaten från vissa studier rörande PFOS och PFOA visar motstridiga resultat. Det kommer därför att behövas flera studier rörande hälsoeffekter för att klargöra samband mellan exponering och påverkan på hälsan hos allmänbefolkningen. I detta avsnitt presenteras ett antal studier där man visat på ett samband mellan exponering och hälsoeffekter på människa.

Costa och medarbetare har visat ett samband mellan personer som arbetat med att framställa PFOA och ökade halter av kolesterol och urinsyra i serum [Costa et al. 2009]. Ett liknande samband har visats för människor som exponerats för höga halter av PFOA via dricksvatten. Steenland och medarbetare har funnit ett samband mellan halten PFOA och ökad mängd urinsyra i serum hos vuxna människor [Steenland 2010]. När det kommer till reproduktionstoxicitet i detta sammanhang har Apelberg et al. [2007] visat att det fanns ett svagt samband mellan förhöjda halter av PFOS och PFOA i navelsträngsblod och minskad födelsevikt hos barnet. Fei och medarbetare fann ett samband mellan ökad halt av PFOA i plasma hos modern och minskad födelsevikt hos barnet. Detta samband gick inte att se för PFOS [Fei et al. 2007], d.v.s. att förhöjda serumnivåer av PFOS hos modern var korrelerat till minskad födelsevikt hos barn, vilket visades i en annan studie [Washino et al. 2007].

En studie rörande PFOS- och PFOA-exponering av barn från Färöarna under fosterstadiet visar på ett negativt samband mellan exponering och antikroppssvar efter vaccinering vid 5-7 års ålder [Grandjean et al. 2012]. En studie av Hall-dorson et al. [2012] har visat ett samband mellan *in-utero* exponering och övervikt och fetma vid 20 års ålder. PFHxS, som är en perfluoroalkylsyra med kort kolkedja, har påträffats såväl i utom- som i inomhusmiljön samt i människa, inklusive navelsträngsblod, bröstmjolk och blodserum hos barn runt om i världen [Arbuckle et al. 2013, Glynn et al. 2012, Kärrman et al. 2007, Schechter et al. 2012, So et al. 2006, Stein et al. 2012]. Det finns flera djurstudier som visar att PFC:er, som PFOS, PFOA och PFHxS, kan orsaka beteendestörningar som hyperaktivitet och problem att habituera [Johansson et al. 2008, Viberg et al. 2013]. Dessa studier kan kopplas samman till hur det ser ut på den mänskliga sidan. Nyligen har en vetenskaplig artikel publicerats där det föreslås att höga halter av PFC:er i blod, däribland PFHxS, PFOS, PFOA och PFOSA, kan orsaka ökad impulsivitet hos barn [Gump et al. 2011].

Dricksvatten som är förorenat med PFOS och PFHxS kan ge intag som är mycket högre än intaget från övriga livsmedel. Detta gäller särskilt om vattnet används till barn som får modersmjölkersättning [Livsmedelsverket 2013]. Livsmedelsverket har nyligen utfört en riskkaraktärisering och man visar att den kumulativa riskkaraktäriseringen gällande lever- och reproduktionstoxicitet tyder på goda marginaler mellan bakgrundsintag av de undersökta PFC:erna

hos allmänbefolkningen och intag som ökar risken för negativa effekter på just lever och reproduktion. I Livsmedelverkets rapport visar intagsberäkningar att det finns en god marginal mellan bakgrundsintag av PFOS och PFOA hos allmänbefolkningen och de TDI⁷-värden som EFSA⁸ publicerat [EFSA 2008]. Dock kan denna marginal försvinna vid konsumtion av insjöfisk om den innehåller höga halter av PFOS [Livsmedelsverket 2013].

7.2.1 Förekomster hos människa

De viktigaste källorna för exponering av PFC:er utgörs av intag av föda och dricksvatten samt via inandning av det damm som finns i inomhusmiljön.

Människor exponeras för PFAA via maten, då främst via fisk, men också via dricksvatten. Bakgrundshalterna i dricksvatten är låga. I Sverige visar de få studier som finns en bakgrundshalt av PFOS <10 ng/l och av PFOA < 5 ng/l. Däremot kan halterna i mer förorenat vatten i vissa fall bli mycket höga. PFOA i dricksvatten i närheten av produktionsanläggningar i USA har uppmätts i halter över 4 000 ng/l [Post 2009, D'Hollander 2010].

För barn är modersmjölk en stor exponeringskälla för PFAA i de fall de ammas [Haug et al.2001]. Det har även visats att fostret kan exponeras för dessa ämnen redan innan födseln, då via placentan [Kim et al.2011]. Dricksvattnet kan vara en källa som bidrar till att spädbarn exponeras under sin första levnadstid om modersmjölksersättningen är blandad på PFC-förorenat kranvatten.

Människan exponeras till viss del också indirekt via livsmedelsförpackningar som kan innehålla fluorerade ämnen som migrerar från förpackningarna till livsmedlet. Det är framför allt gruppen av polyfluoralkylfosfatestrar PAP, som används vid tillverkning av fettavstötande pappersförpackningar. Dessa polyfluoralkylfosfatestrar har visats kunna migrera till livsmedlet [Begley et al. 2008]. Kunskapen om bidraget från livsmedelsförpackningar av kartong eller papper till exponering av människa för PFAS är dock begränsad.

Även andra varor/produkter som används av konsumenter och som innehåller fluorerade ämnen kan vara möjliga exponeringskällor [Shoeib et al. 2005, Herzke 2012]. Det finns studier som indikerar att det finns lika eller högre halter av PFC:er i serum och blod hos unga människor jämfört med hos vuxna (Kärrman et al. 2006, Olsen et al. 2004, WWF 2005). Världsnaturfonden (WWF) har rapporterat en medianhalt av PFC:er till 6,4 ng/g blod i barngenerationen och 3,11 ng/g i mormödrarnas generation. Forskning tyder på att inomhusluft och damm kan vara viktiga källor för exponering av PFC:er. Damm i inomhusluft har föreslagits som exponeringskälla för människor då damm kan innehålla PFAS [Shoeb et al. 2012]. Nyfödda, spädbarn och barn, speciellt de som kryper, exponeras för högre doser jämfört med äldre. Orsaken till detta kan vara det relativt högre upptaget via föda och överföringen från hand-till-mun från golvmattor och intaget av damm [Trudel et al. 2008].

7.2.1.1 Halter av PFC:er i blod och bröstmjölk

Blodhalten av PFOS och PFOA ligger i Sverige på samma nivå som i övriga europeiska länder men något lägre än i USA. I Europa rapporteras PFOS- och

⁷ tolerabelt dagligt intag

⁸ European Food Safety Administration, den europeiska livsmedelsmyndigheten

PFOA-halter mellan 1–120 ng/ml respektive 0,5–40 ng/ml, medan halterna i USA ligger mellan 3–600 ng/ml respektive 0,2–90 ng/ml [Fromme et al. 2009]. Halten av PFOS, PFOA och PFHxS är inte direkt jämförbar mellan serum och plasma. Däremot är kvoten för dessa ämnen ungefär 2:1 mellan serum/plasma och helblod. För att kunna jämföra halter av PFOS, PFOA och PFHxS i helblod med halter i serum eller plasma bör därför halten i helblod multipliceras med en faktor 2 [Kärman et al. 2006].

Det är av intresse att analysera halter av PFC:er i blod från kvinnor och mödrar av fler skäl. Det ger t.ex. en bild över vilka miljögifter fostret eller det ammande barnet utsätts för och hur halter i mödrarna varierar över tiden. På detta sätt kan man få en bild över hur tidstrender ser ut. Glynn och medarbetare analyserade PFC-halten i poolade serumprover från kvinnor 1996 – 2010. Kvinnorna var förstföderskor från Uppsala. Blodprov togs tre veckor efter förlossningen. Halten av PFHxS ökade under den undersökta perioden medan halten av PFOS och PFOA minskade. En tydlig ökning av PFBS, PFNA och PFDA från låga nivåer kunde också konstateras i studien [Glynn et al. 2012]. Ökningen av PFHxS i modersmjölk hos kvinnor i Uppsala skulle enligt författarna kunna bero på närvaron av PFHxS i det kommunala dricksvattnet i Uppsala. Det har dock inte visats att halterna av PFHxS skulle ha ökat mellan åren 1996–2010 i det kommunala vattnet, så denna koppling är inte klarlagd.

I en annan tidstrendstudie undersöktes halterna av PFOS, PFOA, PFNA och PFHxS i blodplasma från 80 kvinnor av normalbefolkningen i södra Sverige. Prover togs vid olika tillfällen mellan 1987 och 2007. PFOS förekom i högst halter, följt av PFOA, PFHxS och PFNA. Sjunkande trender av PFOS observerades, medan PFHxS och PFNA ökade. PFOA visade oförändrade halter i plasma [Jönsson et al. 2009].

Ericson och medarbetare [Ericson et al. 2008] analyserade PFC-halter i helblod som under 2007 samlats in från nio individer från Örebro. För PFOS rapporterades de högsta halterna med en medelhalt på 6 ng/ml helblod, alltså motsvarande ungefär 12 ng PFOS/ml plasma/serum. Medelhalten av PFOA var omkring 1 ng/ml helblod. Hälften av de PFC:er som analyserades kunde detekteras. Det har även publicerats en studie utförd på unga män som mönstrat mellan 2009 och 2010. Resultaten visade att PFOS förekom i högst halter, följt av PFOA, PFNA, PFHxS, PFDA och PFUnDA. Medianhalten av PFOS var omkring 7 ng/ml serum [Jönsson et al. 2010].

Hos allmänbefolkningen har halterna av PFOS, PFDA, PFOSA och PFOA minskat. Detta beror troligen på att PFOS har fasats ut från produktionen år 2002. Även PFOA håller på att fasas ut och detta skulle kunna förklara nedgången i halterna. För PFBS, PFNA, PFDA och PFnDa ökar istället halterna i serum hos befolkningen. Det spekuleras i att ökningen i halten av PFBS skulle bero på att just PFBS har börjat användas som ersättare till andra fluorerade kolväten med 6 till 8 kol i sin kedja [Ehresman et al. 2007].

Analys av bröstmjölk med avseende på dess innehåll av miljögifter är ett bra sätt att visa på dels vad modern exponerats för, dels vilka halter som barnet exponerats för, förutsatt att barnet ammas.

Kärman och medarbetare har rapporterat halter av PFC:er i matchade prov av modersmjölk och serum från 12 förstföderskor från Uppsala. Proven togs år 2004 [Kärman et al. 2007]. Totalt detekterades 8 av 13 PFC:er som analyserades i serum och 5 i den matchande modersmjölken. PFOS påvisades i högst

medelhalt i både serum och i modersmjölk; 21 respektive 0,2 ng/ml färskvikt. Den näst högsta medelhalt man fann gällde PFHxS med en halt av 4,7 ng/ml i serum och 0,085 ng/ml i modersmjölk. Resultaten visade att PFC-halten i modersmjölk är ungefär 1 % av motsvarande halt i serum. PFAA med kortare kolkedja tenderade att gå över till modersmjölk i högre grad än de med längre kolkedja. I samma studie analyserades också poolade modersmjölksprover som samlats in mellan 1996–2004 från olika delar av Sverige. Proverna togs i Uppsala mellan 1996–2000 samt 2002 och i Göteborg år 2001, i Lund år 2003 och i Lycksele år 2004. PFOS hittades i högst halter, följt av PFHxS och PFNA. En sjunkande halttrend antyddes för PFOS och PFHxS efter år 2002. Sundström och medarbetare analyserade PFC:er i poolade modersmjölkprover som samlats in från stockholmskvinnor mellan 1972–2008 [Sundström et al. 2011]. Den PFAA som dominerade var PFOS, följt av PFOA och PFHxS. Tidstrendstudien visar en signifikant ökning av PFOS, PFHxS och PFOA-halten i modersmjölk från stockholmskvinnor mellan 1972–2000 och en signifikant minskning i koncentration för PFOS och PFOA efter år 2000.

7.2.1.2 Yrkesexponering

En yrkesgrupp som studerats i Sverige med avseende på exponering av PFAS är professionella skidvallare [Nilsson et al. 2010]. Det finns två studier som utförts i Sverige rörande exponering för PFC:er i samband med arbete som skidvallare. PFC:er finns i skidvallor och används där för sina ytaktiva egenskaper. Mellan 2007 och 2008 togs blodprover från åtta skidvallare, och åtta perfluorkarboxyl syror (PFCA) och tre perfluoralkylsulfonsyror analyserades. Proverna togs före, under och efter skidsäsongen, 2007–2008. Under tävlings-säsongen från december till mars exponeras skidvallarna för fluorerad skidvalla omkring 30 h/vecka. I alla prover hittades PFOA i högst halter, följt av PFNA, PFOS, PFDA och PFUnDA. PFHxS hittades i 90 % av proverna och PFHxA hittades enbart i de prover som tagits under exponeringstiden, vilket skulle kunna tyda på en kort halveringstid för PFHxA i människa. Medianhalten av PFOA (112 ng/ml) och PFNA (15 ng/ml) hos skidvallarna är omkring 40 respektive 70 ggr högre än bakgrundshalterna hos allmänbefolkningen. Däremot var medianhalterna av PFOS och PFHxS i samma storleksordning som hos den övriga allmänna populationen, vilket tyder på samma exponeringsväg [Nilsson et al. 2010].

Den andra studien visar också på höga halter av PFAS hos skidvallare [Freberg et al. 2010]. Blodprover som tagits före och efter World Cup-tävlingar under 2008 och 2009 analyserades med avseende på PFAS. Den högsta mediankoncentrationen mättes för PFOA (50 ng/ml serum). PFHxS och PFOS hittades även här i lika stora halter som hos den övriga allmänna populationen. Även luften analyserades i de utrymmen som används under vallningen av skidorna. PFDoDA och PFTeDA hittades i högst halter 20 respektive 50 ng/m³.

Fluortelomerer har också analyserats i luftprover som tagits vid skidvallning och mycket höga halter av FTOH uppmättes [Nilsson et al. 2013]. Halterna varierade mellan 300 och 93 000 ng/m³ beroende på ämne, att jämföra med bakgrundshalter på <10 ng/m³. Även PFOA och PFHxA hittades i höga halter (1 200 respektive 4 900 ng/m³). Blodhalterna hos de yrkesexponerade skidvallarna visade höga halter av PFOA (110 ng/ml) och PFNA (12 ng/ml), men även metaboliter till FTOH hittades. FTOH har visats kunna brytas ner till PFOA i rått och fisk. Fyndet av dessa metaboliter i blodprov från skidvallare

indikerar att de höga PFOA-halterna i blodet kan vara resultatet av en direkt luftexponering av PFOA och/eller metabolism av FTOH [Nilsson et al. 2013].

7.2.2 Akuttoxicitet

I detta avsnitt berörs effekter på däggdjur och inte lägre stående organismer. Flera PFC:er, däribland PFOS, PFOA och PFBS, visar på låg eller måttlig akut toxicitet vid oral exponering eller exponering via inhalering. Vidare är dessa ögonirriterande, troligen beroende på ytaktiva egenskaper och egenskaper som starka syror. Dock är ämnena ej hudirriterande och bedöms som icke genotoxiska [EFSA 2008, NICNA S2005, OECD 2002]. Två begrepp som används för att beskriva olika ämnens akuta toxicitet är LD_{50} och LC_{50} och dessa värden tas vanligtvis fram genom djurförsök. LD_{50} -värdet betyder den dos av substansen vilken resulterar i att 50 % av försöksdjuren dör. Studierna genomförs genom att olika grupper av djur exponeras för olika koncentrationer av substansen och genom sambandet mellan dos och dödlighet kan LD_{50} -värdet bestämmas. LC_{50} motsvarar vid vilken koncentration 50 % av försöksdjuren dör. LD_{50} -begreppet används vid exponering för en substans, ofta via hud eller per oralt, där koncentrationen av ämnet betecknas som mängd per kroppsvikt av djuret. LC_{50} -värdet nyttjas då koncentrationen av substansen är bestämd i exempelvis luft och exponering sker via inandning. Dessa två mått visar alltså hur toxiska olika ämnen är och kan användas i jämförande syfte för att beskriva olika kemiska ämnens toxicitet i förhållande till varandra.

7.2.2.1 PFOS

För råttor rapporteras $LC_{50} = 5,2$ mg/l vid inhalationsförsök av PFOS under 1 h exponering. För råttor har $LD_{50} = 251$ mg/kg kroppsvikt redovisats, efter oral exponering för en singeldos av PFOS. Dessa data togs fram i slutet av 1970-talet och redovisas nu på nytt i EFSA [2008]. Inga data för direkt exponering för PFOS finns tillgängliga och en riskkaraktärisering är därför inte möjlig för akut toxicitet. Det är dock måttligt akuttoxiskt ($LD_{50} = 251$ mg/kg) och PFOS samt dess relaterade ämnen används i mycket låga koncentrationer i de produkter där de förekommer. Risken för akut förgiftning anses därför vara försumbar [KEMI 2004 bilaga b].

7.2.2.2 PFOA

För råttor rapporteras $LC_{50} = 980$ mg/m³ vid inhalationsförsök av APFO (ett derivat av PFOA) under 4 h exponering, NOAEL = 1 mg/m³. Oral LD_{50} i råttor är ca 500 mg/kg kroppsvikt, för hanrättor 680 och honrättor 430 mg/kg kroppsvikt. Detta redovisades redan i slutet av 1970-talet. Senare studier rapporterar ett oral LD_{50} för PFOA som högre än 500 mg/kg för hanrättor. Dermal LC_{50} har visats vara större än 2000 mg/kg kroppsvikt i kanin. Dessa resultat redovisas i EFSA [2008] och här kan man dra slutsatsen att PFOA har en måttlig eller låg akut toxicitet efter inhalering eller oral exponering.

Exponeringsstudier där upprepad exponering skett visar att det huvudorgan som skadas är levern efter exponering för PFC:er. Levertoxicitet yttrar sig som hepatocellulär hypertrofi (förstoring av leverceller), ökad levervikt, hepatocellulär vakuolisering, pigmentering och nekros. De toxiska effekter som tidigt rapporterats beskrivs bl. a. i den review-artikel som Lau och medarbetare publicerat. Förutom de tidigare nämnda effekterna beskrivs; minskad födelsevikt,

effekter på fettmetabolismen (uttryck som minskad mängd kolesterol och triglycerider i serum) samt effekter på nivåer av sköldkörtelhormon (minskad mängd trijodtyronin (T3) och tyroxin (T4)). Det har även visats att immunotoxicitet förekommer som förtvining av sköldkörtel och mjälte samt undertryckt antikroppsrespons [Lau et al.2007].

7.2.3 Genotoxicitet

PFOS, PFOA och PFBS bedöms som icke genotoxiska enligt EFSA, NICNAS⁹ och OECD:s bedömningar [EFSA 2008, NICNAS 2005, OECD 2002]. Det har dock visats att PFOS och PFOA kan orsaka levertumörer hos gnagare. Denna effekt bedöms verka genom en icke-genotoxisk mekanism [Lau et al. 2007]. PFASs har visats vara ligander till peroxisome-proliferator activated receptor alpha (PPAR- α) [Vanden Heuvel et al. 2006, Wolf et al. 2008], nukleär receptor och reglerare av fettmetabolism [Berg and Moller 2002]. Peroxisome-proliferatorer är förknippade med levertumörer i gnagare [Maronpot et al. 2010]. Dock har inte denna effekt visats i människa och levertumörer i gnagare genom peroxisome-proliferatorer bedöms ej som relevant för människa [Peters et al. 2005].

7.2.4 TDI-nivåer och tröskelvärden

I Sverige eller finns det idag inga juridiska regelverk som behandlar gränsvärden för PFC:er. Däremot har Naturvårdsverket, i syfte att skydda människors hälsa, kommit med ett förslag gällande PFOS. För dricksvatten är det satt till 0,35–1,00 $\mu\text{g/l}$ och för föda 6 $\mu\text{g/kg}$ [Naturvårdsverket 2008]. EFSA har i en riskbedömning för de två vanligast förekommande PFC:erna, nämligen PFOS och PFOA, kommit fram till ett värde för TDI på 0,15 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt/dag för PFOS och ett något högre värde för PFOA, nämligen 1,5 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt/dag. [EFSA 2008]. Andra europeiska myndigheter har tagit fram rekommendationer för maximalt intag av PFC:er i dricksvatten och föda. Till exempel har Food Standards Agency's Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment i Storbritannien tagit fram ett rekommenderat TDI-värde för PFOS och PFOA på 0,3 och 3,0 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt/dag [COT 2006a;b]. Det tyska federala institutet för riskbedömning (BfR) har kommit upp med ett förslag till TDI-värde om 0,1 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt/dag för PFOS [German BfR 2006].

Även myndigheter i andra europeiska länder har tagit fram rekommendationer för maximalt intag av PFAS i föda och dricksvatten.

Livsmedelsverket har nyligen gjort en karaktärisering av hälsomässiga faror med PFAA baserat på TDI-värden framtagna i EFSA:s riskvärderingar av PFOS och PFOA, utförda 2008, och på den riskvärdering av PFAA som Borg och Håkansson utförde 2012 [Naturvårdsverket 2012]. "Provisoriska" TDI-värden för lever- och reproduktionstoxicitet av PFAA togs fram genom att använda de NOAELs, LOAELs och BMDLs som Borg och Håkansson rapporterade 2012. Beteckningen "provisorisk" används p.g.a. att tillgången på data gällande lever- och reproduktionstoxicitet är dålig för vissa PFAA. I vissa fall baseras bedömningen på enstaka studier, vilket ökar osäkerheten av bedömningen. Dessutom saknas i vissa fall specifika toxicitetsdata helt för lever- och repro-

⁹ National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Australien

duktionstoxicitet och i dessa fall har toxiciteten extrapolerats från ”närstående” PFAA där data finns. Efter att EFSA publicerade sin riskvärdering har det kommit nya data för både PFOS och PFOA som pekar mot lägre NOAEL/LOAEL än de som användes vid EFSA:s beslut 2008. De mest känsliga effekterna som rapporterats är immunotoxicitet för PFOS och effekter på bröstkörtelutveckling för PFOA. Det rör sig om några enstaka studier och därför användes de ej för att beräkna nya provisoriska TDI-värden, anser författarna till Livsmedelsverkets rapport från 2013. En mer detaljerad bedömning om resultatens kvalitet och relevans behöver göras innan dessa studier kan användas för att eventuellt omvärdera det tolerabla dagliga intaget av dessa två PFC:er.

Nedan beskrivs också de studier där lägre NOAEL/LOAEL/BMDL rapporterats för andra hälsoutfall än just lever- och reproduktionstoxicitet. Samtliga data rörande kritiska effekter och TDI/pTDI är hämtade från Naturvårdsverket 2012 och Livsmedelsverket 2013. I dessa två referenser har gjorts en så grundlig genomgång av existerande data att det i dagsläget inte skulle tillföra något extra att gå igenom den vetenskapliga litteraturen så nära inpå från att dessa rapporter sammanställdes.

PFBS

- Levotoxicitet (råtta, subkronisk exponering, NOAEL, ökad levervikt): 100 mg/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (råtta, NOAEL, minskad kroppsvikt hos första generationen): 300 mg/kg kroppsvikt/dag.
- Andra effekter (råtta, subkronisk exponering, hematologiska effekter-kolesterol): 60 mg/kg kroppsvikt/dag.
- Inget TDI/pTDI beräknas dock.

PFHxS

- Levotoxicitet (råtta, subakut exponering, NOAEL, med cellulär hypertrofi/ökad levervikt): 1 mg/kg kroppsvikt. TDI-5 000 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (råtta, inga effekter) >10 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-100 000 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Andra effekter (råtta, subakut exponering, LOAEL), hematologiska effekter vid 0,3 mg/kg kroppsvikt/dag.

PFOS

- Levotoxicitet (råtta, kronisk exponering, NOAEL, cellulär hypertrofi): 0,025 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-250 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (råtta, andra generationen, ökad dödlighet och sänkt kroppsvikt: 0,1 mg/kg kroppsvikt/dag). TDI-1 000 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Andra effekter: Immunotoxicitet (mus, subakut exponering, NOAEL): 0,166 µg/kg kroppsvikt/dag, samt hematologiska effekter (apa, kronisk exponering, NOAEL, förändringar i kolesterol- och sköldkörtelhormoner): 0,03 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-150 ng/kg kroppsvikt/dag.

PFHxA

- Levvertoxicitet (råtta, subkronisk exponering, NOAEL, cellulär hypertrofi/ökad levervikt): 20 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-100 000 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (råtta, sänkt kroppsvikt hos första generationen, NOAEL): 100 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-1 000 000 ng/kg kroppsvikt/dag.

PFOA

- EFSA (2008), rapporterade i sin riskvärdering att cellulär hypertrofi var den mest känsliga effekten (levvertoxicitet), med ett NOAEL om 0,06 mg/kg kroppsvikt/dag. Vid riskvärderingen använder EFSA även ett BMDL10 för ökad levervikt och levernekros hos avkommor från honrättor som exponerats för PFOA under dräktighetsperioden, BMDL10 = 0,3 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-1 500 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Levvertoxicitet (råtta, subkronisk exponering, NOAEL, cellulär hypertrofi): 0,06 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-300 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (mus, sänkt kroppsvikt hos första generationen, BMDL05 = 0,86 mg/kg kroppsvikt/dag). Denna dos används av OECD och German UBA i sin bedömning för PFOA. TDI-4 300 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Andra effekter: försenad bröstkörtelutveckling hos första generationen då honor exponerats under dräktigheten (mus, LOAEL): 0,01 mg/kg kroppsvikt/dag.

PFNA

- Levvertoxicitet (mus, subakut exponering, LOAEL, ökad levervikt): 0,5 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-420 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (mus exponering under dräktighetsperioden, minskad överlevnad hos avkommor (första generationens), NOAEL): 0,83 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-8 300 ng/kg kroppsvikt/dag.

PFDODA

- Levvertoxicitet (råtta, subkronisk, LOAEL, fettlever): 0,02 mg/kg kroppsvikt/dag. TDI-50 ng/kg kroppsvikt/dag.
- Ingen info om reproduktionstoxicitet.
- Inget TDI/pTDI beräknas dock.

PFBA

- Levvertoxicitet (råtta, subkronisk, NOAEL, cellulär hypertrofi/ökad levervikt): 6 mg/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (mus, hela kullen med avkommor dog, NOAEL): 175 mg/kg kroppsvikt.
- Inget TDI/pTDI beräknas dock.

PFDA

- Levvertoxicitet (råtta, akut, NOAEL, ökad levervikt): 0,3 mg/kg kroppsvikt/dag.
- Reproduktionstoxicitet (mus, minskad vikt hos första generations avkomma): 0,03 mg/kg kroppsvikt/dag.

- Inget TDI/pTDI beräknas dock.
PFPS, PFHpS, PFPeA, PFHpA, PFOSi, PFOSA, PFUnDA, PFTrDA, PFTeDA, PFPeDA, PFHxDA, 6:2 FTSA, EtFOSA
- Ingen information hittas om dess toxicitet.

Sammanfattningsvis kan sägas att generellt är det beräknade TDI-värdet högt för PFC:er. Det lägsta värde som återfinns i rapporterna som citeras ovan gäller PFDoDa (50 ng/kg kroppsvikt). För PFOS bedöms TDI ligga på 150 ng/kg kroppsvikt, medan för PFHxA är TDI-värdet så högt som 1 000 000 ng/kg kroppsvikt/dag. Borg och Håkansson har utfört en grundlig sammanställning över de effekter som använts eller kan användas för att beräkna TDI.

7.2.5 Föreslagna krav på dricksvattenkvalitet

I detta avsnitt redovisas de förekommande gränsvärden för dricksvatten som stått att finna i litteraturen. För att bedöma dess relevans görs en genomgång av vilka parametrar som ligger till grund för gränsvärdet.

Det finns inga rättsliga gränsvärden för PFC:er inklusive PFOS i Sverige eller EU. I Naturvårdsverkets rapport 5799, "Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen (2008)", redovisas ett utifrån TDI-värden beräknat provisoriskt krav på dricksvattenkvaliteten för PFOS till 0,35–1 µg/l (350–1000 ng/l). Osäkerheten i haltangivelsen beror främst på att olika uppgifter om TDI-värdet för människa föreligger. Samma myndighet har föreslagit ett gränsvärde för PFOS i föda för människa, 6 µg/kg [Naturvårdsverket 2008]. Ytterligare information om detta gränsvärde finns i avsnitt 7.2.6 nedan.

För att beräkna ett provisoriskt svenskt gränsvärde för PFOS i dricksvatten har Naturvårdsverket använt sig av två TDI-värden, vilket medfört att de inte ger ett värde utan snarare ett haltintervall mellan vilket gränsvärdet bör ligga. Nedan görs en beskrivning av hur de utfört beräkningarna av gränsvärdet för dricksvatten.

- $GV_{\text{dricksvatten}} = 0,1 \times TDI \times \text{kroppsvikt} / \text{dricksvattenintag} = 0,35\text{--}1 \text{ } \mu\text{g/l}$
- Kroppsvikt = 70 kg (EU standardperson)
- Dricksvattenintag = 2 l
- TDI 0,025 mg/kg kroppsvikt/dag alternativt 0,1 mg/kg kroppsvikt/dag.

Faktorn 0,1 förs in i formeln för att man har bestämt att maximalt 10 % av TDI får uppgå till intag genom dricksvatten. Denna faktor används genomgående i rapporten. Det högre gränsvärdet som redovisas (1 µg PFOS/l) har beräknats genom att använda ett TDI-värde om 0,25 µg/kg kroppsvikt/dag. Detta bygger på det lägsta NOEC som enligt KEMI-rapporten, Riskbedömning av PFOS, bilaga 3, [2004] är relevant för människa (0,5 ppm). Detta NOEC fastställs i en tvåårsstudie med råttor där PFOS levertoxicitet och carcinogenitet bedömts. 0,5 ppm i födan motsvarar 0,025 mg/kg kroppsvikt/dag för en (NOEC/20 = NOAEL). Till detta införs en AF = 100 för extrapolering till människa och då erhålls ett indikativt TDI-värde om 0,25 µg/kg kroppsvikt/dag.

Det lägre provisoriska gränsvärdet för dricksvatten som Naturvårdsverket anger (0,35 µg/l) kommer från att man använt sig av ett annat TDI-värde. Detta preliminära TDI om 0,1 µg/kg kroppsvikt/dag är satt av det tyska UBA. Värdet är baserat på en tvågenerations råttstudie där man funnit reproduktionstoxiska effekter. NOAEL i den studien var 0,1 mg/kg kroppsvikt/dag.

Tyska UBA har använt en AF = 100 för extrapolering till människa och en faktor 10 för den längre halveringstiden hos människa.

Sammantaget gör detta att Naturvårdsverket valt att sätta ett provisoriskt gränsvärde för vatten mellan 0,35–1 µg/l, då det råder osäkerheter om vilket TDI-värde som ska användas för PFOS vid den tidpunkt som det provisoriska gränsvärdet för dricksvatten i Sverige presenterades.

Gränsvärden för dricksvatten har tagits fram av flera myndigheter och institut. The Minnesota Department of Health (MDH) har ansvaret i delstaten för att sätta tillåtna nivåer av föroreningar i dricksvatten. De har tagit fram hälsobaserade värden för PFOS och PFOA som bedöms inte medföra någon hälsofara om vattnet dricks under en hel livstid. Under 2007 reviderade MDH gränsvärdena för 300 ng/l för PFOA och PFOS. Båda gränsvärdena bygger på studier med kronisk exponering och utvecklingseffekter, effekter på leverimmun- eller thyroidsystemet¹⁰. Denna sida visar även information om andra PFC:er som de gjort bedömningar för.

Den bedömning som MDH gör är att det enbart finns tillräckligt med data för att beräkna en nivå där ingen kroniskt icke-cancer hälsorisk finns för PFOS. Referensdosen som används kommer från en studie på apor (cynomolgus) om 0,00008 mg PFOS/kg kroppsvikt/dag. BMDL var 35 mg/l serum och den ekvivalenta dosen för människa 0,0025 mg/kg kroppsvikt/dag. Osäkerhetsfaktorn 30 användes för att kompensera för skillnader mellan arterna (tre för skillnader i toxikodynamiken och tio för skillnader inom arten). I sin beräkning väljer de att 20 % av intaget maximalt får komma via konsumtion av dricksvatten. De tar även hänsyn till intagshastigheten, vilket motsvarar tiden att uppnå ett steady-state i serumkoncentrationen av PFOS. De kritiska effekterna var nedgång i mängden kolersterol, minskning i totalt T3 och en ökning i TSH (thyroidstimulerande hormon).

På samma vis beräknar MDH en nivå där ingen kroniskt icke-cancer hälsorisk finns för PFOA. Den kritiska effekten är ökad levervikt. BMDL som användes var 23 mg/l serum, vilket motsvarar 0,0023 mg/kg kroppsvikt/dag för människa. För PFBA beräknades HRL (Human Risk Limits) till 7 µg/l eller 7 000 ng/l baserat på data från kort- och långtidsexponering av PFBA hos råttor¹¹.

U.S. EPA, USA:s motsvarighet till Naturvårdsverket, har utformat provisoriska hälsobaserade värden för PFOS (200 ng/l) och PFOA (400 ng/l) gällande dricksvatten [U.S. EPA2009]. Värdet för PFOA är baserat på subkronisk exponering av möss, vilket resulterade i benchmark dose level (BMDL10) om 0,46 mg/kg kroppsvikt/dag. För PFOS bygger värdet på en studie på apor, vilket resulterade i ett NOAEL av 0,03 mg/kg kroppsvikt/dag.

New Jersey Department of Environmental Health i delstaten New Jersey, USA, är den myndighet som rekommenderat det lägsta preliminära riktvärde som går att finna gällande PFOA i dricksvatten, 0,04 µg/l, vilket motsvarar 40 ng/l [NJDEP 2007]. Riktvärdet bygger på NOAEL i serum från vuxna honråttor som exponerats för PFOA via födan i ett kroniskt försök. Att de valt att använda NOAEL i serum och inte från administrerad dos beror på att halveringstiden för PFOA skiljer sig kraftigt mellan råttor och människa. De effekter man har sett är förändringar som minskad vikt, minskad mängd röda blodkropp-

¹⁰ <http://www.pca.state.mn.us>

¹¹ för beräkningar se <http://www.pca.state.mn.us>

par och minskad koncentration av hemoglobin i blodet. Detta sågs vid två års ålder hos råttor som exponerats för 16,1 mg/kg kroppsvikt/dagmen kunde inte ses hos råttor som exponerats för 1,6 mg/kg kroppsvikt/dag. NOAEL bedömdes vara 1,6 mg/kg kroppsvikt/dag. Data kommer från en rapport av företaget 3M. I sina beräkningar väljer man likt MDH att maximalt 20 % av PFOA-intaget får komma via intag av dricksvatten.

UK Drinking Water Inspectorate [UK DWI 2009] och UK Health Protection Agency [UK HPA 2007] har kommit med rekommendationer rörande intag av PFOS och PFOA via dricksvatten. DWI har rekommenderat ett största intag om 0,3 µg/l eller 300 ng/l för de enskilda ämnena för vuxna personer. Det är inte helt klart vilka studier de grundar sina TDI-värden på. HPA kom med rekommendationer ett par år innan DWI publicerade sina rekommendationer. HPA rekommenderar ett maximalt intag av 0,3 µg PFOS/l (300 µg/l) och 10 µg PFOA/l (10 000 ng/l). De använder sig av TDI-värden som COT¹² publicerat, d.v.s. 0,3 µg PFOS/kg kroppsvikt/dag och 3 µg/kg kroppsvikt/dag. Rörande PFOS gör de bedömningen att 10 % av TDI får komma via intag av dricksvatten och att ett barn dricker 1 liter per dag och väger 10 kg. De beräknar det maximala tolerabla intaget till 0,3 µg/kg kroppsvikt. Att de använder sig av ettåriga barn i detta fall har att göra med att det för dessa sedan tidigare inte finns några beräkningar rörande intag av PFOS i Storbritannien, samt att de påpekar att dessa barn troligen är en grupp som har ett högre intag av PFOS jämfört med äldre personer. För PFOA använder de sig också av barn vid sina beräkningar av maximalt acceptabelt intag. De gör detta då det finns indicier på att barn är mera känsliga än vuxna för PFOA. De antar att 50 % av TDI kommer från dricksvatten då barnet (5 kg) matas med mjölkersättning och dricker 0,75 l/dag. Detta genererar ett maximalt acceptabelt intag på 10 µg/l (eller 10 000 ng/l) [UK DWI2009].

Sammantaget görs olika bedömning av två myndigheter i Storbritannien. Den främsta anledningen är att de gör olika bedömning av hur stor andel av TDI som får komma från dricksvatten och vilken åldergrupp av befolkningen de gör sina beräkningar för.

Den tyska motsvarigheten till Naturvårdsverket, Umweltbundesamt-UBA, gör en annan bedömning och har föreslagit att människor inte ska få i sig mer än 0,1 µg/l (eller 100 ng/l) av PFOS och PFOA tillsammans [German UBA2006]. Man har då använt sig av sedan tidigare fastställda halter som dricksvatten får innehålla. Man har använt vad som benämns HPV₁, vilket är ett värde som anger den tillåtna halt av ett ämne som bygger på hälsobaserade parametrar. Detta används för ämnen som visats vara icke- eller lågpotenta i sin förmåga att orsaka genotoxiska effekter. För högpotenta genotoxiska ämnen använder man sig av HPV₂ och då har man fastställt den tillåtna halten till 0,01 µg/l. Tyska UBA hänvisar till OECD-rapporten Hazard assessment of Perfluorooctane sulfonate and its Salts från 2002 och Draft Risk Assessment från U.S. EPA från 2005, som visar att varken PFOS eller PFOA har någon direkt genotoxisk verkan. Vid tiden UBA gjorde bedömningen för ett provisoriskt riktvärde fanns det en studie som visade på en indirekt genotoxisk effekt av PFOA. Med anledning av den sistnämnda studien drog de slutsatsen att det inte går att helt utesluta att PFOA och/eller PFOS är potentiellt genotoxiska och därigenom cancerogena för människa. Det är med detta i åtanke de tar beslutet

¹² UK committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and Environment

att använda HPV₁ 0,1 µg/l för PFOS, PFOA och alla andra PFC:er för dricksvatten. Detta är ett försiktighetsvärde som ska förhindra negativa hälsoeffekter på människan.

Tyska UBA har även beräknat ett strikt hälsobaserat riktvärde för PFOS plus PFOA i dricksvatten (i detta fall tar man ej hänsyn till den studie som visade på en indirekt genotoxisk verkan). För PFOA använde de sig av studien på råttor (kronisk exponering) där man visade LOAEL på omkring 15 mg/kg kroppsvikt/dag och NOAEL 1,5 mg/kg kroppsvikt/dag. LOAEL reproduktionstoxicitet i F₀ och F₁-generationen beräknades till 1 mg/kg kroppsvikt/dag. I apstudie (rhesus och cynomolgus) som citeras visades negativa effekter vid 3 mg/kg kroppsvikt/dag om försöksdjuren exponerades för PFOA via dricksvattnet under tre respektive sex månader. Av detta drar man slutsatsen att det lägsta NOAEL för PFOA ligger mellan 0,1 < 1,0 mg/kg kroppsvikt/dag. Om det lägre värdet används och en osäkerhetsfaktor på 1 000 används, får man ett TDI-värde på 0,1 µg/kg kroppsvikt/dag.

För PFOS använder de sig av ett publicerat TDI-värde om 0,1 µg/kg kroppsvikt/dag. Detta kommer från ett NOAEL på 0,025 mg/kg kroppsvikt/dag som presenteras i OECD-rapporten från 2002 som visar på effekter på råttor efter två års exponering.

Den tyska myndigheten UBA använder sig av dessa TDI-värden (0,1 µg/kg kroppsvikt/dag) för att beräkna ett hälsobaserat gränsvärde för livslång exponering. De anser att 10 % av den totala exponeringen får komma från intag av vatten och antar att intaget är 2 l/dag och vikten 70 kg för en vuxen person. Detta genererar ett gränsvärde på 0,3 µg/l för PFOS och PFOA tillsammans.

7.2.6 Föreslagna humantoxikologiska gränsvärden för ytvatten och biota

Naturvårdsverket har i sin rapport 5799 föreslagit ett gränsvärde gällande PFOS för inlandsvatten, här menat limniska vatten (GV_{vatten}) och ett för andra vatten (GV_{andra vatten}). Med andra vatten menar Naturvårdsverket kustvatten, vatten i övergångszonen och marina vatten. Respektive gränsvärde för dessa två typer av vatten är satt till 30 000 respektive 3000 ng/l [Naturvårdsverket 2008]. Ett gränsvärde för biota om 6 µg/kg våtvikt föreslås som kompletterande gränsvärde för PFOS då GV_{vatten} inte är tillräckligt lågt för att skydda människor och/eller predatorer från sekundärförgiftning. Gränsvärdet för biota på 6 µg/kg är det mest konservativa gränsvärdet som presenteras.

I Naturvårdsverkets rapport 5799 i avsnittet ”sekundärförgiftning människa” redovisas hur de beräknat gränsvärden på ett pedagogiskt sätt. Det lägsta NOEC som enligt KEMI-rapporten [riskbedömning för PFOS, bilaga 3, 2004] är relevant för människa, är 0,5 ppm fastställt i en två års studie med råttor där PFOS levertoxicitet och carcinogenitet bedömdes. 0,5 ppm i födan motsvarar 0,025 mg/kg kroppsvikt/dag för en råttor (NOEC/20 = NOAEL). Med en AF = 100 för extrapolering från råttor till människa blir ett indikativt TDI 0,25 µg/kg kroppsvikt/dag.

- $GV_{biota_human} = 0,1 \times TDI \times \text{kroppsvikt/dagligt intag av fisk} = 15 \mu\text{g/kg biota}$
- $GV_{vatten_biota_human} = GV_{biota_human}/(BCF \times BMF) = 0,007 \mu\text{g/l}$

- $GV_{\text{vatten_marin_biota_human}} = GV_{\text{biota_human}} / (BCF \times BMF_1 \times BMF_2) = 0,003 \mu\text{g/l}$
- Kroppsvikt = 70 kg (EU standardperson)
- Dagligt intag av fisk = 0,115 kg (EU worst case) Worst-case BCF = 1124 (fiskfilé) och $BMF_1 = BMF_2 = 2$ (taget från TGD, Technical guidance document; tekniskt vägledningsdokument som används vid riskbedömningen av existerande ämnen enligt Rådets förordning 793/93/EEG).

På samma vis som Naturvårdsverket använde två olika TDI-värden för att beräkna ett intervall inom vilket det provisoriska gränsvärdet för dricksvatten satts, har man även här använt sig av det lägre TDI-värde som tyska UBA rapporterat (0,1 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvikt/dag baserat på en tvågenerations råttstudie (reproduktionstoxicitet) där NOAEL var 0,1 mg/kg kroppsvikt/dag). Naturvårdsverket har använt en $AF=100$ för extrapolering från rått till människa samt ytterligare en faktor 10 för den uppmätta längre halveringstiden i människa.

- $GV_{\text{biota_human}} = 0,1 \times \text{TDI} \times \text{kroppsvikt/dagligt intag av fisk} = 6 \mu\text{g/kg biota}$
- $GV_{\text{vatten_biota_human}} = GV_{\text{biota_human}} / (BCF \times BMF) = 0,003 \mu\text{g/l}$
- $GV_{\text{vatten_marin_biota_human}} = 6 / (1124 \times 2 \times 2) = 0,001 \mu\text{g/l}$
- Kroppsvikt = 70 kg (EU standardperson)
- Dagligt intag av fisk = 0,115 kg (EU worst case)
- Worst-case BCF = 1124 (fiskfilé) och $BMF_1 = BMF_2 = 2$ (taget från TGD)

I beräkningarna ovan har TGD:s standardvärden för BMF använts. För PFOS finns uppmätta BMF på 22-160. Om dessa värden skulle användas skulle det leda till att beräknade $GV_{\text{vatten_biota}}$ skulle bli ännu lägre, och istället föreslås ett GV_{biota} som komplement till GV_{vatten} .

EU-kommissionen har publicerat ett förslag till nya gränsvärden för PFOS i ytvatten i samband med implementeringen av EU:s ramdirektiv för vatten.¹³ Det föreslagna riktvärdet för sötvatten är 0,65 ng/l och för kustnära ytvatten 0,13 ng/l. Dessa gränsvärden bygger på resultat som presenteras av The National Institute for Public Health (RIVM). RIVM har i sin rapport använt den metod som används för att ta fram Environmental Quality Standards (EQS) för EU:s vattendirektiv och utifrån denna beräknat ett riktvärde, maximum permissible concentration (MPC). Denna nivå av PFOS är den halt där inga skadliga effekter kan förväntas [Moermond et al. 2010]. Dessa två gränsvärden bedöms dock vara så låga att det inte kommer att vara möjligt att understiga dem i svenska och europeiska vatten.

I rapporten från RIVM citeras Stevens och Coryell (2007)¹⁴ i jämförande syfte för hälsobaserat gränsvärde för människa baserat på intag av fisk. De har beräknat gränsvärden för floder (12 ng/l) och sjöar (6 ng/l). De har använt sig av ett annat TDI än vad som RIVM använt. Stevens och Coryell har använt 75 ng/kg kroppsvikt/dag, d.v.s. hälften mot vad RIVM använt. RIVM har tagit sitt TDI från EFSA-rapporten från 2008. Vidare har man antagit olika mängd fisk

¹³ http://europa.eu/legislation_summaries/agriculture/environment/128002b_sv.htm

¹⁴ Referensen har inte gått att finna i sin helhet vid sammanställningen av detta kapitel.

som konsumeras. RIVM har använt sig av worst-case på 0,115 kg/dag medan Stevens och Coryell har använt sig av 0,030 kg/dag. I båda studierna har man använt sig av medelvikten 70 kg för människa. I studien från 2007 har man sagt att 20 % av intaget får komma från detta. RIVM och Naturvårdsverket använder sig av 10 %. Det som gör att det blir en så stor skillnad i det man kallar vattenkvalitetsstandard (6 ng/l mot 0,65 ng/l) beror alltså dels på att man antar olika mängd fisk som konsumeras, dels hur mycket intaget från fisk får bidra till TDI (20 % mot 10 %).

7.2.7 Föreslagna humantoxikologiska gränsvärden för jord

Vid sökningar på PubMed har det inte gått att hitta några vetenskapliga artiklar som beskriver hälsobaserade gränsvärden för PFC:er i jord med avseende att skydda människor. Svenska gränsvärden för PFC:er i jord saknas i dagsläget. I USA har U.S. EPA har kommit med rekommendationer för halter av PFOS och PFOA i jord.

U.S. EPA Region 4 har kommit med rekommendationer för halter av PFOS och PFOA i jord i bostadsområden. Rekommendationerna bygger på beräkningar i en programvara som tar hänsyn till en rad faktorer (vilka presenteras inte i rapporten). Från detta program har man erhållit en s.k. screeninghalt på 6 000 ng/kg TS för PFOS och 16 000 ng/kg för PFOA [U.S. EPA Region 4, 2009]. Halterna gäller barn < 6 år, vilket leder till att även vuxna människor kommer att skyddas med hjälp av dessa rekommendationer. Dessa gränsvärden borde kunna motsvara ett riktvärde för känslig markanvändning (KM) eftersom beräkningarna har utförts med avseende på barns säkerhet.

Vidare har den kanadensiska konsultfirman SLR Consulting (Canada) Ltd (SLR) beräknat hälsomässiga gränsvärden för människa som arbetar som byggnadsarbetare på PFC-förorenad mark och för människa som arbetar kommersiellt (troligen menas här kontorsarbete) på marken. Hur dessa beräkningar utförts är inte helt klarlagt. För att hälsomässigt skydda byggnadsarbetare rekommenderades riktvärdet 4 000 µg PFOS/kg TS. Ett högre värde, 23 000 µg PFOS/kg TS, rekommenderades för kontoraarbetare, vilket bör bero på att de vistats kortare tid utomhus i områden med PFOS-förorenad jord (SLR Consulting).

Norges motsvarighet till Naturvårdsverket, KLIF (tidigare SFT), har gjort en riskkaraktärisering av PFOS och PFOA vid fyra brandövningsplatser i Norge. Förslaget till riktvärde för PFOS i jord är på 100 µg/kg TS [SFT2009]. Detta riktvärde baseras på PNEC = 100 µg/kg TS för daggmak. I detta sammanhang kan nämnas att vad som beskrivs som en bakgrundsnivå av PFOS i jord i Norge varierade mellan 28,6 och 116 µg/kg TS. Det riktvärde som KLIF presenterat är som synes betydligt lägre än övriga presenterade och innebär att riktvärdet ligger inom det haltintervall som påträffas i referensjord i Norge. Från den första juli 2013 har KLIF övergått i Miljødirektoratet.

Sammantaget kan man säga att det finns förvånansvärt få rapporter som behandlar gränsvärden gällande PFC:er i jord avseende skydd av människors hälsa. Slutsatsen att de få gränsvärden som gått att hitta är relativt höga, förutom de värden som rapporterats från KLIF i Norge. Med tanke på de kemiska egenskaperna och toxiska effekter som visats för PFC:er förefaller de gränsvärden som föreslagits vara rimliga.

7.2.8 Sammanfattande slutsatser

Epidemiologiska studier rörande PFC:er har utförts för såväl den allmänna populationen och populationer som exponerats för höga halter. Resultaten från vissa studier rörande PFOS och PFOA visar motstridiga resultat. Det kommer därför att behövas flera studier rörande hälsoeffekter för att klargöra samband mellan exponering och påverkan på hälsan hos allmänbefolkningen.

Det har visat sig finnas ett samband mellan personer som arbetat med att framställa PFOA och ökade halter av kolesterol och urinsyra i serum [Costa et al. 2009]. Ett liknande samband har visats för människor som exponerats för höga halter av PFOA via dricksvatten. Steenland och medarbetare har funnit ett samband mellan halten PFOA och ökad mängd urinsyra i serum hos vuxna människor som inte exponerats direkt i samband med sitt yrke [Steenland 2010]. De fann även ett svagt samband mellan förhöjda halter av PFOS och PFOA i navelsträngsblod och minskad födelsevikt hos barnet [Apelberg et al. 2007]. Nyligen har en vetenskaplig artikel publicerats där det föreslås att höga halter av PFC:er i blod, där ibland PFHxS, PFOS, PFOA och PFOSA, kan orsaka ökad impulsivitet hos barn [Gump et al. 2011].

Blodhalten av de två mest vanligt förekommande PFOS och PFOA i Sverige ligger på samma nivå som i övriga europeiska länder men något lägre än i USA. I Europa rapporteras PFOS- och PFOA-halter mellan 1–120 ng/ml respektive 0,5–40 ng/ml, medan halterna i USA ligger mellan 3–600 ng/ml respektive 0,2–90 ng/ml [Fromme et al. 2009]. Kvinnorna i den svenska undersökningen var förstföderskor från Uppsala. Blodprov togs tre veckor efter förlossningen. Halten av PFHxS ökade under den undersökta perioden medan halten av PFOS och PFOA minskade. En tydlig ökning av PFBS, PFNA och PFDA från låga nivåer kunde också konstateras i studien [Glynn et al. 2012].

Studier där upprepad exponering skett visar att det huvudorgan som skadas efter exponering för PFC:er är levern. Levertoxicitet yttrar sig som hepatocellulär hypertrofi (förstoring av leverceller), ökad levervikt, hepatocellulär vakuolisering, pigmentering och nekros, minskad födelsevikt, effekter på fettmetabolismen (uttryck som minskad mängd kolesterol och triglycerider i serum), samt effekter på nivåer av sköldkörtelhormon (minskad mängd trijodtyronin (T3) och tyroxin (T4)). Det har även visats på att immunotoxicitet förekommer, som atrofi av thymus och mjälten, samt undertryckt antikroppsrespons [Lau et al. 2007]. Dricksvatten som är förorenat med PFOS och PFHxS kan ge intag som är mycket högre än från övriga livsmedel. Detta gäller särskilt om vattnet används till barn som får modersmjölkersättning [Livsmedelsverket 2013]. Livsmedelsverkets rapport visar med intagsberäkningar att det finns en god marginal mellan bakgrundsintag av PFOS och PFOA hos allmänbefolkningen och de TDI-värden som EFSA publicerat. Dock kan denna marginal försvinna vid konsumtion av insjöfisk om den innehåller höga halter av PFOS [Livsmedelsverket 2013]. Risken för akut förgiftning av PFC:er anses vara mycket liten.

I dagsläget finns ett antal myndigheter runt om i världen som kommit med rikt- och gränsvärden rörande PFOS och PFOA i dricksvatten. Dessa gränsvärden skiljer sig dock från varandra och det beror framför allt på att beräkningarna grundar sig på olika studier som visar på varierande toxiska effekter. Myndigheterna använder sig inte heller av samma metodik för att beräkna tolerabla dagliga intag av ämnena och hur stor andel av intaget som får komma från just

dricksvatten. Fortlöpande forskning på området gör att flera myndigheter ännu inte gett ett gränsvärde för vilka halter man kan tillåta i dricksvattnet. Detta kan vara en trolig anledning till att många länder inte gått ut med juridiskt bindande gränsvärden. När det gäller gränsvärden för PFC:er i jord, återstår det förmodligen lång tid innan myndigheter fastställer vilka halter som kan tillåtas med avseende på människors hälsa. I framtiden förväntas gränsvärden att fastställas av EU och andra organisationer för att skydda människors hälsa. I väntan på detta kan ett antal olika gränsvärden förväntas florera i litteraturen. Det är därför viktigt att man har förståelse att de gränsvärden som finns grundar sig på ett stort antal antaganden och olika vetenskapliga försök.

7.2.9 Referenser

- Apelberg, B.J., Witter, F.R., Herbstman, J.B., Calafat, A.M., Halden, R.U., Needham, L.L. & Goldman, L.R. (2007): Cord serum concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in relation to weight and size at birth. *Environ Health Perspect.* 115(11):1670-1676.
- Arbuckle, T.E., Kubwabo, C., Walker, M., Davis, K., Lalonde, K., Kosarac, I., Wen, S.W., & Arnold, D.I. (2013): Umbilical cord blood levels of perfluoroalkyl acids and polybrominated flame retardants. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Volume 216, Issue 2, 184–194.
- Begley, T.H., Hsu, W., Noonan, G. & Diachenko, G. (2008): Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2008/03/01;25(3):384-90.
- Berger, J. & Moller, D.E. (2002): The mechanism of action of PPARs. *Annu Rev Med.* 53:409-435.
- Costa, G., Sartori, S. & Consonni, D. (2009): Thirty years of medical surveillance in perfluorooctanoic acid production workers. *J Occup Environ Med.* 51(3):364-372.
- COT (2006a): COT statement on the tolerable daily intake for perfluorooctane sulfonate. Tillgänglig via:
<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatementpfos200609.pdf>
- COT (2006b): COT statement on the tolerable daily intake for perfluorooctanoic acid. Tillgänglig via:
<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatementpfoa200610.pdf>
- D'Hollander, W., De Voogt, P., De Coen, W. & Bervoets, L. (2010): Perfluorinated substances in human food and other sources of human exposure. *Rev Environ Contam Toxicol.* 208:179-215.
- DWI (2009): Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 2000/2001 specific to PFOS (Perfluorooctane Sulphonate) and PFOA (Perfluorooctanoic Acid) concentrations in drinking water. Tillgänglig via:
http://dwi.defra.gov.uk/stakeholders/information-letters/2009/10_2009annex.pdf.
- EFSA (2008): Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts, *The EFSA Journal* (2008) Journal number, 653, 1–131.
 Tillgänglig via:

http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/contam_ej_653_PFOS_PFOA_en.pdf?ssbinary=true.

Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Olsen, G.W., Chang, S.C. & Butenhoff, J.L. (2007): Comparison of human whole blood, plasma, and serum matrices for the determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and other fluorochemicals. *Environ Res.* 103(2):176-84.

U.S. EPA (2009): The toxicity of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS).
<http://epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/activities.html>.

U.S. EPA Region 4. (2009): Soil Screening Levels for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctyl Sulfonate (PFOS). Memorandum.

Ericson, I., van Bavel, B. & Lindström, G. (2008): Screening of persistent halogenated compounds in adipose tissue and blood from Sweden. (2008). Rapport till Naturvårdsverket. MTM, Örebro universitet.

Fei, C., McLaughlin, J.K., Lipworth, L. & Olsen, J. (2010): Prenatal exposure to PFOA and PFOS and risk of hospitalization for infectious diseases in early childhood. *Env. Res.* 110: 773-777.

Freberg, I.B., Haug, L.S., Olsen, R., Hanne, L.D., Hersson, M., Thomsen, C., Thorud, S., Becher, G., Molander, P. & Ellingsen, D.G. (2010): Occupational exposure to airborne perfluorinated compounds during professional ski waxing. *Environ Sci Technol.* 44:7723-8.

Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M. & Twardella, D. (2009): Perfluorinated compounds—Exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* 212(3):239-70.

German BfR (2006): High levels of perfluorinated organic surfactants in fish are likely to be harmful to human health. Statement No. 21/2006. Tillgänglig via:
http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2006/21/high_levels_of_perfluorinated_organic_surfactants_in_fish_are_likely_to_be_harmful_to_human_health-8172.html#attachments.

German UBA (2006): Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as example. Statement by the Drinking Water Commission (Trinkwasserkommission) of the German Ministry of Health at the Federal Environment Agency. Tillgänglig via: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/hintergrund/pft-in-drinking-water.pdf>

Glynn, A. et al. (2012): Perfluorinated alkyl acids in blood serum from primiparous women in Sweden: serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996-2010. *Environ Sci Technol.* 21;46(16):9071-9.

Grandjean, P., Andersen, E.W., Budtz-Jørgensen, E., Nielsen, F., Mölbak, K., Weihe, P. & Heilmann, C. (2012): Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA.* 25;307(4):391-7.

Gump, B.B., Wu, Q., Dumas, A.K., Kannan, K., (2011): Perfluorochemicals (PFC) exposure in children: associations with impaired response inhibition. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8151–8159.

- Halldorsson, T.I., Rytter, D., Småstuen Haug, L., Hammer Bech, B., Danielsen, I., Becher, G., Brink Henriksen, T. & Olsen SF (2012): Prenatal exposure to perfluorooctanoate and risk of overweight at 20 years of age: a prospective cohort study. *Env. Health. Persp.* 120(5):668-673.
- Haug, L.S., Huber, S., Becher, G. & Thomsen, C. (2011) Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds — Comparing exposure estimates with biomarkers of exposure. *Environment International.* 37(4):687-93.
- Herzke, D., Olsson, E. & Posner, S. (2012): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. *Chemosphere.* 88:980-7.
- Johansson, N. (2008): Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice (2008). *Neurotoxicology.* 29, 160-169.
- Jönsson, B., Axmon, A., Axelsson, J. & Lindh, C. (2009): Retrospektiva studier av halterna av perfluorerade ämnen i plasma hos kvinnor mellan 1987 och 2007. (2009). Rapport till Naturvårdsverket-2009-03-31.
- Jönsson, B. et al. (2010): Tidstrender för och halter av persistenta fluorerade, klorerade och bromerade organiska miljögifter i serum samt ftalater i urin hos unga svenska män—Resultat från den tredje uppföljningsundersökning år 2009-2010. Rapport till Naturvårdsverket - 2010-11-19.
- KEMI (2004): Rapport bilaga 3/04. Riskbedömning för PFOS-bilaga 3.
- Kim, S-K. et al. (2011): Distribution of perfluoro-chemicals between sera and milk from the same mothers and implications for prenatal and postnatal exposure. *Environ Pollut.* 159:169-74.
- Kärman, A., et al. (2007): Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden. *Environ Health Perspect.* 115:226-30.
- Kärman, A., van Bavel, B., Järnberg, U., Hardell, L., & Lindström, G. (2006): Perfluorinated chemicals in relation to other persistent organic pollutants in human blood. *Chemosphere.* 64(9):1582-91.
- Kärman, A., Ericson, I., van Bavel, B., Barnerud, P.O., Aune, M., Glynn, A., Lignell, S. & Lindström, G. (2007): Exposure to perfluorinated chemicals through lactation: levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden. *Environ. Health Perspect.* 115, 226–230.
- Kärman, A., Mueller, J. F., van Bavel, B., Harden, F., Toms, L. M. & Lindstrom, G. (2006): Levels of 12 perfluorinated chemicals in pooled australian serum, collected 2002-2003, in relation to age, gender, and region. *Environ Sci Technol.* 40, 3742-8.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. & Seed, J. (2007): Perfluoroalkyl acids : A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99(2): 366–394.
- Moermond, C. Verbruggen, E. & Smit, C. (2010): Environmental risk limitation for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Frame Directive. RIVM report 601714013/2010.

Naturvårdsverket (2008): Förslag till gränsvärde för särskilt förorenande ämnen. Naturvårdsverkets rapport 5799. ISBN 978-91-620-5799-2. Tillgänglig via <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5977-2.pdf>.

Naturvårdsverket (2012): Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated substances (PFASs) in Sweden. Report 6513. September 2012.

NICNAS (2005): Existing Chemical Hazard Assessment Report – Potassium perfluorobutane sulfonate. Tillgänglig via: http://nicnas.gov.au/publications/car/other/potassium_perfluorobutane_sulfonate.pdf.

Nilsson, H., Kärrman, A., Rotander, A., van Bavel, B., Lindström, G. & Westberg, H. (2013): Biotransformation of fluorotelomer compound to perfluorocarboxylates in humans. *Environment International*. 51(0):8-12.

Nilsson, H., Kärrman, A., Westberg, H., Rotander, A. & Lindström, G. (2010): A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in human after using fluorinated ski wax. *Environ Sci Technol*. 2010;44:2150-5.

NJDEP (2007): Guidance for PFOA in drinking water at Penngrove Water Supply Company. Tillgänglig via: http://www.state.nj.us/dep/watersupply/pdf/pfoa_dwguidance.pdf.

OECD (2002): Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts. ENV/JM/RD(2002)FINAL. Tillgänglig via <http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf>.

Olsen, G. W., Church, T. R., Hansen, K. J., Burris, J. M., Butenhoff, J. L., Mandel, J. H. & Zobel, L. R. (2004): Quantitative evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in the serum of children. *J. Child. Health* 2004. 2, 53 - 76.

Post, G. (2009): Development of health-based drinking water guidance for PFOA. (2009): *Reproductive Toxicology*. 2009 27(3–4):423.

Schechter, A., Malik-Bass, N., Calafat, A.M., Koto, K., Colacino, J.A., Gent, T.L., Hynan, L.S., Harris, T.R., Malla, S. & Birnbaum, L. (2012): Polyfluoroalkyl compounds in Texas children from birth through 12 years of age. *Environ. Health Perspect.* 120, 590–594.

Shoeib, M., Harner, T., Wilford, B.H., Jones, K.C. & Zhu, J. (2005): Perfluorinated Sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: Occurrence, partitioning and human exposure. *Environ Sci Technol*. 40:6599-606.

SLR Consulting. Remediation of perfluorinated alkyl chemicals at a former fire-fighting training area. tillgänglig via: <http://www.esaa-events.com/remtech/2008/pdf/Paper-34.pdf>.

So, M.K., Yamashita, N., Taniyasu, S., Jiang, Q., Giesy, J.P., Chen, K. & Lam, P.K. (2006): Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2924–2929.

Steenland, K., Tinker, S., Shankar, A. & Ducatman, A. (2010a): Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) with uric

- acid among adults with elevated community exposure to PFOA. *Environ Health Perspect.* 118(2):229-233.
- Stein, C.R., Wolff, M.S., Calafat, A.M., Kato, K. & Engel, S.M. (2012): Comparison of polyfluoroalkyl compounds in maternal serum and amniotic fluid: a pilot study. *Reprod. Toxicol.* 34, 312–316.
- Sundström, M. et al. (2011): A temporal trend study (1972-2008) of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in pooled human milk samples from Stockholm, Sweden. *Environ Int.* 37(1):178-83.
- Trudel, D., Horowitz, L., Wormuth, M., Scheringer, M., Cousins, I. T. & Hungerbühler, K. (2008): Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA. *Risk Anal.* 28, 251-69.
- Vanden Heuvel, J.P., Thompson, J.T., Frame, S.R. & Gillies, P.J. (2006): Differential activation of nuclear receptors by perfluorinated fatty acid analogs and natural fatty acids: a comparison of human, mouse, and rat peroxisome proliferator-activated receptor- α , - β , and - γ , liver X-receptor - β , and retinoid X-receptor- α . *Toxicol Sci.* 92(2):476-489.
- Viberg, H., Lee, I. & Eriksson, P. (2013): Adult dose-dependent behavioral and cognitive disturbances after a single PFHxS dose (2013). *Toxicology* 185-191.
- Washino, N., Saijo, Y., Sasaki, S., Kato, S., Ban, S., Konishi, K., Ito, R., Nakata, A., Iwasaki, Y., Saito, K., Nakazawa, H. & Kishi, R. (2007): Correlations between prenatal exposure to perfluorinated chemicals and reduced fetal growth. *Environ Health Perspect.* 117(4):660-667.
- Wolf, C.J., Tacacs, M.L., Schmid, J.E., Lau, C. & Abbott, B.D. (2008): Activation of mouse and human peroxisome proliferator-activated receptor alpha by per-fluorinated acids of different functional groups and chain lengths. *Toxicol. Sci.* 106(1):162-171.
- WWF (2005): Generations X, Detox Campaign, p. 59, Brussels, Belgium.

8 Åtgärdsstrategier och åtgärdstekniker

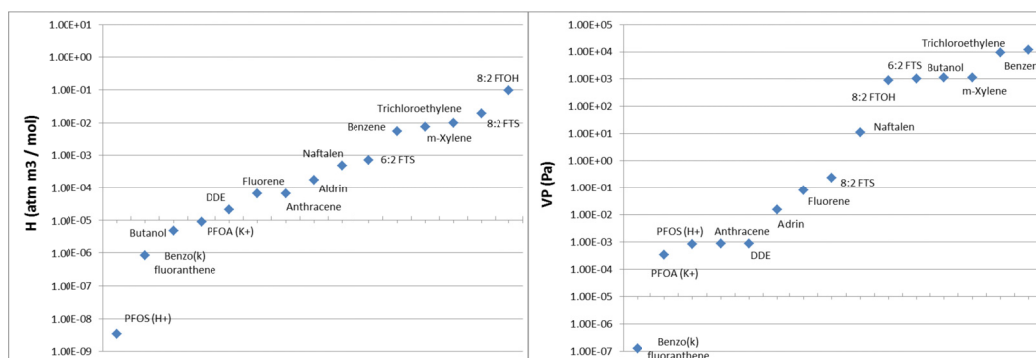
8.1 Behandlingsförutsättningar

8.1.1 Kemiska och fysikaliska egenskaper

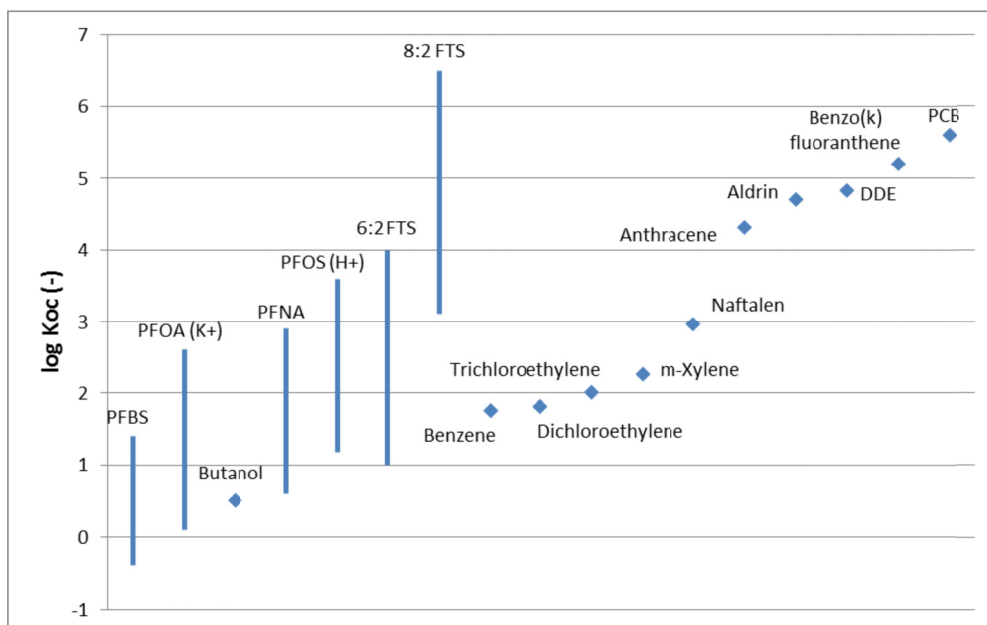
Perfluorerade ämnen (PFC) utgör en relativt heterogen ämnesgrupp vad beträffar kemiska och fysikaliska egenskaper. Av figur 8.1 och 8.2 nedan framgår hur ämnenas egenskaper varierar inom ett brett spektrum avseende ångtryck/-partialtryck, Henrys lag-konstant och log-oktanol-förhållandet. Dessa egenskaper utgör, tillsammans med egenskaper som biologisk/kemisk nedbrytbarhet och persistens, grundläggande parametrar då behandlingsbarheten för en viss föroreningsgrupp ska utvärderas.

Av diagrammen i figur 8.1 framgår att det i PFC-gruppen finns en grupp föreningar som uppvisar ångtryck i paritet med de mest flyktiga bland monoaromaterna. Det är subgruppen fluortelomerer som bl.a. representeras av 8:2FTS och 6:2FTS. Fluortelomerer bildas vid produktion/tillverkning av perfluorerade ämnen under en delprocess som benämns telomerisering. Vid telomerisering bildas en fullständigt fluorerad kolkedja bunden till en etylen-grupp och en hydrofil molekylgrupp. När den hydrofila molekylen utgörs av en OH-grupp benämns föreningen telomeralkohol eller FTOH. Telomererna räknas ibland till gruppen fluorkarboner och tillhör alltså den typ av föreningar som utövar påverkan på atmosfärens ozonskikt. Fluortelomererna skiljer sig därvid väsentligt från mer typiska PFC som PFOS, PFHxS och PFOA vilka samtliga uppvisar låga ångtryck, ungefär i nivå med flerringade PAH och klorerade pesticider. [Westerlund 2006]

Av figur 8.2 framgår att merparten av fluortelomererna uppvisar låg till måttlig vattenlöslighet. De är således väsentligt mindre vattenlösliga än de mer toxiska PFC-föreningarna PFOS och PFOA. Samtidigt noteras att 6:2FTS uppvisar en signifikant vattenlöslighet i nivå med bensen och dikloretylen. Både PFOS och PFOA uppvisar en vattenlöslighet inom intervallet 0,5-1 g/l. Sannolikt uppvisar fluortelomeren 6:2FTS en vattenlöslighet inom ungefär motsvarande intervall.



Figur 8.1. PFC:s egenskaper vad gäller flyktighet: partialtryck/ångtryck (Pa) respektive Henrys lag-konstant. [Törneman2012]



Figur 8.2. PFC:s egenskaper avseende vattenlöslighet/fettlöslighet angiven som log-oktanol-förhållandet. [Törneman2012]

8.1.2 PFC-föreningens kemiska sammansättning och förekomst

Avgörande för möjligheten att efterbehandla en mark- eller grundvattenförorening är föroreningens kemiska sammansättning, samt i vilka media (jord, grundvatten eller porluft) som föroreningen huvudsakligen förekommer. Dessutom har jordlagrens luft- och vattenpermeabilitet stor betydelse för behandlingsutgången. För vissa efterbehandlingsmetoder är även geokemiska förhållanden avgörande för behandlingsbarheten.

Vissa efterbehandlingsmetoder är endast tillämpbara på relativt lättflyktiga kolväten i grundvatten och porluft. Det gäller t.ex. koncentrationsmetoderna air sparging, porgasextraktion och multifasextraktion. Andra åtgärdestekniker fungerar bäst på vattenlösliga föroreningsämnen, vilket bl.a. gäller pumpning/ behandling, kemisk oxidation och kemisk reduktion.

Ofta framhålls PFC-gruppens heterogenitet som ett avgörande hinder för möjligheterna att designa ett framgångsrikt efterbehandlingskoncept. Men genomförda miljötekniska markundersökningar vid främst flygplatser och brandövningsplatser tyder på att de relativt lättflyktiga fluortelomererna på ett tidigt stadium avgår i gasfas och att de dimensionerande föroreningsämnena i PFC-föreningar nästan alltid utgörs av fluorerade oktansulfonater/oktansyror som PFOS och PFOA, i vissa fall tillsammans med fluorerade hexansulfonater eller hexansyror.

Brandsläckningsmedel (även AFFF) som producerats efter år 2000 innehåller ofta en blandning av PFOS, PFOA och den lättflyktiga fluortelomeren 6,2FTS. Undersökningar utförda av de brandsläckningsmedel som fram till år 2008 användes vid Landvetters flygplats, och därmed sannolikt också vid en lång rad andra svenska flygplatser, visar att koncentrationen av 6,2FTS var tre gånger så hög som PFOS-koncentrationen i det ursprungliga släckmedlet [Johansson 2010]. Men nyligen utförda grundvattenprovtagningar vid flera av Försvarmaktens mest frekvent använda brandövningsplatser visar entydigt att förekomsten av 6,2FTS och övriga fluortelomerer i regel är av underordnad betydelse.

delse, och att dimensionerande förorening i grundvattenzonen genomgående utgörs av de tre PFC-föreningarna: PFOA, PFOS och PFHxS.

I grundvattenprover tagna i omedelbar anslutning till några av Försvarmaktens brandövningsplatser, där rikligt med brandsläckningsmedel "sprutats direkt" på markytan, påvisas sällan fluortelomerer i haltnivåer överstigande 10 ng/l, medan halterna av PFOA, PFOS och PFHxS frekvent överstiger 1000 ng/l. Vad beträffar några av de undersökta brandövningsplatserna kan detta åtminstone delvis förklaras med att brandövningsverksamheten upphörde vid mitten av 1990-talet, då fluortelomerer ännu inte i någon större utsträckning börjat användas vid tillverkningen av brandsläckningsskum. Vid en av de undersökta platserna, Ärna flygbas utanför Uppsala, har dock s.k. provskjutning med AFFF-medel innehållande PFC pågått fram till och med 2010 och vid f.d. F10 i Ängelholm pågick övningsverksamhet med AFFF-skum fram till år 2001. Inte vid något av dessa objekt påvisas fluortelomerer i signifikanta haltnivåer, varken i jord eller i grundvatten. [NIRAS 2013a, NIRAS 2013b och NIRAS 2013c]

Det norska luftfartsverket AVINOR har låtit undersöka grundvattnets föroreningsinnehåll avseende PFC vid ett 40-tal norska flygplatser där brandövning med AFFF-medel bedrivits. Vid aktiva brandövningsplatser konstateras ett något högre innehåll av fluortelomeren 6:2FTS i jämförelse med nedlagda/stängda brandövningsplatser. Men PFOS utgör genomgående den dimensionerande PFC-föroreningen i grundvattenzonen, såväl vid nedlagda som vid aktiva brandövningsplatser. [Martinsen2012]

Vid provtagningar utförda vid några av Försvarmaktens brandövningsplatser har föroreningshalterna av PFC i jord i allmänhet varit låga eller måttliga. Det är i regel enbart PFOS som påträffas i en haltnivå överstigande 100 µg/kg TS, vilket motsvarar det i Norge tillämpade ekotoxikologiska riktvärdet för PFOS i jord. Fluortelomerer har vid flertalet av de svenska undersökningsobjekten inte kunnat detekteras i jordprover (<10 µg/kg TS). Halterna av PFOA, PFHxS och PFBS har vid samtliga undersökningsobjekt hittills förelegat i haltnivåer underskridande 100 µg/kg TS. [NIRAS 2013a, NIRAS 2013b, NIRAS 2013c]

Sammanfattningsvis indikerar flertalet hittills utförda undersökningsarbeten avseende mark- och grundvattenföroreningar relaterade till PFC-haltiga brandsläckningsmedel att de resulterande PFC-föroreningarna i mark och grundvatten har en relativt homogen sammansättning där dimensionerande parametrar (PFOS, PFOA och PFHxS) uppvisar likartade fysikaliska och kemiska miljöegenskaper. Dessutom indikerar åtminstone flertalet svenska undersökningsarbeten att PFC-förorening i jord är av underordnad betydelse, och att det är PFC-föroreningens påverkan på grundvatten som utgör den huvudsakliga riskbilden vid de platser där utsläpp av PFC-haltiga brandsläckningsmedel förekommit.

8.1.3 Nedbrytningsgaser och persistens

Utöver vattenlöslighet (log-oktanolfördelning) och flyktighet är även ämnenas biotiska (biologiska) och abiotiska (icke-biologiska) nedbrytbarhet av betydelse för möjligheten att framgångsrikt behandla mark- och vattenföroreningar. Även här skiljer sig ämnena i PFC-gruppen sinsemellan åt. Fluortelomerer, främst FTOH, har i flera studier visat sig vara både biotiskt och abiotiskt nedbrytbara, dock utan att man närmare kunnat klarlägga mekanismerna bakom

den påvisade nedbrytningen. Sannolikt reagerar FTOH med OH-radikaler varvid perfluorkarboxylsyror som t.ex. PFOA bildas. Fluortelomerer kan således brytas ned till PFOA, vilket innebär att en ackumulation av PFOA kan ske i mark- och vattenmiljöer där den ursprungliga föroreningen utgörs av fluorotelomerer. [Westerlund2006]

PFOS och PFOA betraktas å andra sidan som persistenta mot biologisk nedbrytning och svårnedbrytbara vid kemisk oxidation. Både PFOS och PFOA reagerar mycket långsamt med OH-radikaler. Sannolikt gäller motsvarande även övriga alkylerade sulfonater, t.ex. hexansulfonat (PFHxS) och alkylsyror. PFCer uppvisar även persistens vid uppvärmning till relativt höga temperaturer. Fullständig termisk desorption av PFOS och PFOA inträder först vid temperaturer överstigande 600 °C. För att destruera PFOS och PFOA genom förbränning erfordras en temperatur överstigande 1100 °C. [Yamada et al. 2005]. Samtidigt finns laboratoriestudier som tydligt visar att PFOS och PFOA sönderfaller vid pyrolys inom temperaturintervallet 500-1000 °C [Cheng et al. 2008].

I laboratorieskala pågår idag ett flertal studier rörande mikrobiell nedbrytning av PFC. Den mest omfattande försöksverksamheten bedrivs för närvarande vid University of California (Los Angeles, USA) där ett brett register av både aeroba och metanogena bakterier samt vitrötesvampar utprovas för att klargöra möjligheterna att på biologisk väg destruera PFC-föroreningar. Flertalet av testerna utförs på PFOS eftersom denna PFC betraktas som den mest toxiska PFC-föreningen och ofta utgör dimensionerande ämne i PFC-förorenade mark- och vattenområden. Hittills (2012) har inte någon bakteriestam eller svamp visat sig kunna katalysera biologisk nedbrytning av PFOS i jord och/eller vatten, varken under aeroba eller under metanogena förhållanden. [Hawley et al. 2012]

8.2 Åtgärdstekniker

8.2.1 Metodindelning

Efterbehandlingsmetoder för förorenade mark- och vattenområden indelas vanligen i tre kategorier [Helldén et al. 2006]:

- Koncentrations- eller extraktionsmetoder
- Immobiliserings- eller fixeringsmetoder
- Destruktionsmetoder

Med *koncentrations- eller extraktionsmetoder* avses metoder där föroreningen extraheras ur den förorenade matrisen. Det mest typiska exemplet är jordtvättning där föroreningarna ”lakas ut” ur förorenade jord- eller sedimentmassor genom ett flertal olika behandlingssteg inkluderande bl.a. torrsiktning, våtsiktning, gravimetriskt avskiljning, flockning, flotation och slutligen avvattning med kammarfilterpress och/eller silbandspress. Huvudsyftet är att minimera volymen/massan av föroreningar som i efterhand behöver omhändertas för deponering, destruktion eller annan behandling. Med jordtvättning kan under gynnsamma förhållanden en volymreduktion överstigande 95 % erhållas, d.v.s. av 100 kubikmeter förorenad jord behöver i slutskedet <5 kubikmeter jord/slam med koncentrerat föroreningsinnehåll omhändertas för slutbehandling och/eller deponering. Andra exempel på extraktions- eller koncentrations-

metoder är porgasextraktion, multifasextraktion, lösningsmedelsextraktion (= jordtvättning in situ) och termisk desorption in situ (ISTD). Till extraktionsmetoder räknas även massextraktionsmetoder i form av urgrävning/storformatsborrning, pumpning/behandling (pump & treat) och filtreringsmetoder för vattenbehandling som t.ex. kolfilterrening och nanofiltrering.

Med *immobiliserings- eller fixeringsmetoder* avses metoder som syftar till att göra mark- eller sedimentföroreningar orörliga/immobila. Typiska exempel på immobiliserings- och fixeringsmetoder är inneslutning/barriärteknik, solidifiering/stabilisering och skyddspumpning. Till gruppen immobiliseringsmetoder räknas vanligen även plasmavitrifisering som syftar till att med hjälp av mycket höga temperaturer vitrifiera ("förglasa") koncentrerade förekomster av s.k. "mixed waste", t.ex. blandningar av organiskt avfall, radioaktivt avfall och tungmetaller.

Med *destruktionsmetoder* avses metoder som syftar till att kemiskt, biologiskt eller fysikaliskt förstöra eller omvandla en mark- eller vattenförorening till mindre farliga slutprodukter. Den mest typiska destruktionsmetoden är högtemperaturförbränning som i Sverige nästan uteslutande tillämpas på små koncentrerade förekomster av högmolekylära halogenerade föroreningar i jord eller sediment (dioxiner, furaner, plana-PCB). Till gruppen destruktionsmetoder hör också biologisk nedbrytning, kemiska oxidations- och reduktionsmetoder, pyrolys och baskatalyserad dehalogenering.

Uppdelningen ovan av efterbehandlingsmetoder i tre kategorier – koncentrationsmetoder, immobiliseringsmetoder och destruktionsmetoder – härrör ursprungligen från det amerikanska Naturvårdsverket (US EPA) och introducerades i Sverige i mitten av 1990-talet [Helldén, 1993]. Det bör understrykas att flertalet efterbehandlingsprojekt, både i Sverige och internationellt, involverar en kombination av åtgärdstekniker där t.ex. extraktionsmetoder som pumpning/behandling, jordtvättning, termisk desorption eller urgrävning/schakt-sanering kombineras med immobiliserings- eller destruktionsmetoder. Koncentrerade filtrat av VOC och semi-VOC som erhålls vid ISTD (termisk desorption in situ) kan t.ex. destrueras genom högtemperaturförbränning. Metallkoncentrat som erhålls vid jordtvättning kan omhändertas genom inneslutning i klass 1-deponi för farligt avfall.

En ofta använd term vid efterbehandlingsprojekt USA och Kanada är "treatment trains" (ung. "behandlingståg"), vilket innebär att ett flertal olika åtgärdstekniker kombineras i en behandlingskedja. Det inledande behandlingssteget kan utgöras av en konventionell teknik som t.ex. urgrävning/schakt-sanering, medan de efterföljande behandlingsstegen kan bestå i mer innovativa angreppssätt som t.ex. biologisk nedbrytning i bioreaktorer eller lösningsmedelsextraktion.

8.2.2 Koncentrations och extraktionsmetoder

8.2.2.1 Allmänt

I avsnitt 8.2.2 beskrivs koncentrations- och extraktionsmetoder som i den internationella efterbehandlingslitteraturen i något sammanhang utprovats eller föreslagits som möjliga behandlingsalternativ för PFC-föroreningar. Endast kommersiellt tillgängliga metoder som tillämpas i full skala har beaktats i studien. Till gruppen koncentrations- och extraktionsmetoder finns också en rad

efterbehandlingsmetoder som såvitt känt inte tagits upp som behandlingsalternativ för PFC-föroreningar, bl.a. jordtvättning och termisk desorption i fasta behandlingsanläggningar. Dessa berörs översiktligt i avsnitt 8.2.2.2 som ett komplement till uppgrävning och muddring. Ytterligare en extraktionsmetod, in situ soil flushing eller lösningsmedelsextraktion, skulle kunna utgöra ett behandlingsalternativ för PFC-föroreningar i jord och grundvatten, men har än så länge enbart utprovats i pilotskaleförsök och föreligger alltså ännu inte som kommersiellt tillgänglig fullskalemetod.

8.2.2.2 Uppgrävning, muddring och storformatsbörning

Översiktlig metodbeskrivning

Uppgrävning, muddring och storformatsbörning är alla tre s.k. massextraktionsmetoder där förorenade jord- och/eller sedimentmassor avlägsnas från det förorenade mark- eller vattenområdet för efterföljande behandling/omhändertagande. Uppgrävning kan liksom konventionella muddringstekniker som grävuddring och sugmuddring betraktas som etablerade och kommersiellt tillgängliga efterbehandlingsmetoder.

Storformatsbörning är kommersiellt tillgängligt i Sverige, men har framför allt tillämpats i samband med grundläggning och grundförstärkningsåtgärder. Storformatsbörning utgör främst ett alternativ till urgrävning då föroreningen trängt ned till stora djup i jordlagerföljden och möjligheterna att nå föroreningen med vanlig grävsropa är begränsade.



Figur 8.3. Bilden till vänster visar storformatsbörning varvid extraktion av förorenade jordmassor kan ske till djup överstigande normala grävdjup. Bilden i mitten visar positionsstyrd sugmuddring i sjömiljö. Bilden till höger visar anlagt sorptionsfilter för att minska utläckaget av bly och andra metallföroreningar i samband med urgrävning av ett större målområde inom ett av Försvarsmaktens nedlagda skjut- och övningsfält. [Helldén2013]

Frysmuddring är en delvis innovativ muddringsmetod där sedimentet stabiliseras med hjälp av infrysning och därefter lyfts från botten. Kylan kan antingen tillföras via särskilda köldplattor på vilka det förorenade sedimentet ”frysas fast” eller med hjälp av en köldbärarvätska som cirkuleras i sedimentet. Frysmuddring är en relativt energikrävande muddringsmetod (eftersom kyla måste tillföras bottensedimentet) men innebär samtidigt att påverkan på den omgivande vattenmiljön i form av grumling minimeras. Det frusna sedimentet transporteras i köldisolerade specialcontainrar till lämplig behandlings- eller deponeringsanläggning.

Sugmuddring innebär att det förorenade sedimentet sugs upp med hjälp av vakuum. Idag finns helautomatiska mudderverk som kontinuerligt anpassar undertrycket för att minimera sedimentets vatteninnehåll. Vid grävuddring

används skopa eller skovlar som gräver upp sedimentet ungefär på samma sätt som man gräver upp jord eller fyllnadsmassor. Grävuddring medför i allmänhet en omfattande uppgrumling med påverkan på vattenmiljön som följd. Grävuddring har därför till stor del kommit att ersättas av suguddring, särskilt i trånga hamnbassänger och i områden där den akvatiska miljön har ett högt skyddsvärde. Muddring av sediment måste alltid kombineras med avvattningsåtgärder som t.ex. utpressning av vatteninnehållet med hjälp av kammarfilterpress/silbandspress eller genom långsam sedimentation i speciella avvattningsbassänger. [Helldén et al. 2006]

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Urgrävning, storformatsbortning och muddring är i stort sett tillämpbara på alla organiska och oorganiska föroreningstyper. Metoderna måste dock alltid kombineras med andra behandlingsmetoder som innebär att föroreningen destrueras, immobiliseras eller koncentreras ytterligare.

Vid både urgrävning och muddring föreligger risk för ökad föroreningsspridning till följd av ökad utlakning och partikelspridning. För muddringsarbete finns etablerade skyddsrutiner och skyddsåtgärder för att motverka främst spridning av uppvirvlade bottensediment. Bland annat anläggs tätskärmar av materialeparerande geotextil eller motsvarande kring det vatten- och sedimentområde som berörs av muddringsarbetet.

Vid urgrävning av förorenade jordmassor är den allmänna medvetenheten om möjliga försiktighetsmått och skyddsåtgärder mer begränsad, men en lång rad metoder för att minska föroreningsläckaget i samband med schaktsanering föreligger. Till exempel kan passiva markfilter/reaktiva barriärer anläggas nedströms det område som omfattas av grävnings- och schaktningsåtgärderna. Med hjälp av markfilter motverkas främst spridningen av partiklar, men även vattenlösta föroreningsämnen kan ”fångas upp” i den reaktiva barriären/markfiltret förutsatt att lämplig filtersorbent appliceras, se även figur 8.3.

Studier utförda vid 43 norska flygplatser visar att PFOS har en hög affinitet för sorption i humusrik jord och i torvjordar [Martinsen 2012]. Detta kan möjligen indikera att anlagda torvfilter (sand med inblandning av höghumifierad torv) skulle kunna reducera utläckaget av PFOS via yt- och grundvatten från PFC-förorenade markområden, t.ex. vid åtgärder som innebär urgrävning.

Metodens status

Såväl schaktsanering som gräv- och suguddring betraktas som etablerade efterbehandlingsmetoder. Frysmuddring finns kommersiellt tillgänglig, men erfarenheterna av metoden är fortfarande relativt begränsade. Internationellt föreligger skillnader vad gäller andelen efterbehandlingsprojekt där urgrävning/borttransport av urgrävda massor tillämpas, respektive projekt där in situ eller on site-behandling tillämpas. I det federala amerikanska Superfund-programmet är andelen grävsaneringar som även omfattar borttransport av förorenade massor till centrala jordbehandlingsanläggningar cirka 55 % och andelen in situ/on site-projekt cirka 45 %. I Sverige tillämpas uppgrävning/bortgrävning vid mer än 95 % av både statligt och privat finansierade efterbehandlingsprojekt. I Danmark sker någon form av in situ-behandling vid 10-20 % av efterbehandlingsprojekten, medan urgrävning/borttransport tillämpas i övriga fall. Även i Kanada är in situ- och on site-behandling vanligare förekommande än i Sverige. [Helldén 2013]

Vanliga behandlingskombinationer

Urgrävning och muddring är massextraktionsmetoder som i stort sett enbart syftar till avlägsna jord- eller sedimentföroreningar från det förorenade området, antingen för efterföljande behandling på platsen (on site) eller för behandling vid regional jordbehandlingsanläggning (ex situ). Exempel på behandlingsmetoder som används i kombination med urgrävning och/eller muddring är jordtvättning, biologisk nedbrytning (statisk kompostering, bioreaktor, landfarming), lösningsmedelsextraktion, termisk desorption, högtemperaturförbränning och deponering/ inneslutning. I Sverige är kombinationen urgrävning och biologisk behandling i statiska komposter relativt vanligt förekommande för petroleumförorenade massor.

Även kombinationen bortgrävning och deponering tillämpas frekvent, delvis till följd av det i Sverige förhållandevis generösa regelverk som föreligger beträffande vilka föroreningshalter som kan tillåtas i jord och schaktmassor som läggs på en deponi för icke-farligt avfall [Avfall Sverige 2007]. För perfluorerade ämnen som PFOS och PFOA finns ännu inga gränsvärden framtagna avseende vilken föroreningsgrad som maximalt kan accepteras vid omhändertagande/deponering på deponianläggning för icke-farligt avfall. När det gäller PCB tillåts föroreningsnivåer upp till 10 mg/kg TS då massorna läggs på vanlig deponi för icke-farligt avfall, vilket kan jämföras med riktvärdet avseende känslig markanvändning för PCB-7 på 8 µg/kg TS. För bekämpningsmedel med hög akuttoxicitet (=Bekämpningsmedel klass A) tillåter Avfall Sveriges bedömningsgrunder att jordar med haltnivåer upp till 50 mg/kg TS läggs på en vanlig deponi för icke-farligt avfall [Avfall Sverige 2007].

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Urgrävning av PFC-förorenad jord bedöms vara ett möjligt alternativ i de fall mycket höga halter av perfluorerade ämnen förekommer inom ett förorenat markområde. Dock måste alltid risken för att urgrävningen i sig leder till ökad utlakning och forcerad spridning av perfluorerade ämnen till grund- och/eller ytvatten beaktas. PFOS och PFOA uppvisar en vattenlöslighet inom intervallet 0,5-1 g/l, och med beaktande av de mycket låga gränsvärden som internationellt föreligger för perfluorerade ämnen både i grundvatten och i ytvatten-recipienter krävs stor försiktighet i samband med efterbehandlingsinsatser som erfordrar bortgrävning/urgrävning. Motsvarande resonemang gäller även eventuell muddring av bottensediment som förorenats av perfluorerade ämnen.

Det är också oklart hur PFC-förorenade jordmassor ska hanteras efter urgrävning, muddring och borttransport. De enda alternativ som i dagsläget står till buds vid befintliga regionala behandlingsanläggningar i Sverige är deponering eller högtemperaturförbränning. Högtemperaturförbränning av förorenade jordmassor tillåts i stort sett enbart vid SAKABs centrala förbränningsanläggning i Örebro/Kumla, vilket innebär långa transportsträckor och därutöver höga behandlingskostnader: mellan 5000-20 000 kr/ton för koncentrerade förekomster av persistenta organiska ämnen.

Jordtvättning med vatten som extraktionsmedel skulle eventuellt kunna fungera som behandlingsalternativ eftersom framför allt PFOS och PFOA uppvisar en relativt hög vattenlöslighet. Men eftersom processvattnet i en jordtvättanläggning kontinuerligt måste renas med hjälp av aktiverat kol eller omvänd osmos kan behandlingskostnaderna förväntas bli mycket höga. I slutskedet av jord-

tvättprocessen måste också restslammet/koncentratet med högt innehåll av PFC omhändertas, och då återstår i stort enbart högtemperaturförbränning som det enda möjliga slutbehandlingsalternativet. Kommersiellt tillgängliga jordtvättanläggningar är dessutom designade och utformade för att behandla jordar förorenade av metaller och andra oorganiska ämnen. Det är inte känt i vilken utsträckning flocknings- och flotationsteknik finns framtagna för att på ett kostnadseffektivt sätt avskilja persistenta och samtidigt vattenlösliga organiska ämnen som PFOS och PFOA från tvättvätskan, vilket är en förutsättning för att metoden ska kunna fungera.

Beträffande deponeringsalternativet saknas i dagsläget svenska bedömningsgrunder för upp till vilka haltnivåer som PFC-förorenade massor kan betraktas som icke-farligt avfall. De perfluorerade ämnenas relativt höga vattenlöslighet i kombination med ämnenas höga persistens gör att ett eventuellt framtida svenskt gränsvärde för PFC vid deponier för icke-farligt avfall kan förväntas bli relativt lågt.

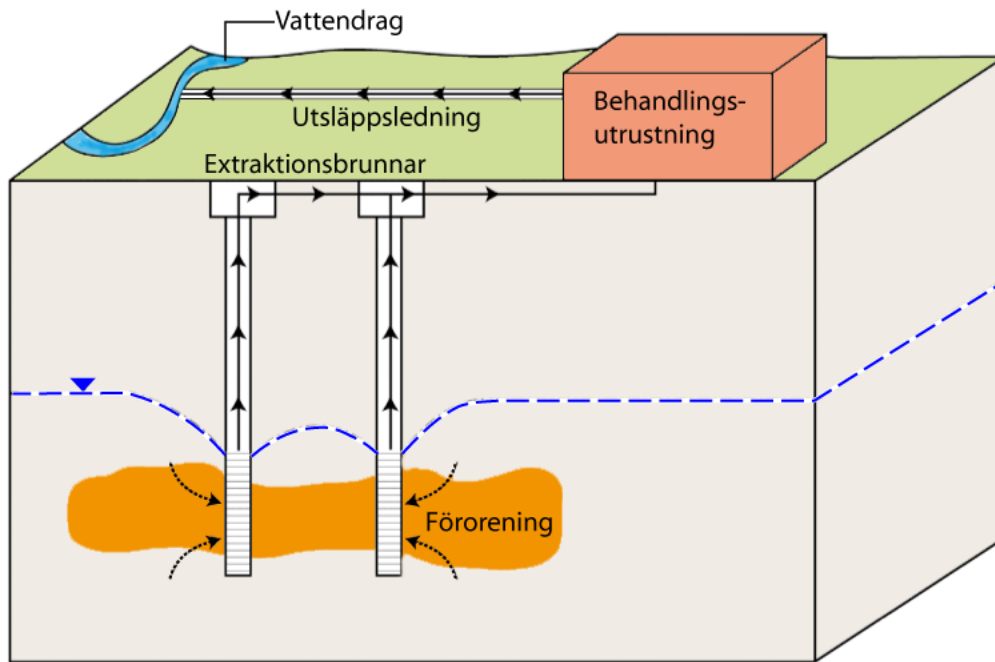
I den internationella efterbehandlingslitteraturen finns ett 50-tal dokumenterade fall där PFC-förorenade jordmassor avlägsnats genom urgrävning. I USA har uppgrävning och transport av PFC-förorenade massor till deponi/avfallsanläggning hittills varit det vanligaste förfarandet. Men deponiägare i USA har under främst de senaste tre åren i stor utsträckning börjat avvisa massor med innehåll av PFOS och PFOA. Orsaken är främst risken för att ämnenas persistens och de låga gränsvärdena för grund- och ytvatten som föreligger eller föreslagits, både i USA och inom EU-området, på sikt kan leda till krav på mer avancerad lakvattenrening och ett utökat/förlängt omhändertagande av lakvattnet efter avslutad drift och sluttäckning. [Hawley et al. 2012].

Om jord med innehåll av perfluorerade ämnen i framtiden kommer att klassificeras som farligt avfall, och således antingen måste förbrännas eller möjligen omhändertas/inneslutas i Klass 1-deponi för farligt avfall, kan kostnaden för schaktsanering och omhändertagande komma att väsentligt överstiga 2000 kr/m³. Normalkostnaden vid urgrävning av förorenad jord kombinerad med deponering/omhändertagande vid deponi för icke-farligt avfall varierar idag inom intervallet 500-1000 k/m³. [Helldén 2013]

8.2.2.3 Pumpning och behandling

Översiktlig metodbeskrivning (se figur 8.4)

Pumpning och behandling, populärt benämnt pump & treat, innebär att grundvatten pumpas upp till markytan för någon form av behandling, t.ex. filtrering via aktiverat kol eller air stripping genom injektering av komprimerad luft i strippingkolonner. Pumpning och behandling inriktas i huvudsak på i grundvattenzonen lösta föroreningsämnen. I detta ligger också metodens huvudsakliga begränsning, d.v.s. att föroreningar bundna till jordmatrisen eller föroreningar i fri fas i relativt liten utsträckning extraheras vid behandlingen. Vad beträffar behandling av perfluorerade ämnen bedöms fri produktfas normalt sett inte utgöra något problem. Däremot har både PFOS och PFOA, trots hög vattenlöslighet, en dokumenterad benägenhet att binda till organiskt material i grundvattenakviferer [Martinsen 2012 och Cheng et al. 2008].



Figur 8.4. System för pumpning och behandling baserat på två pumpbrunnar/-extraktionsbrunnar och behandlingsutrustning/reningsverk on-site [Englöv 2007]

Grundvattenpumpning kan också tillämpas i syfte att hindra eller reducera spridningen av föroreningar från en identifierad föroreningskälla och benämns då skyddspumpning eller separationspumpning. Möjligheten att framgångsrikt genomföra pumpning och behandling av en grundvattenförorening styrs av en lång rad faktorer vilka kan delas upp enligt följande:

- Akviferens hydrogeologiska och hydrauliska egenskaper
- Grundvattnets kemiska egenskaper
- Föroreningsens egenskaper

Exempel på akviferrelaterade egenskaper som styr behandlingsmöjligheterna är: hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient, transmissivitet och porositet/effektiv porositet. Grundvattnets kemiska egenskaper såsom pH, konduktivitet, temperatur, alkalinitet, kalciuminnehåll, organisk halt, magnesium- och järninnehåll (löst och totalt) och koncentrationen av löst syre är också exempel på egenskaper som styr möjligheterna att utforma ett effektivt pump- och behandlingssystem. Exempel på föroreningsrelaterade egenskaper som påverkar behandlingsmöjligheterna är bl.a. andelen vattenlöslig förorening och förekomsten av fri produktfas.

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

För att projektera ett behandlingssystem baserat på grundvattenpumpning med efterföljande behandling krävs dels att akviferegenskaperna är noggrant kartlagda, dels att föroreningsens utbredning och sammansättning är känd. I den hydrogeologiska undersökningen fastställs akviferens egenskaper med avseende på de styrande faktorer som redovisas ovan. En miniminivå är att grundvattenakviferens egenskaper med avseende på hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient och strömningshastighet/flöde fastställs.

I samband med större efterbehandlingsinsatser, där syftet t.ex. kan vara att återställa delar av en förorenad vattentäkt, är både provpumpningsinsatser och grundvattenmodelleringsinsatser nödvändiga som en del i projekteringsarbetet.

Ofta uppgår de undersöknings- och projekteringskostnader som föregår implementeringen av ett pump- och behandlingssystem till 50 % eller mer av den totala efterbehandlingskostnaden [Helldén 2013].

Metodens huvudsakliga begränsning ligger i att enbart vattenlösliga föroreningsämnen extraheras. Tillgängligheten för adsorberade föroreningar eller för residualföroreningar i fri fas (NAPL-pools) är helt beroende av i vilken utsträckning diffusionsbetingad masstransport från partikelfas eller fri fas/residualfas till vattenlöslig fas föreligger. Eftersom massreduktionen till övervägande del är diffusionsstyrd tar pumpning och behandling av förorenade grundvattenakviferer lång tid att utföra. En grundvattenmodellering utförd avseende PFOS-föroreningen vid Gardemoens flygplats utanför Oslo, som till största delen föreligger i högpermeabla glacifluviala sediment, visar att det tar minst sex år innan PFOS-halterna i grundvattenakviferen når det uppsatta åtgärds målet på 500 ng/l. Grundvattenreningen kommer att utföras med granulärt aktiverat kol, i vilket det uppumpade grundvattnet renas till en PFOS-halt understigande 300 ng/l innan det återinjekteras [Tuttle et al. 2012]. Internationellt förekommande gränsvärden för PFOS i grundvatten/dricksvatten varierar inom intervallet 100-1000 ng/l.

Metodens status

Pumpning och behandling (pump & treat) har sedan flera decennier tillbaka varit den vanligaste behandlingsmetoden för att behandla/sanera förorenat grundvatten. På senare år har metoden alltmer kommit att kombineras och viss utsträckning också ersättas av behandlingsmetoder baserade på biologisk eller kemisk nedbrytning, koncentrationsmetoder som air sparging, Multifasextraktion och Termisk Desorption in situ (ISTD) samt olika typer av reaktiva barriärer och/eller reaktiva zoner.

Vanliga behandlingskombinationer

Pumpning och behandling utförs vanligtvis i kombination med efterbehandlingsmetoder som koncentrerar och/eller destruerar föroreningen. Ett flertal olika behandlingsmöjligheter föreligger varav de vanligaste utgörs av filtrering via granulärt aktivt kol (GAC), omvänd osmos, nanofiltrering eller andra typer av filtreringstekniker. Sedan början av 1990-talet har även olika strippingmetoder, d.v.s. metoder baserade på luftinjektering för avskiljande av VOC, samt biologiska behandlingsmetoder (bioreaktorer m.fl.) tillämpats för on site-behandling av det förorenade grundvattnet.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

I det norska luftfartsverkets, AVINORS, genomgång av möjliga efterbehandlingsmetoder för PFC-förorenade områden rapporteras sammanlagt 17 fullskalefall - av totalt 32 st inventerade fall-studier "världen över" - där pumpning och behandling tillämpats. I merparten av dessa fallstudier har granulärt aktiverat kol använts som reningsmetod [Törneman2012]. I den internationella efterbehandlingslitteraturen finns även rapporterat en lång rad fullskalebehandlingar där PFC-förorenat grundvatten behandlats med nanofiltrering respektive omvänd osmos och där dessa behandlingsmetoder resulterat i en högre reningsgrad än konventionell vattenrening baserad på filtrering via aktiverat kol [Hawley et al. 2012].

Generellt kan slutsatsen dras att pumpning och behandling är en möjlig metod för att behandla grundvatten med höga halter av perfluorerade ämnen där åtgärds mål väsentligt överskridande internationellt förekommande krav på dricksvattenkvalitet avseende PFC kan accepteras. I den internationella efterbehandlingslitteraturen finns emellertid inget fall dokumenterat där pumpning och behandling kunnat återställa en PFC-förorenad grundvattenakvifer till så pass låga haltnivåer att grundvattnet fritt kan nyttjas utan restriktioner eller ytterligare lokal vattenrening vid berörda grundvattentäkter. Det bör också understrykas att behandlingstiderna vid pumpning/behandling kan förväntas bli mycket långa, som ett minimum 5-10 år, och att det i dagsläget saknas kunskap om eventuella reboundeffekter eller andra faktorer som efter slutförd pumpning/behandling kan påverka den åtgärdade grundvattenakviferens föroreningsstatus.

8.2.2.4 Filtreringsmetoder

Översiktlig metodbeskrivning

Det finns ett flertal filtertekniker för att avskilja organiska och oorganiska föroreningar från grundvatten och ytvatten. Flertalet av metoderna är utvecklade med hänsyn till gällande krav på dricksvattenkvalitet. De filtreringsmetoder som kan vara aktuella för perfluorerade ämnen är:

- Filtrering via granulärt aktiverat kol (GAC)
- Omvänd osmos (RO)
- Nanofiltrering (NF)

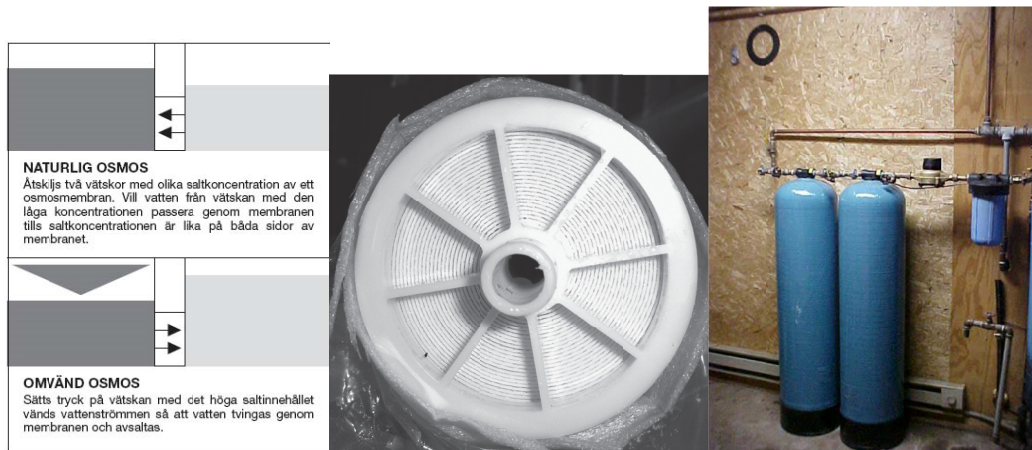
Andra filtertekniker har utprovats i full skala men befunnits vara väsentligt mindre effektiva än de ovan nämnda. Det gäller bl.a. zeolitfilter baserade på silikater, reaktiva barriärer med nollvärt järn och filtermatriser med höghumifierad torv som aktiv substans [Hartten 2009].

GAC har hittills varit det vanligaste tillvägagångssättet generellt för att rena grundvatten som används som dricksvatten och som innehåller organiska föroreningsämnen. Tekniken är relativt enkel och väl beprövad och bygger på att råvatten får infiltrera genom kolonner fyllda med granulärt aktiverat kol. Kommersiella system finns och kan enkelt installeras i vanliga vattenverk. Aktiverat kol adsorberar till organiska föreningar genom van der Waals-krafter och dispersion. Det innebär att aktiverat kol inte har förmågan att binda alkoholer, glykoler och andra mycket vattenlösliga ämnen. Däremot adsorberas måttligt vattenlösliga liksom svårlösliga organiska föreningar i hög grad. Kolfilterkolonner är i allmänhet uppbyggda med minst tre olika porstorlekar: mikroporer (radie <1 nm), mesoporer (radie 1-25 nm) och makroporer (radie >25 nm). Makroporeernas funktion är att släppa igenom vätskan eller gasen som ska filtreras. Adsorptionen sker uteslutande i meso- och mikroporeerna.

GAC föreligger i en rad olika kommersiella kvaliteter/sorter. De vanligaste är Filtrasorb 300, Filtrasorb 400, Filtrasorb 600 och URV-MOD1. De olika kvaliteterna skiljer sig inte nämnvärt vad gäller egenskaper som porstorlek, yteffektiv area och jodnummer.

Omvänd osmos innebär att ett semipermeabelt membran avskiljer föroreningar/ämnen som rör sig från ett vatten med hög saltkoncentration till ett vatten med lägre saltkoncentration. För att rörelsen inte ska ske i motsatt riktning behöver det förorenade vattnet trycksättas, se figur 8.5. Transporten kommer

darigenom enbart att ske i riktning från det förorenade/salthaltiga vattnet. Effektiviteten med vilken föroreningar avskiljs i membranet beror av membranets sammansättning. Det vanligaste tillämpningsområdet för omvänd osmos är fortfarande avsaltning av bräckt vatten som avses användas för dricksvattenändamål, men i takt med att membran-tekniken utvecklats har omvänd osmos även kommit att tillämpas för rening av lakvatten och grundvatten med innehåll av organiska föroreningsämnen.



Figur 8.5. Bilden till vänster visar principen för omvänd osmos. Figuren i mitten visar spiral-lindat nanofiltermembran för rening av dricksvatten. Bilden till höger visar kolfilterkolonner för rening av förorenat grundvatten vid ett vattenverk utanför Washington.

Nanofiltrering (NF) har sin grund i tekniken kring omvänd osmos. NF-membran uppvisar en högre permeabilitet och har en sämre sorptionsgrad för lösta föroreningsämnen än RO-membran. NF-membran används därför i huvudsak för selektiv rening, t.ex. när organiska lösningsmedel ska renas från lågmolekylära ämnen och joner, eller när bräckt havsvatten enbart ska renas från divalenta joner som kalcium och sulfat. Avskiljning vid nanofiltrering sker enligt två principer, dels genom att oladdade föreningar beroende av molekylstorlek fastnar eller hålls tillbaka av NF-membranet och dels genom att joner fastnar i NF-membranet till följd av elektrostatiske interaktion och därefter bidrar till att andra joner repelleras. Nanofiltrering är således en betydligt mer komplex filtreringsprocess än både GAC och RO och måste anpassas till den grupp av föroreningsämnen som man avser att avskilja i det enskilda fallet. [Persson & Billqvist2004]

Generellt betraktas kostnaden för nanofiltrering och GAC vara ungefär densamma, medan RO sammanlagt betraktas som en mer kostsam filtreringsteknik. Samtidigt sker en kontinuerlig utveckling vad gäller membrantechnik och under senare år har bl.a. membran baserade på tunnfilmsteknologi börjat användas vid omvänd osmos, varvid högre reduktionsgrader för organiska ämnen kunnat uppnås vid omvänd osmos i jämförelse med både GAC och NF [Hawley et al. 2012]. Det finns således anledning att kontinuerligt följa teknikutvecklingen och inte slentrianmässigt välja vattenreningsfilter baserade på GAC.

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Skillnaden mellan GAC och NF/RO är framför allt att GAC inte kan användas selektivt, medan NF/RO-membran kan kalibreras och anpassas så att de släpper igenom vissa typer av föroreningsämnen medan andra adsorberas eller repelleras. Även om adsorptionskapaciteten hos GAC-filter är mycket hög så kan i praktiken inte mer än 5-10 % av filtrets porutrymme användas för adsorption av specifika organiska föroreningar. Detta eftersom filtrets mikro- och mesopor ”sätts igen” av annat organiskt material som t.ex. fettsyror och humusämnen.

GAC betraktas som den mest beprövad vattenreningstekniken vad gäller organiska föroreningsämnen. Vattenreningssystem baserade på GAC-teknik finns kommersiellt tillgängliga för vattenverk med flöden upp till intervallet 500-1000 m³ per dygn eller mer. Flertalet idag kända NF- och RO-system för dricksvattenverk dimensioneras i allmänhet för mindre flöden: 25-150 m³/dygn. Det finns dock inga tekniska hinder för att anpassa NF-och RO-membran till vattenflöden kring 1000 m³ per dygn [Persson & Billqvist 2004]. Såväl GAC som NF- och RO-membran bör, för att minimera risken för clogging/igensättning och förlänga filtrens livslängd, vara försedda med förfilter av modell sandfilter.

Kostnaden för att projektera och installera ett NF-filter respektive ett GAC-filter med en reningskapacitet av 1000 m³ per dygn kan överslagsmässig beräknas vara ungefär densamma: mellan 3-4 Mkr [Persson & Billqvist 2004, Hartten 2009]. Dock kommer GAC-filtret att därutöver medföra drifts- och underhållskostnader av i storleksordningen 175 -350 kkr årligen. NF-filtrets drifts- och underhållskostnader bedöms vara lägre, men å andra sidan kan NF-filtrets reningskapacitet för organiska ämnen förväntas vara sämre än reningskapaciteten hos ett korrekt dimensionerat GAC-filter. Omvänd osmos betraktas generellt som en mer kostsam reningsteknik än både NF och GAC, men tack vare tunnfilmsteknologi kan omvänd osmos i vissa fall överträffa både NF- och GAC-teknik vad beträffar avskiljningsgrad för organiska föroreningsämnen. En nackdel med omvänd osmos är dock att salter avskiljs i så hög utsträckning att vattnets smak och hälsokvalitet påverkas negativt.

Metodens status

Både i Sverige och internationellt är GAC den mest etablerade filtreringsmetoden när det gäller att avskilja organiska ämnen från råvatten som avses användas som dricksvatten. Kommersiella system finns tillgängliga och rutiner för regenerering och underhåll av filtren finns framtagna. Samtidigt ökar andelen vattenverk som använder sig av nanofiltrering och omvänd osmos både i Sverige och utomlands. En bidragande orsak är utvecklingen inom tunnfilm- och nanoteknik.

I Sverige finns idag större reningsanläggningar för nanofiltrering installerade vid bl.a. vattenverk i Luleå, Kramfors, Vara och Västervik. Samtliga dessa behandlar vattenflöden på mellan 25-100 m³/dygn och driftserfarenheterna indikerar att bl.a. fluorid kan avskiljas med en reduktionsgrad överstigande 95 %. Generellt är reningsanläggningar baserade på NF vanligare än RO-anläggningar i Sverige. I Finland finns fullskaleanläggningar för råvattenbehandling installerade där 50 % av vattenvolymen (cirka 150 m³/dygn) passe-

rar ett filter baserat på omvänd osmos och den resterande vattenvolymen (cirka 150 m³/dygn) passerar ett NF-membran. [Heinicke & Persson 2006].

Vanliga behandlingskombinationer

Vattenrening med GAC-, NF- och RO-system kombineras vanligen med pumpning av förorenat grundvatten.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Rening av PFC-förorenat vatten med GAC finns dokumenterat i ett flertal fallstudier. Från USA finns rapporter om mycket höga reduktionsgrader för PFOA vid kolfilterrening av dricksvatten via GAC-kolonner bestående av Filtrasorb 600 [Hartten2009]. Ingående vatten uppvisade en genomsnittlig föroreningshalt av 10 000 ng PFOA/l. I det utgående/filtrerade vattnet kunde PFOA inte detekteras (detektionsgräns = 0,01 ng/l). Filtreringskapaciteten uppgick i de aktuella fallen (Washington DC) till maximalt 500 m³ per dygn. Men genom att parallellkoppla ett tiotal GAC-kolonner baserade på Filtrasorb 600 uppges närmare 4000 m³ dricksvatten per dygn kunna behandlas. Reningseffekten avseende PFOS och övriga PFC är inte rapporterad.

Jämförande studier utförda i USA vid University of Arizona har emellertid visat att Filtrasorb 400 uppvisar tre gånger så hög adsorptionskapacitet för PFOS som för PFOA och PFHxS. Sannolikt gäller motsvarande kapacitetsförhållande PFOS:PFOA även i GAC-kolonner baserade på Filtrasorb 600 [Johansson 2010].

Vid behandlingsförsök med kolfilterrening av PFOS-förorenat grundvatten vid Landvetter flygplats utanför Göteborg har reningsgrader överstigande 99 % rapporterats. Kolfiltret (Filtrasorb 400) packades i två seriekopplade kolonner. PFOS-halterna i det inkommande vattnet låg i medeltal på 31 700 ng/l. I det utgående vattnet uppmättes PFOS-halter på i medeltal 18 ng/l. Reduktionsgraden beräknades till 99,94 %. Vattenflödet via filterkolonnerna var i det aktuella fallet 30 m³/dygn, d.v.s. motsvarande vattenflödet i ett mindre dricks-vattenverk.

Reduktionsgraden avseende PFC vid vattenrening med nanofiltrering rapporteras generellt vara lägre än den som uppnås vid kolfilterrening: 90-99 %. Vid fullskaleanläggningar baserade på omvänd osmos där det semipermeabla membranet utgörs av kompositmaterial (polyamid) tillverkat med hjälp av tunnfilmsteknologi uppges reningsgraden för PFC överstiga 99 %. Exempel finns på reningsgrader överstigande 99 % då halterna av PFOA i det ingående grundvattnet uppgått till i medeltal 100 000 ng/l. Generellt är intrycket att omvänd osmos är mer effektivt än GAC vid riktigt höga PFC-koncentrationer (>1 mg PFC/l). NF-tekniken är dock ännu inte i nivå med GAC och RO, men även här sker en materialutveckling som på sikt kan göra NF-membran konkurrenskraftiga med GAC och RO. [Hawley et al. 2012, Harteen 2009]

8.2.2.5 Air sparging och porgasextraktion

Översiktlig metodbeskrivning

Air sparging och porgasextraktion är i grunden två olika efterbehandlingsmetoder, men förekommer ofta tillsammans i ett och samma behandlingskoncept. Porgasextraktion benämns även vakuumextraktion eller SVE (= Soil

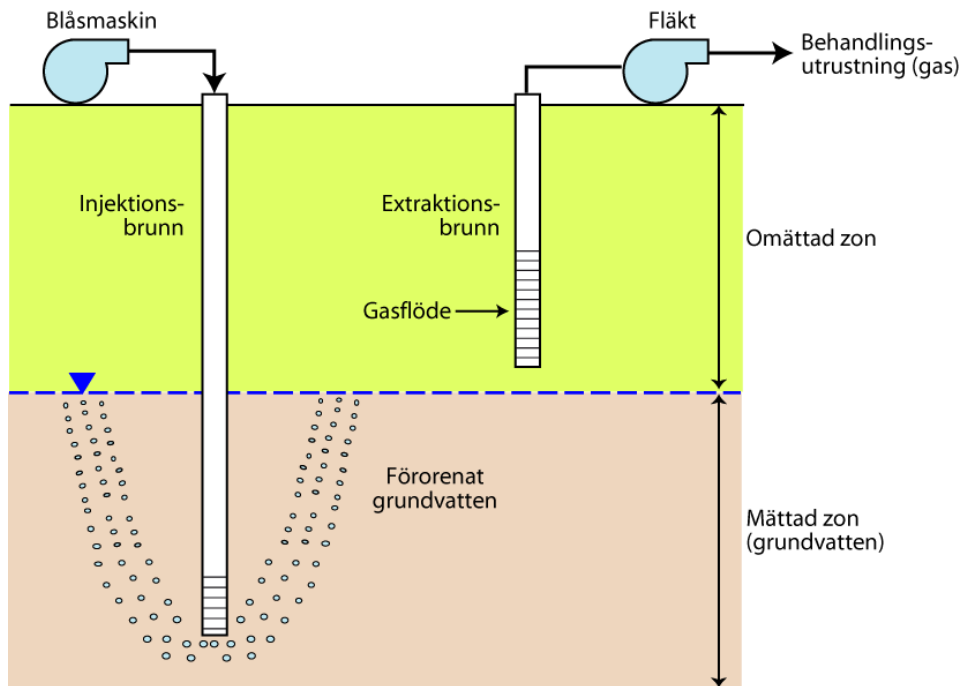
Vacuum Extraction) och innebär att flyktiga organiska ämnen (VOC) extrahe-
ras från den omättade zonen genom att porgas extrahe-
ras med hjälp av vaku-
umpump eller genom aktiv inblåsning/ventilation av porsystemet. Extraktionen
kan ske både via vertikala brunnar med luftintag/filter lokaliserade ovanför
grundvattenytan i den omättade zonen, eller via horisontella gasdräner vilka
installeras i ledningsschakter lokaliserade i eller strax ovanför den förorenade
nivån. Horisontella gasdräner används framför allt då djupet till grundvatten-
ytan är litet. Avdrivna VOC omhändertas i kolfilter, zeolitfilter eller biofilter,
alternativt destrueras med hjälp av katalytisk förbränning on site. Porgas-
extraktion utvecklades i USA under senare hälften av 1980-talet för att sanera
spill av bensin och andra lättflyktiga drivmedel vid bensinstationer och har
därefter fått ett stort kommersiellt genomslag, framför allt i USA och Kanada.

Vid air sparging behandlas enbart den mättade zonen. Tryckluft injekteras till
grundvattenzonen varvid i grundvattnet förekommande flyktiga organiska
ämnen (VOC) avdrivs till den omättade zonen (se figur 8.6). Från den omättade
zonen extrahe-
ras avdrivna VOC med hjälp av porgasextraktion. Vid air spar-
ging medverkar tre olika processer till att grundvattnets VOC-innehåll reduce-
ras [Suthersan 1997]:

- Direkt volatilisering
- Stripping
- Aerob biologisk nedbrytning

Direkt volatilisering innebär att föroreningar som är adsorberade till jordpar-
tiklar avgår i gasfas till den omättade zonen. Vid *stripping* förångas/avdrivs
föroreningar som föreligger i vattenlöslig fas. *Aerob biologisk nedbrytning* kan
åtminstone delvis betraktas som en destruktionsprocess eftersom de kolväten
som föreligger i grundvattenzonen under gynnsamma omständigheter bryts ned
till koldioxid och vatten. Genom air sparging kan halten av löst syre i grund-
vattenmagasinet ökas till mellan 6-10 mg/l, vilket i sin tur leder till en signifi-
kant ökad biologisk aktivitet i grundvattenzonen. Aerob biotisk nedbrytning
kan också innebära att mer svårflyktiga organiska ämnen transformeras/övergår
till enklare molekyllformer med högre ångtryck och större benägenhet till vola-
tilisering eller stripping.

I förorenade områden med höga residualkoncentrationer av VOC, t.ex. efter
koncentrerade spill av drivmedel och/eller organiska lösningsmedel, är direkt
volatilisering från adsorberad fas till gasfas i allmänhet den dominerande trans-
portprocessen. Direkt volatilisering förutsätter dock direktkontakt mellan indu-
cerat luftflöde och VOC. En hög frekvens av luftkanaler är således en förut-
sättning för att direkt volatilisering ska ge upphov till signifikant reningseffekt
i den mättade zonen. Vanligen injekteras den komprimerade luften med ett
tryck överstigande 1,5 gånger det hydrostatiska trycket på injektionsnivån. För
att optimera föroreningens åtkomlighet/tillgänglighet för luftflödet sker luftin-
jektionen i allmänhet på nivå 0,5-1 meter under det största konstaterade för-
oreningsdjupet. En noggrann kartläggning av VOC-föroreningens utbredning i
yt- och djupled är således av stor betydelse när ett behandlingssystem för air
sparging/ porgasextraktion ska projekteras.



Figur 8.6. Principskiss som visar air sparging kombinerad med porgasextraktion. Injektion av komprimerad luft (eller kvävgas) sker 0,5-1 meter under föroreningsplymns nivå och med ett övertryck motsvarande 1,5 gånger det hydrostatiska trycket vid injektionsnivån. [Englöv 2007]

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Både air sparging och porgasextraktion är efterbehandlingsmetoder som nästan uteslutande tillämpas på VOC. Vid air sparging brukar man ange att de behandlade föroreningarna bör ha ett ångtryck överstigande 0,5 mmHg eller $>65 \text{ Pa}$ (vid $+20^\circ \text{C}$) och en Henrys lag-konstant överstigande $1 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$. För att porgasextraktion ska fungera effektivt erfordras ett något högre ångtryck ($>1 \text{ mmHg}$ eller $>133 \text{ Pa}$) och en Henrys-lag konstant kring $1 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ [Suthersan, 1997]. I de fall air sparging-processen i huvudsak är baserad på avdrivning av VOC från den omättade zonen, och den aeroba biologiska nedbrytningsprocessen av underordnad betydelse, erfordras alltså att de föroreningar som ska behandlas är så pass flyktiga att den efterföljande porgasextraktionen kan fungera effektivt.

En begränsande faktor vid både air sparging och porgasextraktion är mark-områdets och grundvattenakviferens hydrauliska konduktivitet. Varken avdrivning eller extraktion av VOC bedöms fungera vid en hydraulisk konduktivitet understigande $1 \times 10^{-7} \text{ m/s}$. Redan vid en hydraulisk konduktivitet i den omättade zonen understigande $1 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (ungefär motsvarande mellansand/fin-sand) kan svårigheter att extrahera VOC uppkomma, även om både stripping och volatilisering bedöms fungera tillfredsställande vid motsvarande permeabilitet i grundvattenakviferen.

Behandlingsresultat med reduktionsgrader överstigande 90 % finns vad beträffar Air Stripping/ porgasextraktion i stort sett bara rapporterade från platser där jordlagerföljden utgörs av genomsläppliga och homogena sandjordar och där föroreningen i huvudsak utgörs av lättflyktiga kolväten härrörande från bensinprodukter (fordonsbensin, reabensin m.m.). Att jordlagrens homogenitet är av avgörande betydelse illustreras av de upprepade svårigheterna att tillämpa såväl air sparging som porgasextraktion framgångsrikt i skandinaviska glacialakustrina sedimentationsmiljöer där silt- och lerskikt ofta finns inlagrade i sand-

och grusmaterialet. I denna typ av geologiska formationer blir luftkanalerna i allmänhet inte tillräckligt uthålliga för att extraherad VOC ska kunna avledas till den omättade zonen. [Helldén et al. 2006]

Air sparging kan om ett alltför högt injektionstryck tillämpas, eller om en alltför snabb tryckupbyggnad sker, leda till en oönskad hydraulisk uppspräckning. Därigenom kan en sekundär permeabilitet tillskapas i den mättade zonen och delvis nya spridningskanaler för föroreningen tillskapas. [Walsted & Christensen 2002]

Metodens status

Både air sparging och porgasextraktion betraktas internationellt som etablerade efterbehandlingsmetoder. Metoderna har tillämpats kommersiellt i främst USA och Kanada, men även från Danmark och Nederländerna finns ett stort antal fullskaleprojekt rapporterade. I Sverige har det kommersiella genomslaget varit mer begränsat, även om ett relativt stort antal fullskalebehandlingar (>50 st) finns dokumenterade även här. [Helldén et al. 2006].

Air sparging har under senare år alltmer börjat ifrågasättas som efterbehandlingsmetod, främst mot bakgrund av att efterkontroller utförda i USA visat att återkontaminering genom reboundeffekter är relativt vanligt förekommande. Reboundeffekter har länge varit kända vid efterbehandlingar utförda med pump- och behandlingssystem liksom vid schaktsaneringsåtgärder. Men beträffande Air sparging har den rådande uppfattningen varit att metodiken har god effekt även i det långsiktiga tidsperspektivet. Nyare forskningsresultat har alltså visat att reboundeffekter även förekommer på platser där air sparging tillämpats. [US EPA 2005]

Vanliga behandlingskombinationer

Air sparging måste alltid kombineras med porgasextraktion, såvida inte en fullständig biotisk nedbrytningsprocess i grundvattenzonen, utan avdrivning av VOC, kan garanteras. Porgasextraktion kan utföras som självständig metod och behöver alltså inte förekomma tillsammans med air sparging. Både porgasextraktion och air sparging kan kombineras med pumpning/behandling och avskiljande av fri produktfas. Behandlingskonceptet benämns då multifasextraktion eller flerfasextraktion, eftersom den omfattar simultan sanering av ett flertal olika föroreningsfaser: fri produktfas, vattenlöslig fas, gasfas och föroreningar adsorberade till jordpartiklar.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Med beaktande av ämnenas ångtryck borde kombinationen air sparging/porgasextraktion vara en möjlig metod att tillämpa för flyktiga fluortelomerer som 6,2FTS och 8,2FTOH. Dock föreligger en risk för att fluortelomerer under aeroba förhållanden bryts ned med PFOA som metabolit/ restprodukt. Air sparging skulle således kunna leda till att föroreningssituationen förvärras, eftersom PFOS både är ett mer toxiskt och mer vattenlösligt ämne än flertalet fluortelomerer. Air sparging kan emellertid också utföras genom injektion av kvävgas i grundvattenzonen. Då skulle syresättningen minska och risken för biotisk nedbrytning av fluortelomerer till PFOA i praktiken elimineras. Det finns i den internationella efterbehandlingslitteraturen inga saneringsprojekt

rapporterade där fluortelomerer behandlats genom air sparging eller porgas-extraktion. [Hawley et al. 2012, US EPA 2013].

8.2.2.6 Termisk desorption in situ

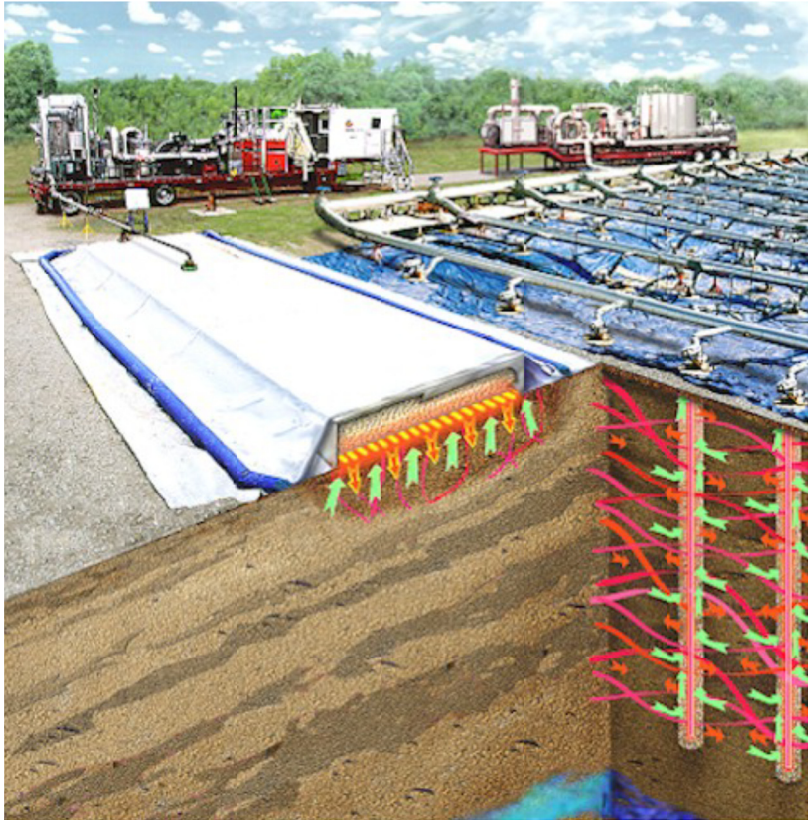
Översiktlig metodbeskrivning

Termisk desorption in situ (ISTD) innebär att jordmatrisen värms upp till en temperatur där merparten av de kolväten som finns i jord och grundvatten volatiliserar. De frigjorda kolvätena extraheras därefter med hjälp av vakuum-extraktion. De vanligaste termiska desorptionsmetoderna är:

- Elektrisk konduktivitetssuppvärmning (Arbetstemperatur: 100-500 °C)
- Elektrisk resistivitetssuppvärmning (Arbetstemperatur: 100-150 °C)
- Ånginjektering (Arbetstemperatur: ca 100 °C)
- Radio Frequency (RF) Heating (Arbetstemperatur: 100-300 °C)

Vid elektrisk konduktivitetssuppvärmning tillförs värmeenergin via elektroder vilka installeras i det förorenade markområdet, se figur 8.7. Elektroderna fungerar ungefär som elektriska doppvärmare eller värmeelement. Värmeenergin sprids i jordmatrisen både genom värmeledning och genom värmestrålning. I området närmast respektive värmebrunn/elektrod, där spridning via värmestrålning dominerar över värmeledning, kan jordtemperaturer på 500 °C eller mer uppnås. Temperaturen minskar därefter relativt snabbt med avståndet till värmekällan. För att under en längre tidsperiod (några veckor-månader) uppnå temperaturer mellan 300-500 °C i hela den behandlade jordmatrisen erfordras en tät brunnskonfiguration med litet avstånd mellan respektive elektrod och extraktionsbrunn. I den mättade zonen kan grundvattenflödet orsaka ”avkylningseffekter” vilket måste kompenseras med högre inducerad temperatur i de installerade värmebrunnarna eller genom att grundvattenflödet tillfälligt avskärmas med hjälp av tätspons eller andra typer av vertikala barriärer. [US EPA 2013 och Englov 2007]

Mest erfarenheter föreligger av elektrisk konduktivitetssuppvärmning och ånginjektering, medan RF-heating och elektrisk resistivitetssuppvärmning mer är att betrakta som innovativa metoder under utveckling, även om flera referenser från fullskalebehandlingar föreligger även beträffande dessa. [US EPA 2013]



Figur 8.7. Principskiss. Termisk desorption in situ (ISTD) baserad på elektrisk konduktivitetsuppvärmning (ECH). Marken värms med hjälp av elektroder kopplade till växelströmsverk upp till en temperatur på mellan 100-500 °C, varvid flertalet volatila och semi-volatila ämnen avgår i gasfas. Avdrivna gaser omhändertas i extraktionsbrunnar. Metoden måste således alltid kombineras med vakuumextraktion. Elektrisk konduktivitetsuppvärmning har visat sig fungera väl även i finkorniga jordar som silt och lera. Metoden är energikrävande och behandlingskostnaden därför relativt hög.

Elektriska markuppvärmningsmetoder är optimala för finkorniga jordarter som silt och lera, men främst konduktivitetsuppvärmning (ECH) har visat sig fungera väl även i jordar med relativt hög hydraulisk konduktivitet. Ånginjektering fungerar bättre i mer grovkorniga jordarter som sand och grus. [Englöv 2007 och Helldén 2013]

Både elektrisk konduktivitetsuppvärmning (ECH) och ånginjektering har i huvudsak tillämpats på DNAPLs, d.v.s. organiska föroreningsämnen med en densitet överstigande 1, t.ex. klorerade alifater och klorerade fenoler. Fördelen med ECH framför ånginjektering är att den medger uppvärmning av marklagren till väsentligt högre temperaturintervall. Därigenom kan ämnen med relativt höga kokpunkter förångas, se figur 8.8. Med ånginjektering kan jordlagren värmas upp till en temperatur något överstigande 100 °C, vilket innebär att i huvudsak högflyktiga kolväten (VOC) kan extraheras, medan semi-VOC och nVOC inte desorberas i någon större utsträckning.

Med elektrisk konduktivitetsuppvärmning har ofta mycket goda behandlingsresultat uppnåtts. Fullskalebehandlingar utförda i främst USA, Nederländerna och Danmark under de senaste tio åren indikerar reduktionsgrader överstigande 95 % vid behandling av källtermer med klorerade lösningsmedel. [US EPA 2013].

Tillämparhet, begränsningar och försiktighetsmått

Termiska in situ-behandlingsmetoder har kommersiellt i huvudsak kommit att användas för efterbehandling av jord och grundvatten som förorenats av klorerade lösningsmedel. Orsaken är att dessa föreligger i ett kokpunktsintervall (80-150 °C) där flertalet ISTD-metoder fungerar optimalt till någorlunda rimlig kostnad. Elektrisk konduktivitetssuppvärmning och resistivitetssuppvärmning kan erfarenhetsmässigt användas både i hög- och lågpermeabla jordarter. Ånguppvärmning är beroende av den hydrauliska konduktiviteten eftersom vattenånga måste pressas igenom porsystemet för att jordmatrisen ska värmas upp. Metoden lämpar sig därför bäst i jordarter med måttlig till hög permeabilitet. [US EPA 2013, Englöv 2007]

Kostnaderna för ISTD är relativt höga och metoden har därför kommit att användas för att behandla koncentrerade förekomster av organiska föroreningsämnen i källtermer lokaliserade till både mättad och omättad zon. I Danmark där ISTD använts vid ett tiotal objekt är ”tumregeln” att ISTD inte utgör en kostnadseffektiv metod i de fall området kan behandlas med konventionella metoder som t.ex. urgrävning till en kostnad under 5 Mkr.

Totalkostnaden för att behandla en källterm av t.ex. klorerade lösningsmedel med en föroreningsutbredning i djupled på mellan 5-10 meter och en ytutbredning på cirka 0,5 hektar kan överslagsmässigt kalkyleras till mellan 20-40 Mkr, där kostnaden framför allt beror av hur många värmebrunnar som måste installeras och vilket temperaturintervall som måste uppnås [Helldén 2013].

En fördel med ISTD och då främst elektrisk konduktivitetssuppvärmning är den relativt korta behandlingstiden. För att uppnå uppsatta åtgärds mål är i flertalet fall en behandlingstid på några veckor tillräcklig. En nackdel är att det behandlade området förblir uppvärmt under en relativt lång tid (upp till minst ett halvår) efter avslutad behandling. Markområdet kan också bli sterilt och vegetationsjord måste tillföras om växtlighet ska kunna etableras.

Metodens status

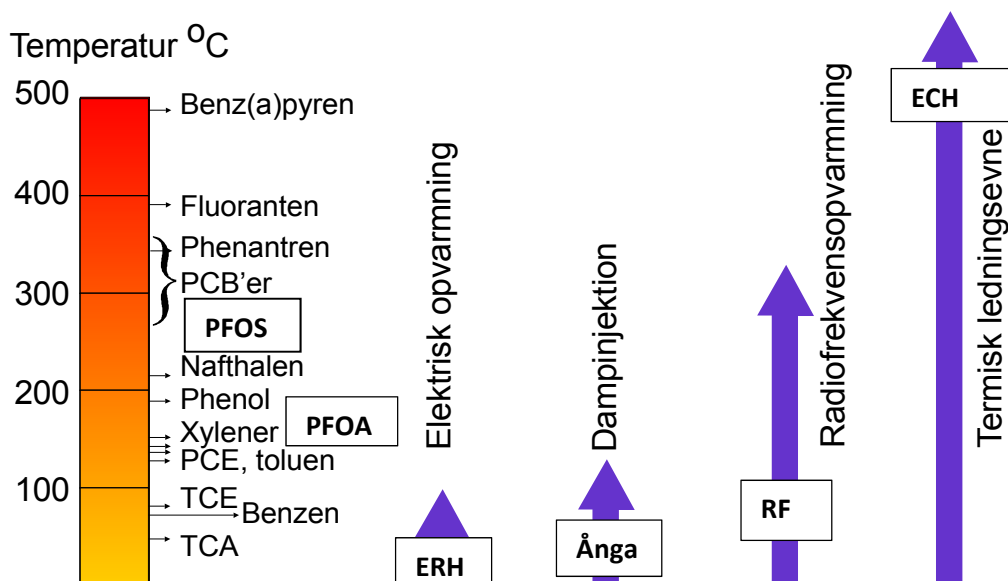
Termisk desorption in situ (ISTD) baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning kan idag betraktas som en etablerad efterbehandlingsmetod. Det samma gäller ånginjektering. I USA uppgår antalet fullskalebehandlingar med ISTD till närmare ett 100-tal. I Skandinavien har hittills ett tiotal fullskalebehandlingar med ISTD-metoden genomförts varav flertalet i Danmark.

En studie avseende acceptansen för olika efterbehandlingsmetoder utförd i USA under 2012 visar att ISTD har en relativt hög acceptans hos både miljömyndigheter och verksamhetsutövare i USA. ISTD har väsentligt högre acceptansgrad än kemisk oxidation, biologisk behandling och övervakad naturlig självrening. Den högsta acceptansgraden föreligger fortfarande för konventionella efterbehandlingsmetoder som air sparging, porgasextraktion och uppgrävning/ schaktsanering. [GeoSyntec Consultants 2012]

Vanliga behandlingskombinationer

Termisk desorption in situ måste alltid kombineras med vakuumextraktion och omhändertagande av avdrivna VOC och semi-VOC i kolfilter, zeolitfilter eller i andra filtermatriser. Även kondensering och gravimetrisk avskiljning av avdrivna kolväten kan utgöra ett behandlingsalternativ och har bl.a. tillämpats

vid ISTD-behandling av markområden som förorenats av klorerade lösningsmedel.



Figur 8.8. PFOS och PFOA har högre kokpunkter än t.ex. klorerade alifater som i ett flertal fullskalesaneringar kunnat behandlas framgångsrikt med ISTD-metoden. Elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) opererar inom det temperaturintervall där flertalet perfluorerade ämnen inklusive PFOA och PFOS förångas och borde således kunna vara ett behandlingsalternativ för källtermer med höga PFC-halter.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) opererar i ett temperaturintervall, 100-500 °C, där både PFOA och PFOS förångas, se figur 8.8. Även nedbrytning via pyrolys kan förväntas bidra till föroreningsreduktionen vid en eventuell tillämpning av ISTD för källtermer förorenade med perfluorerade ämnen. Samtidigt finns laboratorie- och bänkskalestudier som visar att PFOS besitter mycket hög termisk resistens och att fullständig förångning och desorption av PFOS sker först vid en temperatur överstigande 600 °C, d.v.s. överstigande det temperaturintervall (100-500 °C) i vilken ISTD baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning normalt sett arbetar [Yamada et al. 2005]. Att förånga/-desorbera föroreningar med dominerande innehåll av PFOS kan också förväntas vara mycket energikrävande och erfordrar sannolikt en brunnskonfiguration med litet avstånd mellan värmeborrningar/elektroder och extraktionsbrunnar.

Det finns i den internationella efterbehandlingslitteraturen inga fullskalebehandlingar av PFC-föroreningar med ISTD dokumenterade. Däremot finns ett väldokumenterat fall i form av ett demonstrationsprojekt inom det amerikanska Superfundprogrammet där PCB behandlats med ISTD och där reduktionsgraden rapporteras ha uppgått till >99 % [Vinegar et al. 1997, US EPA 2005]. Temperaturen i respektive värmeborrning/elektrod uppgick vid behandlingstillfället till 870 °C och temperaturen i omgivande jordmatris till i medeltal 480 °C. Enligt uppgift utgjordes värmekällan av elektrisk markuppvärmning utan närmare specifikation. För att uppnå de mycket höga temperaturerna både i själva värmekällan och i omgivande jordmatris är det troligt att någon form av elektrisk konduktivitetssuppvärmning tillämpades. Det finns utöver den ovan återopade fallstudien ytterligare fyra redovisade Superfundprojekt i pilot-skala/fullskala från slutet av 1990-talet där ISTD i form av elektrisk konduk-

tivitetssuppvärmning tillämpats för att åtgärda jordar förorenade av PCB och där reduktionsgraden uppges ha uppgått till över 99 % [US EPA 2005].

I USA, där antalet in situ-behandlingsprojekt med ISTD uppgår till närmare 100 st, ligger behandlingskostnaden (mediankostnaden) kring 850 kr/m³. I 75 % av projekten överskrider emellertid behandlingskostnaden 1250 kr/m³. Det är dock ovanligt med efterbehandlings-kostnader överstigande 3000 kr/m³ vid tillämpning av ISTD. [GeoSyntec Consultants 2012]. Eftersom de nord-amerikanska referensprojekten i huvudsak rör ISTD-behandling av mark- och grundvattenföroreningar bestående av klorerade lösningsmedel kan antagandet göras att en tillämpning av ISTD-metoden för perfluorerade ämnen ”långt räknat” skulle hamna i den övre delen av kostnadsintervallet, sannolikt >1250 kr/m³. Utgående från en källterm med en föroreningsvolym ungefär motsvarande den gamla brandövningsplatsen vid f.d. Tullinge flygflottilj [NIRAS 2013a] skulle behandlingskostnaden med ISTD i form av elektrisk konduktivitetssuppvärmning komma att överskrida 30 Mkr. Vi har då utgått från att källtermen har en ytutbredning av 50x50 = 2500 meter, och att den förorenade grundvattenakviferens utbredning i djupled är 10 meter, d.v.s. källtermens sammanlagda föroreningsvolym kan uppskattas till cirka 25 000 m³.

Sammanfattningsvis kan slutsatsen dras att ISTD-metoden och då främst elektrisk konduktivitetssuppvärmning besitter en potential för att behandla högmolekylära persistenta organiska ämnen, men att metodens kommersiella tillgänglighet för organiska föroreningsämnen med höga kokpunkter är liten och att det i dagsläget inte finns något dokumenterat fall där ISTD-metoden tillämpats för efterbehandling av perfluorerade ämnen i jord eller grundvatten.

8.2.3 Immobiliseringsmetoder

8.2.3.1 Allmänt

I avsnitt 8.2.3 beskrivs enbart immobiliseringsmetoder som i den internationella efterbehandlingslitteraturen i något sammanhang utprovats eller föreslagits som möjliga behandlings-alternativ för PFC-föroreningar. Endast kommersiellt tillgängliga metoder som tillämpas i full skala har beaktats i studien. Till gruppen immobiliseringsmetoder räknas utöver nedan redovisade metoder även plasmavittrifiering och solidifiering/stabilisering. Plasmavittrifiering är en relativt extrem metod som i USA nästan uteslutande använts för efterbehandling av s.k. mixed waste, d.v.s. en blandning av farligt avfall, tungmetaller och radioaktivt avfall efter provsprängningar eller annan hantering av kärnvapenladdningar. Metoden innebär att det förorenade markområdet på geoelektrisk väg värms upp till en temperatur överstigande 1600 °C. Därvid förbränns och förglasas merparten av föroreningsinnehållet i marken. Det finns bara ett par fullskalesaneringar med plasmavittrifiering utförda inom det amerikanska Superfund-programmet. Metodens status är omtvistad och några pilot- eller fullskaleförsök med metoden har inte genomförts utanför USA [US EPA 2013].

Solidifiering/stabilisering tillämpas nästan uteslutande på oorganiskt och metallhaltigt avfall och betraktas åtminstone i Europa inte som någon långsiktigt hållbar efterbehandlingsmetod för organiska ämnen i jord eller avfall.

8.2.3.2 Deponering och inneslutning

Översiktlig metodbeskrivning

Deponering och inneslutning är egentligen två olika efterbehandlingsmetoder. Deponering utförs vid centrala/regionala avfallsanläggningar dit de förorenade massorna transporteras efter urgrävning eller muddring. Inneslutning utförs in situ inom det förorenade området genom att vertikala och/eller horisontella barriärer installeras. Syftet med metoderna är detsamma, d.v.s. att genom barriärteknik hindra inträngning av vatten och/eller syre/luft till de förorenade massorna. Vattenbarriärens funktion är att eliminera eller kraftigt reducera infiltrationen av yt- och grundvatten till avfallet/föroreningen och därigenom motverka utlakning och spridning av föroreningsämnen. Syrebarriären syftar till att reducera inträngningen av luft/syre och därmed hindra både direkt oxidation av föroreningen och aerob nedbrytning. Ofta fungerar ett och samma tät-skikt som både syre- och vattenbarriär. Exempel på material som används som barriärer/tätskikt i avfallsdeponier och vid inneslutning av förorenad jord/grundvatten är:

- Syntetiska polymermaterial som HDPE-plast
- Naturmaterial som lera, bentonit och leriga moräner
- Processade naturmaterial som bentonitmattor och gummidukar (EPDM)
- Restproduktmaterial som t.ex. rötslam, flygaskor och cementstabiliserade askor
- Betongmaterial

I Sverige är det relativt ovanligt med inneslutning av förorenad jord in situ, t.ex. med hjälp av slitsmur, geosynteter eller andra typer av vertikala och horisontella barriärer. Tekniken har i några fall tillämpats för att minska risken för spridning av metallföroreningar från metallförorenad jord, t.ex. vid nedlagda impregneringsplatser. När det gäller organiska föroreningsämnen är dock barriärtekniken starkt ifrågasatt eftersom den inte anses innebära en långsiktigt hållbar åtgärdslösning. I USA, Kanada och Tyskland är acceptansen för att utan föregående urgrävning innesluta jord som förorenats av organiska ämnen högre än i Sverige. I dessa länder tillämpas vertikala barriärer bl.a. för att hindra utlakning och spridning av föroreningar från områden som förorenats av persistenta organiska ämnen som t.ex. PCB och vissa högklorerade pesticider [US EPA 2013].

I Sverige och inom EU-området är i praktiken deponering av organiskt avfall förbjudet. Men med hänvisning till Avfall Sveriges bedömningsgrunder, avseende när förorenade massor ska klassificeras som farligt respektive icke-farligt avfall, förekommer i Sverige en relativt omfattande deponiverksamhet vad gäller jordar som förorenats av organiska ämnen. En studie utförd inom Naturvårdsverkets FoU-program "Hållbar Sanering" 2006 visade att cirka 25 % av all förorenad jord som transporteras till regionala avfalls- och behandlingsanläggningar "läggs på deponi" utan föregående behandling [Helldén et al. 2006].

Deponier för icke-farligt avfall är i allmänhet inte täckta under driftskedet. Men merparten av lakvattnet från en deponi för icke-farligt avfall omhändertas och behandlas kontinuerligt. Efter avslutad drift ska deponin enligt gällande lagstiftning och praxis täckas med en sluttäckning som medger en maximal

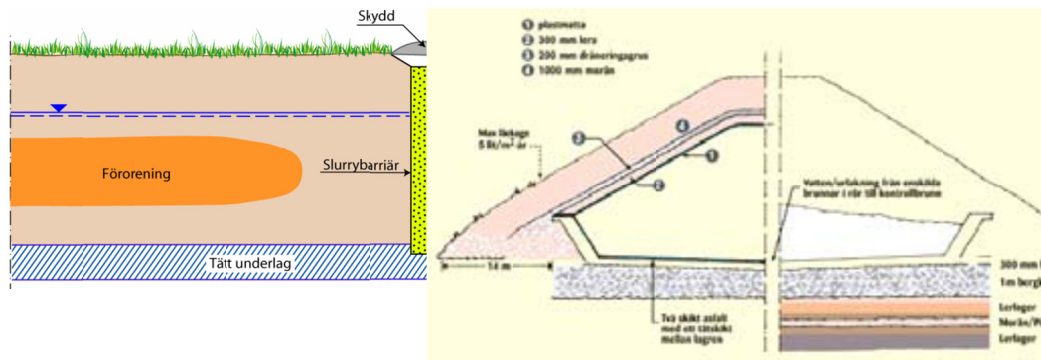
perkolation av 50 l/m² och år. Vanliga tätskiktsmaterial på deponier för icke-farligt avfall är bentonitmatta, lera eller bentonitsand.

En deponi för farligt avfall mellantäcks i regel med temporära tätdukar (HDPE-duk eller EPDM-duk) med mycket låg hydraulisk konduktivitet, vilket i praktiken innebär att någon lakvattenbildning inte sker under deponins aktiva fas. Deponier för farligt avfall ska dessutom vara försedda med en bottentättningskonstruktion som inte tillåter infiltration av eventuellt press- eller lakvatten under deponins driftskede. Efter sluttäckning ska en deponi för farligt avfall förses med en sluttäckningskonstruktion som medger en maximal perkolation av 5 l/m² per år. Under gynnsamma omständigheter kan tillräcklig täthet uppnås med omsorgsfullt utlagd och packad lera eller bentonitblandad sand, men i flera fall erfordras EPDM-duk eller HDPE-liner för att tillräckligt låg hydraulisk konduktivitet ska erhållas i sluttäckningskonstruktionen [Helldén et al. 2006].

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

I Sverige tillämpas deponering av förorenade jordar i relativt stor utsträckning. Det gäller även jordar med i huvudsak organiskt föroreningsinnehåll. Trots att deponering av organiskt avfall är förbjudet enligt bestämmelserna i EUs deponeringsdirektiv så medger branschorganisationen Avfall Sveriges bedömningsgrunder att avfall/förorenade massor med relativt högt innehåll av en lång rad organiska föroreningsämnen läggs på deponi för icke-farligt avfall [Avfall Sverige 2007]. Det är oklart hur denna hantering på sikt påverkar de svenska avfallsdeponiernas lakvattenkvalitet. Flertalet lakvattenbehandlingssystem vid kommunala deponianläggningar är inte dimensionerade eller utrustade för att omhänderta t.ex. persistenta organiska ämnen eller lakvatten med höga metallhalter.

Inneslutning baserad på vertikala och horisontella barriärer in situ ifrågasätts främst med avseende på barriärmaterialens långsiktiga beständighet. Slurrybarriärer av bentonit kan t.ex. på lång sikt brytas ned av starka syror eller starka baser. Långtidsbeständigheten hos polymermaterial som t.ex. HDPE-plast har verifierats i ett flertal stresstester där materialen utsatts för UV-strålning, stark kyla, kemikalier och rotpenetration. Men stresstesternas relevans har på senare år ifrågasatts och i flera fall har tätdukar av EPDM eller butylgummi förordats framför HDPE-liners med hänvisning till oklarheterna kring polymermaterialens fysikaliska och kemiska beständighet (se figur 8.9).



Figur 8.9. Bilden till vänster visar inneslutning i form av vertikal slurrybarriär (bentonitlera, betonginjektering eller motsvarande) för att hindra/motverka föroreningsspridning via grundvattenzonen. Bilden till höger visar typisk deponikonstruktion för farligt avfall med dubbla tätskikt (lera och HDPE-duk) och botten tätning med uppsamlingssystem för lakvatten.
[Englöv 2007 och Helldén et al. 2006]

Metodens status

Deponering och inneslutning betraktas generellt som etablerade efterbehandlingsmetoder, både i Sverige och internationellt.

Vanliga behandlingskombinationer

Inneslutning in situ med vertikala barriärer kombineras ofta med skyddspumpning. Inneslutning in situ kan även användas som en tillfällig skyddsåtgärd för att t.ex. minska spridningen av vattenlösliga och mobila föroreningar i samband med urgrävningsåtgärder, eller för att reducera inträngningen av grundvatten med avkylande effekt i samband med termisk desorption in situ.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föreningar

Vad beträffar perfluorerade ämnen så finns i dagsläget inga svenska gränsvärden/bedömningsgrunder framtagna för när förorenade massor får läggas på deponi för icke-farligt respektive farligt avfall. I USA har de kommunala/-regionala deponiägarna under främst de senaste tre åren i stor utsträckning börjat avvisa massor med innehåll av PFOS och PFOA. Orsaken är främst risken för att ämnenas persistens i kombination med de låga gränsvärden för grund- och ytvatten som föreligger i USA och inom EU-området, på sikt kan leda till krav på mer avancerad lakvattenrening och ett utökat/förlängt omhändertagande av lakvattnet efter avslutad drift och sluttäckning. [Hawley et al. 2012]. Det kan inte uteslutas att svenska deponiägare kommer att inta ett liknande förhållningssätt. I vilket fall kan deponering, liksom inneslutning, av perfluorerade ämnen ifrågasättas mot bakgrund av ämnenas persistens och höga vattenlöslighet.

I de fall urgrävda PFC-förorenade massor inte kan deponeras på en anläggning för icke-farligt avfall utan måste omhändertas som farligt avfall och antingen inneslutas i Klass 1-deponi eller destrueras genom förbränning kan behandlingskostnaderna vid schaktsanering förväntas bli mycket höga, sannolikt >2000 kr/m³.

8.2.3.3 Skyddspumpning

Översiktlig metodbeskrivning

Pumpning av grundvatten kan även tillämpas som immobiliseringsmetod för att hindra eller kraftigt reducera spridningen av föroreningar via grundvattenzonen från ett förorenat mark- och vattenområde. Vid skyddspumpning sker uttaget av grundvatten i allmänhet på större djup under föroreningsnivån för att det pumpade vattnet inte ska behöva behandlas eller renas före återinfiltration. I regel måste skyddspumpning kombineras med pumpning och behandling, alternativt skimming (=avskiljande av fri produktfas) av de föroreningskomponenter som koncentreras i avsänkningstratten kring borrhålet. Om så inte sker är risken stor att jordmatrisen runt borrhålet förorenas.

Den vanligaste tekniska lösningen för skyddspumpning är separationspumpning i ett tvåpumpssystem, där den ena pumpen placeras under föroreningsdjupet och pumpar rent/oförorenat grundvatten, enbart med syfte att vända grundvattengradienten och föroreningsplymen i riktning mot borrhålet, medan den ytligt lokaliserade pumpen omhändertar föroreningar i den övre delen av grundvattenmagasinet.

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Skyddspumpning har i kombination med någon form av vattenbehandling (kolfilterrening, stripping m.m.) sedan 1980-talet varit vanligt förekommande för att behandla oljeförorenat grundvatten. Eftersom metoden förutsätter att föroreningarna inte spridits till större djup i grundvattenmagasinet är DNAPLs, d.v.s. organiska ämnen med en densitet överstigande 1, i allmänhet inte möjliga att åtgärda med skyddspumpning. Metoden måste tillämpas med stor försiktighet för att inte brunnen ska ”dra till sig” stora föroreningsmängder som på sikt riskera att förorena den övre delen av grundvattenakviferen. Innan ett system för skyddspumpning etableras behöver noggranna hydrogeologiska undersökningsinsatser utföras för att klarlägga akviferens magasinsegenskaper. Pumpflödet måste dimensioneras så att grundvattenavsänkningen inte blir större än nödvändigt, men heller inte så pass liten att föroreningsplymens spridningsriktning inte påverkas.

Metodens status

Skyddspumpning har länge varit en etablerad metod för att behandla oljeföroreningar där en stor andel av föroreningen utgörs av fri produktfas. Genom separationspumpning kan grundvattenytan lokalt avsänkas utan att det grundvatten som pumpas från akviferen behöver renas eller filtreras. En ytlig skimmer eller avloppspump har därefter kunnat sänkas ned i borrhålet och effektivt omhänderta fri produktfas och lösta föroreningsämnen i den övre delen av grundvattenzonen. Separationspumpning har haft ett stort kommersiellt genomslag i Danmark som metod för att skydda vattenkvaliteten i grundvattenverk installerade i områden där grundvattenföroreningar av petroleum, pesticider eller klorerade lösningsmedel förekommer.

Vanliga behandlingskombinationer

Skyddspumpning kombineras vanligtvis med pumpning och behandling (pump & treat) och med multifasextraktion. Metoden kan i viss utsträckning även kombineras med anläggande av vertikala barriärer.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Skyddspumpning bedöms vara en tveksam efterbehandlingsmetod vad beträffar PFOS. PFOS har en densitet överstigande 1 och kan åtminstone teoretiskt sett transporteras som en fri produktfas till stort djup i en grundvattenakvifer. Dock har fri fas-transport av PFOS ännu inte dokumenterats, men utförda grundvattenundersökningar avseende PFOS visar att ämnet kan föreligga i mycket höga haltnivåer (>100 000 ng/l) närmare botten av en grundvattenakvifer [NIRAS 2013a-c].

PFOA har lägre densitet än 1 och skulle kunna behandlas med hjälp av skyddspumpning i kombination med vattenbehandling. Ämnet har en hög vattenlöslighet och är behandlingsbart med hjälp av t.ex. kolfilterrening eller omvänd osmos och skulle därför kunna extraheras från grundvattenzonen genom pumpning i den övre delen av grundvattenakviferen för efterföljande vattenrening on site. Dock visar hittills utförda grundvattenundersökningar vid både svenska och norska brandövningsplatser att PFOS genomgående utgör dimensionerande förorening i grundvattenzonen vid platser där AFFF-skum hanterats. Enbart behandling med avseende på PFOA bedöms därför bara kunna lösa en mindre del av föroreningsproblemet [Martinsen2012]. Fluortelomerer har i normalfallet låg vattenlöslighet och bedöms inte vara behandlingsbara med skyddspumpning.

8.2.4 Destruktionsmetoder

8.2.4.1 Allmänt

Nedan redovisas i huvudsak kommersiellt tillgängliga destruktionsmetoder som enligt den internationella efterbehandlingslitteraturen i något sammanhang utprovats eller föreslagits som möjliga behandlingsalternativ för PFC-föroreningar.

8.2.4.2 Biologiska nedbrytningsmetoder

Biologiska nedbrytningsmetoder behandlas här endast kortfattat eftersom biotisk nedbrytning av högmolekylära PFC som PFOS, PFOA och PFHxS ännu inte har påvisats. Nedbrytning av fluortelomerer till fluorerade oktansyror (PFOA m.fl.) finns dokumenterad, men nedbrytningsprocessen är inte klarlagd i detalj. Eftersom nedbrytningsprocessen tycks avstanna vid fluorerad oktansyra är biologisk nedbrytning knappast en tillämpbar metod för fluortelomerer, utan snarare en process som man i efterbehandlingssammanhang bör försöka inhibera. Perfluorerade oktansyror är både mer toxiska och mer spridningsbenägna än fluortelomerer och uppkomsten av dylika metaboliter bör därför undvikas.

Det finns i huvudsak fyra olika tekniska koncept för biologisk nedbrytning:

- Statisk kompostering
- Öppen kompostering eller landfarming
- Bioreaktor/slurryreaktor
- Biologisk behandling in situ

Statisk kompostering och öppen kompostering tillämpas nästan uteslutande för petroleumföroreningar. Bioreaktor och biologisk behandling in situ har även kommit att tillämpas för mer komplicerade organiska ämnen som PAH, PCP

och PCB (bioreaktor) och för klorerade alifater (biologisk behandling in situ). Det är möjligen bioreaktorbehandling eller biologisk behandling in situ med kommersiellt framställda bakteriesträngar som i framtiden skulle kunna vara tillämpbara för perfluorerade ämnen. Omfattande forskning för att hitta en naturligt förekommande eller framodlad bakteriesträng (eller svamp) som förmår katalysera nedbrytningen av PFOS och PFOA har i flera år bedrivits vid University of California i Los Angeles. Men hittills har inte någon biotiskt inducerad nedbrytning av högmolekylära perfluorerade ämnen kunnat påvisas [Hawley et al. 2012].

8.2.4.3 Kemiska oxidationsmetoder

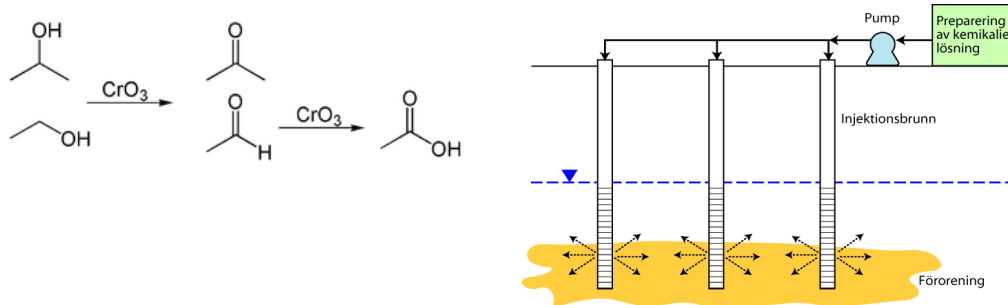
Översiktlig metodbeskrivning

Flertalet kolväten är helt eller delvis nedbrytbara genom kemisk oxidation. Kemisk oxidation sker vanligtvis i tre nedbrytningssteg (se även figur 8.11):

- Hydroxylering. En hydroxylgrupp tillförs kolvätet som övergår till en alkohol och/eller fenol.
- Dehydrogenering. Hydroxylgruppen frigörs och kolvätet övergår till en aldehyd eller keton.
- Karboxylering: Aldehyden eller ketonen oxideras till en karboxylsyra: ättiksyra, citronsyra eller smörsyra som i sin tur bryts ned till koldioxid och vatten.

Ett ofta förekommande oxidationsmedel är väteperoxid. Då väteperoxiden tillförs tvåvärt järn (Fe^{2+}) bildas OH-radikaler. Dessa medverkar till hydroxylering med efterföljande dehydrogenering och karboxylering. I processens slutfas bildas koldioxid, vatten, väte- och kloridjoner. Väteperoxid i kombination med tvåvärt järn benämns Fentons reagens. Ett stort antal kommersiellt tillgängliga oxidationsmedel är baserade på väteperoxid och/eller Fentons reagens. Andra exempel på kommersiellt tillgängliga oxidationsmedel är: aktiverat persulfat, ozon, persulfat, väteperoxid, kalium- och natriumpermanganat.

Oxidationsmedlet kan tillföras det förorenade området via slitsade/perforerade rör (modell grundvattenrör av PEH-plast) eller genom s.k. direktinjektering, se figur 8.10. I båda fallen krävs ett relativt högt övertryck, ofta upp till 3-5 gånger det hydrostatiska trycket på injektionsnivån, för att oxidanten ska tränga ut i grundvattenakviferen. Ett så pass högt övertryck leder nästan alltid till hydraulisk uppspräckning/frakturering. Den sprick- och kanalbildning som därvid uppstår kan göra oxidationsmedlet mer tillgängligt och åtkomligt för grundvattenföroreningen, men riskerar också att leda till ökad mobilisering och spridning av den aktuella föroreningen.



Figur 8.10. Bilden till vänster visar den dominerande nedbrytningskedjan vid kemisk oxidation där mellanprodukten i allmänhet utgörs av ketoner och aldehyder, vilka i sin tur spjälkas/bryts ned till karboxylsyror. Oxidationsmedlet utgörs i detta exempel av kromtrioxid (CrO_3). Bilden till höger visar hur oxidationsmedel i form av t.ex. väteperoxid, persulfat eller kaliumpermanganat kan tillföras grundvattenzonen via perforerade/slitsade grundvattenrör. Injektionen av oxidationsmedlet sker vanligen med ett övertryck överskridande det hydrostatiska trycket vid injektionsnivån med minst en faktor 3.

Kemisk oxidation tillämpas huvudsakligen på kolväten som föreligger lösta i grundvattnet. Med hjälp av olika tensider kan föroreningar som föreligger bundna till jordpartiklar desorberas och överförs till vattenfasen. Därigenom kan i viss utsträckning även adsorberade/partikelbundna föroreningar göras tillgängliga för det oxidationsmedel som tillförs.

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Kemisk oxidation är i någon form tillämpbart på i stort sett alla typer av organiska ämnen. Ett generellt problem med kemiska oxidationsmetoder är att de vanligtvis inte är selektiva, vilket medför att även naturligt förekommande organiska material oxideras. Relativt stora volymer oxidationsmedel måste därför injiceras i markområdet. Ofta räknar man med att >90 % av det tillförda oxidationsmedlet förbrukas av naturligt förekommande organiskt kol.

En lång rad referensprojekt tyder på att kemisk oxidation vid rätt betingelser är en mycket verkningsfull efterbehandlingsmetod för ett stort antal organiska föroreningsämnen, ofta med reduktionsgrader överstigande 90 %. Metoden är dessutom i stort sett oberoende av föroreningens volatilitet, d.v.s. såväl VOC som semi-VOC och icke-volatila ämnen kan behandlas med gott resultat. Erfarenheterna visar samtidigt att relativt omfattande och kostsamma pilotskaleförsök behöver utföras, där ett eller flera möjliga oxidationsmedel utprovas på den aktuella föroreningen innan ett behandlingssystem i full skala kan designas. Effektiviteten hos kommersiellt tillgängliga oxidationsmedel varierar beroende av oxidantens redoxpotential och hur pass selektiv oxidanten är för en viss föroreningsstyp.

Beträffande oxidationsmedel baserade på väteperoxid, som t.ex. Fentons reagens, måste särskilda försiktighetsmått och säkerhetsåtgärder vidtas, eftersom tillförsel av väteperoxid till mark- eller grundvattenzonen leder till kraftig värmeutveckling, vilket utöver hälsorisker kan medföra skador på mark eller byggnader i anslutning till det område som efterbehandlas [Englöv2007].

Tidigare har kemisk oxidation betraktats som en metod som uteslutande kan tillämpas på den vattenlösliga delen av en grundvattenförorening, medan den adsorberade/partikelbundna fasen inte påverkas. På senare år har oxidationsmedel med tensidiska egenskaper utvecklats som löser ut partikelbundna för-

oreningar och överför dem till vattenfasen, vilket gör dem tillgängliga för oxidation [Helldén 2013].

Metodens status

Kemisk oxidation in situ, ofta benämnt ISCO, kan numera betraktas som en etablerad efterbehandlingsmetod. Metodens betydelse har under senare år vuxit kraftigt. Under perioden 1982-2002 svarade kemisk oxidation (i kombination med kemisk reduktion) för enbart 1 % av de in situ-behandlingsprojekt som utfördes inom det nordamerikanska Superfundprogrammet [Helldén 2013]. Statistiken från perioden efter 2002 är tyvärr ofullständig, men under 2007 svarade kemisk oxidation för mer än 25 % av de efterbehandlingsprojekt rörande grundvattenföroreningar som utfördes vid amerikanska kemtvättar [SCDR 2007]. Även i Danmark och i Sverige har tillämpningen av kemisk oxidation in situ ökat under senare år. Det är bl.a. den korta behandlingstiden - ofta någon eller några veckor - i kombination med höga reduktionsgrader, som bidragit till en ökad acceptans för metoden. Eftersom metoden är relativt ny föreligger emellertid relativt lite dokumentation eller kunskap beträffande metodens långsiktiga hållbarhet och eventuella reboundeffekter.

En studie avseende acceptansen för olika efterbehandlingsmetoder utförd i USA under 2012 visar att ISCO fortfarande har en relativt låg acceptans hos både miljömyndigheter och verksamhetsutövare i USA. ISCO "rankas" tillsammans med in-situ soil flushing och fyto Remediering som de tre efterbehandlingsmetoder som har den lägsta acceptansgraden. Som jämförelse kan nämnas att acceptansgraden för Termisk in situ-behandling (ISTD) är mer än dubbelt så hög som för ISCO. Den högsta acceptansgraden föreligger fortfarande för konventionella efterbehandlingsmetoder som air sparging, porgas-extraktion och uppgrävning/schaktsanering. [GeoSyntec Consultants 2012]

Vanliga behandlingskombinationer

Kemisk oxidation tillämpas oftast som solitär behandlingsmetod. Eftersom metoden är relativt kostsam och därför i huvudsak inriktas mot behandling av hot-spots och källtermer med koncentrerade förekomster av organiska föroreningsämnen, kombineras ibland metoden med biologisk in situ-behandling eller air sparging för behandling av tillhörande föroreningsplymer.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Kol-fluor-bindningen betraktas allmänt som en av de starkaste bindingarna inom den organiska kemin. Orsaken är främst fluoratomens höga elektronegativitet i kombination med dess lilla atomradie. Sammantaget innebär den starka kol-fluor-bindningen att fluorerade kolväten generellt uppvisar högre resistens mot både kemisk och biologisk nedbrytning än flertalet klorerade kolväten. [Verschuere 1996]

Det finns i dagsläget inga uppgifter om att fullskalebehandling med ISCO utförts på mark- och grundvattenföroreningar bestående av perfluorerade ämnen. Laboratorie- och bänkskaleförsök visar att aktiverat persulfat besitter en potential för att partiellt oxidera PFOA [Hori et al. 2005]. I laboratorieskala har även kemisk oxidation av PFOS med Fentons reagens visat sig resultera i en reduktionsgrad/nedbrytningsgrad överstigande 97,5 %. Studierna visar

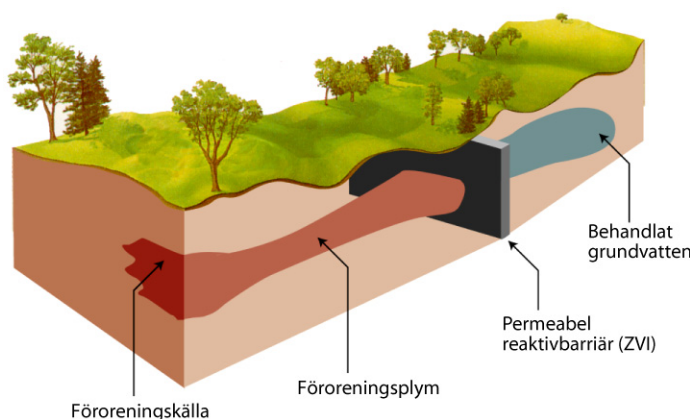
emellertid att oxidationsprocesserna fungerar väsentligt sämre vid de miljöförhållanden avseende t.ex. pH-värde, redoxpotential och organisk halt som normalt föreligger i en grundvattenakvifer. Uppgifter finns om att kommersiellt framtagna och särskilt anpassade oxidationsmedel besitter en högre potential för destruktion av både PFOA och PFOS under ”fältmässiga förhållanden” än konventionella oxidationsmedel. Men sammantaget måste ändå slutsatsen dras att perfluorerade ämnen uppvisar en hög resistens mot kemisk oxidation vid naturliga miljöförhållanden och att kemisk oxidation in situ ännu inte kan anses vara tillämpbar på PFC-föroreningar, varken i jord eller i grundvatten. [Hawley et al. 2012]

8.2.4.4 Kemiska reduktionsmetoder

Kemisk reduktion går ibland under benämningen metallkatalyserad reduktion eftersom flertalet kommersiella tillämpningar är baserade på närvaro av metalliskt järn. Järn är ett starkt reduktionsmedel. När järnet korroderar frigörs elektroner, vilket i sin tur frisätter vätegas och hydroxidjoner. Processen är väl dokumenterad vad beträffar klorerade alifater där kloridatomerna under närvaro av nollvärt järn successivt byts ut mot väteatomer enligt reaktionsformeln: $RCL + H^+ + 2e^- \rightarrow RH + Cl^-$.

Vid fältapplikationer tillförs det metalliska järnet till grundvattenakviferen i form av en semipermeabel reaktiv barriär, se figur 8.11. När grundvattnet med innehåll av klorerade alifater passerar via det nollvärda järnet sker kemisk reduktion, d.v.s. kloridatomerna byts ut mot väteatomer och slutprodukten nedströms den reaktiva barriären utgörs av klorider och etener eller etaner. Etener och etaner utgör enkla alifater som i ett efterföljande poleringssteg baserat på konventionell aerob biotisk respiration ytterligare kan brytas ned till ofarliga slutprodukter som koldioxid och vatten.

Kemisk reduktion in situ kan även tillämpas genom direkt tillförsel av reduktionsmedel, t.ex. i form av nanojärn, till det förorenade området genom soil mixing eller direktinjektering.



Figur 8.11. Figuren åskådliggör principen för grundvattenbehandling med kemisk reduktion in situ. En semipermeabel reaktiv barriär, t.ex. bestående av metalliskt järn, placeras i grundvattenzonen nedströms föroreningsplymen. När föroreningsplymen, som i exemplet ovan utgörs av klorerade alifater, passerar via den reaktiva barriären sker kemisk reduktion varvid väteatomer successivt ersätter kloridatomerna. Nedströms den reaktiva barriären kommer det behandlade grundvattnet att innehålla klorider och etener/etaner.

Omfattande laboratorieförsök har under senare år bedrivits för att hitta ett reduktionsmedel som, i likhet med nollvärt järn vid efterbehandling av klore-

rade alifater, skulle kunna fungera under fältmässiga förhållanden vid behandling av källtermer och föroreningsplymer bestående av perfluorerade ämnen. Olika reduktionsmedel baserade på natrium, bl.a. natriumhypofosfat, har utprovats i laboratorie- och bänkskaleförsök. Men hittills utförda tester visar samstämigt att de utprovade reduktionsmedlen även vid optimala miljöförhållanden endast partiellt förmår att bryta ned ämnen som PFOS, PFHxS och PFOA. [Kingshott 2008]

8.2.4.5 Pyrolys och sonokemisk behandling

Vid pyrolys sönderfaller en organisk förening genom upphettning, ofta inom temperaturnintervallet 500-1000 °C. Sönderdelningen av molekylen sker således innan förbränning inträder. I laboratorie- och bänkskala har sönderdelning av PFOS och PFOA genom pyrolys kunnat verifieras vid ultraljudsbehandling/-sonokemisk behandling av lakvatten som förorenats av perfluorerade ämnen. Genom att "bestråla" lakvattnet med högfrekvent ultraljud inträder kavitation/"bubbelbildning" i vattnet. När bubblorna, som innehåller vattenlösliga ämnen som PFOS och PFOA, spricker/kollapsar vid vattenytan inträffar en kraftig temperaturökning. Relativt snabbt uppnås en temperatur kring 700 °C vid vilken pyrolytisk sönderdelning av högmolekylära perfluorerade ämnen sker. Både PFOA och PFOS sönderfaller vid pyrolys till i stort sett ofarliga oorganiska metaboliter som fluorid, sulfat, kolmonoxid och koldioxid. Sönderfallet sker snabbt och halveringstiden för PFOS och PFOA vid sonokemisk behandling har beräknats till cirka 30 minuter. [Cheng et al. 2008]

Metoden ser således lovande ut som ett alternativ till kolfilterrening av PFC-förorenat grundvatten vid dricksvattentäkt. Metodens främsta begränsning ligger i att förekomsten av andra organiska ämnen reducerar temperaturen och minskar förutsättningarna för pyrolys av högmolekyära PFC. Hittills genomförda försök har emellertid utförts uteslutande på lakvatten från deponianläggningar med relativt högt organogent innehåll. Metoden kan förväntas fungera bättre på grundvatten som generellt uppvisar låga bakgrundshalter av organiskt material.

Sonokemisk behandling med ultraljud föreligger såvitt känt ännu inte i kommersiell skala [Hawley et al. 2012].

8.2.4.6 Förbränning

Översiktlig metodbeskrivning

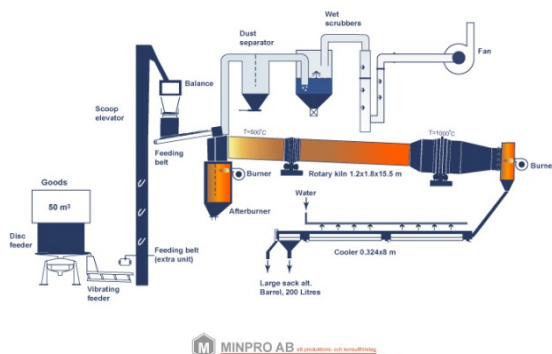
Förbränning används huvudsakligen för att destruera koncentrerade föroreningsextrakt som erhålls vid tillämpning av olika extraktionsmetoder som t ex jordtvättning, termisk desorption och porgasextraktion. Vid förbränning omvandlas de organiska föroreningarna till oorganiska restprodukter. Avfallet eller den förorenade jorden hettas upp i närvaro av syre. Förbränning sker vid väsentligt högre temperatur än termisk desorption som uteslutande syftar till att "driva av" föroreningar från det förorenade materialet.

I huvudsak tillämpas två olika typer av förbränningsmetoder vid förbränning av förorenade jordar och farligt avfall:

- Roterande ugn
- Fluidiserande bädd

Den roterande ugnen. Se figur 8.12 nedan, utgörs av en svagt lutande cylinder som roterar kring sin horisontella axel. Förbränning sker i temperaturintervallet 1200-1400 °C. I den fluidiserande bädden sker förbränning under samtidig inblåsning av luft/syre via en bädd som förutom förorenad jord/avfall även innehåller icke-brännbart material som kalk och sand. Till följd av luftinblåsningen kommer bädden att uppträda som ett svävande stoft, d.v.s. den fluidiserar. Fluidiserande bädd benämns ibland "virvelbäddspanna". Förbränningstemperaturen i en fluidiserande bädd är väsentlig lägre än i en roterande ugn, ca 800-900 °C.

Rotary kiln - technical plan



Figur 8.12. Principskiss. Roterugn för behandling av förorenade jordar och farligt avfall.

Tillämpbarhet, begränsningar och försiktighetsmått

Förbränning kan tillämpas för att destruera i stort sett alla typer av organiska föroreningsämnen. Metoden är dock i första hand anpassad för att destruera sådana organiska föroreningsämnen som inte kan behandlas med enklare och billigare metoder, som t ex biologiska och kemiska nedbrytningsmetoder.

Förbränningens behandlingsresultat styrs i första hand av avfallets eller den förorenade jordens innehåll av organiskt brännbart material. Oorganiskt och därmed icke-brännbart material hamnar i askor eller slaggprodukter och kan således inte destrueras. Hanteringen av restprodukterna beror till stor del på avfallets/jordens metallinnehåll. I askan/slaggen sker en koncentration av tungmetaller. Vid mycket höga förbränningstemperaturer (>1400 °C) inträder vitrifiering och restprodukten kommer till stor del att utgöras av en glasartad och icke-lakningsbenägen vitrifieringsprodukt/slagg. Vid mer normala förbränningstemperaturer uppstår askor och slaggar som i viss utsträckning är lakningsbenägna och därför kan kräva särskilt omhändertagande som t.ex. inneslutning i deponi för farligt avfall.

Behandlingsresultatet styrs också av i vilken utsträckning processen förmår att destruera eller omhänderta oförbrända gaser som på ett tidigt stadium i förbränningsprocessen avgår från avfallet/jorden. Om erforderliga reningsfilter och/eller efterbrännkammare saknas kommer dessa gaser att okontrollerat avgå till atmosfären. För destruktion av högmolekylära dioxiner/ furaner erfordras att en hög temperatur upprätthålls i ugnszonen under hela förbränningsprocessen. Enklare dioxiner/furaner kan destrueras redan vid en förbränningstemperatur av 900 °C, medan destruktion av högklorerade dioxiner/furaner erfordrar en förbränningstemperatur överstigande 1000 °C.

Vid förbränning av jordar med innehåll av lågmolekylära klorerade ämnen (klorerade alifater och kloraromater) finns alltid en risk för uppkomst/bildning

av dioxiner. Detta gäller framför allt då en förbränningstemperatur under 1000 °C tillämpas, vilket är fallet i en fluidiserande bädd/ virvelbädd. Vid behandling av förorenade jordar med innehåll av klorerade kolväten kan därför virvelbäddspannan behöva kompletteras med en efterbrännkammare i vilken eventuella dioxiner/furaner (eller plana-PCB) destrueras. [USEPA 2013 och Helldén et al. 2006]

Metodens status

I Sverige liksom i övriga Europa förekommer i stort sett enbart fasta förbränningsanläggningar. Dessa används huvudsakligen för förbränning av farligt avfall och föroreningskoncentrat från reningsfilter. I USA och även i Kanada finns i större utsträckning mobila förbränningsanläggningar för behandling av förorenade material on site, s.k. ”dirt burners”. Dessa är inte kringgärdade av samma krav på förbränningstemperatur, uppehållstid och syrehalt som fasta avfallsförbränningsanläggningar och kan därför användas för behandling även av relativt stora jordvolymmer. I USA utgjorde förbränning huvudsaklig efterbehandlingsmetod i cirka 12 % av de statligt/federalt finansierade efterbehandlingsprojekten mellan 1995-2005. I Sverige har förbränning av förorenad jord nästan uteslutande tillämpats för små jordvolymmer med koncentrerade förekomster av organiska kemikalier eller med höga dioxinhalter. Högtemperaturförbränning kan som ovan nämnts även användas för att vitrifiera eller förglasa metallförorenad jord, vilket i Sverige har tillämpats vid åtminstone ett föroreningsobjekt.

Vanliga behandlingskombinationer

Förbränning utgör ofta slutsteget i en längre behandlingskedja där andra efterbehandlingsmetoder tillämpats för att extrahera/koncentrera den aktuella jord- eller vattenföroeningen. Exempel på efterbehandlingsmetoder som vanligen föregår destruktion genom förbränning är air sparging/porgasextraktion, multifasextraktion, termisk desorption, pumpning/behandling och jordtvättning.

Bedömd tillämpbarhet för PFC-föroreningar

Det finns i den internationella efterbehandlingslitteraturen inga dokumenterade fall där förbränning utgjort primär behandlingsmetod för PFC-föroreningar vid t.ex. efterbehandling av förorenade jordar. Enligt en studie utförd på PFC-förorenade jordar erfordras högtemperaturförbränning för fullständig destruktion av fluorerade kolvätekedjor, även om >99 % destruktion av PFOS erhålls redan vid en förbränningstemperatur av 600 °C [Yamada et al. 2005]. Enligt samma studie erfordras en förbränningstemperatur av 950 °C för fullständig destruktion av fluortelomerer.

Kostnaderna för att behandla förorenad jord med perfluorerade ämnen genom förbränning kan således förväntas ligga inom intervallet 10 000-20 000 kr/m³ och utgör knappast något behandlingsalternativ då större jordvolymmer är i behov av omhändertagande. Däremot utgör förbränning ett tekniskt rimligt och kostnadseffektivt behandlingsalternativ vid destruktion av kolfilter från GAC-filtrering eller polymerfilter från omvänd osmos med koncentrerat innehåll av perfluorerade ämnen. Det råder dock enligt den internationella efterbehandlingslitteraturen delade meningar om vilken förbränningstemperatur som krävs för fullständig destruktion av perfluorerade ämnen [Hawley et al. 2012].

8.3 Referenser

- Avfall Sverige (2007): Uppdaterade bedömningsgrunder för förorenade massor. Avfall Sverige rapport 2007:01.
- Cheng, J.I.E. et al. (2008): Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environmental Science Technology*. 2008, 42, 8057-8063.
- Englöv, P. 2007: Klorerade lösningsmedel. Identifiering och val av efterbehandlingsmetod. Peter Englöv, SWECO. Naturvårdsverkets rapport 5663. Hållbar sanering.
- GeoSyntec Consultants Inc 2012): Neil Durant & Evan Cox, muntligt meddelande/föreläsning vid SGU:s seminarium angående "Hagforstvädden" den 24-25 september 2012.
- Hartten, A.S. 2009: Water treatment for PFOA and PFOS. Andrew S. Hartten. DuPont Corporate Remediation Group. October 16, 2009
- Hawley, E. L. et al. 2012 Remediation technologies for perfluorinated compounds (PFCs), including perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). ARCADIS May 2012: www.racadis-us.com
- Heinicke, G. & Persson, F. 2006 Dricksvattenberedning av ytvatten: aktuella frågeställningar. *Tidskriften Vatten* 62: 65-75. Lund 2006
- Helldén, J. 1993 Åtgärdsteknik. Metoder för efterbehandling och sanering av förorenad mark. Naturvårdsverket rapport 4232.
- Helldén, J. et al. 2006 Åtgärdslösningar-erfarenheter och tillgängliga metoder. Naturvårdsverket rapport 5637. Hållbar sanering.
- Helldén, J. 2013 Kurs i marksanering, 7,5 p. Avsnittet åtgärdsteknik. Umeå Universitet, Institutionen för ekologi, miljö- och geovetenskap, EMG. Johan Helldén 2001-2013.
- Hori, H. et al. 2005: Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology* 39 (7): 2383-2388.
- Kingshott, L. 2008: Remedial approaches for perfluorooctane sulfonate. MSc thesis, Imperial College London, Centre for Environmental Policy, London, UK.
- Martinsen, K. 2012: Polyfluorinated compounds at fire training facilities. Assessing contaminated soil at 43 norwegian airports. Kine Martinsen, Section for waste treatment and contaminated ground Common Forum Meeting, Bilbao, 23.10.12
- NIRAS 2013a: Miljöteknisk markundersökning PFC Tullinge. NIRAS Sweden AB. Uppdragsnr 81-12/149. (Niclas Johansson/Johan Helldén). Uppdragsgivare: Försvarsmakten/Miljöprovningseenheten.
- NIRAS 2013b: Utökad miljöteknisk markundersökning Ärna flygbas. NIRAS Sweden AB. Uppdragsnr 81-12/149. (Niclas Johansson/Johan Helldén). Uppdragsgivare: Försvarsmakten/Miljöprovningseenheten.

NIRAS 2013c: Kompletterande miljötekniska markundersökningar vid f.d. F10 Ängelholm. NIRAS Sweden AB, januari 2013 (Andreas Carlsson/Johan Helldén). Uppdragsgivare: Försvarmakten/Miljöprovningssenheden.

Persson, K. & Billqvist, S. 2004: Pilotförsök med nanofiltrering av fluoridhaltigt vatten. VA-forsk rapport nr 2004-13.

SCDR-State Coalition for Dryclean Remediation 2007: Comparison of remedial systems employed at drycleaner sites. SCDR, Annual report 2007

Suthersan, S. 1997: Remediation engineering. Design concepts. Lewish Publishers. ISBN 1-56670-137-6.

Tuttle, K.J. et al. 2012: PFOS mobility and remediation in the groundwater zone of glaciofluvial sediments, Gardemoen, Norway. Inlägg/abstract NORDROCS 2012. Kevin J. Tuttle m.fl. Norconsult A/S.

Törneman, N. 2012: Remedial methods and strategies for PFCs. Inlägg/abstract NORDROCS 2012. Niklas Törneman, SWECO Enviroment, Malmö.

U.S. Department of Defense 2013: www.frtr.gov/ The Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR, 2013).

U.S. EPA 2013: www.clu-in.org/ U.S. EPA Contaminated Site Cleanup Information (CLU-IN, 2013)

U.S. EPA 2005: CLU-IN, 2005. In situ Thermal Desorption for Treatment of POP:s in soils and sediments. Cleanup Information Bulletin Board System/CLU-IN (2005): <http://www.clu-in.org>. US Environmental Protection Agency.

Verschuere, K. 1996: "Handbook of environmental data on organic chemicals. 3rd edition." Van Nostrand Reinhold. ISBN 0-442-01916-5

Vinegar, H. J. 1997: In situ thermal desorption (ISTD) of PCBs. HazWaste. World Superfund XVIII.

Walsted, L. & Christensen, A-G. 2002: Air sparging og jordventilation med vandrette boringer. Afslutningsrapport. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr.679. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening.

Westerlund, E. 2006: Fluortelomerer. Faktaunderlag till miljöförvaltningen i Lund. Ellen Westerlund, Ekotoxikologi II, Lunds Universitet. Beställare: Miljöförvaltningen, Lunds kommun.

Yamada, T. et al. 2005: Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. Chemosphere 61:974-984

9 Sammanfattande slutsatser och rekommendationer

9.1 Miljö- och hälsoriskbedömning

Det finns många kunskapsluckor vad gäller spridning av PFC:er i miljön. Resultat från forskning indikerar att mängden organiskt kol i mark och sediment har ett samband med hur mycket PFC som kan bindas in. Marina sediment förefaller vara särskilt effektiva vad gäller PFC-adsorption. Härigenom kan man förvänta sig en med tiden stigande halt av perfluorerade ämnen i mark och sediment. Enligt resonemanget skulle markskikt å andra sidan kunna utgöra ett skydd mot PFC-kontaminering av grundvatten. Erfarenheter från bl.a. svenska undersökningar visar dock att markförorening av dessa ämnen (från punktkällor) verkar vara ett mindre problem relativt den kontaminering som konstaterats i grundvatten. I dagsläget bedöms att miljörisken utgörs dels av ackumulationen i mark och sediment som följer ämnesgruppens adsorption till organiskt kol och svårnedbrytbarhet, dels spridningen med grund- och ytvatten då PFC:er är relativt vattenlösliga. Få vattenverk kan idag rena upp t.ex. PFOA och PFOS. Utöver områden påverkade av PFC från brandsläckningsmedel eller industri, kan PFC-kontaminerat avloppsslam som sprids på jordbruksmark vara ytterligare en miljörisk för vattenresurser eller via upptag i gröda. Den långväga spridningen av partikelbundna PFC:er i atmosfären och i havsströmmar medför en introduktion av dessa artificiella ämnen i orörd natur där miljörisken blir mer diffus och svårbedömd. En rekommendation är att bevaka och följa pågående forskning på PFC:ers beteende i mark- och vattenmiljöer, i synnerhet studier på långsiktig spridning och fastläggning.

I dagsläget finns det ett antal myndigheter runt om i världen som kommit med gränsvärden rörande PFOS och PFOA i dricksvatten. Dessa gränsvärden skiljer sig dock från varandra, bl.a. på grund av att beräkningarna grundar sig på studier, som visar på olika toxiska effekter samt att man använt olika metodik för att beräkna tolerabla dagliga intag av ämnena, och hur stor andel som får komma från just dricksvatten. Fortlöpande forskning på området gör att flera myndigheter väntar med att ge ett gränsvärde för vilka halter man kan tillåta i dricksvattnet. Detta kan vara en trolig anledning till att många länder inte gått ut med juridiskt bindande gränsvärden i dricksvatten.

Avseende gränsvärden för PFC:er i jord återstår det troligen lång tid innan myndigheter fastställer vilka halter som kan tillåtas med avseende på människors hälsa. I framtiden väntas gränsvärden att fastställas av EU m.fl. för att skydda människors hälsa. Tills dess kan ett antal gränsvärden väntas florera i litteraturen. Det är då extra viktigt att man har förståelse för att de gränsvärden som finns grundar sig på ett stort antal antaganden och olika vetenskapliga försök.

Då PFC är en relativt ny grupp av kemiska substanser och det har visat sig att människor exponeras för dessa ämnen via flera exponeringsvägar, har även allmänheten och media visat ett intresse för frågan. Det finns idag dricksvatten som är förorenat med bl. a. PFC runt om i Sverige. Orsaken till att jord eller grundvatten kan vara förorenade kan bero på flera omständigheter och källor. Då PFC förekommer i en rad produkter och är vida spritt i naturen och det har

visats att flera PFC bioackumuleras i människan är det av vikt att övervaka hur halterna av ämnena ser ut i olika media.

Det är idag svårt att med epidemiologiska studier visa på negativa hälsoeffekter på människa. Epidemiologiska studier rörande PFC:er har utförts för såväl den allmänna populationen och populationer som exponerats för höga halter. Resultaten från vissa studier rörande PFOS och PFOA visar motstridiga resultat. Det kommer därför att behövas flera studier rörande hälsoeffekter för att klargöra samband mellan exponering och påverkan på hälsan hos allmänbefolkningen. Det har visat sig finnas ett samband mellan personer som arbetat med att framställa PFOA och ökade halter av kolesterol och urinsyra i serum. Ett liknande samband har visats för människor som exponerats för höga halter av PFOA via dricksvatten. Steenland och medarbetare har funnit ett samband mellan halten PFOA och ökad mängd urinsyra i serum hos vuxna människor som inte exponerats direkt i samband med sitt yrke. Man fann även ett svagt samband mellan förhöjda halter av PFOS och PFOA i navelsträngsblod och minskad födelsevikt hos barnet. Nyligen har en vetenskaplig artikel publicerats där det visats att höga halter av PFC:er i blod, där ibland PFHxS, PFOS, PFOA och PFOSA, kan orsaka ökad impulsivitet hos barn.

Livsmedelsverket har visat att dricksvatten som är förorenat med PFOS och PFHxS kan ge intag som är mycket högre än intaget från övriga livsmedel. Detta gäller särskilt om vattnet används till barn som får modersmjölkersättning. De visar med intagsberäkningar att det finns en god marginal mellan bakgrundsintag av PFOS och PFOA i allmänbefolkningen och de TDI-värden som EFSA publicerat. Dock kan denna marginal försvinna vid konsumtion av insjöfisk om den innehåller höga halter av PFOS.

Rekommendationer inför framtiden är att man övervakar hur utvecklingen går när det gäller rikt- och gränsvärden för PFC:er för dricksvatten och jord. Man bör ha i åtanke att PFC:er kan förväntas påträffas i dricksvatten på flera platser i Sverige under mycket lång tid framöver. Det är därför av vikt att man har förståelse för att det idag är oklart vilka PFC-halter i dricksvatten som kan utgöra en risk för människors hälsa.

9.2 Åtgärdslösningar

Det finns i nuläget inte någon enskild efterbehandlingsmetod eller kombination av metoder som kan betraktas som optimal eller anses utgöra ”bästa tillgängliga teknik” vid efterbehandling av mark- och vattenområden som förorenats av perfluorerade ämnen. PFOS och PFOA är liksom flertalet övriga fluorerade oktansyror och oktansulfonater persistenta mot biologisk nedbrytning. Trots omfattande forskning och försöksverksamhet utförd under de senaste fem åren har inte någon bakteriesträng eller annan mikroorganism kunnat identifieras som förmår katalysera nedbrytning av fluorerade oktansyror eller oktansulfonater, varken under aeroba eller under metanogena förhållanden.

PFC-gruppen fluortelomerer kan på biotisk väg brytas ned till PFOA, som både är mer toxisk och på grund av sin vattenlöslighet mer spridningsbenägen än samtliga idag kända fluortelomerer. Biologisk nedbrytning av fluortelomerer är således inte en åtgärdslösning som kan rekommenderas. Däremot bedöms fluortelomerer kunna behandlas med air sparging eller porgasextraktion. Ämnena är lättflyktiga och bedöms vara möjliga att extrahera med hjälp av

stripping, direkt volatilisering och vakuumextraktion. Eftersom air sparging innebär tillförsel av luft/syrgas till den mättade zonen måste noggrann kontroll ske för att säkerställa att inte omvandling av fluortelomerer till fluorerade oktansyror förekommer. Injektion med kvävgas med syfte att inhibera en eventuell aerob biotisk nedbrytning kan vara ett alternativ till luftinjektion. I dagsläget (2013) finns dock i den internationella efterbehandlingslitteraturen inga dokumenterade fall där fluortelomerer behandlats med t.ex. air sparging, porgasextraktion eller andra in situ-metoder baserade på luftinjektion och/eller vakuumextraktion.

Hittills utförda bänkskaleförsök visar att perfluorerade ämnen endast är partiellt nedbrytbara genom kemisk oxidation. Bänkskaleförsöken är utförda under miljöbetingelser avseende pH-värde, redoxpotential och organisk halt som normalt inte råder vid naturliga förhållanden i en grundvattenakvifer och som är optimalt gynnsamma för att kemisk oxidation ska fungera. Enstaka rapporter finns om att kommersiellt tillgängliga och särskilt anpassade oxidationsmedel skulle kunna användas för kemisk oxidation in situ av PFOS under naturligt förekommande miljöbetingelser. Men inga pilot- eller fullskalebehandlingar av perfluorerade ämnen med hjälp av kemiska oxidationsmetoder finns ännu rapporterade. Med kemisk reduktion har endast partiell nedbrytning av perfluorerade ämnen kunnat uppnås i laboratorieskala. Konventionell kemisk reduktion med hjälp av metalliskt järn bedöms inte vara en framkomlig väg för efterbehandling av PFOS, PFOA och övriga PFC. Tester utförda med natriumhypofosfat har visat på partiell reduktiv dehalogenering under extremt gynnsamma miljöbetingelser i laboratorieskala. Fält- eller pilotskaletester med kemisk reduktion av perfluorerade ämnen har ännu inte utförts.

I USA, där det största antalet fullskalebehandlingar av PFC-förorenade mark- och vattenområden hittills har utförts, har det vanligaste tillvägagångssättet vid efterbehandling av PFC-förorenad jord i omättad zon varit schaktsanering med efterföljande deponering eller förbränning. Deponering har emellertid under de senaste tre åren alltmer börjat ifrågasättas som metod för slutgiltigt omhändertagande av jordar och avfall förorenade med perfluorerade ämnen. Detta främst mot bakgrund av de perfluorerade ämnenas dokumenterat höga persistens i kombination med ämnenas höga vattenlöslighet och därmed sammanhängande spridningsbenägenhet. De beträffande PFOA och PFOS extremt låga gränsvärde (<1 ng/l) som föreslagits som gränsvärde i både Nordamerika och inom EU-området har fått deponiägarna att i allt större utsträckning avvisa massor med innehåll av perfluorerade ämnen. Deponiägarna befarar att mottagning av PFC-förorenade jordar och avfall på sikt kan komma att leda till krav på mer avancerad lakvattenrening och förlängt omhändertagande av lakvatten efter deponins driftstid. Ett liknande förhållningssätt kan förväntas i Sverige där ännu inga bedömningsgrunder för när jordar som förorenats av perfluorerade ämnen ska betraktas som farligt avfall etablerats.

Schaktsanering av PFC-förorenad jord kan också ifrågasättas utifrån perspektivet att grävåtgärderna i sig kan leda till mobilisering och ökad spridning av PFOS, PFOA och andra PFC-ämnen med dokumenterat hög vattenlöslighet. Istället för att förebygga yt- eller grundvattenförorening riskerar markgrepp i form av grävning/schaktning att leda till ökat läckage av perfluorerade ämnen till närliggande yt- eller grundvattenrecipienter. Generellt avråds därför från urgrävning eller andra markgrepp i PFC-förorenade jordar, såvida inte en överhängande risk för utlakning och spridning av föroreningen till grundvatten

eller ytvatten med hög känslighet föreligger och skulle kunna förebyggas med hjälp av kontrollerad urgrävning i kombination med spridningsbegränsande skyddsåtgärder. De PFC-förorenade jordarnas lakningsbenägenhet kan med fördel undersökas med hjälp av standardiserade lakteter i form av kolonnförsök. Visar lakteterna att utlakningen är så pass liten att påverkan på omgivande yt- eller grundvatten inte kan förväntas, kan det vara miljömässigt fördelaktigt att låta de PFC-förorenade jordarna ligga kvar istället för att genom urgrävning orsaka en forcerad utlakning och föroreningsspridning.

Beträffande PFC-förorenat grundvatten har pumpning och behandling genom filtrering/rening via granulärt aktiverat kol (GAC) hittills varit den dominerande åtgärdslösningen. Även detta tillvägagångssätt kan på goda grunder ifrågasättas. I nuläget finns inga fullskalebehandlingar med pumpning och behandling rapporterade där halterna av PFOS eller PFOA i grundvattenzonen kunnat reduceras till nivåer under gällande eller föreslagna gränsvärden i dricksvatten. I ett aktuellt fall rörande PFOS-föroreningen i grundvattenzonen under Gardemoens flygplats utanför Oslo har genomförda grundvattenmodelleringsarbeten och simuleringar visat att det kommer att ta i storleksordningen mellan 5-10 år att efterbehandla grundvattnet till en PFOS-halt kring 500 ng/l, vilket t.ex. kan jämföras med det tyska gränsvärdesintervallet för PFOS i grundvatten som används som dricksvatten på 100-300 ng/l.

Det finns i nuläget ingen kännedom om de långsiktiga effekterna av pumpning och behandling av PFC-förorenat grundvatten, t.ex. om eventuella rebound-effekter eller återkontaminering förekommer efter avslutad behandling, eller i vilken utsträckning avsänkning av grundvattenyttnivån kring extraktionsbrunnarna riskerar att leda till ökad adsorption av perfluorerade ämnen till jordmatrisen, vilket på sikt kan försvåra efterbehandlingen av grundvattenzonen. I avvaktan på mer kunskap och erfarenhet rörande pumpning och behandling är skydd av berörda vattentäkter sannolikt den mest miljöeffektiva åtgärdslösningen. Hittills har i huvudsak rening med granulärt aktiverat kol (typ Filtrasorb 400 och Filtrasorb 600) tillämpats, men goda erfarenheter finns också av omvänd osmos med specialanpassade membran/filter av polymermaterial. I laboratorie- och bänkskaleförsök har sonokemisk behandling av lakvatten med innehåll av perfluorerade ämnen visat sig vara en effektiv behandlingsmetod. Metoden är baserad på att de perfluorerade ämnena sönderfaller via pyrolys efter bestrålning med högfrekvent ultraljud (sonolys). Såvitt känt finns ännu ingen fullskaleanläggning för sonokemisk behandling etablerad.

Det finns år 2013 ännu ingen in situ-metod etablerad som visat sig vara effektiv för behandling av fluorerade oktansulfonater och oktansyror. En metod som eventuellt skulle kunna vara tillämpbar är termisk desorption in situ (ISTD) baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH). PFOS, PFOA och PFHxS har kokpunkter inom det temperaturintervall (100-500 °C) som utgör arbetstemperatur vid elektrisk konduktivitetssuppvärmning. Inom det amerikanska Superfundprogrammet finns ett antal fullskalebehandlingar rapporterade där ISTD baserad på elektrisk markuppvärmning tillämpats för efterbehandling av PCB-förorenad jord och grundvatten och där reduktionsgraden överstigit 99 %. Samtliga idag kända PCB-föreningar förångas vid en högre temperatur än både PFOS och PFOA.

ISTD baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) skulle i första hand kunna utgöra ett alternativ till ”pumpning och behandling” av källtermer med mycket höga halter av PFOS och PFOA. Kostnaden för att med hjälp av

elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) efterbehandla en källterm med en areal och en djuputbredning ungefär motsvarande den gamla brandövningsplatsen vid f.d. F18 Tullinge flygflottilj (areal=2500 m² djup=10 meter) kan uppskattas till storleksordningen 20 Mkr, vilket ungefär motsvarar en behandlingskostnad av 800 kr/m³. Denna kostnad kan t.ex. ställas i relation till pumpning och behandling av motsvarande källterm som under en 10-årsperiod sannolikt skulle uppgå till storleksordningen 10-15 Mkr, men utan att uppnå de gränsvärden som idag finns föreslagna som generella grundvattenkriterier avseende perfluorerade ämnen. Kostnaden för termisk desorption in situ kan också jämföras med schaktsanering och omhändertagande vid deponi för icke-farligt avfall som storleksordningsmässigt brukar hamna inom intervallet 500-1000 kr/m³. Om de PFOS-förorenade massorna betraktas som farligt avfall, vilket ännu inte är klarlagt eftersom svenska bedömningsgrunder saknas, kan behandlingskostnaden för schaktsanering med efterföljande omhändertagande sannolikt komma överstiga 2000 kr/m³.

Beträffande Försvarsmaktens fortsatta efterbehandlingsarbete rörande PFC-förorenade mark- och vattenområden kan sammanfattningsvis följande rekommendationer ges:

- Av de in situ-behandlingsmetoder som diskuteras i avsnitt 8 är det i stort sett endast termisk desorption in situ (ISTD) baserad på elektrisk konduktivitetssuppvärmning (ECH) som bedöms kunna utgöra ett möjligt behandlingsalternativ för perfluorerade ämnen i jord och grundvatten. Det kan således finnas anledning för Försvarsmakten att i en fördjupad metodstudie närmare utreda tillämpbarheten för ISTD/ECH, dels genom teoretiska studier och dels genom begränsade försök/tester med metoden i bänk- eller pilotskala.
- Schaktsanering av PFC-förorenad jord bör tillämpas restriktivt och endast efter föregående undersökning av de aktuella jordarnas lakningsbenägenhet avseende perfluorerade ämnen. Lakningsegenskaperna bör företrädesvis undersökas med hjälp av kolonnförsök (EN 14405 eller motsvarande) i laboratorieskala. I de fall hög lakningsbenägenhet föreligger och en akut risk för spridning och påverkan på skyddsvärd yt- eller grundvattenrecipient befaras kan schaktsanering övervägas. Tillämpning av schaktsanering måste dock alltid vägas mot risken för att förorenings- och spridningssituationen tillfälligt eller permanent kan försämrats som en följd av att PFC-föroreningsarnas mobilitet ökar i samband med markingreppet. Mot bakgrund därav bör schaktsanering alltid tillämpas i kombination med spridningsbegränsande efterbehandlingsmetoder som t.ex. skyddspumpning eller vertikala barriärer.
- Innan eventuella schaktsaneringsåtgärder tillgrips bör alltid en helhetsbedömning göras avseende hur de PFC-förorenade massorna hanteras/-omhändertas vid den tilltänkta mottagningsanläggningen. Transport av PFC-förorenade massor till kommunala eller privatägda avfallsupplag för icke-farligt avfall bör ske restriktivt och endast om anläggningsägaren kan säkerställa att massorna deponeras/omhändertas med metodik som inte riskerar att medföra framtida föroreningspåverkan på känsliga ytvatten- eller grundvattenrecipienter. Miljöpåverkan vid omhändertagande/deponering ska alltid vägas mot den förväntade miljöpåverkan om de PFC-förorenade massorna tillåts ligga kvar utan åtgärd (=nollalternativet).
- Det finns i den internationella efterbehandlingslitteraturen inget stöd för att pumpning och behandling av PFC-förorenat grundvatten skulle utgöra en miljösäker och långsiktigt hållbar efterbehandlingsmetod. Pumpning och

behandling bör därför tillämpas restriktivt och i första hand bör efterbehandlingsinsatserna rörande förorenade grundvattenakviferer inriktas mot att skydda berörda vattentäkter genom installation av lämpliga filterutrustningar. Hittills har kolfilterkolonner baserade på granulärt aktiverat kol (GAC) av typen filtrisorb 400 och filtrisorb 600 visat sig vara de mest miljö- och kostnadseffektiva filtertyperna för att avskilja PFOS och PFOA från PFC-förorenat grundvatten. Nyare studier visar att motsvarande reningsgrad kan uppnås med omvänd osmos-filtrering baserad på nano- och tunnfilmsteknologi. Även sonokemisk behandling med ultraljud kan i framtiden komma att utgöra ett behandlingsalternativ. Det finns således anledning att beträffande skydd av enskilda och kommunala vattentäkter inventera och fortlöpande följa teknikutvecklingen vad gäller vattenbehandling/filtrering och inte slentrianmässigt välja kolfilter som vattenbehandlingsmetod.

- Försvarsmakten har som verksamhetsutövare enbart ett ansvar att åtgärda de föroreningar som härrör från den egna verksamheten. Då reningsfilter installeras i kommunala eller privata vattentäkter som förorenats av perfluorerade ämnen från Försvarsmaktens verksamhet är det viktigt att noggranna GC-MS-screeninganalyser utförs på det aktuella grundvattnet för att klarlägga de perfluorerade ämnenas andel av det totala föroreningsinnehållet. Kolfilter, liksom filter baserade på nanofiltrering eller omvänd osmos, avskiljer i stort sett alla typer av organiska föroreningsämnen från råvattnet. Kontrollprogram för kommunala vattentäkter brukar dock i regel enbart omfatta de ämneskategorier som finns upptagna i Livsmedelsverkets gränsvärden för dricksvattenkvalitet. Organiska föroreningsämnen som normalt inte undersöks inom ramen för gällande kontrollprogram således kan belasta reningsfiltren. Detta bör beaktas då kostnad för installation och drift av reningsfilter för att reducera halterna av perfluorerade ämnen ska fördelas mellan Försvarsmakten och den berörda vattentäktsägaren.