



Hva er spesielt med PFAS-forurensningen i Tyrifjorden – Utslipp fra papirproduksjon og konsentrasjoner i vann, sediment og biota

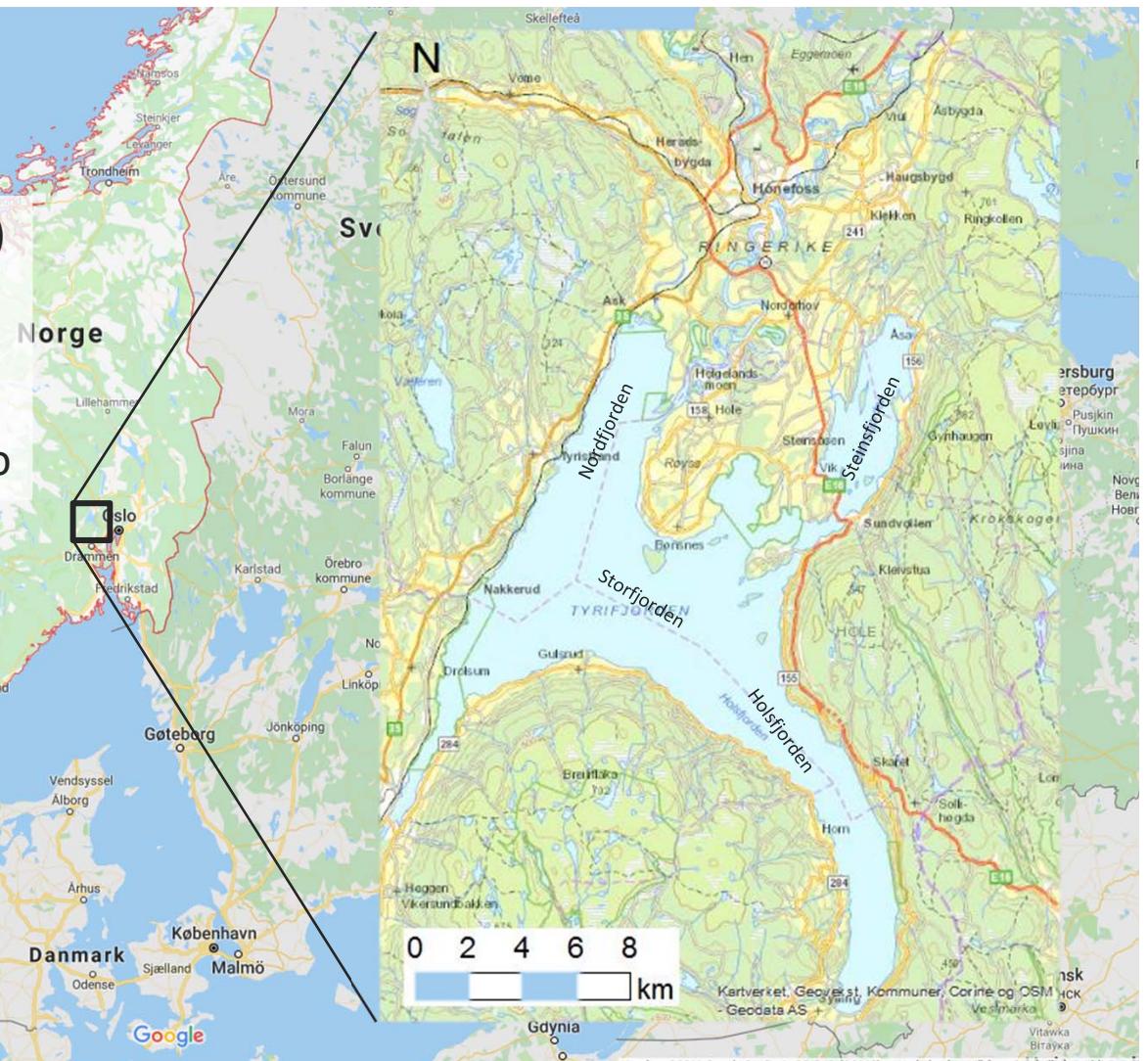
Sarah Hale, Gøril Aasen Slinde, Håkon Austad Langberg, Hans Peter Arp, Gijs Breedveld, Åse Høisæter (NGI), Morten Jartun, Thomas Rundberget (NIVA), Eivind Farmen og Bård Nordbø (Miljødirektoratet)

sarah.hale@ngi.no

Tyrifjorden



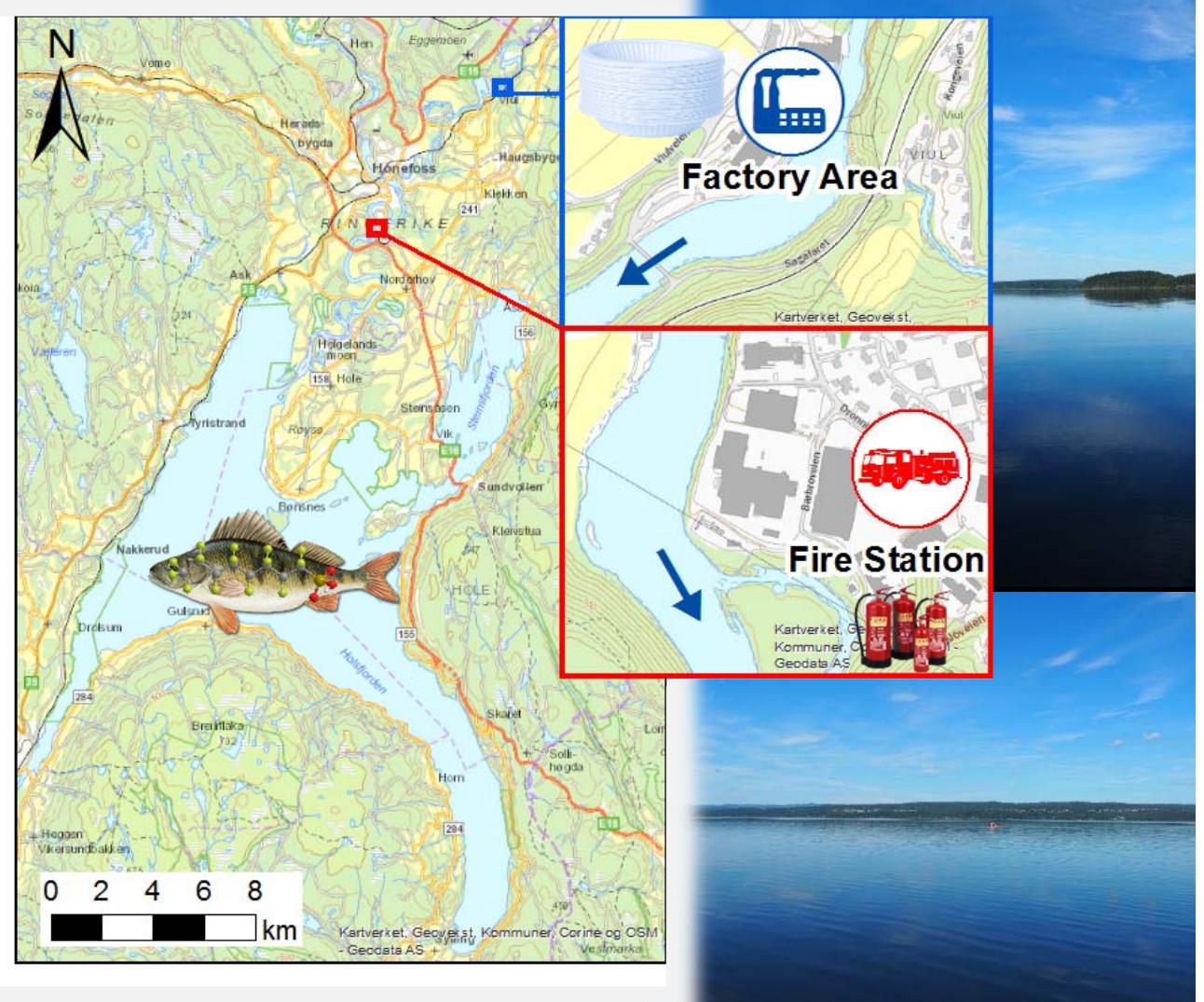
- ↗ Femte største innsjø (137.4 km²)
- ↗ Maks dybde: 295 m
- ↗ Volum: 13 km³
- ↗ 63 meter over havet
- ↗ Reserve drikkevannskilde til Oslo





Tyrfjorden

- ↗ NGI fant i **2017** – to hovedkilder:
 - fabrikk for engangs papirkopper og tallerkener (stengt 2013)
 - brannstasjon (nedstrøms for fabrikken)



PFAS-historie

PFAS i
brannskum
(AFFF) (ca. 1950)

PFCA-basert AFFF ble brukt
av militærer i USA (fram til
ca. 1975)

FTMAP i papirprodukter
(1995)

PFOS-basert brannskum
utfaset i Norge. Erstattet
av 6:2 FTS basert skum
(2007)

Utfasing av all PFAS-
baserte brannskum i
Norge (2012-2013)

1960

1970

1980

1990

2000

2010

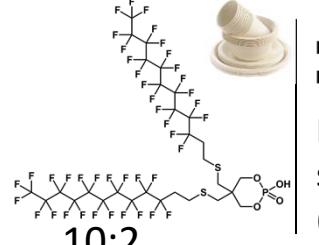
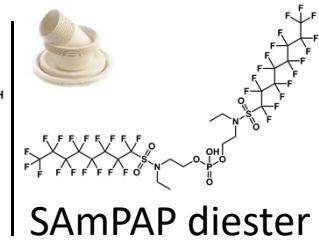
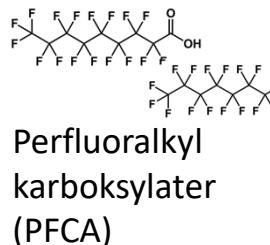
Teflon-stekepanner
(ca. 1960)

SAmPAP i papirprodukter
(1974)

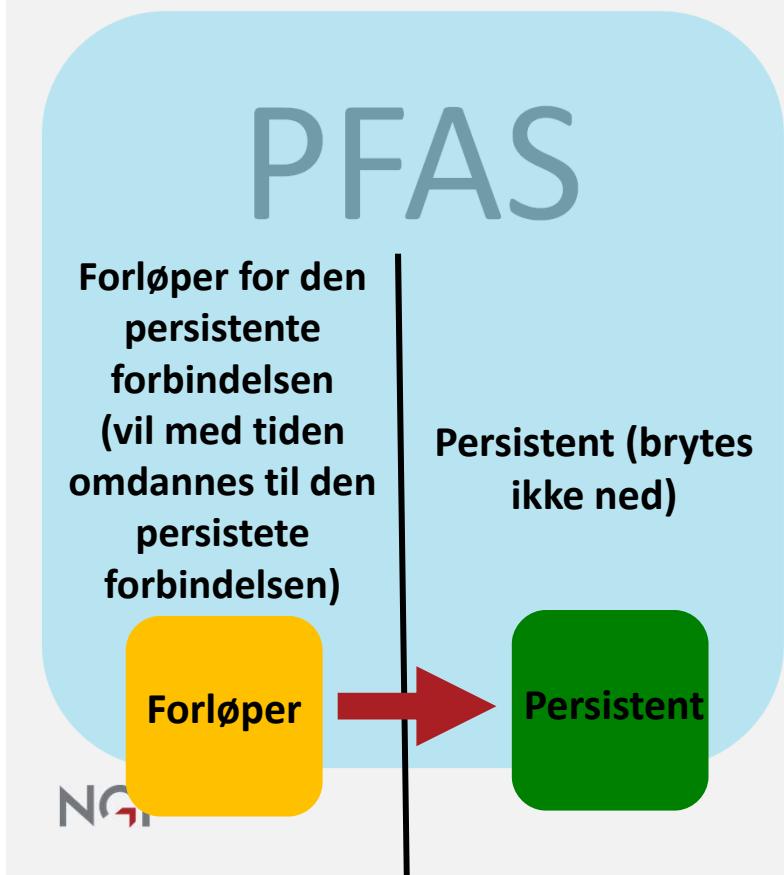
3M faser ut PFOS-
produksjon (2001)

PFOS inkludert i
Stockholm-
konvensjonen
(2009)

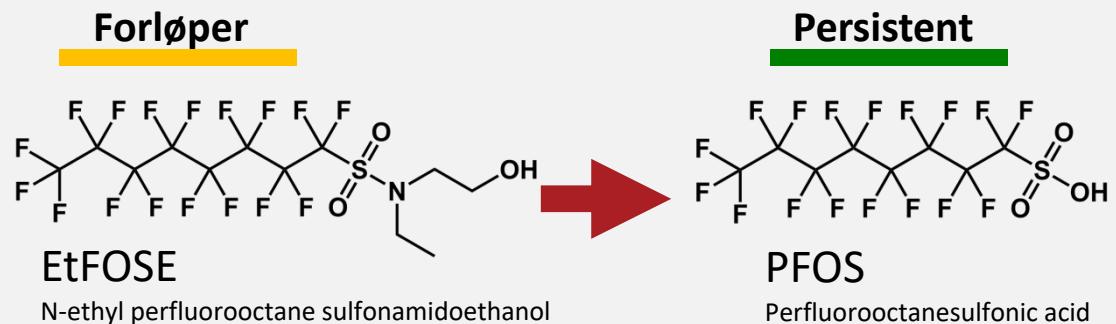
PFOA inkludert i
Stockholm-
konvensjonen
(2019)



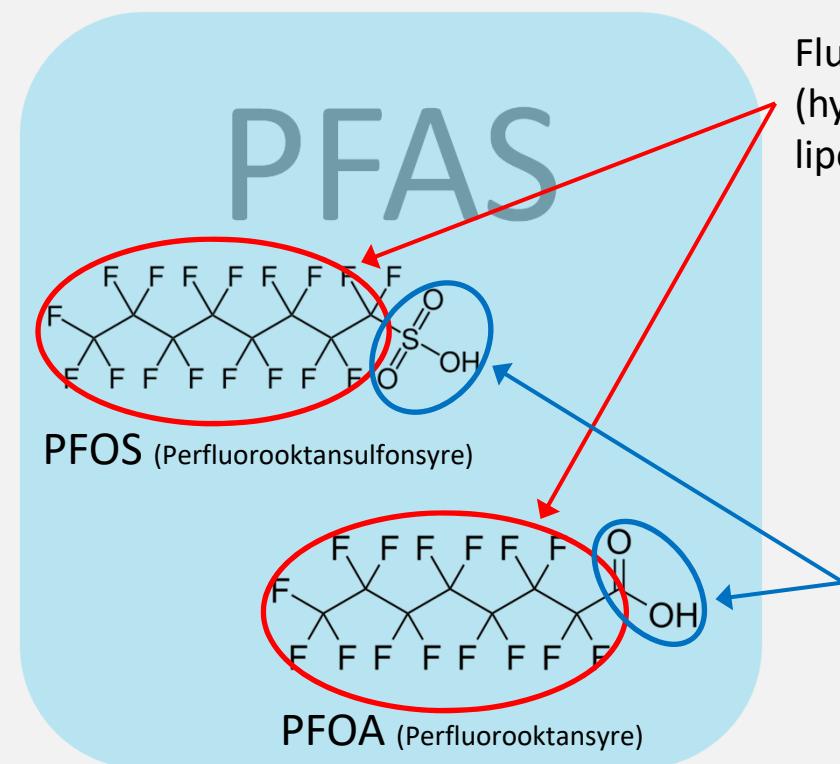
PFAS - persistens



- Tusenvis av PFAS
- Alle forbindelser er persistente i miljøet, eller er en forløper til persistente forbindelser
- PFAS i miljøet forsvinner ikke («forever chemicals»)



Perfluorinerte Alkylerte syrer (PFAA)



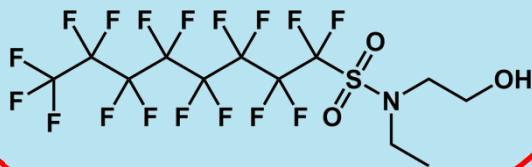
Fluorinert "hale"
(hydrofob og
lipofob)

Funksjonell gruppe (hydrofil)

- C-F binding = Ekstremt stabil
- Hydrofob og lipofob
- Bindes til spesifikke proteiner i kroppen
- Noen bioakkumulerer og biomagnifiserer

Forløperer til PFAA

PFAS

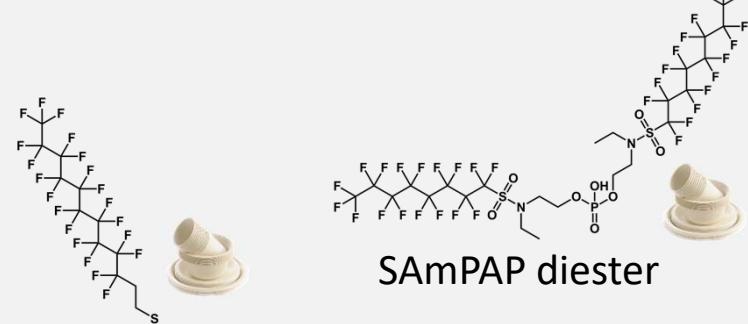


EtFOSE

N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol

Hydrofob

- ↗ Kan bli (bio)transformert til PFAA i miljøet
- ↗ Noen er nøytrale og hydrofobe



Feltarbeid og analyse - Tyrifjorden

Prøvetatte matrikser

- ↗ Sedimenter
- ↗ Vann
- ↗ Biota: Kreps og fisk

Analyse

- ↗ Målrettede analyser for PFAS (kjente forbindelser)
- ↗ Total extractable organic fluorine (ToF) – hvor mye PFAS er det vi ikke ser i de målrettede analysene?
- ↗ Biota: Stabile isotoper av karbon ($\delta^{13}\text{C}$) og nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) – vurdere karbonkilde og trofisk nivå
- ↗ Datering av sedimentkjerner



Analyserte PFAS forbindelser

Group	PFCA	PFSA	preFOS	FTSA
Analysed PFAS	PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFDODA, PFTDA, PFTeDA, PFPEDA, PFHxDA	PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUdS, PFDODA, PFTeS and PFTeS	PFOSA, me-PFOSA, et-PFOSA, me-PFOSE, et-PFOSE, FOSAA, me-FOSAA, et-FOSAA	4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, 10:2 FTS, 12:2 FTS, 14:2 FTS
Symbology colours	Blue, brown	Green	Yellow, light blue	Red

andre PFAS: 8Cl-PFOS, 4:2 F53B, 8:2 F53B, 7:3 FTAC, PFBSA, meFBSA,
etFBSA, PFPeSA, meFPeSA, etFPeSA, PFHxSA, meFHxSA, etFHxSA, PFHpSA,
meFHpSA and etFHpSA.

PFAS i sedimentter

- ↖ Lave konsentrasjoner ved brannstasjonen
- ↖ Konsentrasjoner av FTS and preFOS er høy sammenlignet med fluorinerte sulfon- og karboksylsyrer (PFSA og PFCA)
- ↖ Konsentrasjonsnivåer i innsjøen er høyest ved utløpet av Storelva



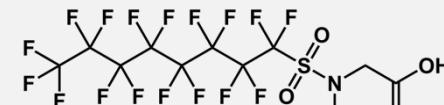
PFCA (Perfluoroalkyl karboksylsyrer)
(maks 25 µg/kg)



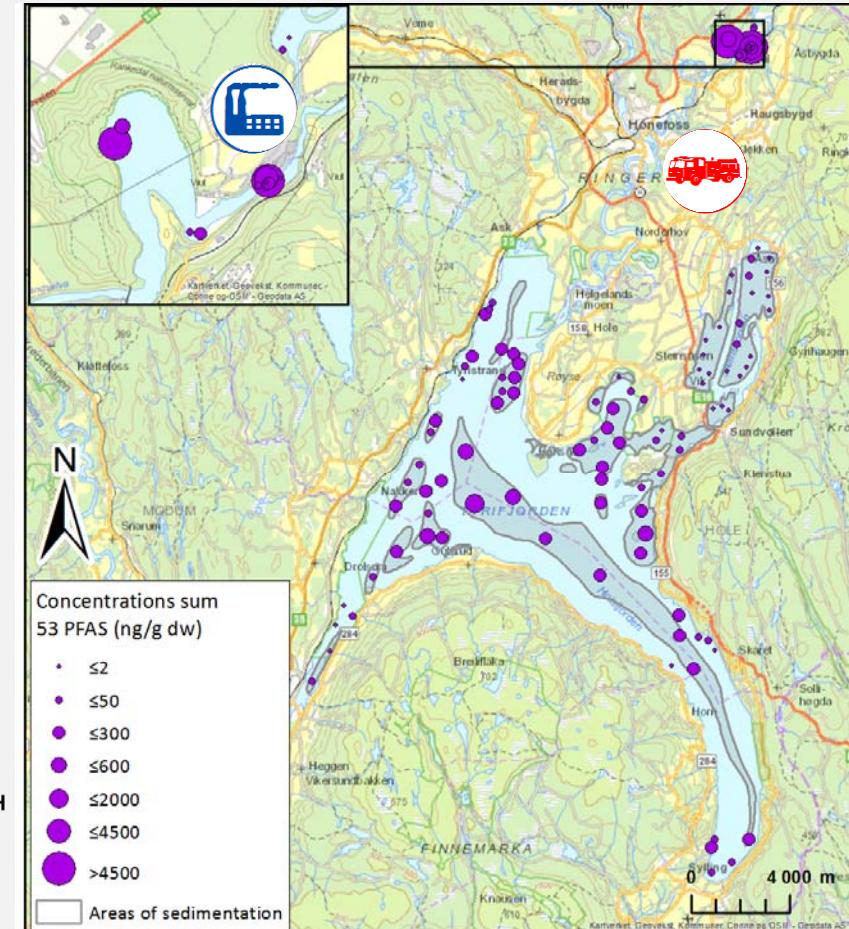
PFSA (Perfluoroalkyl sulfonsyrer)
(maks 25 µg/kg)

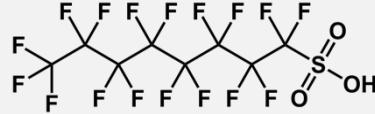


FTS (Fluorotelomer sulfonater)
(maks 509 µg/kg)

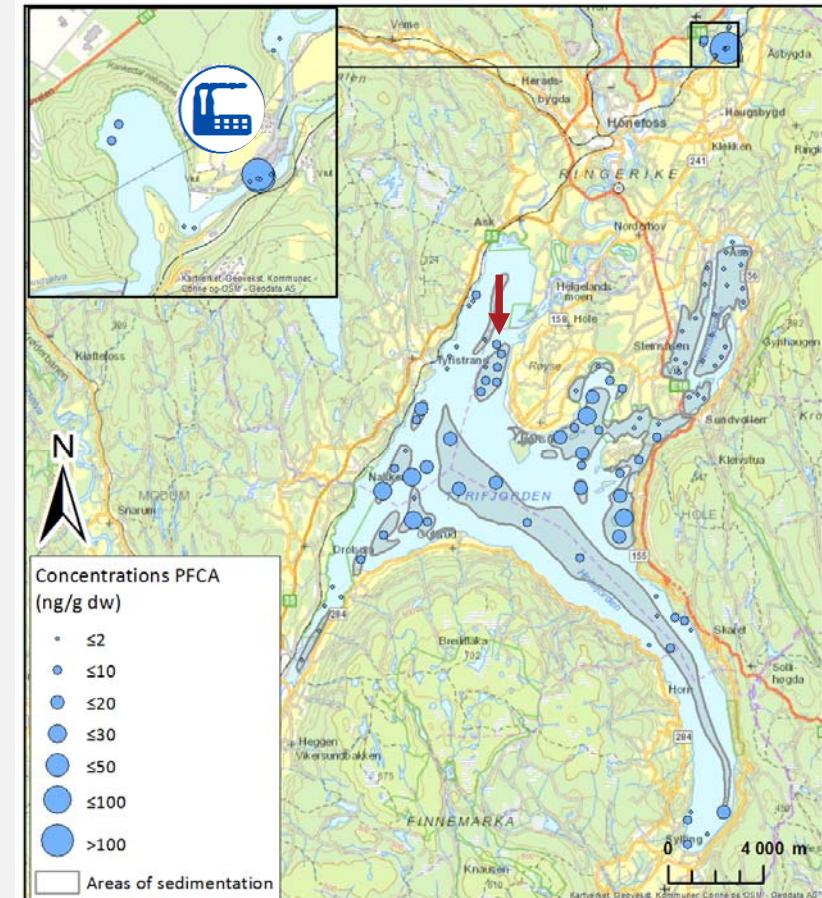
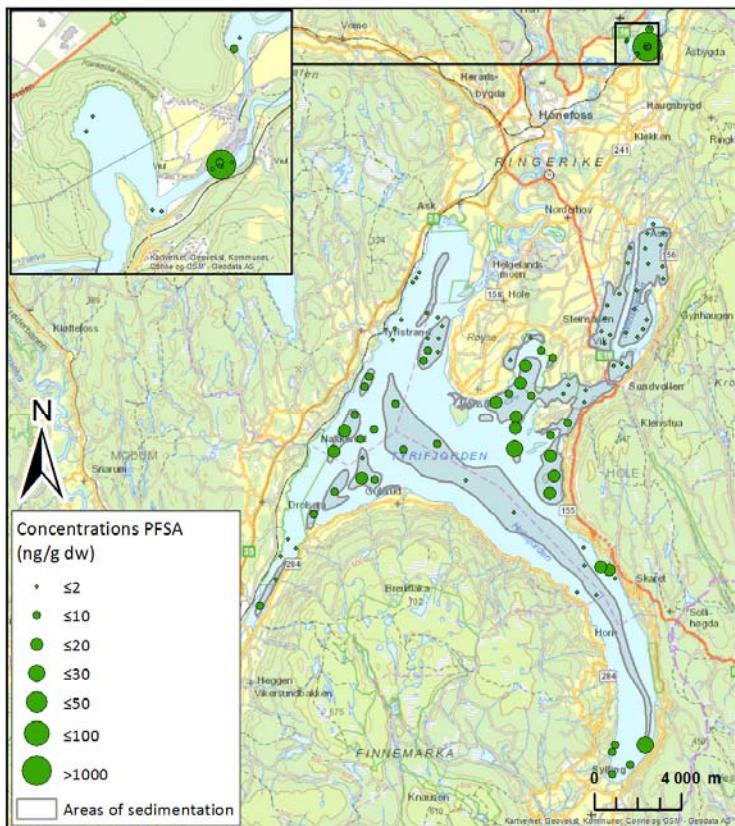


preFOS (f.eks. EtFOSAA)
(maks 178 µg/kg)



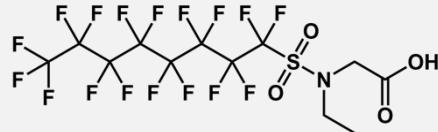


PFSA (Perfluoroalkyl sulfonates)

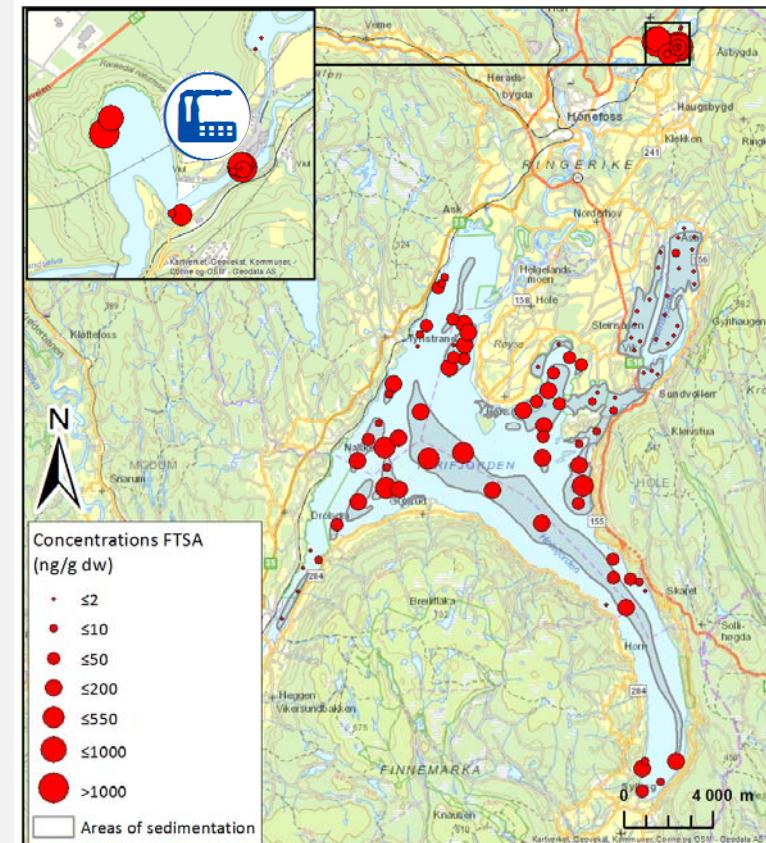
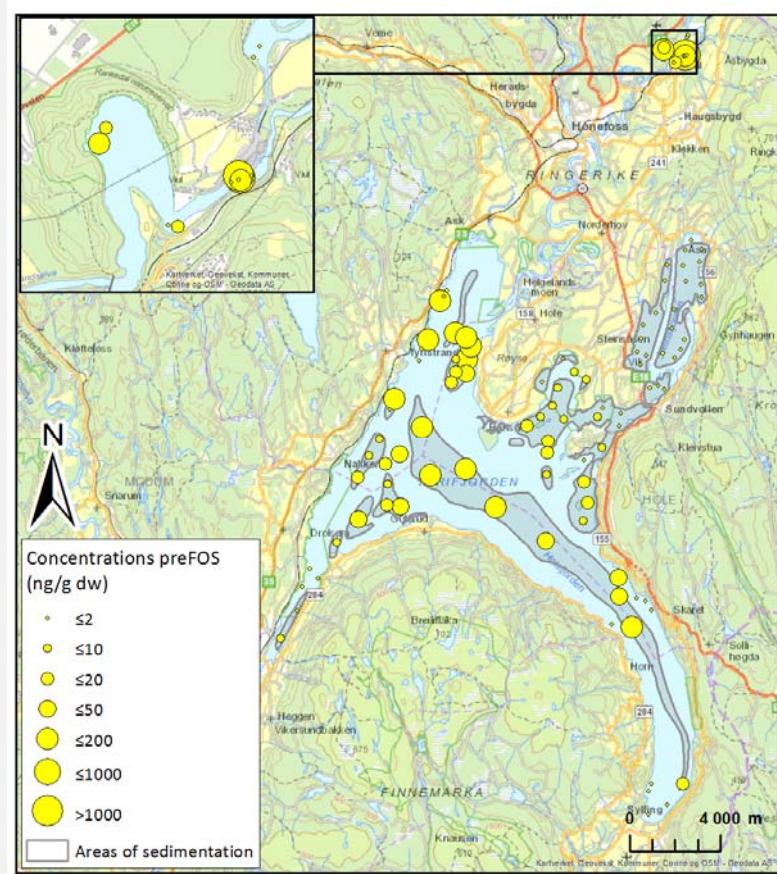


PFCA (Perfluoroalkyl carboxylates)





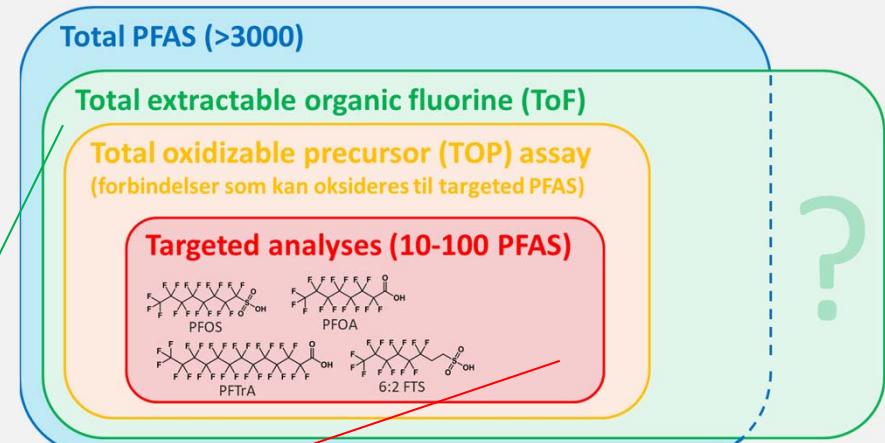
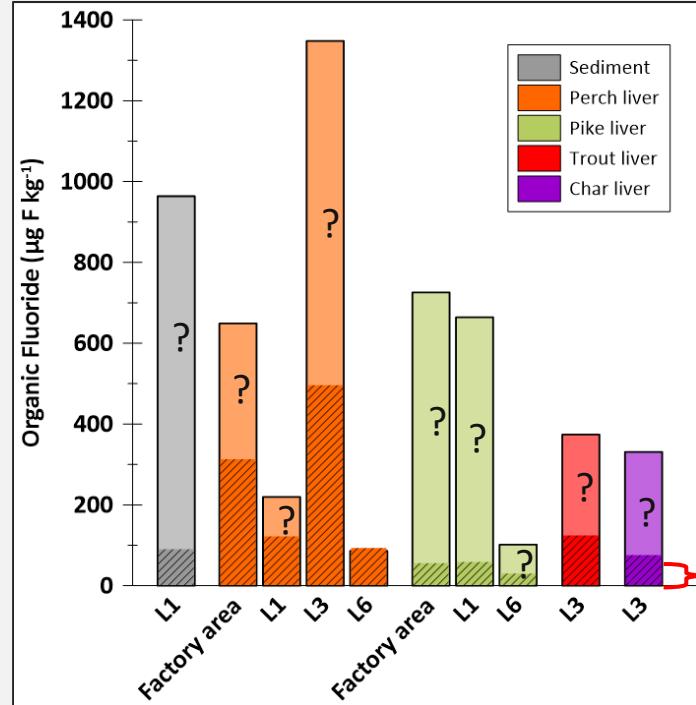
preFOS (e.g. EtFOSAA)



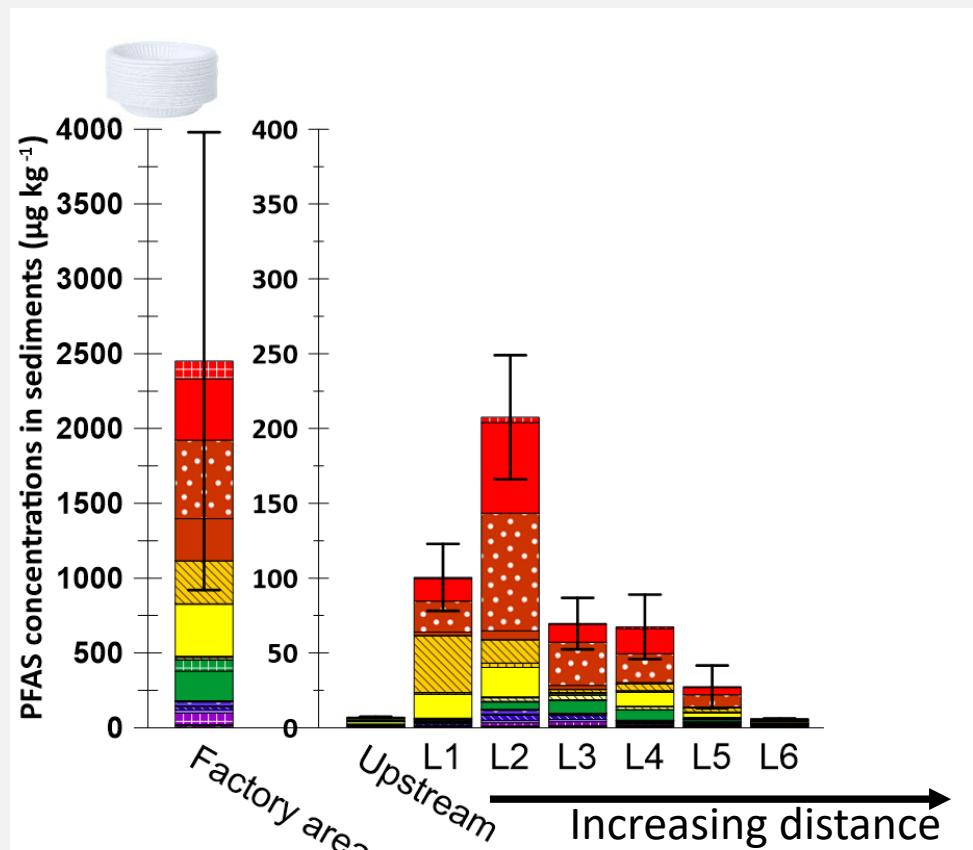
FTS (Fluorotelomer sulfonates)



Totale extractable organic fluorine



PFAS i sedimenter ved papirfabrikk og nedstrøms

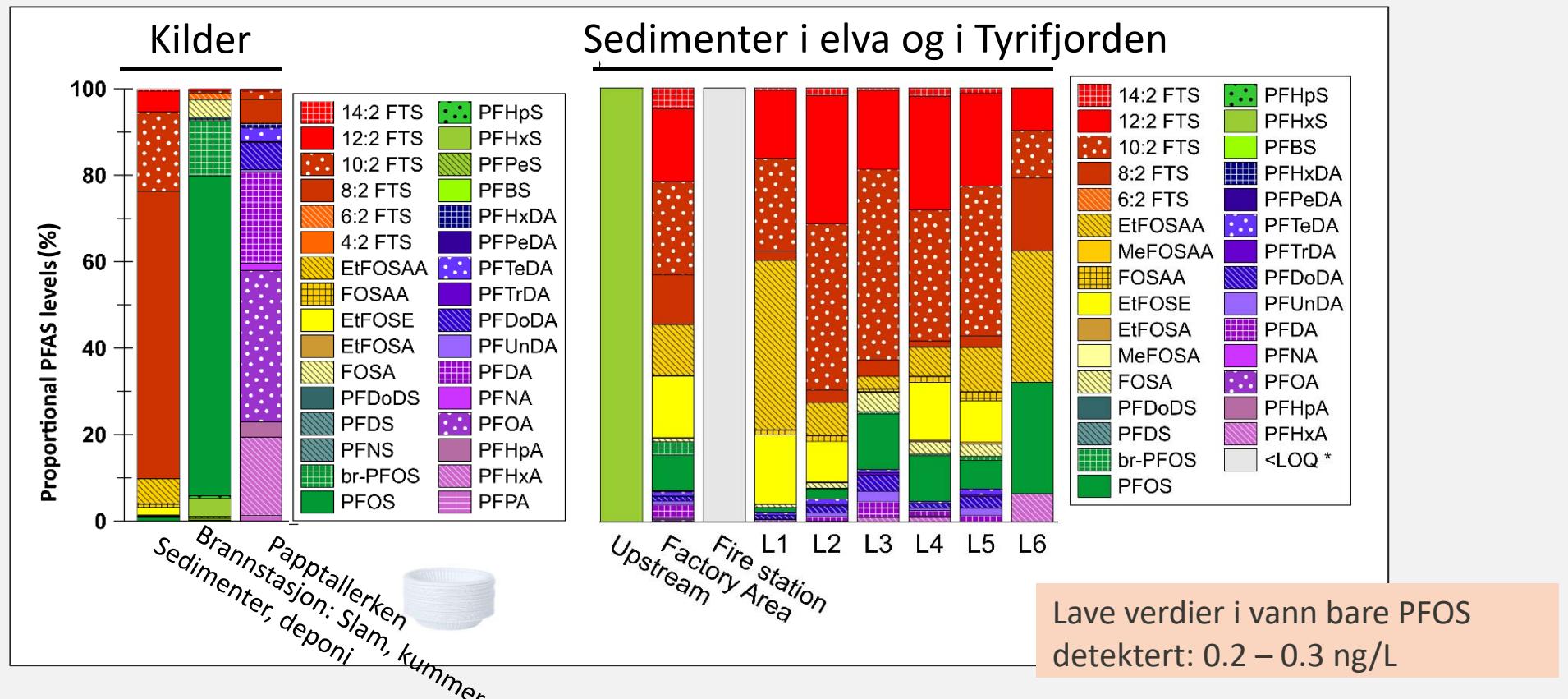


Sedimenter:

- ↗ Høyest nær fabrikkområdet
- ↗ Ved brannstasjonen var konsentrasjonsnivåene under deteksjonsgrensen
- ↗ Fordelingen domineres av preFOS (yellow) og fluorotelomer sulfonater (FTS) (red)
- ↗ Fordelingen er lignende nedstrøms (i elvesystemet og i Tyrifjorden) som ved fabrikken

Fluorinerte sulfonater (PFSA)	
Fluorinerte karboksylsyrer (PFCA)	
Fluortelomer sulfonater (FTS)	
Perfluoralkan sulfonamider (PFASA, preFOS)	

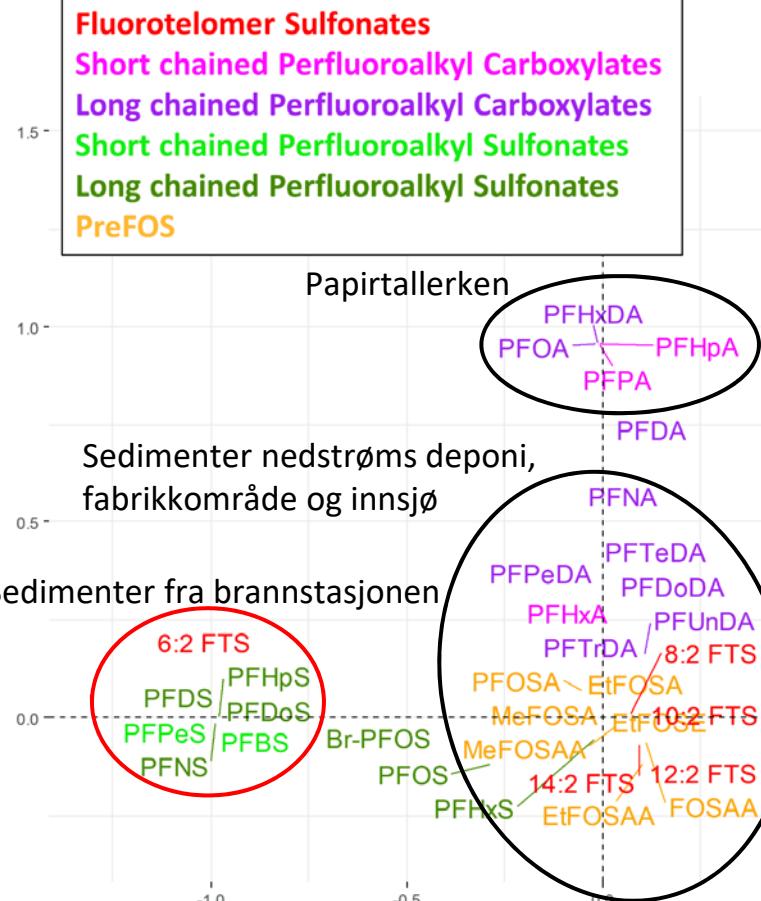
Sedimenter og potensielle kilder til PFAS-forurensning



Sedimenter – PCA-analyse

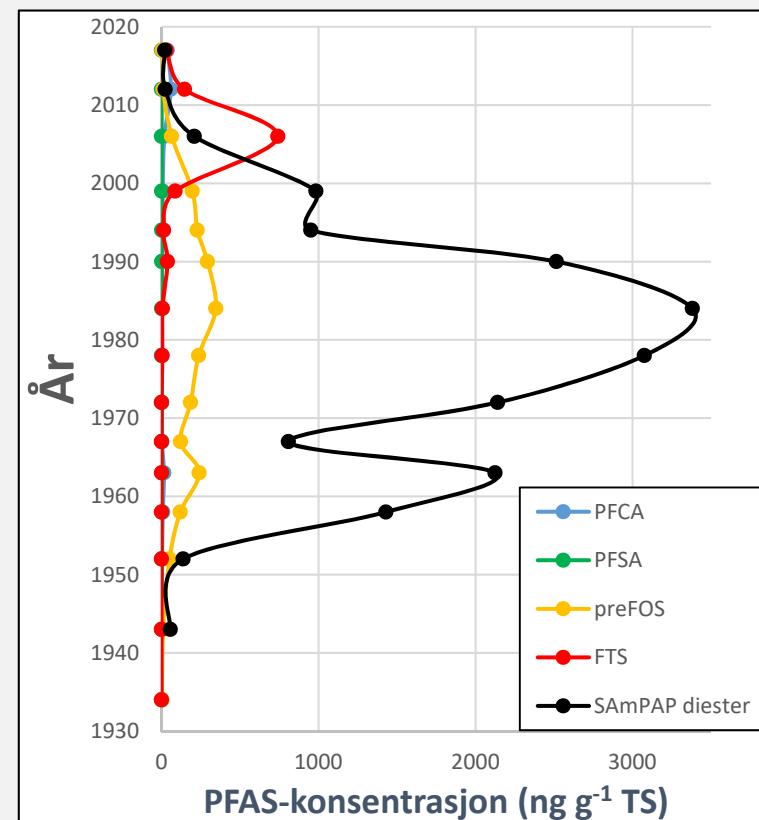
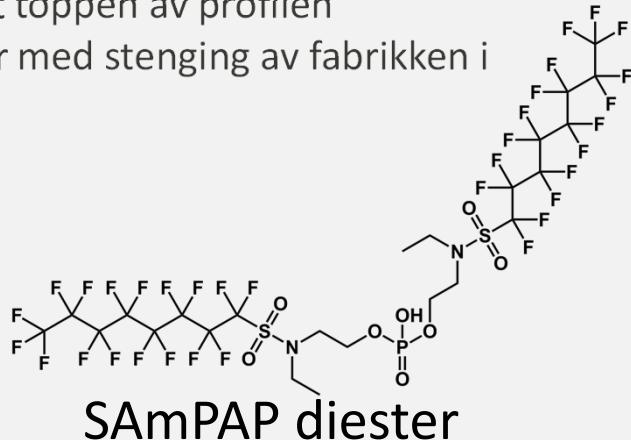
- PFAS-profiler i fire sedimentprøver fra brannstasjonen – forskjellig fra det en ser i sedimenter i elva og Tyrifjorden
- PFAS-profiler i biota og sedimenter ligner ikke på PFAS-utslipp fra brannskum-kilder

Principal component analysis (PCA)



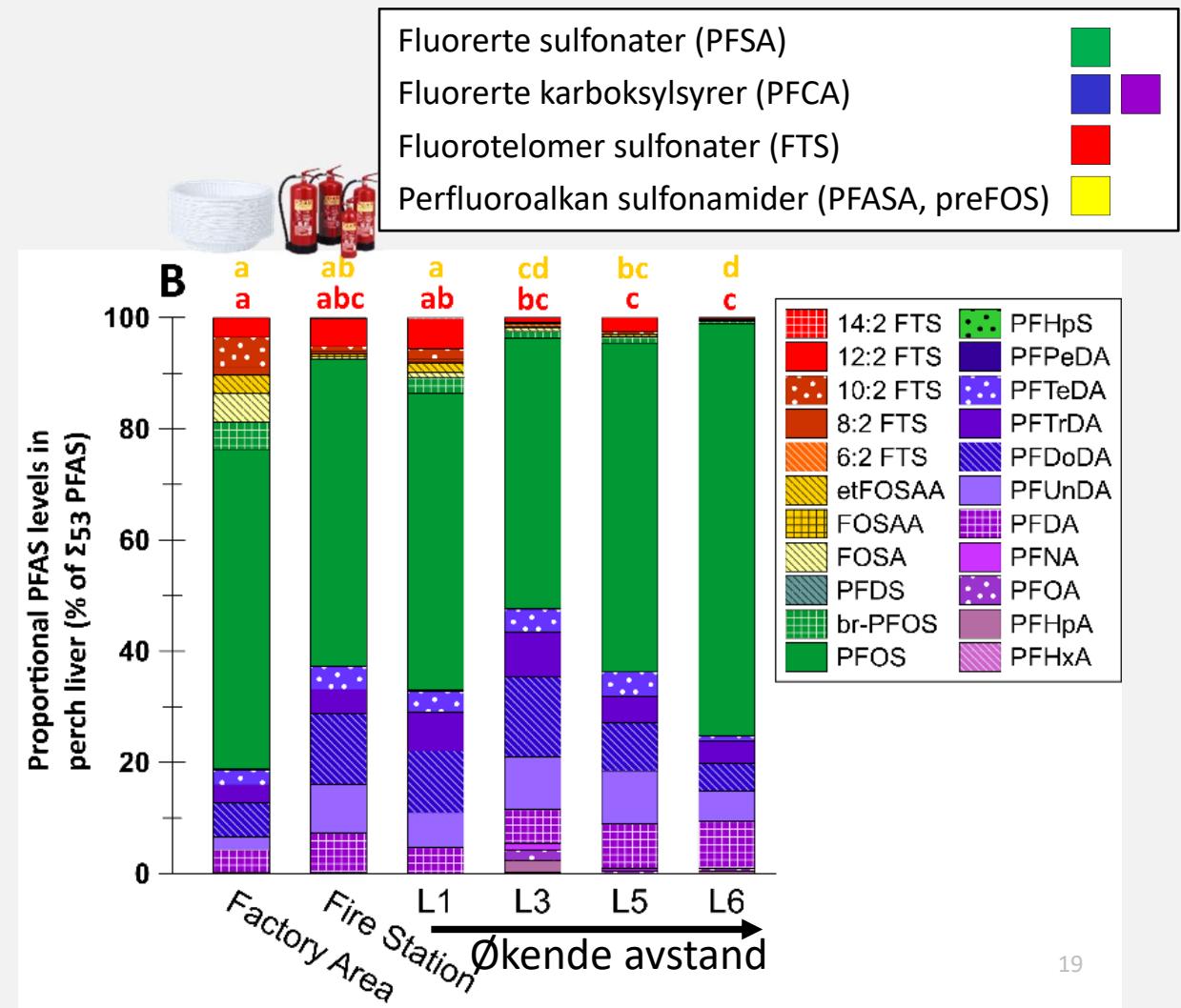
Datert sedimentkjerne

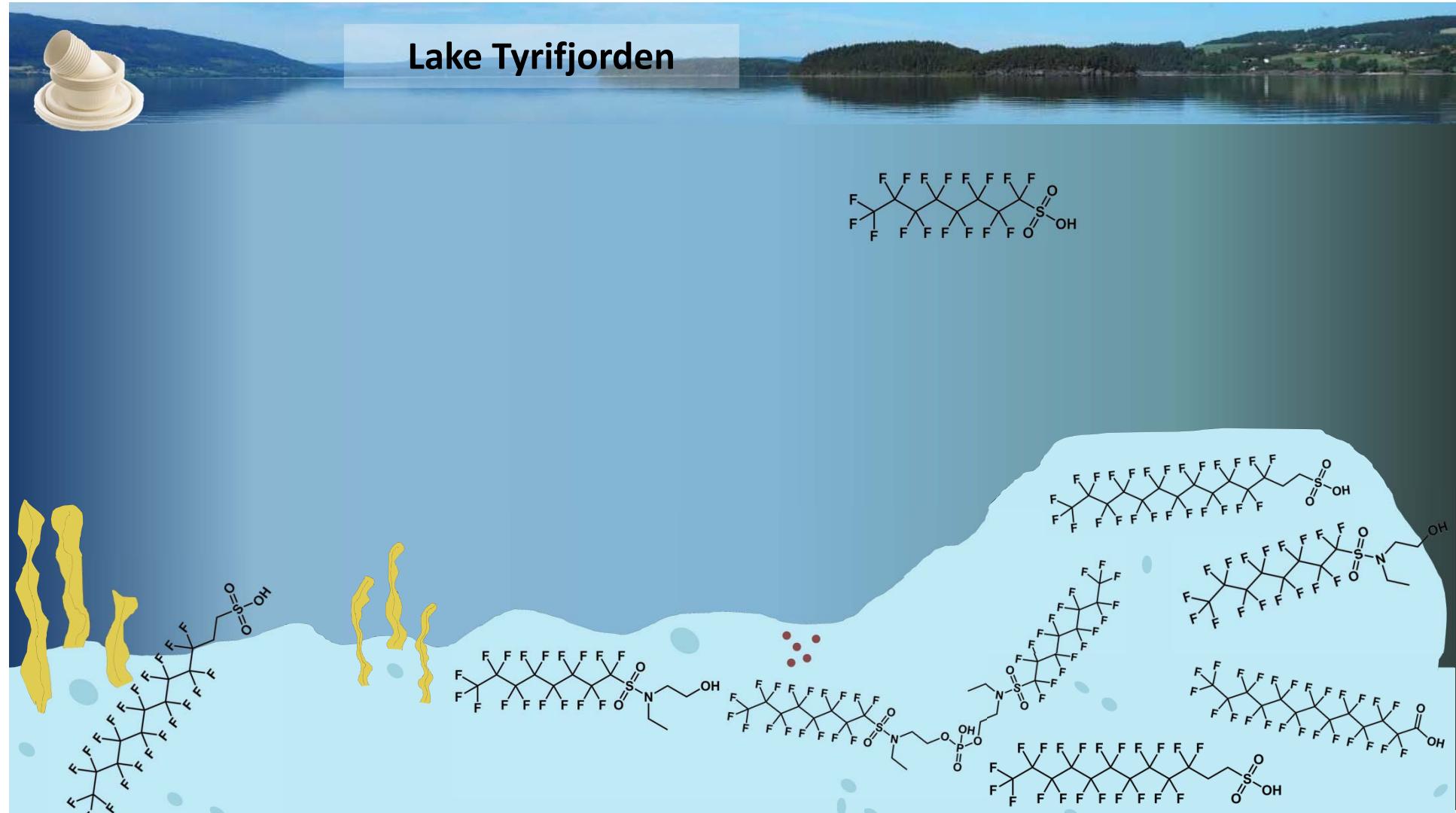
- Høyeste koncentrasjonstipper og kjent bruk av PFAS:
 - preFOS utsipp høyest i 1980's
 - preFOS tatt ut av bruk ca. 2002
 - FTS forbindelser dominerer fra 2000, top nådd ca. 2006.
 - Nedgang mot toppen av profilen sammenfaller med stenging av fabrikken i 2013.

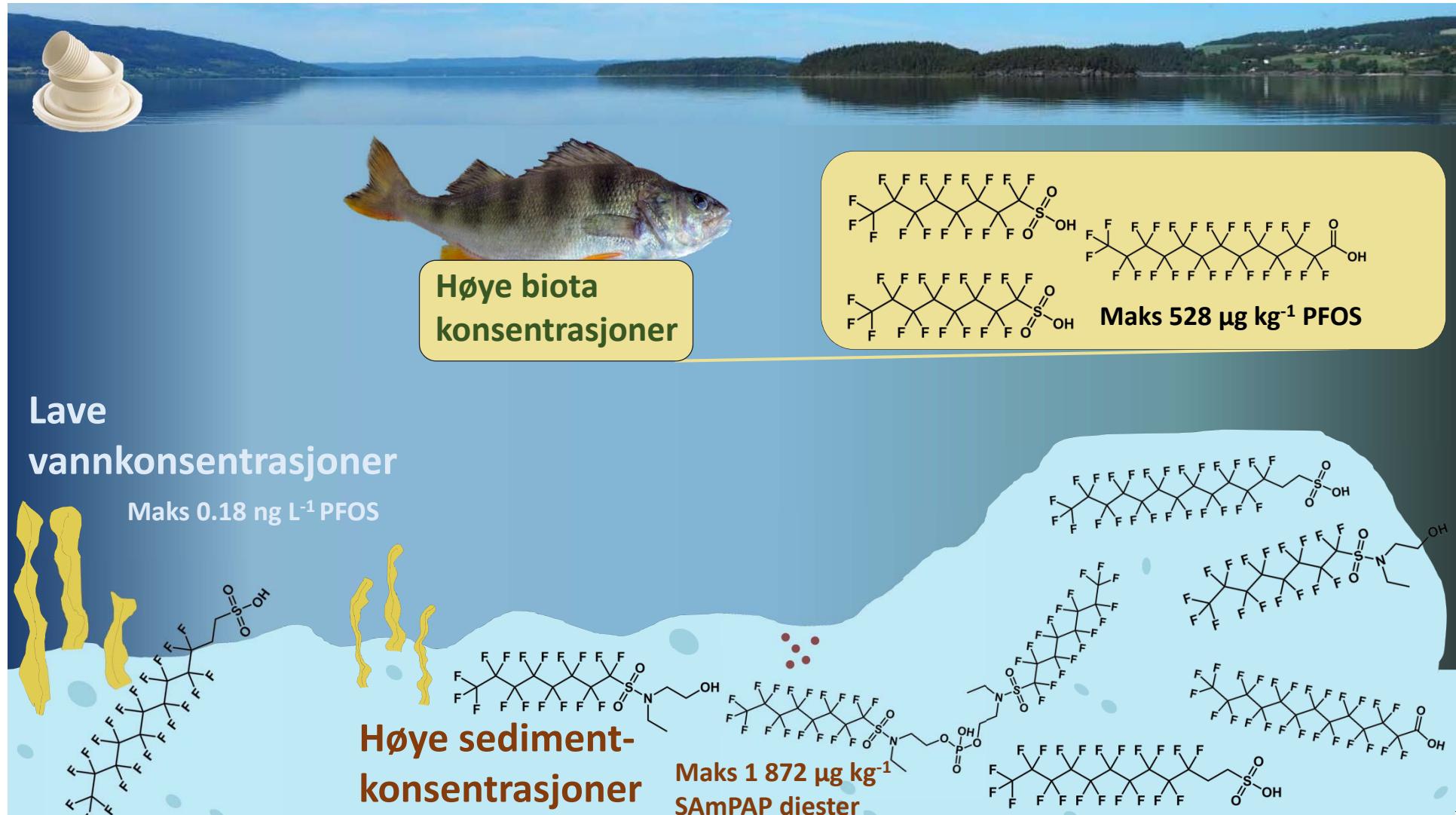


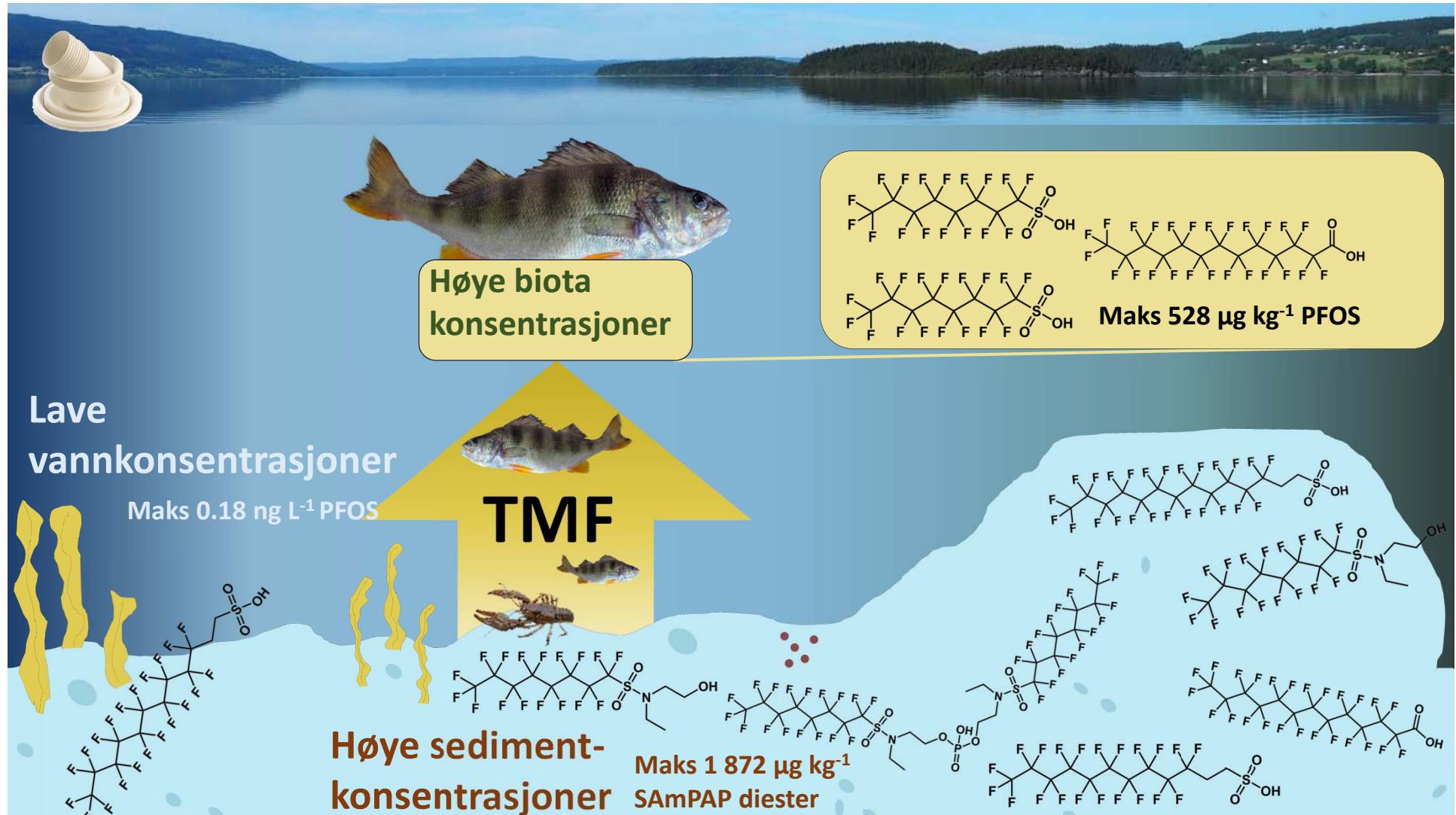
PFAS i biota

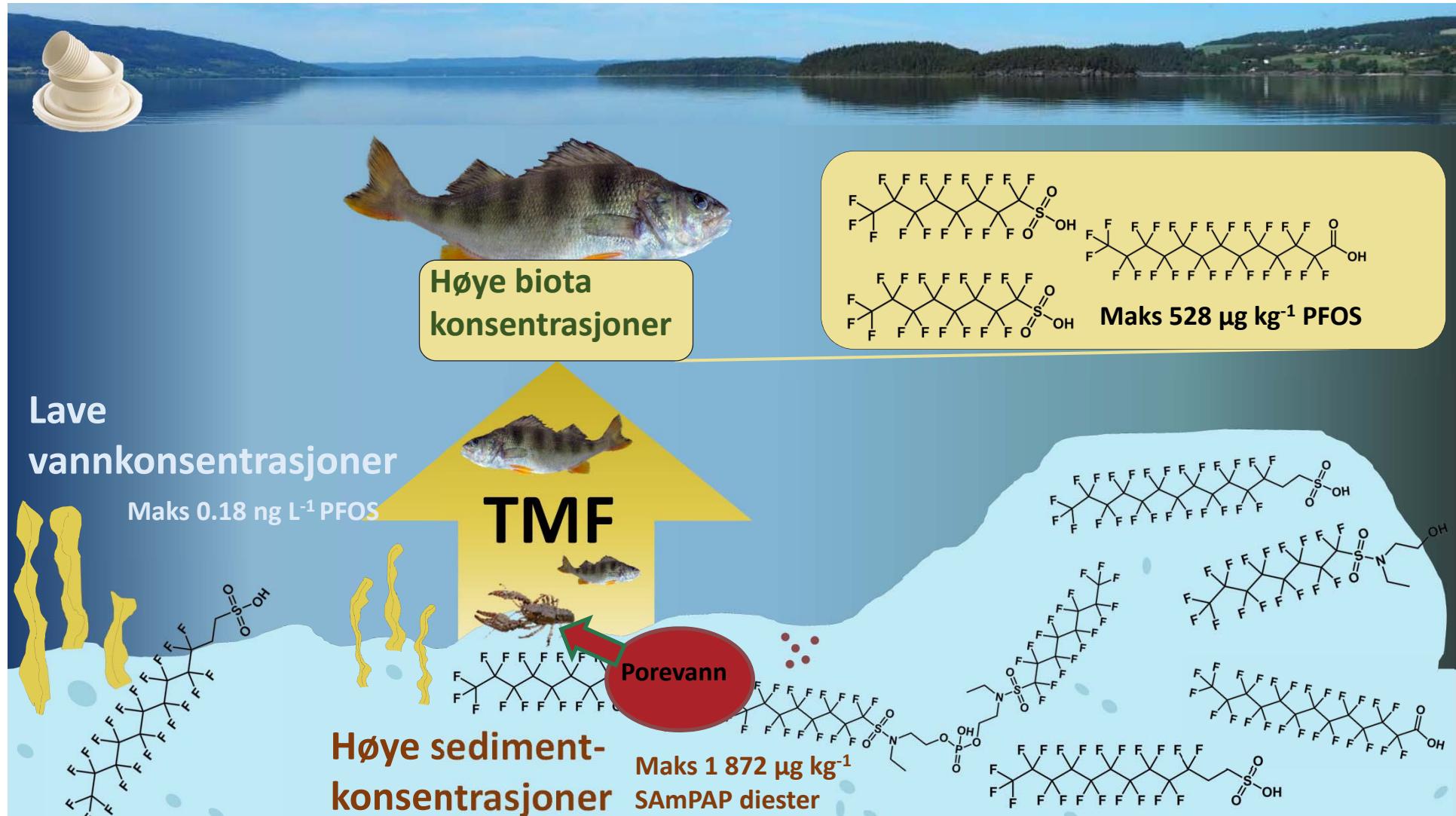
- ↗ Høyeste nivå ved fabrikken
- ↗ PFAS profil dominert av PFOS (green) og PFCA (blue/purple)
- ↗ FTS og preFOS bidraget til sum PFAS avtar med avstand fra fabrikken

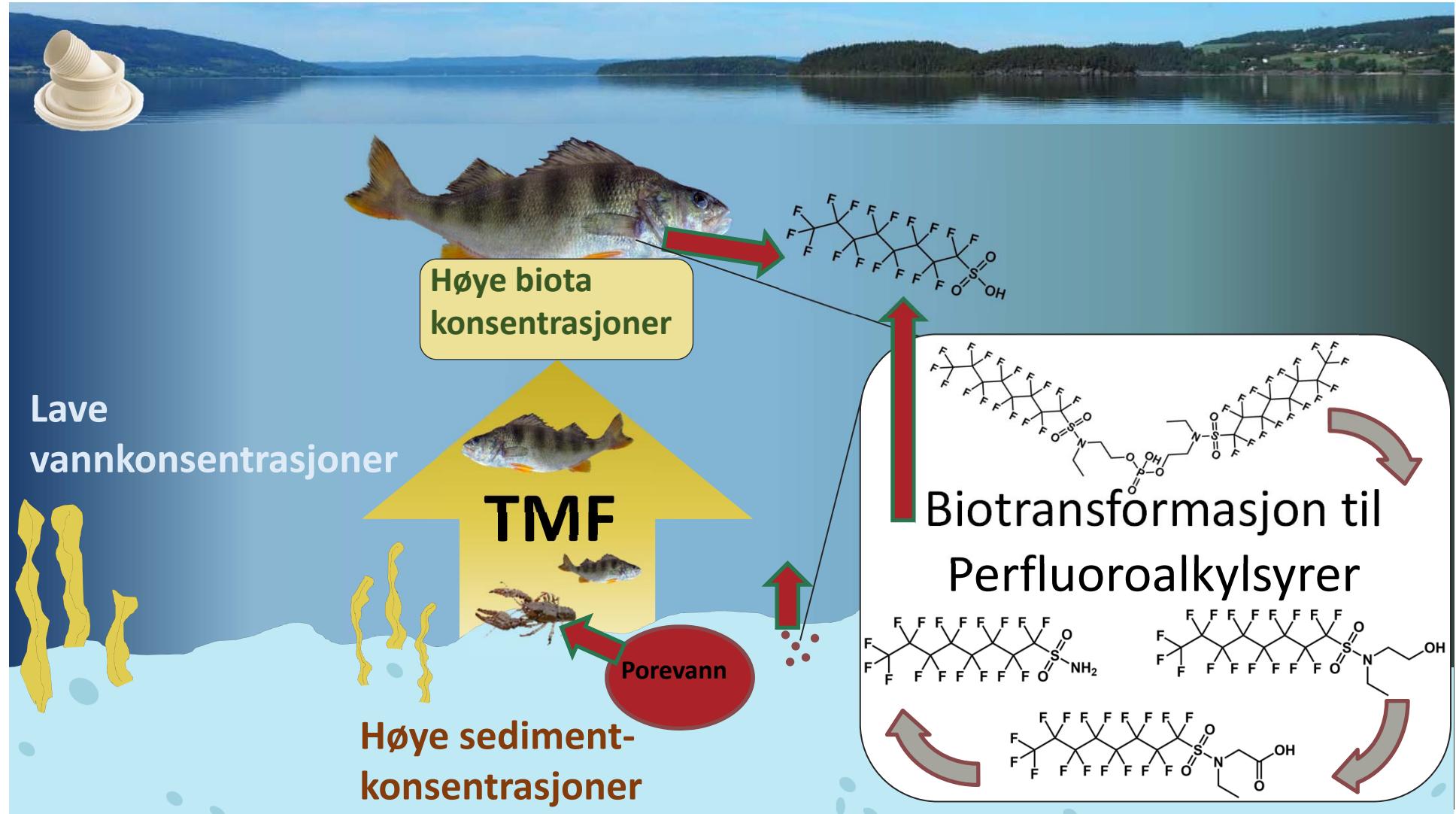












Oppsummering

- En fabrikk som har produsert papirprodukter er den største kilden til PFAS-forurensing til Tyrifjorden
- PFAS-profiler i miljøprøver (biota og sedimenter) er ikke sammenlignbare med andre kjente PFAS-kilder (AFFF og langtransportert forurensning)
- PFAS profil dominert av langkjedete PFCA, FTS, preFOS (inkludert SAmPAP diester) -> Lave nivåer i vann og relativt høyt i sedimenter
- Kjente og ukjente forløpere i sedimenter er hovedkilden til PFAS-forurensningen en ser i biota
- Sediment profil sammenfaller med historisk utslipp fra fabrikken





Finansiering fra NFR: prosjektnummer 268258

Takk for oppmerksomheten!

Spørsmål?

Nøkkelreferanser

Benskin, J. P.; Ikonomou, M. G.; Gobas, F. A. P. C.; Woudneh, M. B. and Cosgrove, J. R. (2012) 'Observation of a novel PFOS-precursor, the perfluorooctane sulfonamido ethanol-based phosphate (SAM-PAP) diester, in marine sediments', *Environmental Science & Technology*, 46(12), pp. 6505–6514. doi: 10.1021/es300823m.

Trier, X.; Granby, K. and Christensen, J. H. (2011) 'Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging', *Environmental Science and Pollution Research*, 18(7), pp. 1108–1120. doi: 10.1007/s11356-010-0439-3.

Zhang, S.; Peng, H.; Mu, D.; Zhao, H. and Hu, J. (2018) 'Simultaneous determination of (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol)-based phosphate diester and triester and their biotransformation to perfluorooctanesulfonate in freshwater sediments', *Environmental Pollution*, 234, pp. 821–829. doi: 10.1016/j.envpol.2017.12.021.



#påsikkergrunn

NORGES GEOTEKNISKE INSTITUTT
NGI.NO