PFAS i havskum

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 11. august 2022 | **50**

AARHUS
UNIVERSITET
DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Kategori: Rådgivningsnotat

Titel: PFAS i havskum

Forfattere: Rossana Bossi og Katrin Vorkamp
Institution: Institut for Miljøvidenskab

Faglig kommentering: Pia Lassen
Kvalitetssikring, DCE: Iben Kongsfelt

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:
http://dce2.au.dk/pub/komm/N2022_50_komm.pdf

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Bossi. R. & Vorkamp, K. 2022. PFAS i havskum. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 9 s. – Fagligt notat nr. 2022|50
https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2022/N2022_50.pdf

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Colorbox

Sideantal: 9

Indhold

Indledning 4

Transportprocesser 5

Fund af PFAS i havskum (og skum på søer) 6

Opkoncentrering af PFAS på vandoverfladen og i aerosoler 8

Laboratorieforsøg 9

Konklusioner 9

Indledning

PFAS er forkortelsen for per- og polyfluoralkylstoffer. PFAS omfatter mange forskellige fluorholdige forbindelser. Dette notat omhandler primært perfluoralkylsyrer (perfluoroalkylic acids, PFAA'er), der består af en kulstofkæde, hvor alle er nogle af kulstofatomerne er forbundet med fluoratomer, og en syregruppe. De mest velundersøgte stoffer i gruppen er PFOS og PFOA (Figur 1), som i dag er forbudt og derfor ikke længere er i brug. For disse stoffer består kulstofkæden af otte kulstofatomer, som er forbundet med det maksimalt mulige antal fluoratomer, og hhv. en sulfonsyre og en carboxylsyre. Andre PFAS-forbindelser kan f.eks. være fluorholdige gasser eller fluorpolymerer. Den videnskabelige litteratur omtaler p.t. 4700 PFAS-enkeltstoffer[1], mens USEPAs PFAS-database allerede omfatter over 12000 enkeltstoffer[2].

Figur 1. Kemiske strukturer for PFOS (perfluorooctane sulfonate = perfluoroktansulfonat), til venstre, og PFOA (perfluorooctanoic acid = perfluoroktansyre), til højre, to eksempler på PFAA'er (perlfuoroalkylic acids = perfluoralkylsyrer).

PFAA'er, såsom PFOS og PFOA, er overfladeaktive stoffer og koncentreres på grænseflader mellem forskellige faser. Syregruppen søger i vandfasen, den lange kulstofkæde i organiske faser. Derfor opkoncentreres PFAA'er i havets overfladelag, hvor der også akkumuleres organisk materiale, f.eks. rester af smådyr og bakterier.

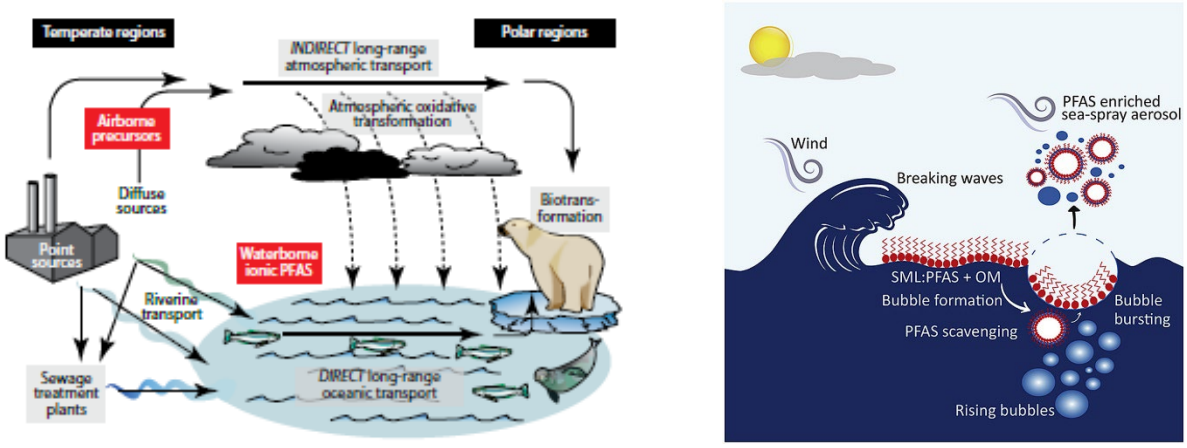
[1] Glüge et al. (2020) Environ. Sci.: Process Impacts 22, 2345-2373

[2] https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASMASTER

Transportprocesser

Bindingen mellem kulstof og fluor er den mest stabile i organisk kemi. PFAS-forbindelser er dermed stort set unedbrydelige og er blevet kaldt for "forever chemicals". Stabiliteten i miljøet medfører, at nogle PFAS-forbindelser kan transporteres over lange afstande og f.eks. ophobes i arktiske dyr. Transporten har forskellige komponenter, som også er vist i Figur 2:

- Neutrale, flygtige PFAS-forbindelser er såkaldte "precursors", der kan transporteres med atmosfæren. Under transporten eller efter optag i dyr kan nogle af dem omdannes til PFAA'er, f.eks. PFOA.
- Ioniske PFAS-forbindelser, som har en ladning (Fig. 1), kan transporteres med havstrømme.
- PFAS-forbindelser, som er opløst i vandet eller opkoncentreret i et mikrolag på vandoverfladen, kan sætte sig på aerosoler, som dannes i havbølgerne (Fig. 2), og transporteres gennem luften.



Figur 2. Illustration af globale PFAS-transportprocesser[3] og dannelse af aerosoler[4].

Havet udgør et stort reservoir af PFAS, inkl. PFAA'er, fra tidligere anvendelser og udslip. Pga. stoffernes stabilitet vil de ikke blive nedbrudt i mange år. I stedet kan der ske en vis omfordeling fra det marine miljø til landmiljøet: a) Stofferne kan ophobes i dyr, som bevæger sig i havet og på land (f.eks. havfugle). b) Stofferne kan transporteres med aerosoler fra havet til land. Aerosoltransporten er kompleks og genstand for igangværende forskning, da vi stadig ikke helt forstår mekanismerne.

[3] Figuren stammer fra AMAP (2009) Arctic Pollution 2009. Arctic Monitoring and Assessment Programme

[4] Figuren stammer fra Cases et al. (2020) Environ. Pollut. 267, 115512

Fund af PFAS i havskum (og skum på søer)

I forbindelse med undersøgelser foretaget af Region Midtjylland i april 2022 i Vesterhavet ved Thyborøn blev der fundet forhøjede koncentrationer af PFAS (primært PFOS og PFOA) i havskum, med op til 120.000 ng/L for summen af fire PFAA'er[5]. En opfølgende undersøgelse i maj 2022 viste betydeligt lavere PFAS-koncentrationer i selve havvandet, dog varierende under forskellige vejrforhold: Op til ca. 1 ng/L ved roligt hav og op til 6,9 ng/L ved pålandsvind og bølger, igen for summen af fire PFAA'er.

Flere tilfælde med forhøjede koncentrationer af PFAS i skum på vandoverflader er blevet omtalt på amerikanske internetsider, f.eks. fra North Carolina[6], Michigan[7] og Wisconsin[8]. Resultaterne fra en ferskvandssø i Michigan er publiceret i den videnskabelige litteratur[9]. Søen er kendt for at være påvirket af PFAS-kilder, bl.a. fra brandslukningsskum, et affaldsdeponi og muligvis spildevand.

Ud af de 50 undersøgte PFAS-enkeltstoffer blev de 16 fundet i målbare koncentrationer i skum, mod kun fem stoffer i vandfasen[10]. PFAS-koncentrationerne i skum var meget højere end i dybere vandlag, f.eks. med koncentrationer op til 97.000 ng/L for PFOS i skum (mod ca. 40 ng/L i vand). De højeste koncentrationer var tilsyneladende relateret til kilder fra brandslukningsskum. PFOS var stoffet med klart de højeste koncentrationer i vandskum, mens koncentrationsforskellen mellem enkelte PFAS-forbindelser var mindre i det dybere vand. Opkoncentreringen er sammenfattet i Figur 3, med højeste værdier på op til ca. 4500 i opkoncentrering for PFOS. For andre PFAS-stoffer var opkoncentreringfaktoren i størrelsesorden 10-100. Figuren tydeliggør en højere opkoncentrering med stigende længde på kulstofkæden.

[5] PFAS i havet – en kilde til forurening på landjorden? (niras.dk)

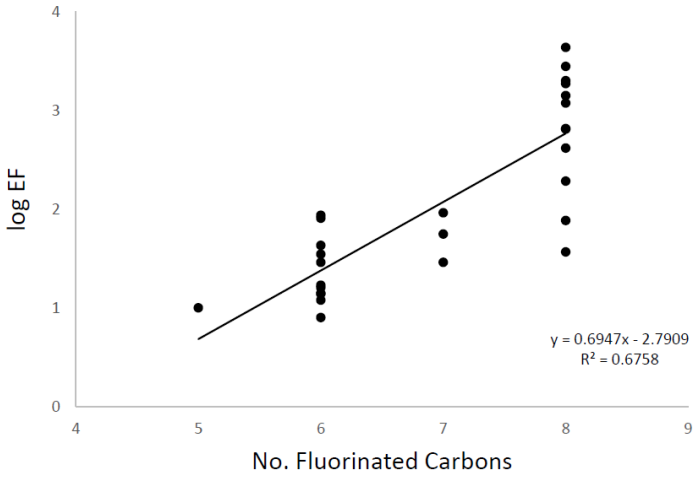
[6] PFAS-contaminated foam found at Caswell Beach, Oak Island | The Pulse (ncpolicywatch.org)

[7] PFAS Foam on Lakes and Streams (michigan.gov)

[8] PFAS and Foam on Waterways | | Wisconsin DNR

[9] Schwichtenberg et al. (2020) Environ. Sci. Technol. 54, 14455-14464

[10] De 16 stoffer, der er påvist i skum (engelske navne): Perfluorohexanoic acid (PFHxA), PFOA, perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), perfluorohexane sulfonate (PFHxS), perfluoroheptane sulfonate (PFHpS), PFOS, perfluorononane sulfonate (PFNS), perfluroethylcyclohexane sulfonate (PFEtCHxS), N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetate (EtFOSAA), 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS), 8:2 FTS, 5:3 fluorotelomer carboxylate (5:3 FTCA) og en FHxSA-baseret presursor, som er tentativt identificeret. De fem stoffer, der er påvist i vandfasen: PFHxA, PFOA, PFHxS, PFOS, 6:2 FTS.



Figur 3. Sammenhæng mellem PFAS-opkoncentrering i vand-skum i forhold til vand (log EF) og længden på PFAS-kulstofkæden (No. Fluorinated Carbons)[9]. EF: Enrichment factor (logaritmisk skala).

Undersøgelsen i Michigan tydede på, at det ikke var PFAS, der dannede skum. Analysen af det opløste organiske materiale i skummet viste, at det bestod af både polare og ikke-polare elementer, f.eks. peptidoglycaner (polymerer af sukkerstoffer og aminosyrer) og fedtstoffer. Der blev også identificeret et mindre bidrag fra protein-baserede strukturer. Analysen tydede på, at materialet dannede større organiske strukturer med et overfladeaktivt mikromiljø med elektrostatisk aktivitet, der kan optage og fastholde PFAS, som har lignende overfladeaktive egenskaber. Forskerne konkluderede, at det var ukendt, om PFAS bidrog til skummets stabilitet, og at interaktionen med det opløste organiske materiale krævede flere undersøgelser – dog var PFAS-koncentrationen i skummet meget mindre end koncentrationen af opløst organisk materiale.

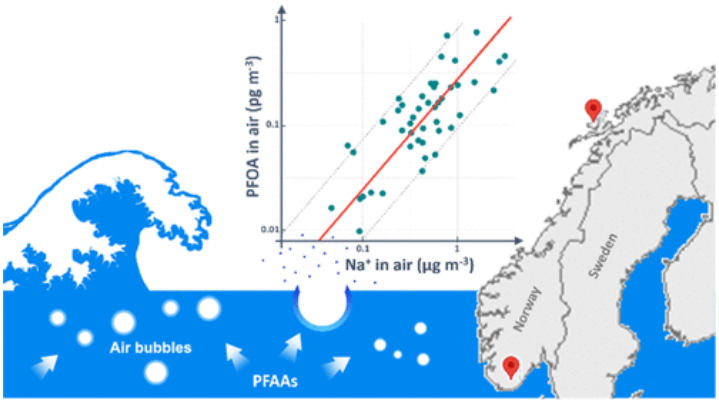
Opkoncentrering af PFAS på vandoverfladen og i aerosoler

Ud over opkoncentrering af de undersøgte PFAS-forbindelser i skum kan der også ske en opkoncentrering i et mikrolag på vandoverfladen og i aerosoler, der dannes i bølgerne (Figur 2). I undersøgelsen ved Thyborøn blev der taget skimmerprøver fra havoverfladen, som havde højere koncentrationer for summen af fire PFAA'er (op til 1000 ng/L) end det underliggende vand (op til 6,9 ng/L).

Et tidligt kinesisk studie viste en opkoncentrering af PFOS og PFOA i mikrolaget på havoverfladen (50 µm tykt), i forhold til selve overfladevandet og, endnu mere udpræget, til det underliggende vand[11]. Undersøgelsen viste opkoncentreringsfaktorer for PFOS og PFOA på ca. 1,5 mellem dybt vand og overfladen, men op til ca. 100 mellem dybt vand og det øverste tynde mikrolag. Den højeste koncentration var dog kun ca. 34 ng/L for PFOS i mikrolaget.

En undersøgelse fra Antarktis, uden kendte lokale PFAS-kilder, viste en lignende opkoncentrering fra havvand til overfladelaget (med en faktor 1.2-5) for en række PFAA'er[12]. Opkoncentreringen var dog meget større, op til en faktor 5000, fra overfladelaget til aerosoler, som blev indsamlet fra luften på land (30 m fra havet). Den større opkoncentrering skyldes muligvis aerosolernes store overflade og deres indhold af organisk materiale.

PFAA-transporten fra hav til land med aerosoler blev også fremhævet i en ny norsk undersøgelse[13]. Der var en klar sammenhæng mellem PFAA-koncentrationen og Na^+ (fra havsaltet) i aerosolerne i målingerne (Figur 4). Resultaterne viser, at transporten med aerosolerne kan være en relevant PFAS-kilde i kystområder, selvom der ikke er lokale PFAS-kilder.



Figur 4. Sammenhæng mellem koncentrationen af PFOA og Na^+ i luft, som tyder på havaerosoler som transportmedie for PFOA[13].

[11] Ju et al. (2008) Environ. Sci. Technol. 42, 3538-3542

[12] Casas et al. (2020) Environ. Pollut. 267, 115512

[13] Sha et al. (2022) Environ. Sci. Technol. 56, 228-238

Laboratorieforsøg

Laboratorieundersøgelser i Sverige underbygger teorien om opkoncentrering af PFAA'er i aerosoler, som kan føre til en signifikant transport fra vand til atmosfæren og det terrestriske miljø[14]. I overensstemmelse med observationerne i de ovennævnte feltstudier var opkoncentreringen størst mellem vandfasen og aerosolerne, med op til en faktor på 62.000 for PFOS og de mindste aerosoler. Opkoncentreringen fra vandet til mikrolaget for vandoverfladen varierede mellem en faktor på 1,1 og 47, med den største opkoncentrering for de længste kulstofkæder.

Konklusioner

Mange af de undersøgte PFAS-forbindelser kan opkoncentreres betydeligt i skum på vandoverflader, hvor et mikromiljø kan være begunstigende for ophobning af PFAS pga. stoffernes særlige fysisk-kemiske egenskaber. Lokale PFAS-kilder, f.eks. fra brandslukningsskum, kan føre til stærkt forøgede koncentrationer i vandskummet. Opkoncentreringen ser ud til at være størst for stoffer med længere kulstofkæder, heriblandt PFOS. Selvom der ikke er decideret havskum tilstede, opkoncentreres PFAS typisk i et mikrolag på vandoverfladen, hvor der kan være mere organisk materiale. Desuden er det vist for PFAA'er, at de kan opkoncentreres kraftigt i aerosoler, som dannes med bølgerne. Denne proces bidrager til PFAS-transporten over korte og lange afstande og medfører til en omfordeling fra havet med sit store PFAS-reservoir til atmosfæren og landoverflader.

[14] Johansson et al. (2019) Environ. Sci.: Process Impacts 21, 635-649