

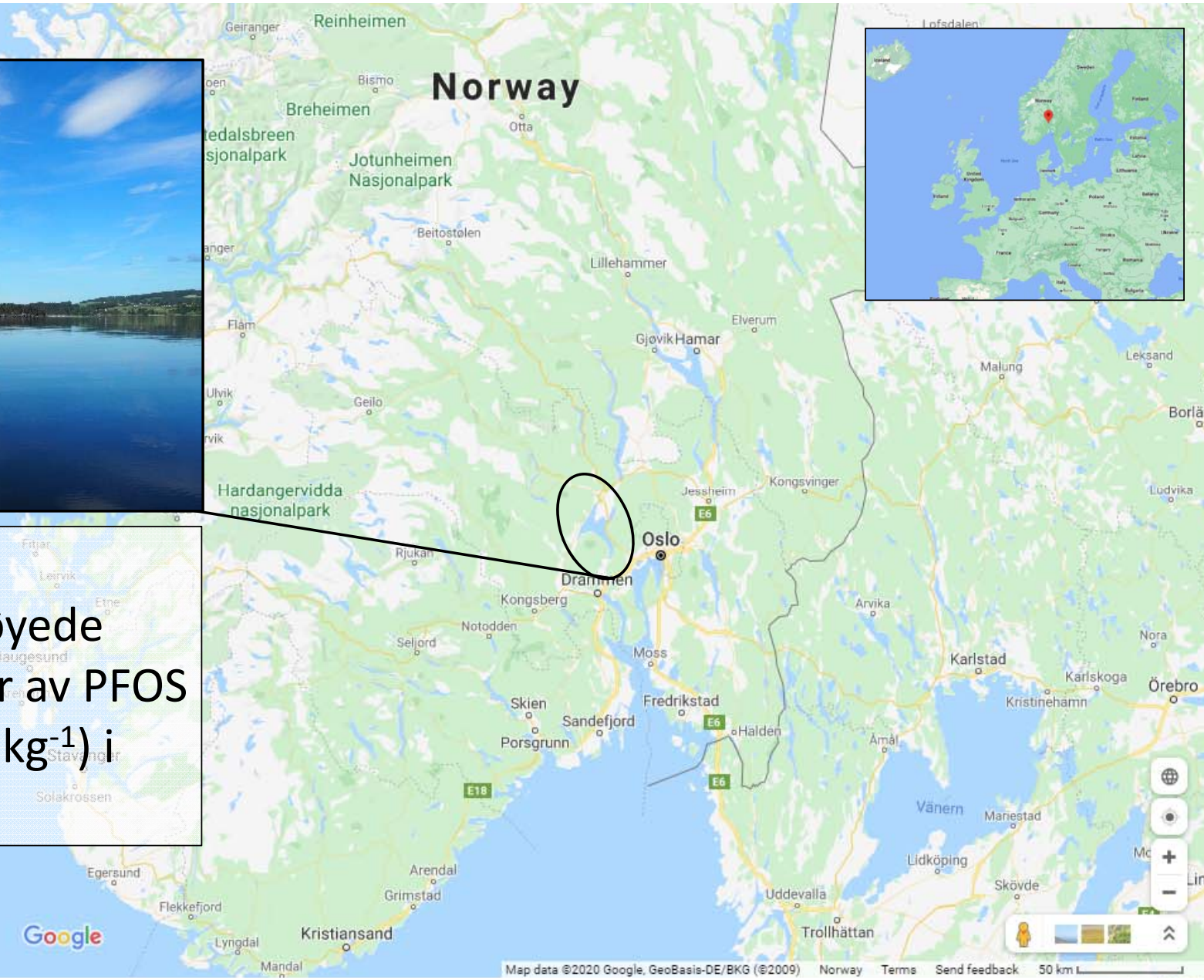
Papirindustrien – en stor, oversett kilde til PFAS-forurensning?

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



Tyrifjorden

↗ Rapportert om forhøyede konsentrasjonsnivåer av PFOS i abborlever ($183 \mu\text{g kg}^{-1}$) i 2015





Tyrifjorden

- Ukjent kilde til forurensning
- Brannstasjon siden 1980-tallet
- Produksjon av (PFAS-insatte) papirprodukter siden 1970-tallet. Fabrikken ble stengt i 2013.



PFAS-historie

PFAS i brannskum (AFFF) (ca. 1950)

PFOA-basert AFFF ble brukt av militæret 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

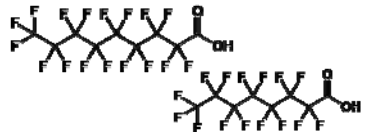
Teflon-stekepanner (ca. 1960)

SAmPAP i papirprodukter (1974)

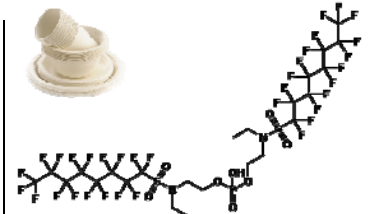
3M faser ut PFOS-produksjon (2001)

PFOS inkludert i Stockholm-konvensjonen (2009)

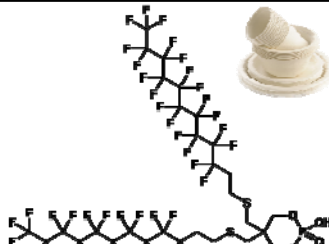
PFOA inkludert i Stockholm-konvensjonen (2019)



Perfluoralkyl karboksylater (PFCA)



SAmPAP diester



10:2 FTMAP



Perfluorooktan-sulfonsyre (PFOS)



PFAS - persistens

PFAS

Forløper for den persistente forbindelsen (vil med tiden omdannes til den persistente forbindelsen)

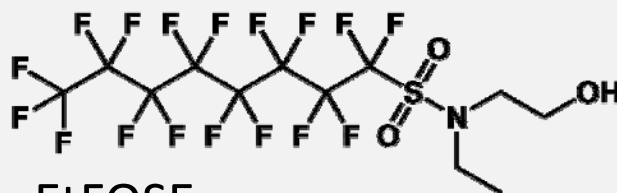
Forløper

Persistent (brytes ikke ned)

Persistent

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

Forløper



EtFOSE

N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol

Persistent

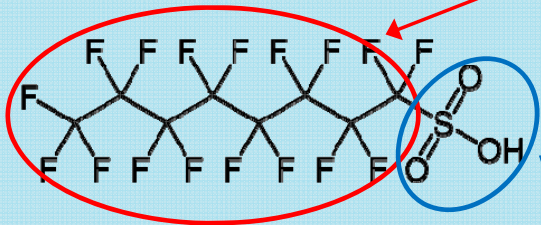


PFOS

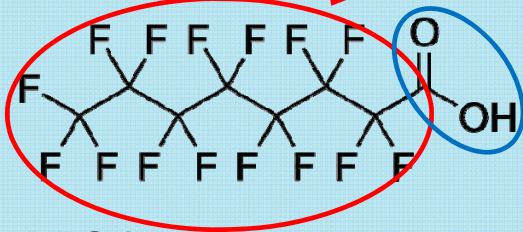
Perfluorooctanesulfonic acid

Perfluorinererte Alkylerte syrer (PFAA)

PFAS



PFOS (Perfluorooctansulfonsyre)



PFOA (Perfluorooctansyre)

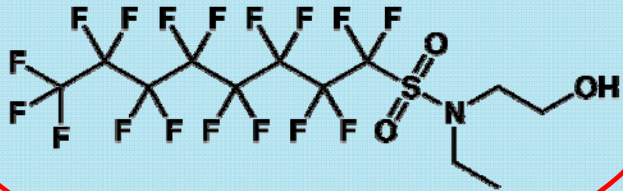
Fluorinert "hale"
(hydrofob og
lipofob)

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

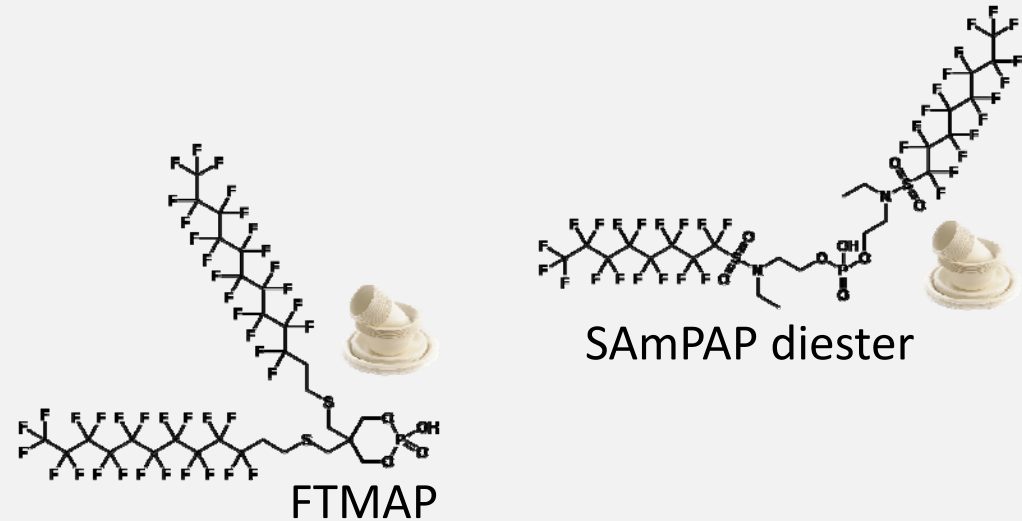


EtFOSE

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

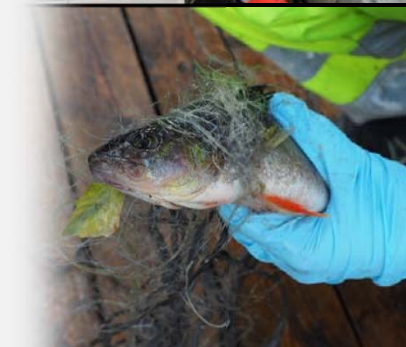
Analyse

- Målrettede analyser for PFAS (kjente forbindelser)
- Extractable organic fluorine (EOF) – 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 sedimentkjerter

Total PFAS (>4000)

Extractable organic fluorine (EOF)

Targeted analyses



PFAS i sedimenter

- 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)



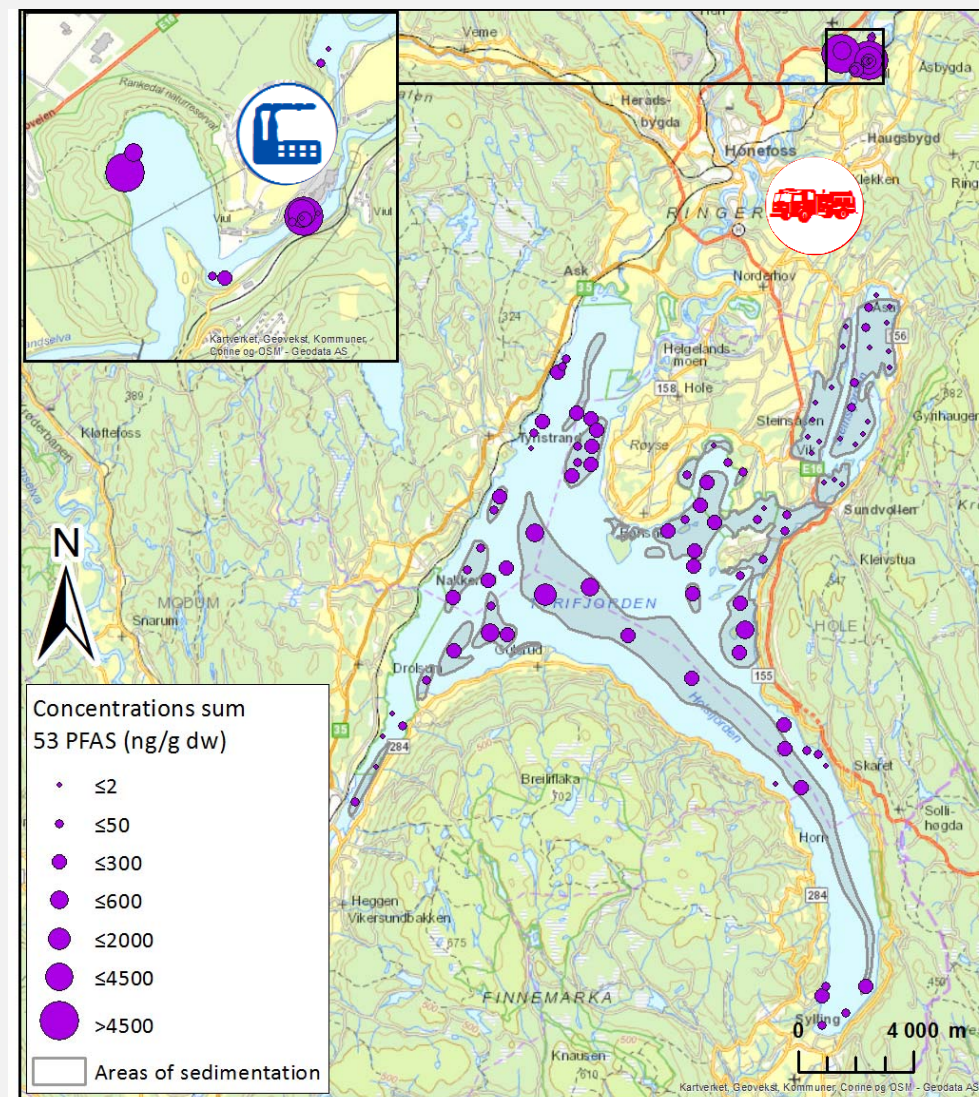
PFSA (Perfluoroalkyl sulfonsyrer)
(maks 25 µg/kg)



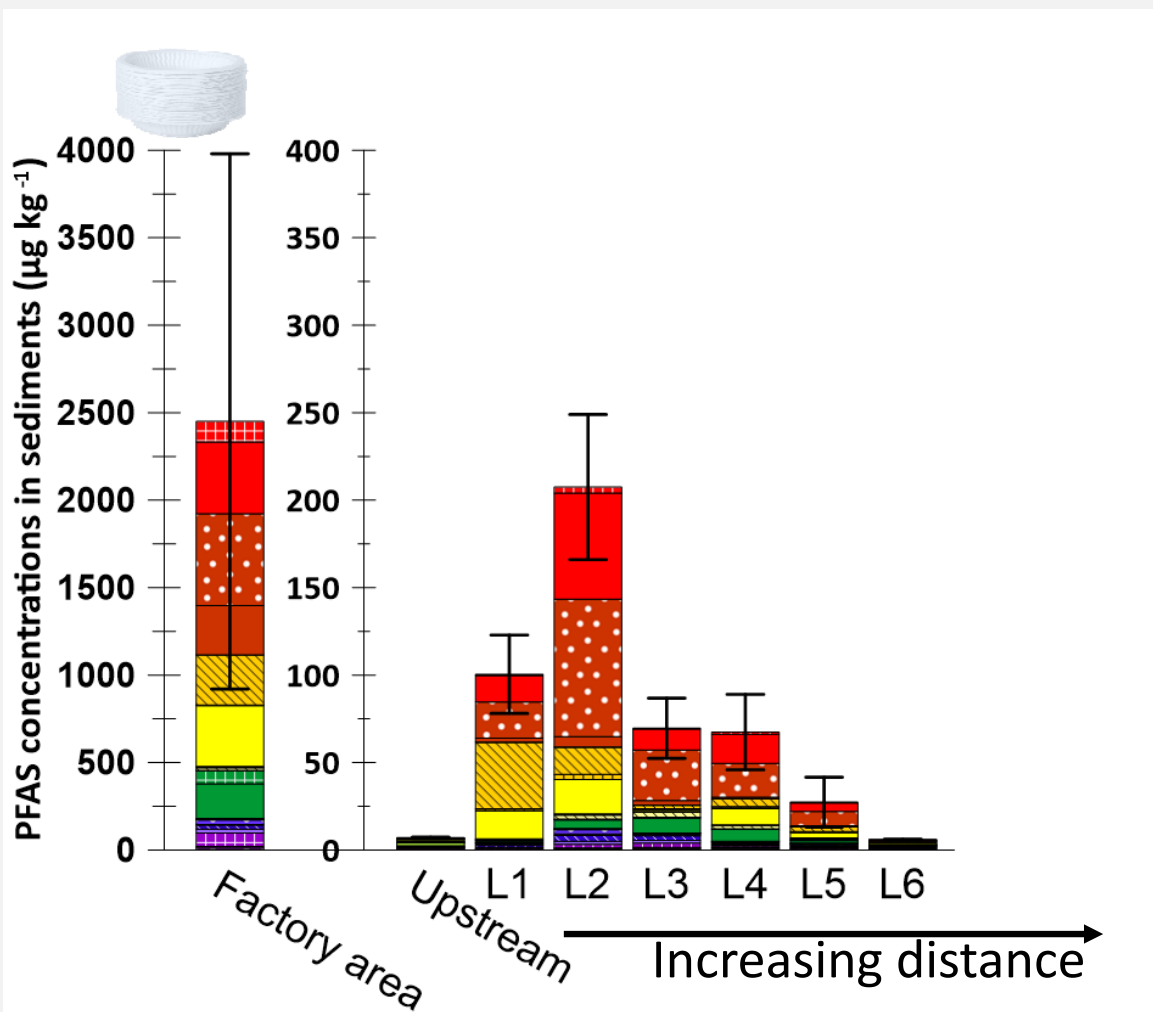
FTS (Fluorotelomer sulfonater)
(maks 509 µg/kg)



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



PFAS i sedimenter ved papirfabrikk og nedstrøms

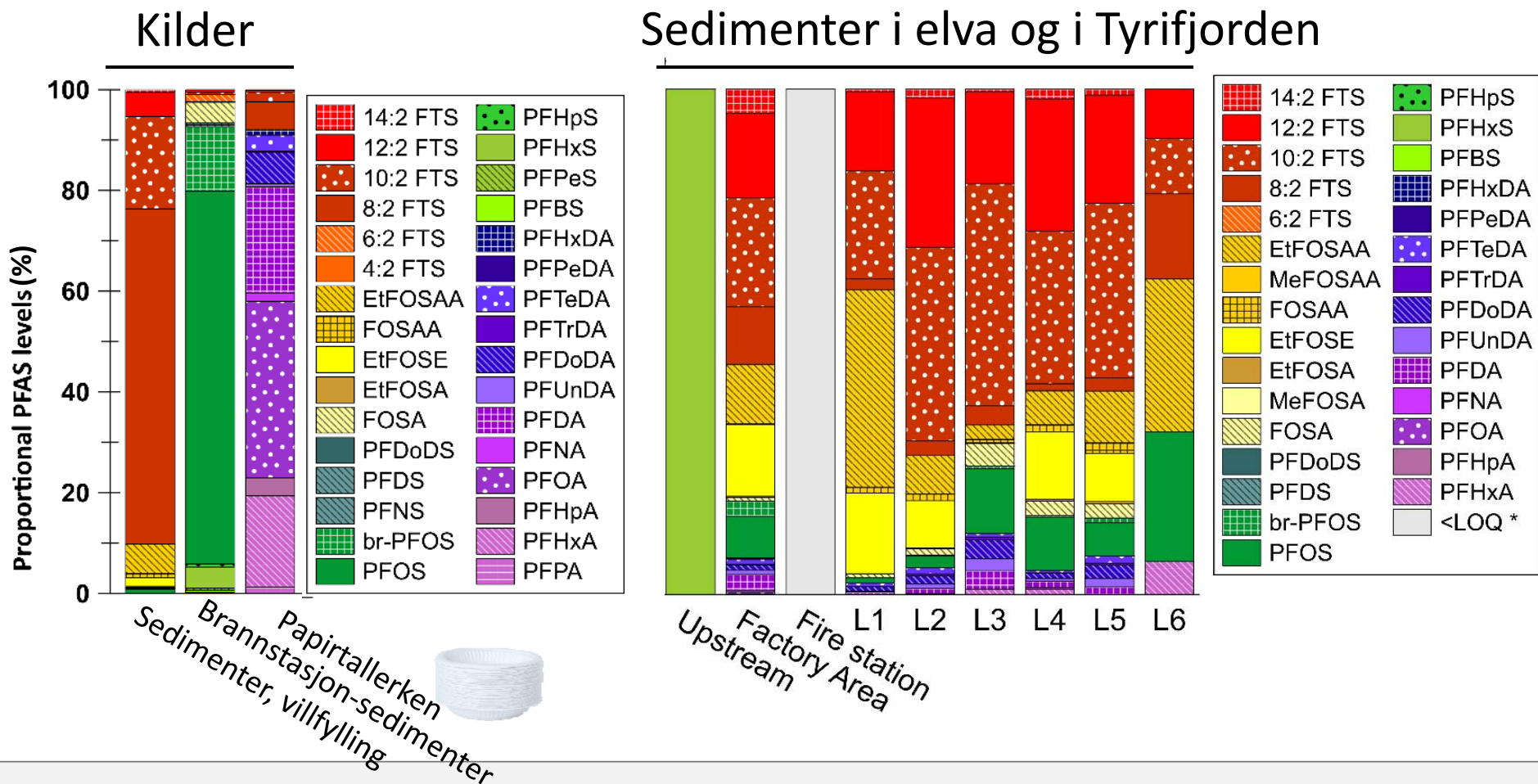


Sedimenter:

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

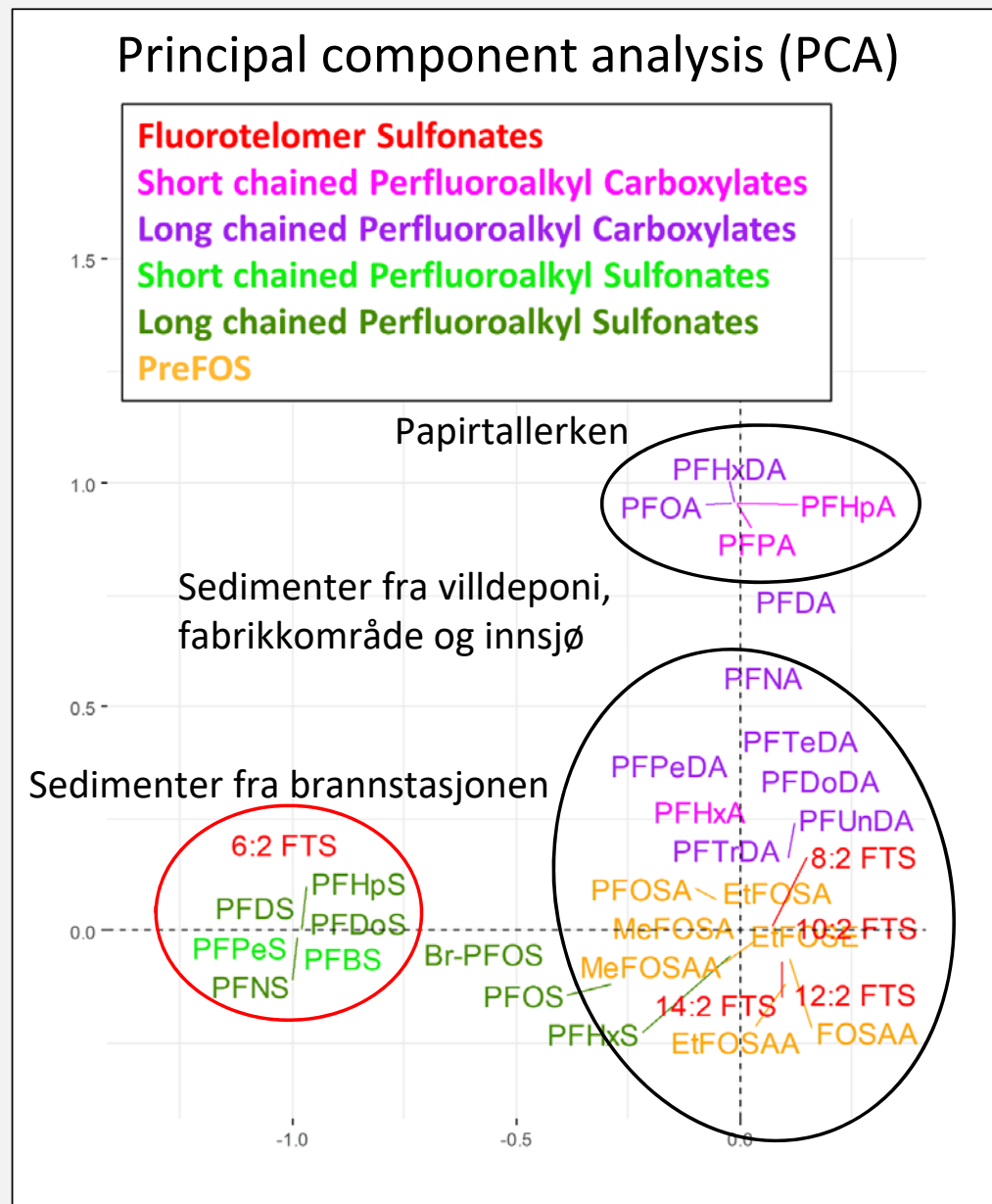
Fluorinerte sulfonater (PFSA)	■
Fluorinerte karboksylsyrer (PFCA)	■ ■
Fluortelomer sulfonater (FTS)	■
Perfluoralkan sulfonamider (PFASA, preFOS)	■

Sedimenter and potensielle kilder til PFAS-forurensning



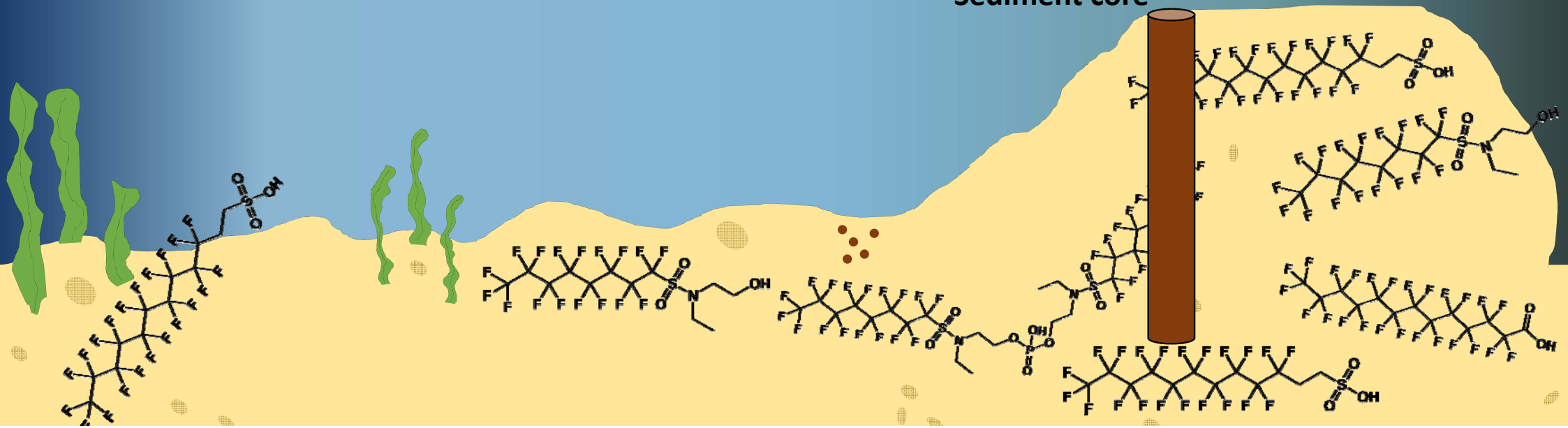
Sedimenter – PCA- analyse

- 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





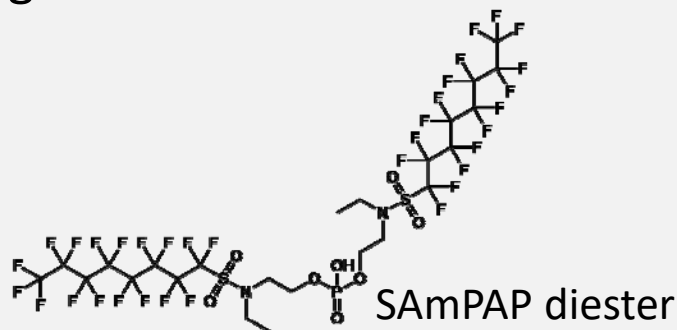
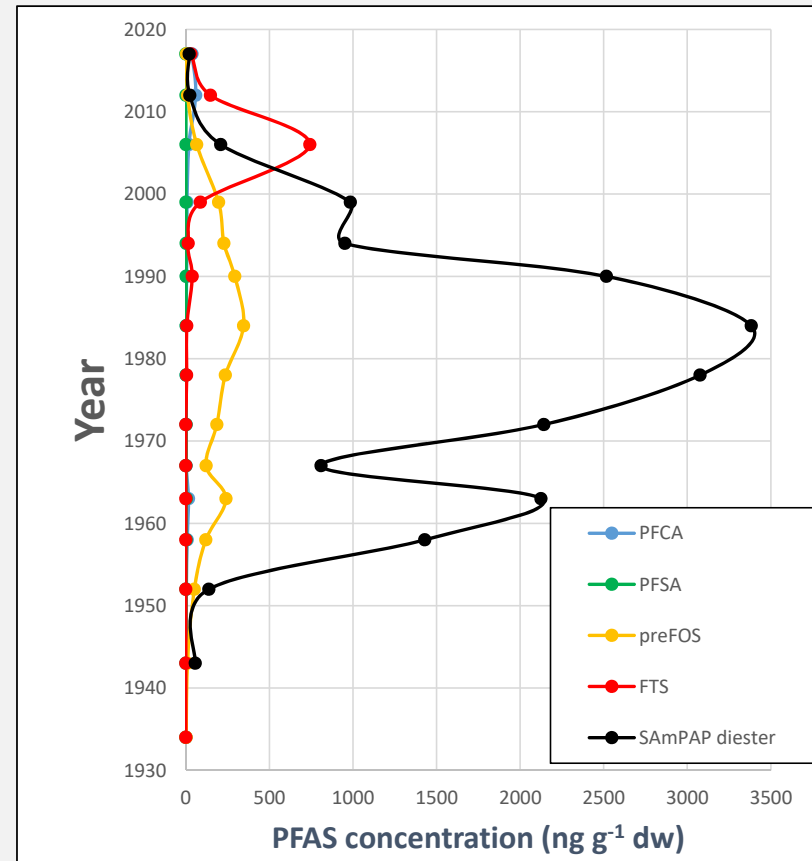
Sediment core



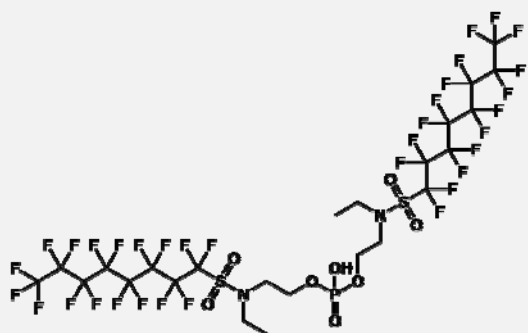
Tyrifjorden - Datert sedimentkjerne

➤ Topper med forurensning av kjente PFAS er passert:

- preFOS høyest på 80-tallet
- preFOS ble faset ut ca. 2002
- FTS-forbindelser dominerer fra 2000, topp i ca. 2006.
- Minkende konsentrasjonsnivå sammenfaller godt med at fabrikken stengte i 2013.



Modellering av utslippsvolumer basert på den daterte sedimentkjerna

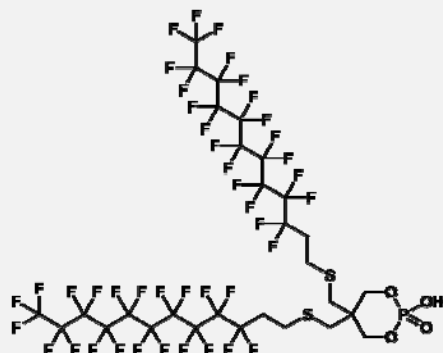


Scotchban™

tallet



PFOS



FTMAP (sannsynligvis en

FTS miks

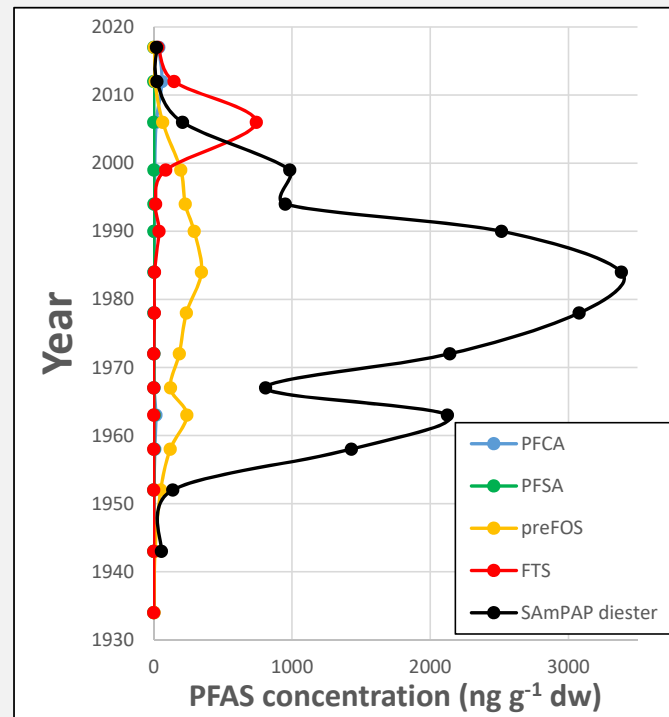
midten av 90-tallet



FTS

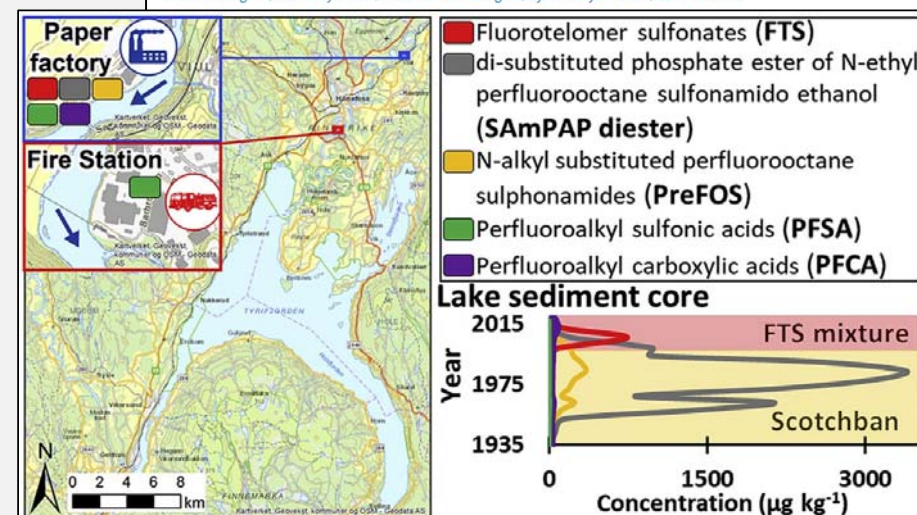
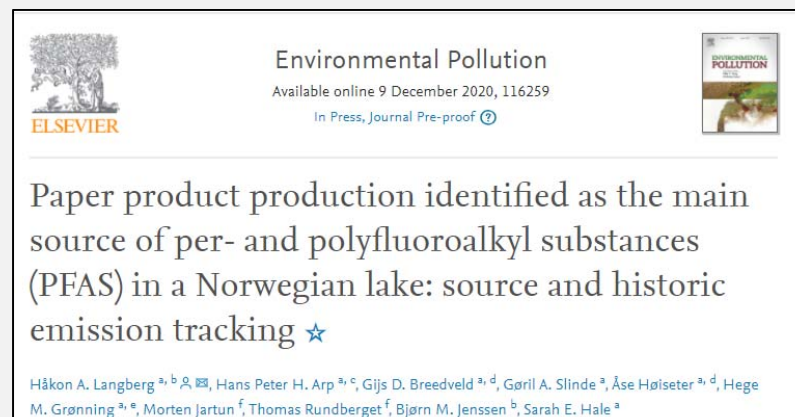


PFCA



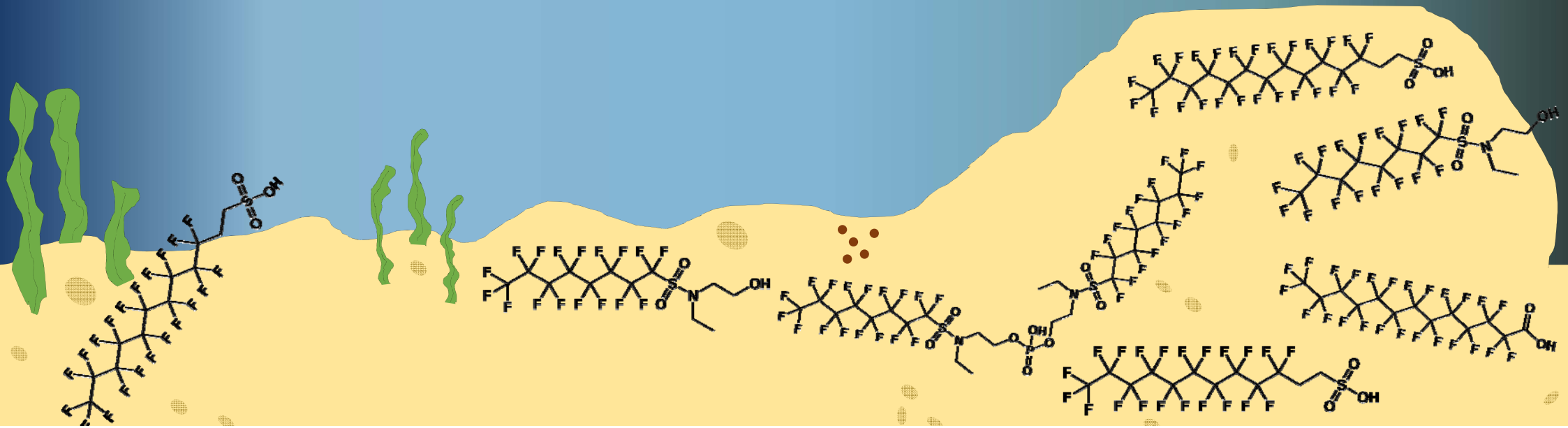
Modellering av utslippsvolumer basert på den daterte sedimentkjerna (2)

- Ekstrapolering fra kjerne: totalt 40,7 tonn Scotchban and 2,3 tons tonn FTS-miks
 - Modelleringsresultater: Utslipp av 42-189 tonn Scotchban
 - Modelleringsresultater: Utslipp av 2,4-15,6 tonn FTS-miks
- Tidligere estimerte globale utslipp (estimerer inkludere ikke SAmPAP diester)
 - PFOS: 1228-4930 tonn
 - preFOS: 1230-8738 tonn
 - POFS: 670 tonn
- Veldig høye utslippsvolumer til Tyrifjorden



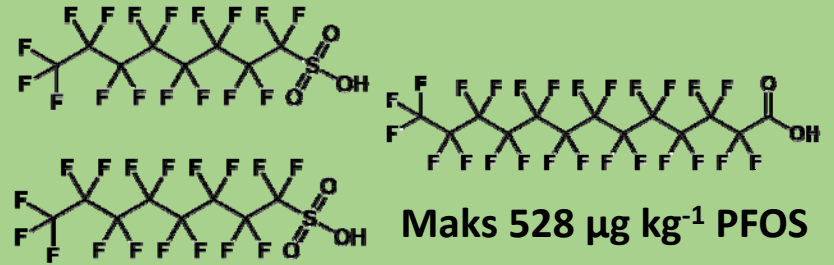


Lake Tyrifjorden



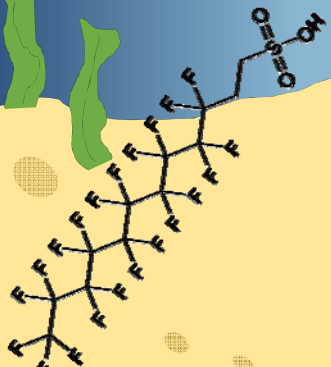


Høye biota
konsentrasjoner



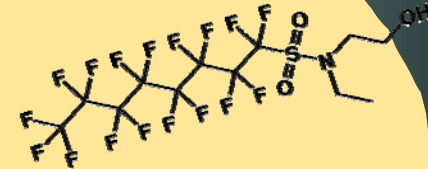
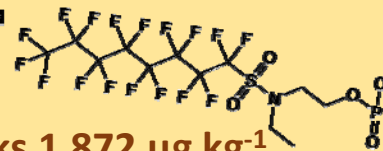
Lave
vannkonsentrasjoner

Maks 0.18 ng L^{-1} PFOS



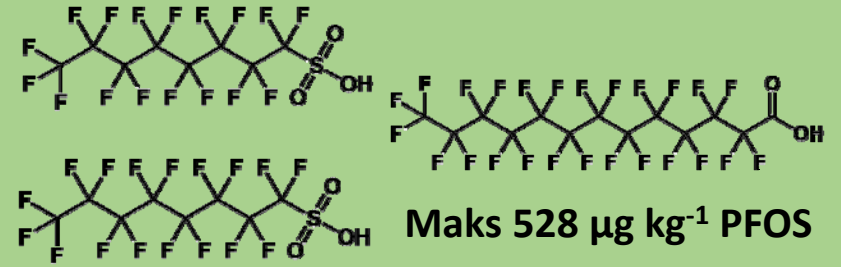
Høye sediment-
konsentrasjoner

Maks 1 872 $\mu\text{g kg}^{-1}$
SAmPAP diester





Høye biota konsentrasjoner



Lave vannkonsentrasjoner

Maks 0.18 ng L⁻¹ PFOS

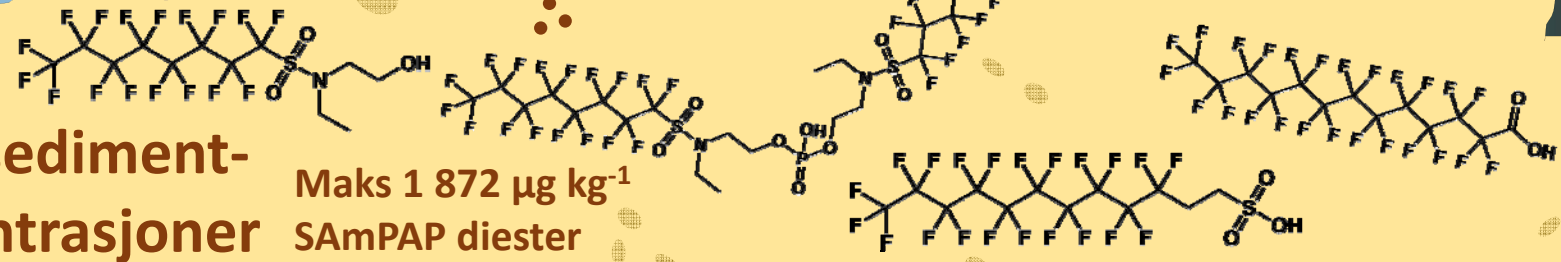


TMF



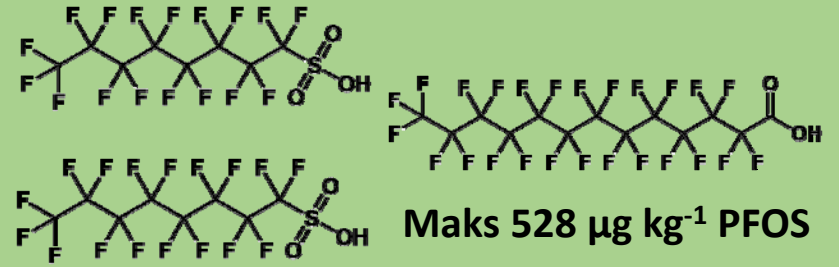
Høye sediment-konsentrasjoner

Maks 1 872 µg kg⁻¹ SAmPAP diester





Høye biota konsentrasjoner



Lave vannkonsentrasjoner

Maks 0.18 ng L^{-1} PFOS



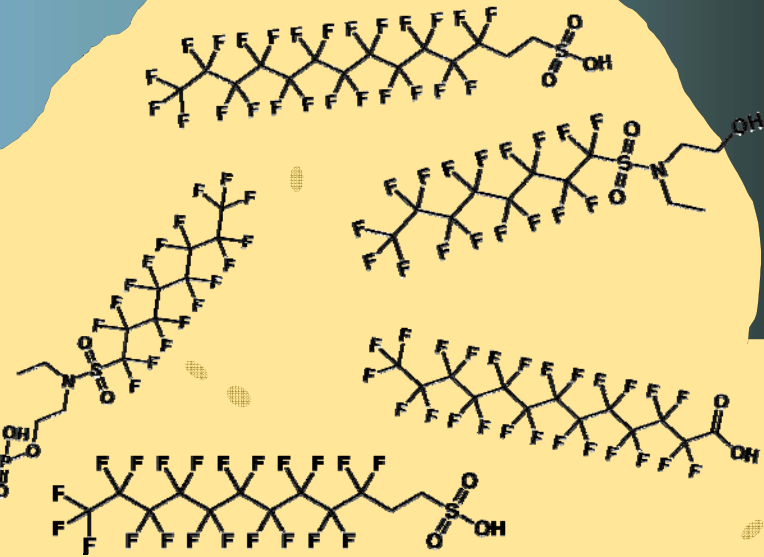
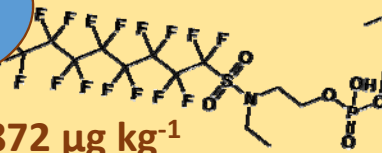
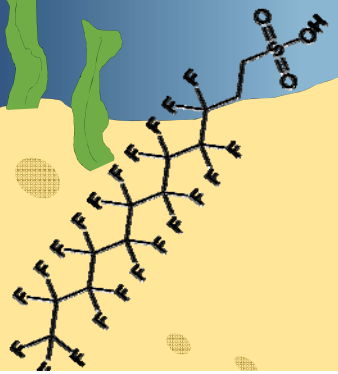
TMF



Porevann

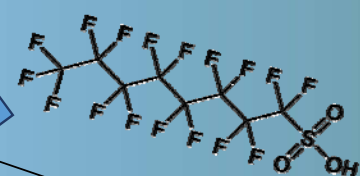
Høye sediment-konsentrasjoner

Maks 1 872 $\mu\text{g kg}^{-1}$ SAmPAP diester

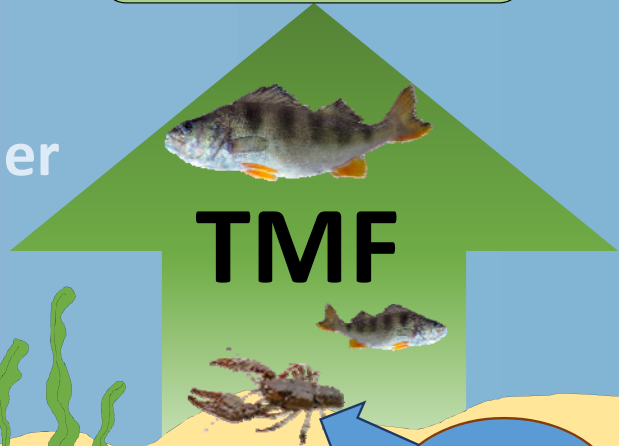




Høye biota konsentrasjoner



Lave vannkonsentrasjoner



Høye sediment-konsentrasjoner

Porevann

Biotransformasjon til Perfluoroalkylsyrer

CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NCCO
CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NCC(=O)O
CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)N

Oppsummering

- En fabrikk som har produsert papirprodukter er funnet å være den største kilden til PFAS-forurensning til Tyrifjorden
- PFAS-profiler i miljøprøver (biota og sedimenter) er ikke sammenlignbare med andre kjente PFAS-kilder (AFFF og langtransportert forurensning)
- Kjente og ukjente forløpere i sedimenter er hovedkilden til PFAS-forurensningen en ser i biota
- Volumet av PFAS som er sluppet ut av fabrikkene er svært høyt!
- Papirindustri er sannsynligvis en punktkilde til PFAS også andre steder, og må tas med i betraktningen når vurderer kilder til PFAS-forurensning



Finansiering fra NFR: prosjektnummer 268258



Takk for oppmerksomheten!

Spørsmål?



Nøkkelreferanser

Benskin, J. P.; Ikonomidou, 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 (SAmPAP) 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.