

**Retrospektiva studier av perfluoralkylsulfonsyror i den svenska miljön –
Andra och avslutande året av screeningundersökningen.
Slutrapport**

2003-09-01

**Ulf Järnberg
Katrín Holmström
ITM, Stockholms Universitet**

**Anders Bignert
Mats Hjelmberg
Tjelvar Odsjö
Naturhistoriska Riksmuseet, Miljögiftsgruppen**

Retrospektiva studier av perfluoralkylsulfonsyror i den svenska miljön – Andra och avslutande året av screeningundersökningen. Slutrapport

Introduktion

Högfluorerade organiska ämnen har på senare tid uppmärksammats internationellt som potentiellt miljöstörande ämnen. Deras kemiska och biologiska persistens medför att de är mycket långlivade i miljön. Perfluoralkylsulfonsyror och perfluoralkylkarboxysyror innefattar ett flertal isomera föreningar med mellan 4 och 12 kol i strukturen. De förekommer dels som rena ämnen i produkter, men även som delstrukturer i derivat och polymera produkter. Några ämnen, perfluorooktansyra (PFOA) och perfluoroktansulfonsyra (PFOS) har också visats innebära toxikologiska risker genom deras leverskadande och reproduktionsstörande egenskaper. Ämnena bioackumulerar och biomagnifierar och återfinns i kraftigt förhöjda koncentrationer hos toppkonsumenter som t.ex. säl och rovfågel, samt i blod från människa. Sammantaget med deras produktionsvolym och spridda användningsområden har detta gett anledning att undersöka spridningen av dessa ämnen i den svenska urbana miljön.

På grund av det mångsidiga användningsområdet av perfluoralkylsyror som derivat och i polymer form är användningen svår att kartlägga. Några användningsområden som identifierats i Sverige är ytbehandling, industriell textil- och läderbehandling, skumsläckningsmedel samt konsumentprodukter för textil och lädervård. Användningen av PFOS-baserade produkter har troligen minskat kraftigt sedan 2002 efter att den största tillverkaren 3M frivilligt dragit ned produktionen.

ITM påbörjade 2001 ett undersökningsprogram på uppdrag av Naturvårdsverket för att kartlägga användning och spridning av PFOS och PFOA i Sverige. Det har visat sig att PFOS finns spritt i måttliga koncentrationer i den urbana miljön, men även återfinns i låga halter i biota i prover från opåverkade miljöer. PFOA däremot kunde ej påvisas i mätbara halter i något biologiskt prov. Som en följd av dessa resultat beslutade Naturvårdsverket om en fortsatt studie av tidsutvecklingen av dessa typer av ämnen i den svenska miljön. Denna rapport beskriver resultaten av den andra delen av screeningprojektet och innefattar data på biologisk spridning för PFOS i gädda, abborre och sillgrissleägg och en tidstrend för PFOS i sillgrissleägg. Undersökningen ger ett underlag för vidare monitorering av halter av PFOS och liknande substanser i Sverige.

Genomförande

Studien lades upp i samråd mellan ITM, Naturvårdsverket och Miljögiftsgruppen, Naturhistoriska Riksmuseet (NRM). Tre faser har genomförts för att ge underlag för val av lämplig matris för tidstrendstudie och antal individer för att beskriva halter och trender väl. Inledningsvis analyserades 10 individuella prover av gäddlever (Bolmen), sillgrissleägg (St. Karlsö), strömmingslever (Fladen), och abborrmuskel och -lever från Jäverön, Klarälvens mynning. Provmängden för strömming visade sig vara för liten för att medge individuell analys av hela det insamlade materialet.

Därefter analyserades 25 individuella prover av abborrmuskel (Mälaren) för att bestämma individvariation i ett större material. Slutligen analyserades sillgrissleägg från åren 1968 – 2003. Denna sista fas gjordes i två steg. Den inledande studien på sillgrissleägg visade att

denna matris var ytterst lämplig och mellan-individvariationen så låg att antalet individer nödvändiga att analysera kunde minimeras till 8. Först analyserades 8 individer från vart 5:e år med start 1971 och slut 2001. Därefter kompletterades undersökningen med poolade prover från mellanliggande år för att få tätare data. Tidstrenden har således kunnat beskrivas väl med ett färre antal prover än planerat och därmed minimerad åtgång av ovärderligt provmaterial

Tabell 1. Planerat provtagnings- och analysprogram

Delstudie ett	
Gäddlever, Bolmen	10 individer
Sillgrissleägg, St. Karlsö	10 individer
Sill-lever, Fladen	10 individer
Abborre	10 individer lever och muskel
Delstudie två	
Abborrmuskel Mälaren	25 individer
Delstudie tre	
Fem år	5 x 10 individer
Ett stickprov/decennium	3x10
Vartannat år	100
Totalt antal analyser	255

Provhantering och -förvaring

Prover för denna studie har insamlats och beretts av NRMs miljögiftsgrupp. Fiskprover har förvarats frysta (-30°C) efter provtagning och fram till analys. Till varje poolat prov togs 2g ryggmuskel av varje individ. Delprov av sillgrissleägg bereddes från material ur miljöprovbanken vid Naturhistoriska Riksmuseet. Fram till 1991 förvarades äggen i -30°C. En temperatur då den enzymatiska nedbrytningen av ackumulerade miljögifter är starkt minimerad, men inte försumbar vid mycket långa förvaringstider. Sedan 1991 förvaras äggen i en ultrafrysanläggning vid -80°C.

Metodbeskrivning

Fiskprover homogeniseras i MilliQ-vatten och perfluorsyrorna jonparsextraheras vid pH 10 med TBA (tetrabutylammonium) över till metyl-teriär butyl eter (MTBE). Äggproven var homogena vid leverans och extraherades på samma sätt. Extraktet indunstas och metanol tillsätts. Extraktet filtreras sedan och slutbestämning görs med vätskekromatografi-masspektrometri (LC/MS-MS). Kvantifieringen görs genom att matris liknande den som ska analyseras tillsätts referenssubstans i olika mängd och sedan extraheras och upparbetas som proven. Responsen för proven jämförs sedan med responsen för de spikade matriserna.

Resultat

Totalt har 184 prov analyserats m.a.p. PFOS/PFOA inklusive 45 replikat och andra QA-prover som gjordes för kvalitetskontroll. Provdata och resultat är redovisade i tabell 2. Med undantag av sill-lever (<1ng/g) kunde PFOA inte detekteras i något prov i halter överstigande ca 2 ng/g färskvikt. Ytterligare analyser har gjorts av några få prover med högre halt PFOS

m.a.p. perfluoralkyl-karboxylsyror och sulfonsyror med annan kedjelängd. Av dessa övriga perfluorsyror kunde spår av perfluor-C10, C9, C8 karboxylatjoner och C6 sulfonatjoner identifierats i ett prov av sillgrissla, dock var nivåerna av dessa för låga att kunna kvantifieras.

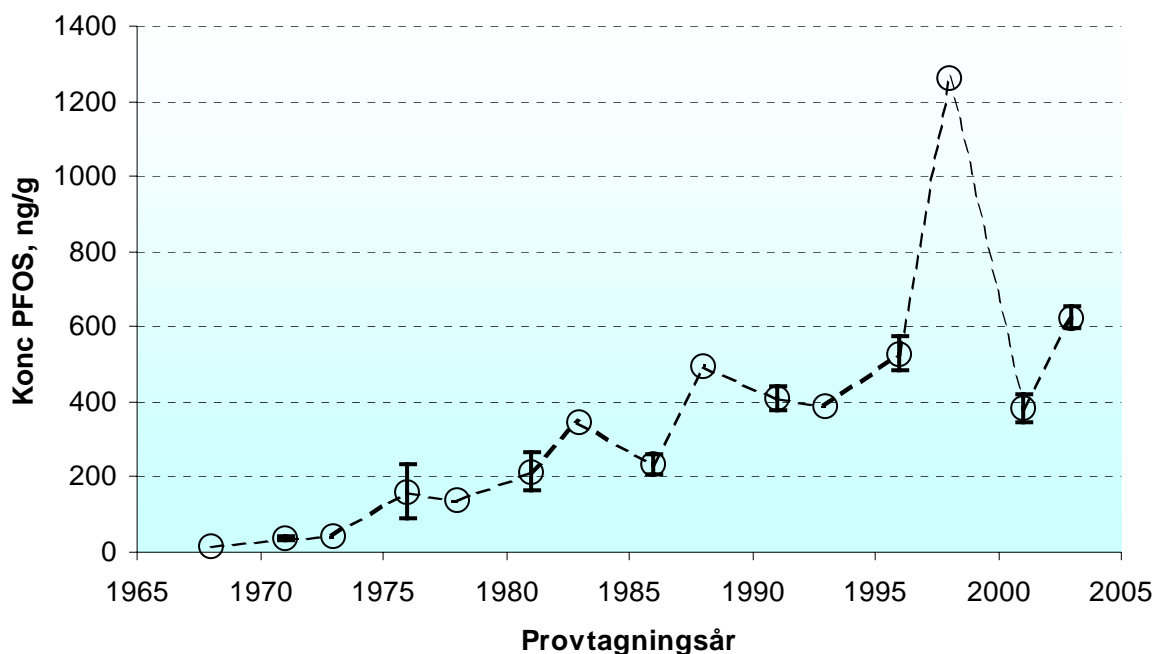
Tabell 2. Provdata och halter av PFOS

Prov	Lokal	Provtagnings- år	Antal provtagna Individer (P=pool)	Medel- Värde Ng/g fä.v	Std. avv.
Gäddlever	Bolmen	2002	10	25	8,1
Strömmingslever	Fladen	2002	10	6,3	2,5
Abborrmuskel	Jäverön	2001	10	7,7	3,9
Abborrlever	Jäverön	2001	10	53	14
Abborrmuskel	Mälaren	2002	25	38	8,8
Sillgrissleägg	St.Karlsö	1968	8P	17	-
— " —	— " —	1971	8	37	7,5
— " —	— " —	1973	8P	45	-
— " —	— " —	1976	8	162	107
— " —	— " —	1978	8P	139	-
— " —	— " —	1981	8	214	71
— " —	— " —	1983	8P	346	-
— " —	— " —	1986	8	233	40
— " —	— " —	1988	8P	494	-
— " —	— " —	1991	8	411	46
— " —	— " —	1993	8P	388	-
— " —	— " —	1996	8	528	65
— " —	— " —	1998	8P	1261	-
— " —	— " —	2001	10	384	62
— " —	— " —	2003	9	623	47
Totalt			188		

Det undersökta materialet av sillgrissleägg uppvisar en kraftig (10 ggr) ökning av halten PFOS från slutet av 1960-talet till slutet av 1970-talet (Fig 1.). Ökningen har fortsatt fram till slutet av 1990-talet (4 ggr). Utvecklingen under de senaste tio åren fram till år 2003 är svårbedömd framförallt på grund av de höga värden för 1998. Detta värde baseras på ett homogent av 8 individer och saknar därför spridningsmått. Halten PFOS i sillgrisslägg är 10 ggr högre än halten i havsörnslever från södra Östersjön (1), men är jämförbar med halten av PFOS i andra fiskätande djur såsom säl från Östersjön och andra områden (2). Relationen mellan halten PFOS i ägg och fågel är okänd och skulle vara av intresse att studera vidare bl.a. för att fastställa om ägget utgör en elimineringsväg för PFOS för den vuxna fågeln.

Tidstrend sillgrissleägg, Stora Karlsö

värden med felstaplar: medelvärden +/- 95% konfidensintervall
värden utan spridningsmått: poolade prover



Figur 1. Sammanställning av tidstrenddata för PFOS i sillgrissleägg

Kvalitetssäkring

Kvalitetssäkringsarbetet har i tillämpliga delar följt de rutiner som gäller enligt kvalitetshandboken vid laboratoriet. På grund av avsaknad av lämplig internstandard för dessa ämnen har kvantifiering med extern matris-standard använts och inget individuellt utbyte har beräknats. Utbyte för metoden har dock kontrollerats genom tillsats av standard till prov och är mellan 50 och 70 %. Genom den kvantifieringsmetod som använts blir värdena automatiskt korrigerade för utbytet i varje serie. Blankprov av lösningsmedel, reagens och laboratoriekärl har medföljt varje serie som extraherats och analyserats.

För att upptäcka och korrigera eventuell drift i analysresultaten för sillgrissletrenden, som utförts under en längre tidsperiod, har QA-prov använts. Två QA-prov bestående av ett äggprov som delats i flera, och ett extrakt har medföljt varje analysserie.

Tre prov med olika halt av PFOS, samt standard och blankprov har genom 3M:s försorg sänts till ett nordamerikanskt analyslab för laboratoriejämförelse. Analyserna visade att resultaten är jämförbara mellan laboratorierna, och att således de svenska mätvärdena är jämförbara med amerikanska framtagna med samma analysteknik. Skillnaden i mätvärde mellan de båda analyslaboratorierna var mindre än eller lika med variationen mellan replikat inom respektive laboratorium (30%), vilket får sägas vara mycket bra. Jämförelsen är dock gjord med exakt samma extraktions- och uppberedningsförfarande, samt med exakt likadant MS-instrument och dess parametrar. Det amerikanska laboratoriet kunde dock inte ge ett halt för provet med den lägsta halten utan enbart ett mindre-än-värde, som översteg det av oss uppmätta.

Referenser

1. Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., Giesy, J. P. *Env. Sci. Tech.* **2002.** 36. 3210-3216
2. Giesy, J. P. and Kannan, K. *Env. Sci. Tech.* **2001.** 35. 1339-1342