

Per- og polyfluorerte alkylstoffer (PFAS)

Per- og polyfluorerte alkylstoffer (PFAS) er en gruppe antropogene kjemikalier med et stort spekter av fysikalsk-kjemiske egenskaper og bruksområder. For fem år siden ble PFAS for første gang påvist i biologiske prøver fra hele verden. I dag blir de ansett som miljøgifter på linje med for eksempel PCB, og det jobbes med å kartlegge og regulere forekomst og bruk av PFAS på vitenskapelig og politisk plan. Denne artikkelen oppsummerer det vi vet om utbredelsen av PFAS i Norge, men peker også på kunnskapshull og vanskeligheter forskerne står overfor i arbeidet med disse særegne forbindelsene.

Urs Berger¹ og Cathrine Thomsen²,
¹NILU, Tromsø, ²Nasjonalt
 folkehelseinstitutt, Divisjon for
 miljømedisin, Oslo

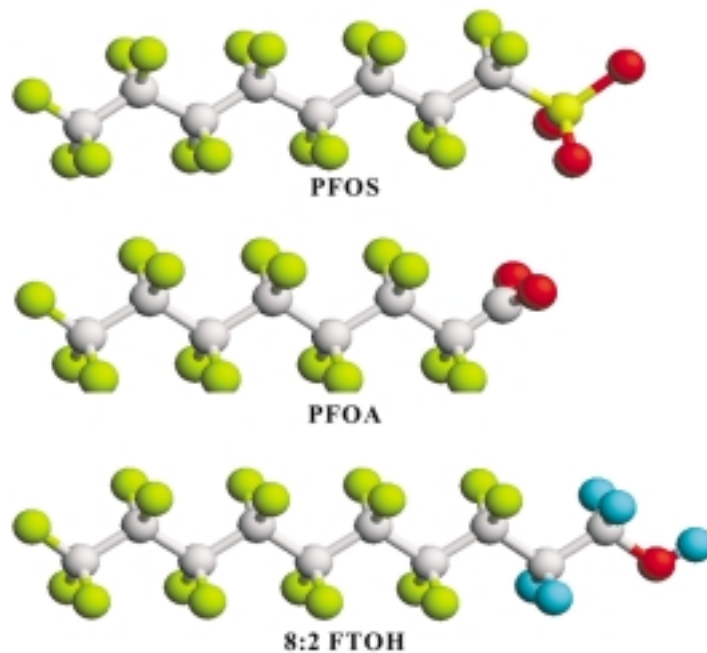
Det begynte for fem år siden med en publikasjon av Hansen et al. (2001). Da jobbet Hansen i 3Ms miljølaboratorium i St. Paul i USA. Med et produksjonsvolum på cirka 3250 tonn i året (2000) var 3M den største produsenten av PFOS-relaterte kjemikalier på verdensbasis (se figur 1 og faktaramme). Hansen publiserte en analysemetode for bestemmelse av PFOS og liknende fluorforbindelser i biologiske prøver. Noen av disse stoffene hadde da allerede vært i bruk i 50 år, men først etter utviklingen av væskechromatografi koblet til massepektrometri (LC-MS) ble tilstrekkelig følsomme miljøanalyser mulig (pg/g prøve). Giesy og Kannan (2001) åpnet fryseren, tok fram arkiverte prøver fra hele verden og brukte Hansens metode for å bestemme innholdet av PFAS. Og det de fant var ikke lite. PFOS ble påvist i nesten alle prøvene med konsentrasjon opp til 4 µg/g i minklever fra USAs vestkyst. Verdiene var på nivå med eller høyere enn nivåene man finner av klorerte miljøgifter som PCB og DDT. Giesy og Kannans resultater ble en nøkkelstudie som åpnet et nytt felt for miljøkjemikere verden over.

Utvidelse til andre PFAS

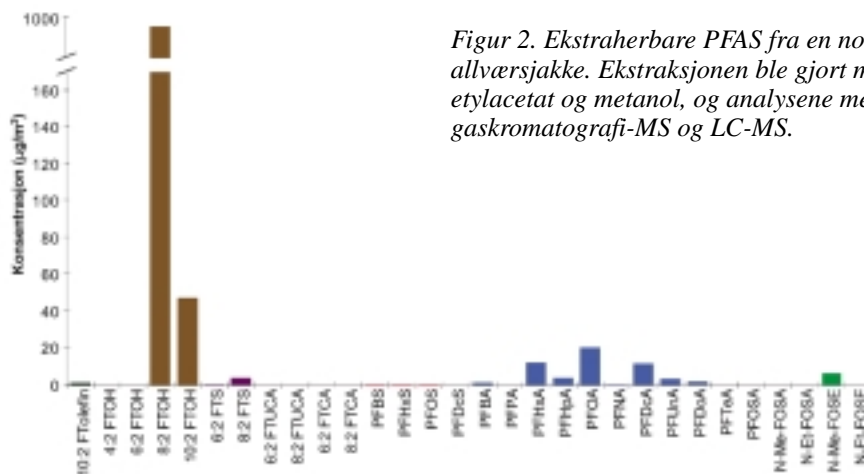
På bakgrunn av funnene av PFOS i mil-

jøet og i blodet til yrkesmessig utsatte arbeidere, bestemte 3M seg for å fase ut all produksjon av PFOS-relaterte forbindelser i 2002. PFOS ble imidlertid erstattet med perfluorbutan sulfonat (PFBS)-baserte stoffer. PFBS er en kortkjedet PFOS-analog som er like persistent som PFOS, men mindre toksisk på grunn av bedre vannløselighet. Videre ble fluorte-lomer sulfonat-baserte forbindelser brukt til å erstatte PFOS i brannslukningsskum,

som bl.a. brukes på norske oljeplattformer. I dag er også andre per- og polyfluorerte kjemikalier og de tilknyttede industriene kommet i miljøforskningens søkelys. PFCA (se faktaramme) som brukes i produksjonen av fluorpolymerer er funnet i isbjørn fra Arktis (Martin et al., 2004), hvor leverkonsentrasjonen av PFNA var hele 230 ng/g, men det mest forbausende var likevel tilstedeværelsen av langkjedete PFCA (opp til C15). Ifølge indus-



Figur 1. Struktur for de viktigste forbindelsene fra hver PFAS gruppe (se også faktaramme). Fargekode: Karbon, fluor, svovel, oksygen, hydrogen. SO₃-gruppen i PFOS og CO₂-gruppen in PFOA er ioniske ved nøytral pH. (Figur: Eldbjørg S. Heimstad, NILU)



Figur 2. Ekstraherbare PFAS fra en norsk allværsjakke. Ekstraksjonen ble gjort med etylacetat og metanol, og analysene med gaskromatografi-MS og LC-MS.

Fakta

- PFAS står for per- og polyfluorerte alkyl stoffer. De kan være oligomere eller polymere stoffer, men denne artikkelen fokuserer på monomere forbindelser. Mange monomere PFAS er overflateaktive (vann- og oljeavstøtende) og blir nettopp derfor brukt i blant annet impregnering av tekstiler, lær og papir, i brannslukningsskum og i gulvoks.

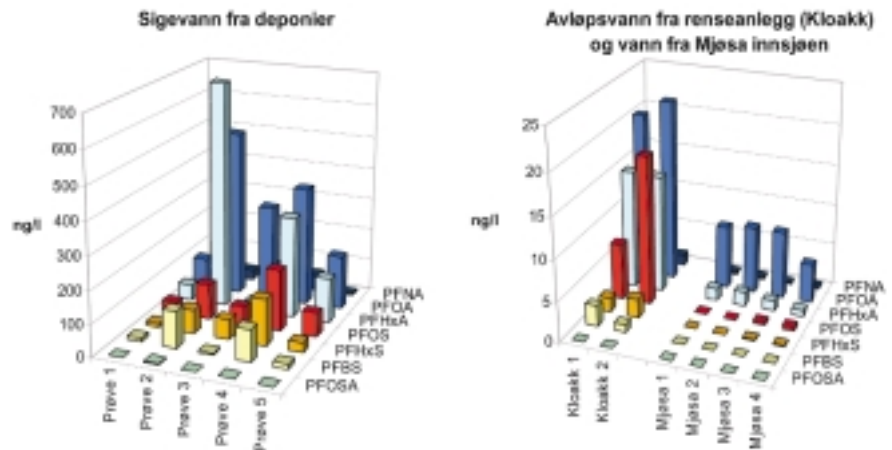
- PFOS står for perfluoroktan sulfonat. PFOS er det stabile nedbrytningsproduktet av alle PFOS-relaterte stoffer og er den PFAS man generelt finner høyest konsentrasjoner av i miljøet, ikke minst på grunn av høyt bioakkumuleringspotensial. I perioden 1985-1999 ble det produsert cirka 7000 tonn PFOS-relaterte forbindelser, men i dag er det ingen betydelig produksjon. PFOS har vist dramatiske effekter i bl.a. flegenerasjonsstudier med gnagere (Lau et al., 2003) og har en antatt halveringstid på over 40 år i miljøet.

- PFCA står for perfluorkarboksylater (eller perfluorkarboksylsyrer). Perfluoroktanoat og -nonanoat (PFOA og PFNA) blir hovedsakelig brukt som løsningsformidler i produksjonen av fluorpolymere (for eksempel PTFE «teflon»). PFOA og PFNA produseres fremdeles og totalt er det produsert 4400-8000 tonn siden 1951. PFOAs toksikologiske egenskaper er omtalt i en oversiktsartikkel av Kennedy et al., 2004. PFCA kan også være nedbrytningsprodukter av FTOH (se nedenfor), har flere tiårs halveringstid i miljøet, og langkjedete PFCA (>C8) bioakkumuleres.

- FTOH står for fluortelomer alkoholer. FTOH blir brukt til overflatebehandling (impregnering) og som intermediat i fluorpolymerindustrien. FTOH har vist østrogene effekter i in vitro studier (Maras et al., 2006). De er flyktige og brytes ned til blant annet PFCA.

trien har disse aldri blitt produsert eller brukt med vilje. Spørsmålet som da dukker opp er hvor de langkjedete PFCA kommer fra og hvordan de tungflyktige PFCA og PFOS blir langtransportert til arktiske strøk? Ellis et al. (2004) foreslo

Figur 4. Medianverdier av PFAS i forskjellige organer fra fisk fra Svalbard og Mjøsa.



Figur 3. PFAS i vannprøver fra deponier, renseanlegg og en innsjø fra Norge.

at de flyktige FTOH (se faktaramme) ble transportert i atmosfæren og så brutt ned til PFCA i de polare områdene. Likeledes kunne nøytrale og flyktige utgangsstoffer for PFOS (for eksempel perfluoroktan sulfonamid, PFOSA) bli lufttransportert over lange distanser. Men kan dette i kombinasjon med bioakkumulering forklare de høye nivåene av PFOS og langkjedete PFCA i arktiske rovdyr?

PFAS i Norge

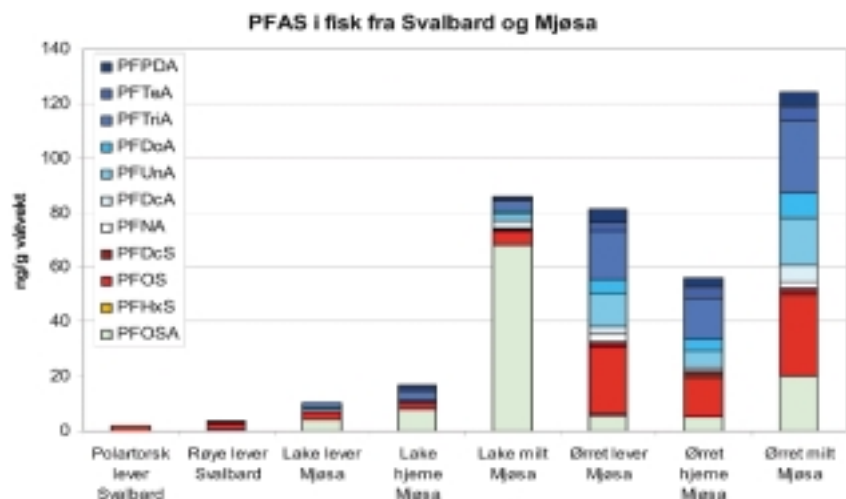
Fra allværsklær...

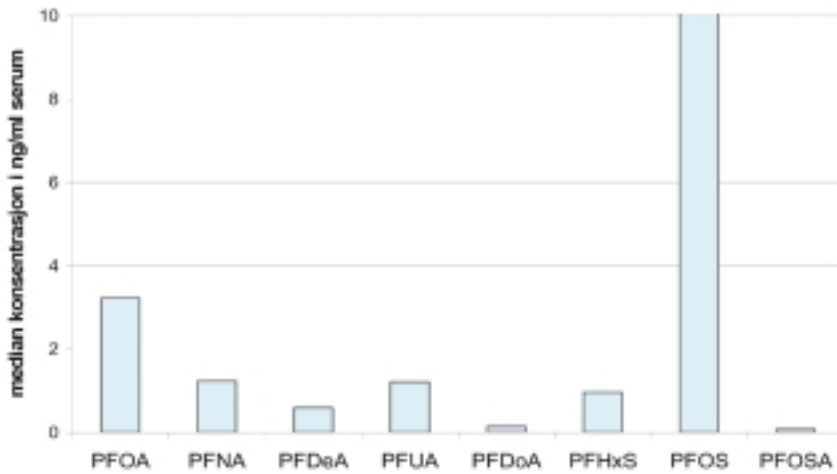
NILU har nylig undersøkt allværskjaker (vanntette og «pustende» tekstiler) fra det norske og svenske markedet for innhold av 30 forskjellige PFAS (Norges Naturvernforbund 2006). Figur 2 viser resultatene for en norsk syntetisk jakke. Denne er kvalitativt sett nokså representativ for syntetiske tekstiler fra andre produsenter. En hel rekke av PFCA med karbonkjedelengde fra C4 (PFBA) til C12 (PFDaA) ble funnet. Mønsteret med høyest konsentrasjon av PFOA og dominans av PFCA med partall karbonatomer tyder

på et telomer-produsert produkt. Dette ble antageligvis brukt i framstillingen av PTFE som er innarbeidet som membran i jakkematerialet. Mer overraskende var imidlertid tilstedeværelsen av relativt høye konsentrasjoner av fritt ekstraherbare FTOH. Disse kan være rester av ikke reagerte (ubundete) FTOH i et impregneringsmiddel. Siden FTOH har høyt damptrykk, er det sannsynlig at en del av de påviste FTOH ville fordampet under jakkens levetid, og faktisk er FTOH blitt påvist både i inneluft og uteluft i Norge.

...til vann...

Hva skjer når allværskjaker eller en bordduk blir vasket eller et teppe havner på et deponi? Jo, da blir PFCA og andre fluoreerte forbindelser i disse materialene etter hvert vasket ut. Sammen med alle andre kilder til PFAS i miljøet fører dette til målbare verdier i forskjellige vannprøver. Figur 3 viser nivåer av PFAS påvist i sigevann fra fem forskjellige deponier, i avløpsvann fra to kloakkrenseanlegg og i fem prøver fra Mjøsa. I vann var konsen-





Figur 5. Median konsentrasjon av PFAS i ng/ml i 35 norske serumprøver.

trasjonen av PFOA høyest, men også betydelige mengder av perfluorheksanoat (PFHxA) og PFOS ble funnet, og ikke minst PFBS, et erstatningsstoff for PFOS. Vannprøvene fra deponiene inneholdt høye konsentrasjoner av PFAS og er dermed en viktig sekundærkilde for disse stoffene til miljøet. Når man imidlertid ser de påviste verdiene i sammenheng med vannvolumet som renner ut, er også kloakkvann en viktig utslippskilde.

...til fisk...

Noen PFAS har stort bioakkumuleringspotensiale (se faktaramme). Når de først er i vannet, blir de lett tatt opp av vannlevende organismer og konsentrasjonene øker med trofisk nivå. Siden ioniske PFAS ikke er fettløselige, akkumuleres de ikke i fettvevet som PCB, men binder seg heller til blodproteiner. Derfor finner man høyest konsentrasjon av PFAS i organer og vev som har høy blodtilførsel, som blodet selv, lever, nyre, milt eller også hjernen. Noen av disse organene fra polartorsk og røye fra Svalbard, samt lake og ørret fra Mjøsa har blitt analysert (figur 4). Mjøsfisken har som forventet

høyere nivåer enn de arktiske artene og ørret og røye som er høyere opp i næringskjeden enn hhv. lake og polartorsk inneholder tilsvarende mer PFAS. Det som imidlertid overrasker, er verdiene for langkjedete PFCA, særlig C13 (PFTriA) konsentrasjonen som er like høy som PFOS i Mjøsfisk. Det ble også påvist relativt høye konsentrasjoner av C14 og C15 (ng/g), kjemikalier som det sies aldri har blitt produsert. Om disse er nedbrytningsprodukter av langkjedete FTOH som blir brukt industrielt i Mjøsaområdet eller om de har en helt annen opprinnelse, vet vi foreløpig ikke.

...til mennesker

Siden PFAS har vist seg å akkumuleres i næringskjeden er det ikke overraskende at vi finner disse forbindelsene også i mennesker. Folkehelseinstituttet har undersøkt blodet til 35 personer for 18 PFAS og mediankonsentrasjonen som ble funnet er presentert i figur 5. PFOS var den dominerende forbindelsen og konsentrasjonen (29 ng/ml) i de norske prøvene stemmer godt overens med det som for eksempel er funnet i Sverige

(Kärman et al., 2005). PFOS og alle PFCA var sterkt korrelerte, hvilket er interessant med tanke på å kunne identifisere kildene til eksponeringen. PFAS har blitt påvist i mennesker fra en rekke ulike land (Kannan et al., 2004) og det kan se ut til at nivåene er høyere i industrialiserte land, men foreløpig vet man lite om årsaken til de relativt forskjellige nivåene. Mat og spesielt fet fisk blir regnet å være hovedkilden til vår eksponering for miljøgifter som PCB og dioksiner, men siden PFAS ikke er fettløselig kan man forvente at andre kilder er viktige. Likevel ble det funnet en sammenheng mellom nivået av PFOS i blodet i de norske prøvene og hvor ofte personene hadde spist fisk, hvilket også var tilfelle i en tilsvarende studie fra Østersjøområdet (Falandysz et al., 2006).

Framtidige utfordringer

PFAS er et relativt nytt forskningsfelt, og de særegne egenskapene til overflateaktive stoffer gjør at klassiske konsepter (for eksempel Kow) for å forutsi stoffenes skjebne i miljøet ikke kan anvendes. Modellering av utslipp, transport, transformasjon og nedbrytning av PFAS i miljøet er en stor utfordring som det jobbes med for tiden. Teorier angående hvorvidt langtransport av PFOS og PFCA til Arktis skjer med havstrømmer, på aerosoler eller via utgangsstoffer i luft er publisert (for eksempel Prevedouros et al., 2006), men er basert på få og usikre screeningstudier i miljøet og betraktes derfor ofte som spekulative. Det jobbes i dag med måling av fysikalsk-kjemiske egenskaper av PFAS, noe som kommer til å gjøre modellene mer pålitelige i framtiden.

Analysemetodene er fortsatt under utvikling og validering. En nylig gjennomført internasjonal ringtest viste at sammenlignbarheten av analyseresultatene langt fra er god. Også når det gjelder kjemiske analyser er PFAS' egenskaper som dårlig vann- og heksanoløselighet, tendens til å forme miceller, sterk adsorpsjon til overflater og høyt damptrykk en stor utfordring.

Et annet forskningsområde det jobbes mye med er biokjemiske virkningsmekanismer av PFAS. Mange effektstudier har blitt gjennomført, særlig med PFOS og PFOA, og effekter har blitt observert og beskrevet. Men det er ikke lett å koble disse effektene til molekylære strukturer og virkningsmekanismer. Særlig når det kommer til mulige effekter på økosystemer, hvor en cocktail av uorganiske og



Ekstrakter fra tekstilprøver klare for analyse.



Disseksjon av lever, milt og hjerne fra fisk fra Mjøsa. (Bilde: NIVA)

organiske miljøgifter virker sammen eller mot hverandre, blir bildet komplekst. Foreløpig vet man også lite om hvordan PFAS tas opp og skilles ut i mennesker og dyr. Det er altså fremdeles mye å undersøke og lære for å få en bedre forståelse av hva skadegrensen for PFAS i miljøet er.

Referanser

1. Ellis D.A., Martin J.W., De Silva A.O., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P., Wallington T.J. (2004) *Environ. Sci. Technol.* 38, 3316-3321.
2. Falandysz J., Taniyasu S., Gulkowska A., Yamashita N., Schulte-Oehlmann U. (2006) *Environ. Sci. Technol.* 40, 748-751.
3. Giesy J.P., Kannan K. (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339-1342.
4. Hansen K.J., Clemen L.A., Ellefson M.E., Johnson H.O. (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 766-770.
5. Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K.S., Loganathan B.G., Mohd M.A., Olivero J., Wouwe N.V., Yang J.H., Aldous K.M. (2004) *Environ. Sci. Technol.* 38, 4489-4495.
6. Kennedy G.L. Jr., Butenhoff J.L., Olsen G.W., O'Connor J.C., Seacat A.M., Perkins R.G., Biegel L.B., Murphy S.R., Farrar D.G. (2004) *Crit. Rev. Toxicol.* 34, 351-384.
7. Kärrman A., van Bavel B., Järnberg U., Hardell L., Lindström G. (2005) *Anal. Chem.* 77, 864-870.
8. Lau C., Thibodeaux J.R., Hanson R.G., Rogers J.M., Grey B.E., Stanton M.E., Butenhoff J.L., Stevenson L.A. (2003) *Toxicol. Sci.* 74, 382-392.
9. Maras M., Vanparys C., Muylle F., Robbens J., Berger U., Barber J.L., Blust R., De Coen W. (2006) *Environ. Health Perspect.* 114, 100-105.
10. Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B.M., Hoekstra P.F., Muir D.C.G., Mabury S.A. (2004) *Environ. Sci. Technol.* 38, 373-380.
11. Norges Naturvernforbund (2006) *Fluormiljøgifter i allværsklær, rapport 2/2006*(www.naturvern.no/data/f/0/75/38/9_2401_0/2_Fluormiljøgifter_i_allværsklær.pdf)
12. Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H. (2006) *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.

