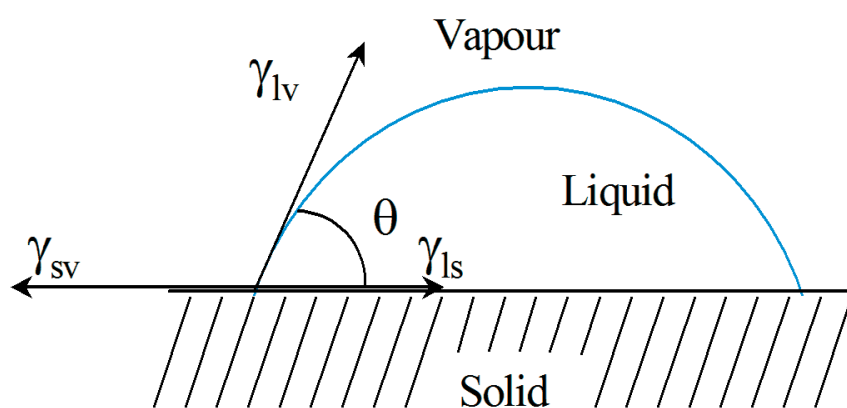


Fluorkarboner i slam och avloppsvatten från industritvätt och textila beredningsverk

– förekomst och egenskaper

Stefan Posner
Ulf Järnberg



The Young equation:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

VA-Forsk

VA-Forsk är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är obligatorisk. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av Svenska Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

VA-Forsk styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anders Lago, ordförande	Södertälje
Olof Bergstedt	Göteborgs VA-verk
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Daniel Hellström	Stockholm Vatten AB
Stefan Marklund	Luleå
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Anders Moritz	Linköping
Peter Stahre	VA-verket Malmö
Jan Söderström	Sv Kommunförbundet
Göran Tägtström	Borlänge
Agneta Åkerberg	Falkenberg
Steinar Nybruket, adjungerad	NORVAR, Norge
Thomas Hellström, sekreterare	Svenskt Vatten AB

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Fluorkarboner i slam och avloppsvatten från industritvätt och textila beredningsverk – förekomst och egenskaper
Title of the report:	Fluorocarbons in sludge and waste water from industrial laundries and textile dyeing and finishing plants – presence and characteristics
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2004-10
Författare:	Stefan Posner, IFP Research AB, Ulf Järnberg, Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM)
VA-Forsk-projektnr:	23-101
Projektets namn:	Fluorkarboner i slam och avloppsvatten från industritvätt och textila beredningsverk – förekomst och egenskaper
Projektets finansiering:	VA-Forsk, Länsstyrelsen i Västra Götaland, Alingsås kommun, Borås stad, Kristianstad kommun, Marks kommun, Berendsen, Tvätteriet i Alingsås (TVA), Skånetvätt, Almedahls AB, Borås Wäfveri AB, Göta Färgeri AB
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	34 A4
Sökord:	Fluorkarbon, textil, smutsavvisning, reningsverk, industritvätt
Keywords:	Fluorocarbon, textile, soil repellent, purification plant, industrial laundry
Sammandrag:	Fluorkarboner används bl.a som olje- och smutsavvisande medel för textil. Vår kunskap om fluorkarboner är begränsad. En rad globala forskningsaktiviteter pågår för att få en klar bild över spridning och effekter i miljön.
Abstract:	Fluorocarbons are used as soil and oil repellents for textiles. Our knowledge about fluorocarbons is limited. A number of global research activities are in progress to better understand emissions and impact on the environment.
Målgrupper:	Kommunala reningsverk, miljömyndigheter, miljöforskare, textilindustri, industritvätterier
Omslagsbild:	Stefan Posner: Vätskedroppe på yta
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som pdf-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2004
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Hela debatten kring miljö- och hälsorisker rörande fluorkarboner för impregnering tog fart i samband med att det multinationella företaget 3M frivilligt drog in sin perfluoroktansulfonatbaserade (PFOS) kemi efter en uppgörelse med det federala amerikanska naturvårdsverket, EPA. Produkten hade då ingått som beståndsdel i impregneringsmedel för olje och vattenavvisning på bland annat textila material i årtionden. Beslutet att dra in hela produktionen av s.k. PFOS-baserade fluorkarboner år 2000 (se Federal Register, Proposed Rules, Vol. 65, Nr. 202), hade föregåtts av en rad observationer av fluorkarboner i miljön, till och med i arktiska miljöer hos bland annat isbjörnar. Beslutet har föranlett en rad olika forskningsaktiviteter världen över med syfte att få en klar bild över spridning och effekter av dessa och liknande fluorkarboner hos flora och fauna.

Kemikalieinspektionen skriver 1997 i en utredning ”Kemikalier i textilier”, på uppdrag av regeringen, att kunskapen om aktuella fluorkarboner är begränsad samt att det på basis av nuvarande kunskaper, inte är möjligt att avgöra huruvida de är till skada för hälsa och miljö. Kemikalieinspektionen drar vidare slutsatsen att föreningarna troligen är persistenta varvid de anser att tillverkare och importörer bör undersöka impregneringsmedel med avseende på deras inverkan på hälsan och den yttre miljön. I dagsläget planerar Kemikalieinspektionen att klarlägga bilden av användning och spridning av fluorkarbonerna, i synnerhet de som baseras på PFOS och deras eventuella nedbrytningsprodukter i samarbete med bland annat Storbritannien och Norge. Storbritannien utreder ett eventuellt förbud mot PFOS-baserade ämnen och OECD har beslutat om utfasning av PFOS-baserade ämnen.

Inom ramen för EU-direktivet 96/61/EG (Integrated Pollution and Prevention Control, IPPC) från 1996 anses textilrelaterade fluorkarboner som svårnedbrytbara och ej bioeliminerbara. Dessa ämnens sammansättning beskrivs som sampolymerer av fluoralkylakrylater och metakrylater.

I regeringens proposition (2000/01:65) behandlas en kemikaliestrategi för att nå miljö kvalitetsmålet ”Giftfri miljö”. Regeringen framhåller att den stora okunskapen om kemiska ämnens hälso- och miljöegenskaper samt kemiska ämnens förekomst i varor utgör grundläggande problem i arbetet för en giftfri miljö. Nyproducerade varor som används på ett sådant sätt att de kommer ut i kretsloppet skall därför senast år 2007 så långt det är möjligt vara fria från cancerframkallande ämnen och andra ämnen som påverkar arvsmassan eller stör fortplantningen. Nyproducerade varor skall efter angivna årtal inte heller innehålla några organiska ämnen som är långlivade och bioackumulerande.

Vi vill rikta ett stort tack till alla projektdeltagare som på alla sätt bidragit till att detta arbete överhuvudtaget kunnat genomföras samt för ert tålamod och engagemang vid projektmöten, provtagningar samt löpande kontakter under projektets gång. Det är vår och övriga deltagares förhoppning att få arbeta vidare tillsammans kring fluorkarboner för att försöka få svar på alla de frågor som ännu ej hunnit få sitt svar.

Författarna

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	7
Summary	8
1 Mål	9
2 Kommunnytta	9
3 Projektdeltagare	9
4 Inledning	10
4.1 Textilindustrin	10
4.1.1 Från fiber till tyg	10
4.1.2 Textilproduktion	10
4.1.3 Tvätteriindustrin	10
4.1.4 Kemikalieanvändning inom textilberedning och tvätteriindustrin	11
4.1.5 Varför används fluorkarboner på textila material?	11
4.2 Fluororganiska ämnen	12
4.2.1 Fluororganisk kemi	12
4.2.2 Perfluoralkylbaserade produkter för textilimpregnering	13
4.2.3 Analyserade fluorkarboner i projektet	13
4.2.4 Ekotoxikologiska egenskaper	13
5 Projektmetodik	15
5.1 Inventering av kemiska produkter innehållande fluorkarboner	15
5.2 Provtagning av slam och avloppsvatten från kommunala reningsverk, textila beredningsverk samt tvättier	18
5.3 Kemiska analyser	18
6 Resultat	18
6.1 Analysresultat från utvalda fluorkarbonprodukter	18
6.2 Analysresultat från avloppsvatten och slam	19
6.3 Diskussion	22
6.4 Förslag på fortsatt arbete	24
Bilagor	25

Sammanfattning

De långsiktiga toxiska effekterna av dessa typer av ämnen är ännu ofullständigt beskrivna, men de beskrivs som potentiella levercarcinogener och har i djurförsök med råttor och primater visats vara reproduktions- och utvecklingstoxiska.

Perfluoralkylbaserade akrylater och uretaner används för att smuts- och vattenskydda textilier och läder både industriellt och i hushållen. I denna studie har 14 perfluorkarboxylater, -sulfonater och sulfonamider med 6–14 kolatomer, representerande de stabila slutprodukterna av ett stort antal perfluoralkylbaserade produkter, analyserats i inkommande och utgående vatten och slam från kommunala reningsverk samt i textilrelaterade processvatten.

Resultaten visar att det f.n. inte sker någon tydlig tillförsel av perfluoralkylsulfonater (PFHxS, PFOS och PFDS) från de undersökta textila beredningsindustrierna. Ett industrivättereri har dock i jämförelse med övriga industrideltagare betydande halter av både PFOS och perfluoroktansyra (PFOA) i det vatten som släppts ut till det kommunala reningsverket vid de aktuella provtagningstillfällena. Förhöjda halter av perfluorkarboxylater, å andra sidan, var tydligt associerat med processvatten från textilberedning. Halterna av karboxylater är generellt högre i samtliga undersökta utgående vatten från reningsverken vilket kan indikera *in-situ* bildning från andra perfluoralkylsubstanser i något eller några steg i reningsverken vilket kan tyda på att reningsverken inte har förmåga att ta hand om de fluorkarboner som passerar avloppsreningsverken (ARV). Isomerprofilerna har utvärderats med multivariat principalkomponentanalys och beskriver tydliga skillnader mellan vattenprover från de olika anläggningarna, liksom samband mellan processvatten från industrierna och deras respektive reningsverk.

Den lägsta respektive högsta uppmätta totala mängden fluorkarbon som släpps ut var 0,4 respektive 6 kg per reningsverk och år. Av detta går huvuddelen till utgående vatten och endast totalt 1/20–1/12 till slam. Det går emellertid inte att säga att slammet lämpar sig för spridning till jordbruket då data för upptag av fluorkarboner till vegetation och betesdjur saknas.

Detta projekt har omfattat en generell kartläggning av fluorkarbonprodukter följt av kontrollerad provtagning med väl definierade vatten, slam samt produktprover. Den framtagna arbetsmetodiken i projektet möjliggör en tydlig koppling mellan källa och analysresultat och kan tillämpas av alla reningsverk som vill genomföra en liknande kartläggning, som den som gjorts i detta projekt.

Summary

Perfluoroalkylated products are extremely versatile and are used in a variety of industrial and household applications. Perfluoroalkyl carboxylates and -sulfonates are documented as being extremely persistent and are described as being both bioconcentrating and biomagnifying compounds. The long-term toxicological effects of these compounds are yet largely unknown, but they are described as potential liver carcinogens and have shown reproduction and developmental toxicity in animal exposure studies.

Perfluoroalkylated acrylates and urethanes are used for imparting stain- and water repellancy to textile and leather products both in industrial and domestic applications.

In the present investigation, 14 perfluorinated carboxylates, -sulfonates and sulfonamides, representing the stable end-products of a variety of perfluoroalkylated products, were analysed in sewage, treated effluent water and sludge from municipal sewage treatment plants (STP) and textile related process water.

The results show that presently there is no evident additional contribution of perfluoroalkylsulfonates (PFHxS, PFOS or PFDS) with the process water from the investigated textile manufacturing plants. One of the industrial laundries, however, showed comparably high concentrations of both perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) relative to the other textile industrial effluents during the sampling periods. On the other hand, elevated concentrations of perfluoroalkyl carboxylates, particularly those with longer chain lengths (9–11 carbons), in the STP were clearly related to textile manufacturing process water. Furthermore, the concentrations of perfluoroalkyl carboxylates were generally higher in effluent STP water than in the raw water which may suggest *in-situ* formation from other perfluoroalkylated substances within the STP and also that the treatment processes are unable to remove these carboxylates from the waste water.

The isomeric profiles of the perfluoroalkyl acids in all water samples were evaluated by principal component analysis (PCA). The resulting figure clearly described the differences in profiles between the plants as well as relationships between process water and the corresponding raw sewage.

The lowest and highest estimated total annual perfluoroalkyl acid releases through the STPs were 0.4 and 6 kg respectively. The major part is released through the effluent water and only 1/20 to 1/12 of the total is contained in the sewage sludge. Since there is a complete lack of information on uptake of perfluoroalkyl acids through crops and cattle, no conclusion can be made at this stage on the implications for agricultural use of sewage sludge.

The project involved a general survey of perfluoroalkylated products, followed by directed sampling and analysis of water, sludge and products. The investigation strategy has allowed conclusions to be drawn about the relationships between sources and analytical results. This strategy is a useful model for other STPs desiring to undertake similar surveys.

1 Mål

Vår kunskap om fluorkarbonernas effekter på miljön är än så länge ytterst begränsad, då det fortfarande råder brist framförallt på spridningsdata och ekotoxikologiska effektdata. Detta beror bland annat av att det ofta är svårt att få uppgifter från kemikalieleverantörer om vilka fluorkarboner som förekommer i de kemiska produkter som används på marknaden.

I Sverige används fluorkarboner inom bland annat pappers-, plast-, verkstads-, läder- och textilindustrin och i viss mån hos industritvätterier. De eventuella emissioner som uppstår via restbad till kommunala reningsverk samt recipient är dåligt kartlagda.

Institutet för Tillämpad Miljöforskning, ITM har på uppdrag av Naturvårdsverket¹ genomfört en generell kartläggning av fluorkarboner i våra svenska vattendrag, för att få en uppfattning om den diffusa spridningen i vår miljö samt de eventuella långtids-effekter en sådan exponering kan tänkas medföra för flora och fauna.

Målet med projektet är att öka kunskapen kring fluorkarboner, som förekommer inom industritvätt och textil våtberedning rörande deras ekotoxikologiska egenskaper, påverkan på kommunal avloppsrening samt spridning till recipienter i anslutning till de aktuella reningsverken.

Ett resultat av projektet är ett systematiskt arbets-sätt, som ska kunna användas av alla kommunala reningsverk, vilka idag tar emot avloppsvatten från tvätterier och textila beredningsverk som använder sig av fluorkarboner i sin produktion.

1. Järnberg, U., Holmström, K., Berggren, D., Johansson, C. & Balk, L. (2004). *Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish teleost fish from urban gradients Manuscript*. Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms universitet.

2 Kommunnytta

I denna studie avsågs att belysa:

- de kommunala avloppsreningsverkens förmåga att ta hand fluorkarboner
- upptag av fluorkarboner i slam samt och huruvida slammet kan nyttjas i jordbruket eller till annat ändamål, baserad på känd, tillgänglig och uppdaterad information.
- eventuell spridning till recipient och de effekter detta kan tänkas få på sikt.

3 Projektdeltagare

Kommunala avloppsreningsverk

Alingsås kommun, Nohaga avloppsreningsverk
Kristianstads kommun, Centrala avloppsreningsverket
Borås stad, Gässlösa avloppsreningsverk
Marks kommun, Skene avloppsreningsverk
Ref. reningsverk i Marks kommun

Industri och landstingstvätterier

Tvätteriet Alingsås (TvA)
Skånetvätt, Kristianstad
Berendsen Textil Service AB, Malmö (endast i början av projektet)

Textila beredningsverk

Almedahls AB
Borås Wäfveri AB
FOV Fabrics AB

Statliga och kommunala förvaltningar

Miljökontoret, Alingsås kommun
Gatukontoret, Borås stad
C4-teknik (Gatu och VA-avdelningen), Kristianstad kommun
Tekniska kontoret, Marks kommun
Länsstyrelsen, Västra Götaland

4 Inledning

4.1 Textilindustrin

4.1.1 Från fiber till tyg

Den svenska tillverkningens årliga saluvärde är på 14 miljarder kronor, varav hälften går på export². Som exportmarknad dominerar EU, men kunder finns också på såväl asiatiska som nordamerikanska marknader. Svensk tekoindustri sysselsätter idag ca 14 000 personer. Branschen har specialiserats de senaste åren inom många olika produktområden och tillverkningstekniker inom såväl spinning, vävning, stickning, fiberdukstillverkning, filtning, färgning, tryckning, beredning och konfektionering.

Beklädnadsområdet rymmer både vävtillverkare, trikå- och konfektionsföretag inom en mängd olika nischer såsom inrednings- och hemtextilier som omfattar tillverkning av möbiltyger, gardiner, rullgardiner, mattor, dukar, sänglinne, handdukar och stoppade textilier m.m.

Här finns också textilföretag med särskild inriktning på hygien- och sjukvårdsartiklar och sjukhustextilier. Många textilföretag är leverantörer till andra industribranscher på produktområden som maskinfilt och viror, filterduk och filter, lyft och lastsäkringsutrustning, cordväv, bilinredningar, airbags m.m.

Exempel på andra specialområden är geotextilier för anläggningsarbeten, energiväv för växthus, motor-sågsskydd, flytvästar, fallskärmar, skydds- och arbetskläder, tält och segel.

Råvaror till textilfibrer härstammar från:

- bomulls- och linodling
- fårskötsel
- skogsbruk samt
- olja (syntetfiber)

Bomulls-, lin- och ullfibrer måste rengöras från främmande material innan de kan spinnas. Regenererad cellulosa tillverkas av sulfitmassa, gjord av träråvaror eller bomull. När fibrerna är framtagna tar det vi i dagligt tal kallar textilindustrin vid.

4.1.2 Textilproduktion

Textilindustrin omfattar:

- spinning
- vävning
- stickning
- våtberedning
- efterbehandling

Våtberedning innefattar förbehandling (tvättning, avklistring, mercerisering), blekning, färgning och tryckning. Efterbehandling med specialkemikalier utförs för att åstadkomma vissa egenskaper som smutsavstötande, strykfri, skrynkefri, krympfri etc. Konfektionsindustrin sammanfogar och syr slutprodukter som kläder, så kallad konfektionering.

4.1.3 Tvätteribranschen

Tvätteribranschen³ är uppdelad i två segment: nämligen industriella tvätterier som tvättar och hyr ut hotell- och restauranglinne, entrémattor, vårdtextilier och yrkeskläder åt näringsliv och offentlig sektor samt konsumenttvätterier som tvättar garderobsgods till hushåll och privatpersoner.

Industritvätt är en servicegren i snabb utveckling. Från att ta hand om andras tvättgods är steget inte långt till att hyra ut linne och yrkeskläder till kunderna. Det är praktiskt för båda parter, men det ställer också ökade krav på kvalitet och kvalitetssäkring.

Avancerad teknik använder man för att klara av tidigare svårlösta uppgifter, som exempelvis tvätt till elektronik- och läkemedelsindustrin, där kraven på absolut renhet är mycket stränga. Detsamma gäller för operationstextilier, där många tvätterier idag har tagit fram metoder som gör att engångsutrustningar kan ersättas, vilket i sin tur minskar belastningen på miljön.

Man räknar med att det finns ca 125 industritvätterier och 400 konsumenttvätterier/kemtvätterier i

2. TEKOindustrierna (2004). www.teko.se.

3. Sveriges Tvätteriförbund (2004). www.tvatteriforbundet.se.

Sverige. Industritvätterna omsätter årligen ca 2 500 miljoner kronor. Konsumenttvätterna beräknas omsätta 500 miljoner kronor. Totalt arbetar ca 4 500 personer i tvättbranschen varav 3 500 i industritvätterna och 1 000 i konsumenttvätterna.

4.1.4 Kemikalieanvändning inom textilberedning och tvätteribranschen

Textilindustrin använder ett stort antal kemiska produkter, där vissa ämnen är persistenta, bioackumulerande, cancerogena eller misstänkt cancerogena, allergena, eller teratogena, främst inom fiberframställning samt textil våtberedning.

Hjälpkemikalier behövs för att genomföra tvätt och beredningsprocesserna. De stannar inte kvar på produkten och släpps därmed ofta ut till avloppet. Exempel på hjälpkemikalier är syror, salter och tensider. Andra kemikalier, som är avsedda att fastna på textilfibern, är färgämnen och efterbehandlingskemikalier. Fluorkarboner tillhör gruppen efterbehandlingskemikalier som ger olje-, smuts- och vattenavvisande egenskaper. Dessa föreningar appliceras antingen via sprayförfarande eller via badimpregnering. Inom textil beredning appliceras fluorkemikalier via foulardering i appreturen dvs. efterbehandlingen, som bygger på ett pick-up förfarande där fluorkemikalien pressas in i textilmaterialet i relativt höga koncentrationer för att därefter fixeras i ett torkförfarande. Överskottet av fluorkemikalie återvinns och återförs till stor del till efterbehandlingen. Inom industritvätt appliceras fluorkemikalien via öppna bad för att därefter fixeras i torktumlare eller torktunnel. Restbadet från denna behandling återvinns ej.

Fluorföreningar bestående av perfluoralkylkedjor är särskilt effektiva för att uppnå god effekt. Litteraturen⁴ är mycket omfattande i sin beskrivning av fluorkarboner och deras applikationer, som används inom textilrelaterad industri.

4. Slade, P.E. (1998). *Handbook of Fibre and Finish Technology*. Marcel Dekker Inc.; Lewin, M. & Sello, S.B. (1983). *Chemical processing of Fibres and fabrics, functional Finishes*, Part A & B.

4.1.5 Varför används fluorkarboner på textila material?

Vätning är alltså en förutsättning för att två material skall kunna växelverka. För olje- och smutsavvisning är fluorkarboner de enda ämnen som har tillräckligt låg ytenergi för att motverka vätning av de allra flesta typer av oljor och kolväten, vilket tydligt framgår av tabell 4-1 och 4-2 nedan.

Om ett material har en låg ytenergi innebär det att materialet i fråga endast kan skapa svaga interaktioner med sin omgivning. Om materialet däremot har hög ytenergi så finns det bättre förutsättningar att skapa starka interaktioner.

Tabell 4-1. Värdet på kritisk ytspänning gc.

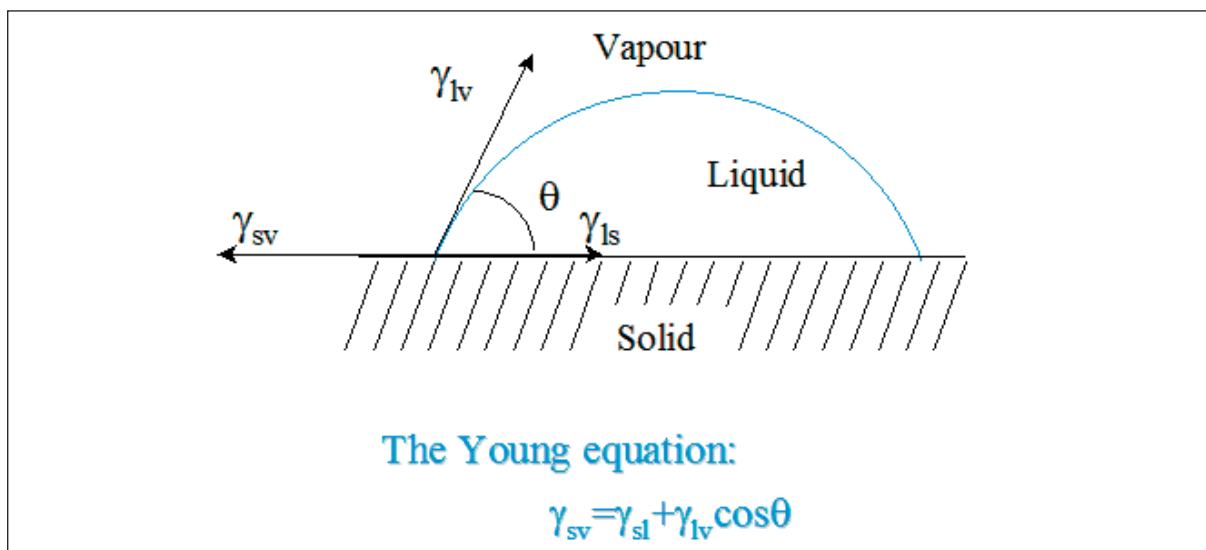
	mN/m
polyeten	30
polyamid	46
polyester	45
polyvinylklorid	39
polyakryl	35
ull	45
cellulosa (regenererad)	44
polytetrafluoreten (t.ex. TEFLON)	18

Notera att alla ytor som väts av vatten har gc > 73 mN/m.

När en vätskedroppe placeras på en fast yta brukar man tala om vätskans förmåga att väta ytan. För att vätskan skall kunna väta det fasta materialet så måste vätskan ha en ytenergi som är lägre än det fasta materialet.

Tabell 4-2. Värdet på ytspänning hos olika vätskor.

	N/m 10 ³ (= dyn/cm)
Vatten	73,0
Glycerol	63,4
Glycol	47,7
Etanol – 60 %	27,6
Etanol – 96 %	23,0
Aceton	23,0
Metanol	22,7
Metylklorid	16,2
Isopentan	13,7
Oljor generellt <	30



Figur 4-1. Schematisk bild på kontaktvinkel mellan vätska och fast material.

Genom att studera kontaktvinkeln, som illustreras i figur 4-1, kan man få en uppfattning om vätningsförmågan mellan vätska och yta.

4.2 Fluororganiska ämnen

4.2.1 Fluororganisk kemi

Fluorkarboner tillhör en stor grupp organiska föreningar. Kännetecknet för dessa föreningar är att ett eller flera väten i den organiska strukturen ersatts av fluor. Vissa föreningar benämns som högfluorerade eller perfluorerade, där samtliga väten ersatts med fluor.

Det finns idag inga kända naturligt förekommande högfluorerade fluorkarboner, då samtliga är framställda på syntetisk väg via elektrofluorinering eller genom telomerisation. Industriell fluorering sker i huvudsak genom följande tre reaktionsvägar:

1. **Direktfluorering**, "electro-chemical fluorination", ECF

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{Cl} + 18 \text{ HF} \rightarrow \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F} + \text{HCl} + \text{biprodukter}$$
2. **Telomerisering**

$$\text{C}_2\text{F}_5\text{I} + 3 \text{ C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{C}_8\text{F}_{17}\text{I} \rightarrow \text{C}_8\text{F}_{17}\text{-tensider}$$
3. **Oligomerisering, ger grenade kolkedjor.**

Elektrofluorinering av karboxylsyror är dokumenterat första gången av Simons 1950⁵. Telomerisation utvecklades av kemikaliejätten DuPont⁶ redan i slutet av 50-talet som under början och mitten av 1960-

talet resulterade i ett antal amerikanska patent. Sedan dess har tillämpningarna blivit allt fler och användningen av fluorkarboner allt mer utbredd, såväl inom industri- som konsumentprodukter.

Fluorkarboner kan delas in i olika grupperingar beroende på deras kemiska och fysikaliska egenskaper, som avgör vad de slutligen kan användas till i samhällsproduktionen.

Uppdelningen kan göras enligt följande:

- **Kortkedjiga alifater**, som i regel har använts som köldmedier. De benämns freoner, men är idag starkt reglerade via Montrealprotokollet sedan ett antal år pga. sin inverkan på ozonskiktet.
- **"Lösningsmedel"**, bestående av perfluorerade aromater och alifater.
- **"Tensidliknande" fluorkarboner**, vars huvudsakliga användning är våtimpregnering för hydrofobering av olika ytor, bland annat textila material. Dessa fluorkarboner kan förekomma som:
 - anjoniska (t.ex. PFOS)
 - katjoniska
 - amfotära
 - nonjoniska
- **Polymerer**, vars huvudsakliga användning är våtimpregnering via dispersioner eller laminering för hydrofobering av ytor exempelvis textilmaterial.
- **Smörjmedel**

5. Simons, J.H. (1950). *Fluorine chemistry*, Academic Press Inc. New York, vol. 1, s. 414; Simons, J.H. (1954). *Fluorine chemistry*, Academic Press Inc. New York, vol. 2, s. 340.

6. Parsons, R.E. (1962). *US Pat. 3.234.294*; Parsons, R.E. (1964). *US Pat. 3.132.185*; Blanchard, W.A. & Rhode, J.C. (1965). *US Pat. 3.226.449*.

Gemensamt för högfluorerade kolväten är att de är såväl termiskt, kemiskt som biologiskt stabila, vilket beror på att den kemiska bindningen mellan fluor och kol är en av de starkaste vi känner till inom kemin. Detta innebär i sin tur att dessa föreningar betraktas som persistenta dvs. att de förblir opåverkade av miljön från kemisk, termisk eller biologisk nedbrytning under mycket lång tid.

4.2.2 Perfluoralkylbaserade produkter för textilimpregnering

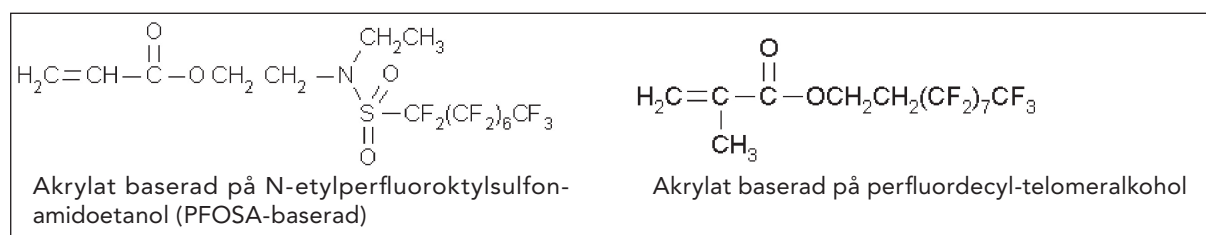
Från litteraturen⁷ framgår det att det förekommer en rik flora av perfluoralkylbaserade strukturer. Det två vanligaste huvudtyperna av föreningar för vatten-, smuts- och oljeavvisning är baserade på akrylater eller uretaner. Dessa kan sedan i sin tur bestå av antingen perfluoralkylbaserade sulfonamidoalkoholer eller s.k. perfluoralkyl-telomeralkoholer (se exempel på kemiska strukturer i Figur 4-2 a och b).

4.2.3 Analyserade fluorkarboner i projektet

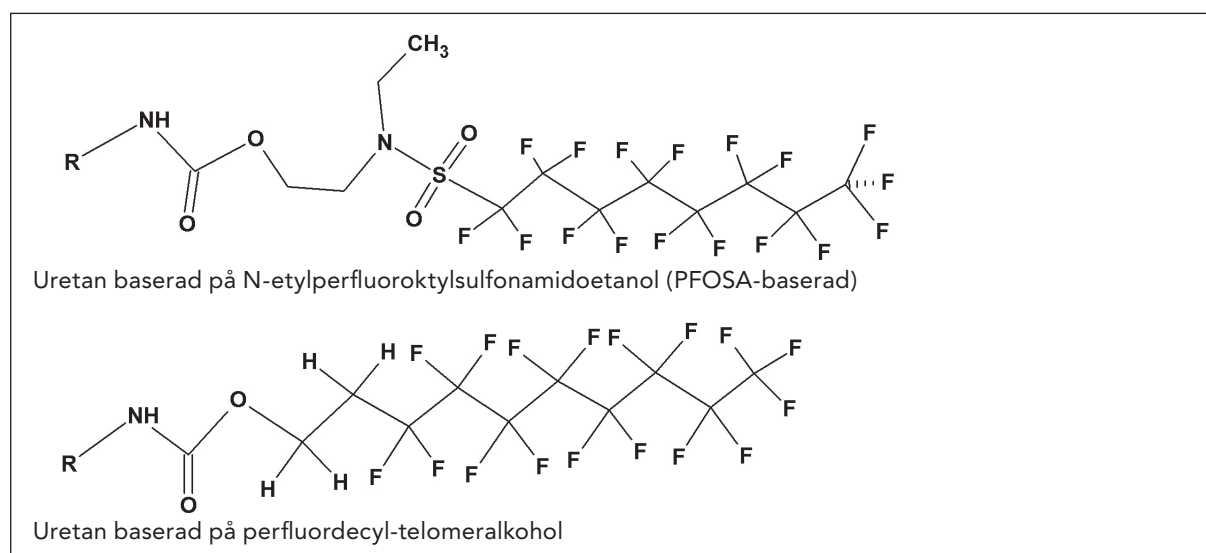
De ämnen som valts ut för denna studie är totalt 14 perfluoralkylbaserade sulfonater och karboxylater och ett derivat vilka anses representera de stabilaste beståndsdelarna av en rad olika perfluoralkylbaserade produkter⁸. Dessa finns angivna i tabell 4-3 och några beskrivs med strukturformler i figur 4-3. Genom sin stabilitet utgör dessa föreningar lämpliga markörsubstanser för användning av perfluoralkylbaserade produkter.

4.2.4 Ekotoxikologiska egenskaper

Tillgången på ekotoxikologisk information för perfluoralkylsyror är ännu mycket begränsad. Den information som finns tillgänglig kommer ännu till största delen från tester som tillverkarna har utfört



Figur 4-2 a. Akrylater.



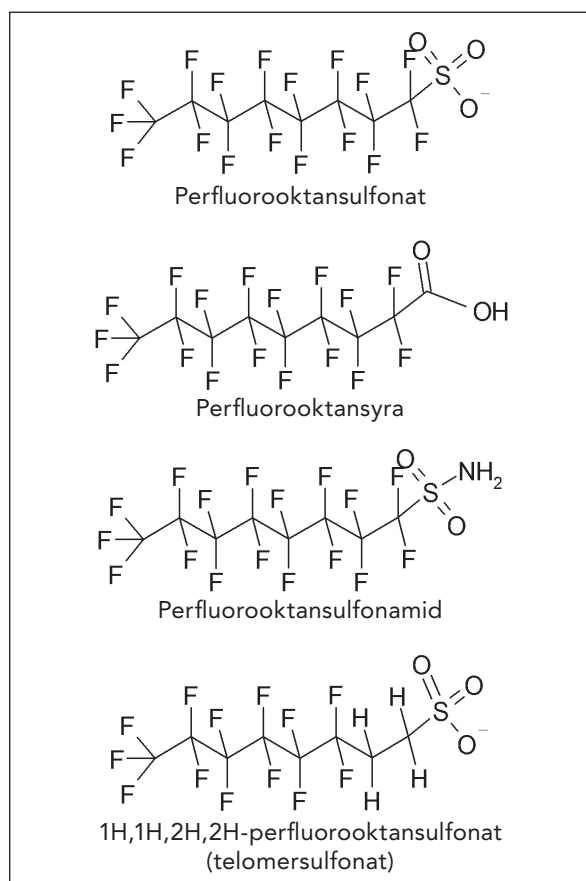
Figur 4-2 b. Uretaner.

7. Slade, P.E. (1998). *Handbook of Fibre and Finish Technology*, Marcel Dekker Inc; Shimizu, T. (1997). *Fluorinated Acrylic Ester Polymers*. Daikin Industries Ltd, Osaka, Japan, John Wiley & Sons Ltd.

8. Dimitrov, S., Kamenska, V., Walker, J.D., Windle, W., Purdy, R., Lewis, M. & Mekenyan, O. (2004). *SAK and QSAR in Environmental Research*, vol. 15:1, s. 69–82.

Tabell 4-3. Perfluoralkylsulfonater och -karboxylater som analyserats i projektet.

Namn	Acronym	CAS-nr
Perfluorhexansulfonat	PFHxS	3871-99-6
Perfluoroktansulfonat	PFOS	2795-39-3
Perfluordekansulfonat	PFDS	67906-42-7
Perfluorhexansyra	PFHxA	307-24-4
Perfluorheptansyra	PFHpA	375-85-9
Perfluoroktansyra	PFOA	335-67-1
Perfluorononansyra	PFNA	375-95-1
Perfluordekansyra	PFDA	335-76-2
Perfluoroundekansyra	PFUnA	2058-94-8
Perfluordodekansyra	PFDODA	307-55-1
Perfluortridekansyra	PFTDA	Uppgift saknas
Perfluortetradekansyra	PFTeDA	376-06-7
1H,1H,2H,2H-perfluoroktansulfonat	THPFOS	27619-97-2
Perfluoroktansulfonamid	PFOSA	Uppgift saknas



Figur 4-3. Strukturexempel på perfluoralkylbaserade organiska ämnen studerade inom projektet.

på produkter samt därtill ett mycket begränsat antal vetenskapliga publikationer. Det finns tillräckligt med

data för riskbedömning av PFOS och PFOA, medan informationen om övriga perfluoralkylsyror är närmast obefintlig. Två riskbedömningsrapporter finns tillgängliga som sammanfattar befintlig information om exponering och toxicitet för PFOS respektive PFOA^{9, 10}.

Spridningen av perfluoralkylsyror från urbana och industrialiserade områden till den yttre miljön anses ske både via vattendrag och via luften i form av t.ex. flyktiga "precursorer". Mycket höga halter har uppmätts i direkt anslutning till användning av släckskum i USA och i Sverige samt i närheten av produktionsanläggningar i USA och Belgien¹¹. Halterna av PFOS i sediment och fisk avtar i regel tydligt med ökande avstånd till utsläppskällan.

Flera vetenskapliga rapporter under de senaste åren beskriver långväga transport av perfluoralkylsyror. Långkedjiga perfluoralkylsyror har en mycket stor potential för biomagnifiering i akvatiska näringskedjor. Höga halter har uppmätts i fiskätande däggdjur i Arktisk miljö och i fiskätande fågel från flera platser över norra halvklotet^{12, 13}.

Exponeringsförsök med perfluorkarboxylater (6–10 kol) i råttförsök indikerar att PFDA elimineras mycket långsammare än PFHxA och därför är mer toxisk¹⁴. De effekter som observerats i djurförsök med

9. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) (2002). *Hazard Assessment of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts*. ENV/JM/RD 17/FINAL.

10. US-EPA (2003). *PFOA Preliminary Hazard assessment*.

11. Moody, C., Martin, J., Kwan, W., Muir, D. & Mabury, S. (2002). *Env. Sci. Tech.*, vol. 36, s. 545–551; Hansen, K.J., Johnson, H.O., Eldridge, J.S., Butenhoff, J.L. & Dick, L.A. (2002). *Env. Sci. Tech.*, vol. 36, s. 1681–1685; Hoff, P.T., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E.L., Blust, R. & de Coen, W.M. (2003). *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 22, s. 608–614; Järnberg, U., Holmström, K., Berggren, D., Johansson, C. & Balk, L. (2004). *Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish teleost fish from urban gradients Manuscript*. NV screeningundersökning.

12. Kannan, K., Franson, J.C., Bowerman, W.W., Hansen, K.J., Jones, J.D. & Giesy, J.P. (2001). *Env. Sci. Tech.*, vol. 35, s. 3065–3070; Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. & Giesy, J.P. (2002). *Env. Sci. Tech.*, vol. 36, s. 3210–3216.; Kannan, K., Newsted, J., Halbrook, R.S. & Giesy, J.P. (2002). *Env. Sci. Tech.*, vol. 36, s. 2566–2571.

13. Martin, J., Smitwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G. & Mabury, S.A. (2004). *Env. Sci. Tech.*, vol. 38, s. 373–380.

14. Kawashima, Y., Kobayashi, H., Miura, H. & Kozuka, H. (1995). *Toxicology*, vol. 99, s. 169–178; Ohmori, K. Kudo, N., Katayama, K. & Kawashima, Y. (2003). *Toxicology*, vol. 184, s. 135–140; de Pierre, J. (2004). *Handbook of Environmental Chemistry*, Nielsen, A. (red.), Springer Verlag, s. 203–248.

subakuta doser omfattar störningar i fettomsättning, leverförändringar, störningar i cellers membranfunktioner och tillväxtstörningar i reproduktionsförsök. Störningar av peroxisom-proliferation och cellkommunikation har observerats i cellförsök vilket anses indikera att perfluoralkylsyror är carcinogener. Då halterna i regel är avsevärt högre i toppkonsumenter än i tex fisk, och effektkoncentrationerna är av samma storlek, är det rimligt att anta att toppkonsumenter i näringskedjor är mest utsatta för exponering av dessa ämnen.

Perfluoralkylsyror beteende i reningsverk har inte studerats i detalj hittills. De begränsade data som fanns före denna studie indikerade att de passerar reningsverk, men även återfinns i slamfasen. Halter i slam i tidigare undersökningar varierar mellan 10 och 160 ng/g torrsvikt¹⁵ och i vatten mellan 7 och 60 ng/L. Inverkan på reningsverkens reningsförmåga har inte studerats. Vid höga vattenkoncentrationer (>20ppm, 20ug/L) kan tensideffekten medverka till att petroleumföroreningar inte avskiljs. Detta är dock sannolikt en effekt som är relevant endast för användning av släckskum. Endast en uppgift finns för PFOS på respirationshämning med aktivt-slam-bakterier. Uppskattad IC₅₀(3tim) var över 905 mg/L, vilket är långt över uppmätta värden i slam och vatten och dessutom närmar sig löslighetsgränsen för PFOS⁹. En uppfattning om den begränsade men dock tillgängliga ekotoxikologiska informationen ges i tabell 4-4 för några av de ämnen som studerats i projektet.

I kartläggningar som genomförts misstänks vissa grupper av lösningsmedelsrelaterade fluorkarboner orsaka störningar i cellers membranfunktioner. "Tensidliknande" fluorkarboner, i synnerhet perfluoroktansulfonat (PFOS), anses orsaka störningar i lever, fettomsättningen samt indikera potentiell cancerogenitet och reproduktionsstörningar. För de polymera fluorkarbonerna finns i stort sett inga uppgifter om deras effekter på miljön, med undantag då de hanteras som avfall vid förbränning där bildning av fluorvätesyra sker.

15. Svensson, A. (2002). *Miljögifter i avloppsslam*, Länsstyrelsen. Västra Götaland 2002:39; Järnberg, U., Holmström, K., Berggren, D., Johansson, C. & Balk, L. (2004). *Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish teleost fish from urban gradients Manuscript*, Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms universitet.

Tabell 4-4. Exempel på tillgänglig ekotoxikologisk information för några av de undersökta ämnena (Bioackumulationsfaktor, BAF_{föda}; biokoncentrationsfaktor, BCF, vatten).

Substans	BAF ¹⁶ /regnbåge	BCF ¹⁶ /regnbåge
PFOA	0,038	4
PFDA	0,23	450
PFUnA	0,28	2700
PFDoA	0,43	18000
PFTeA	1,0	23000
PFHxS	0,14	1100
PFOS	0,32	9600

5 Projektmetodik

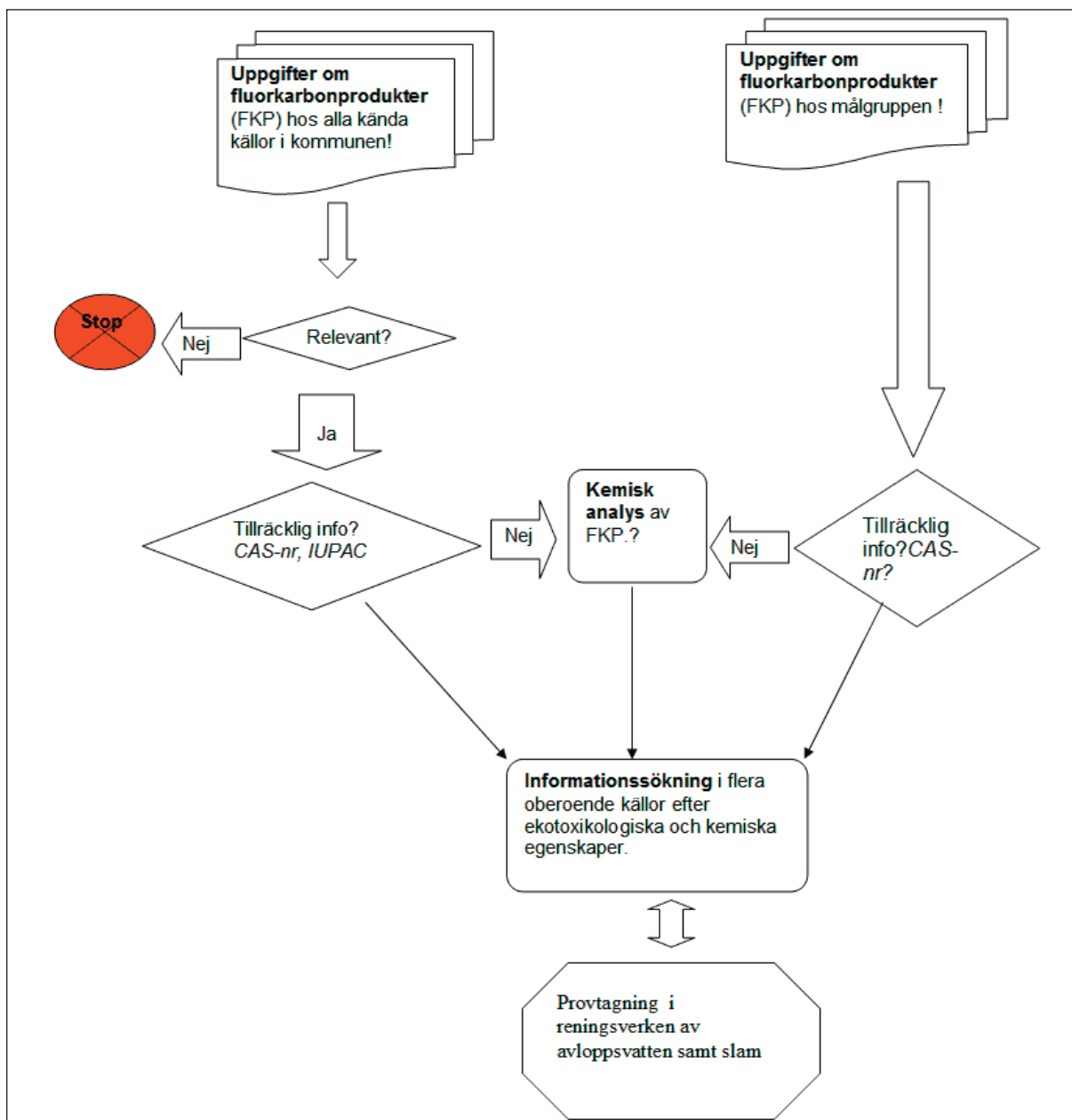
5.1 Inventering av kemiska produkter innehållande fluorkarboner

Den inledande informationssökningen kring fluorkarboner baserades på att inhämta varuinformationsblad för ett antal kemiska produkter som har anknytning till textil och tvätterier samt övriga ej textilrelaterade verksamheter som är anslutna till de reningsverk som ingår i projektet. Strategin för informationssökning till projektet kan sammanfattas enligt figur 5-1.

I sammanställningen nedan illustreras resultatet av den första kartläggningen hämtad ur säkerhetsdatablad (SDS). **För projektet relevanta kemikalier avsedda för textilier** kunde följande läsas under punkt 2 i SDS som avser produktens kemiska sammansättning:

- Etoxilerad fettalkohol (prod.innehåll: 5,5 % fluor)
- Perfluorakrylatkopolymer
- 2-Metylpentan-2,4-diol (prod.innehåll 2,9 % fluor)

16. Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. & Muir, D. (2003). *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 22, s. 189–195; Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. & Muir, D. (2003). *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 22, s. 196–204.



Figur 5-1. Kartläggning av fluorkarboner – schematisk beskrivning.

- Perfluoralkylhaltig polyakryldispersion
- Emulsion av fluorföreningar (+ 2-metyl-2, 4-pentandiol + Konserveringsmedel (1.2-benzisotiazolin- 3-on))
- Fluorkarbonharts
- Fluorkarbonpolymer (+propylenglykol)
- Fluorkarbonharts (+Citronsyra 1–5 %)
- Fluorkarbonharts (+Petroleumdestillat > 90 %)

För fluorkarbonprodukter från verksamheter utan textilrelation kunde följande läsas under punkt 2 i SDS som avser produktens kemiska sammansättning:

- Tetraethylammoniumheptadecafluorooctanesulfonate

- PTFE (+heptan+butan+organisk polymer)
Används som lack i aerosol
- Perfluoroalkyl phosphonic/phosphinic acids mixture < 2,5 %. Används som antiskum
- Fluortensid <0,005 %. Ingår i vax-produkt.
- Fluortensid <0,005 %. Ingår i golvpolish-produkt.
- Fluortensid 0,005–0,01 %. Ingår i golvpolish-produkt (primer)

Notera att alla de tre ovan nämnda fluortensiderna är desamma med CAS.nr: 2991-51-7, vilket är en PFOS-innehållande tensid.

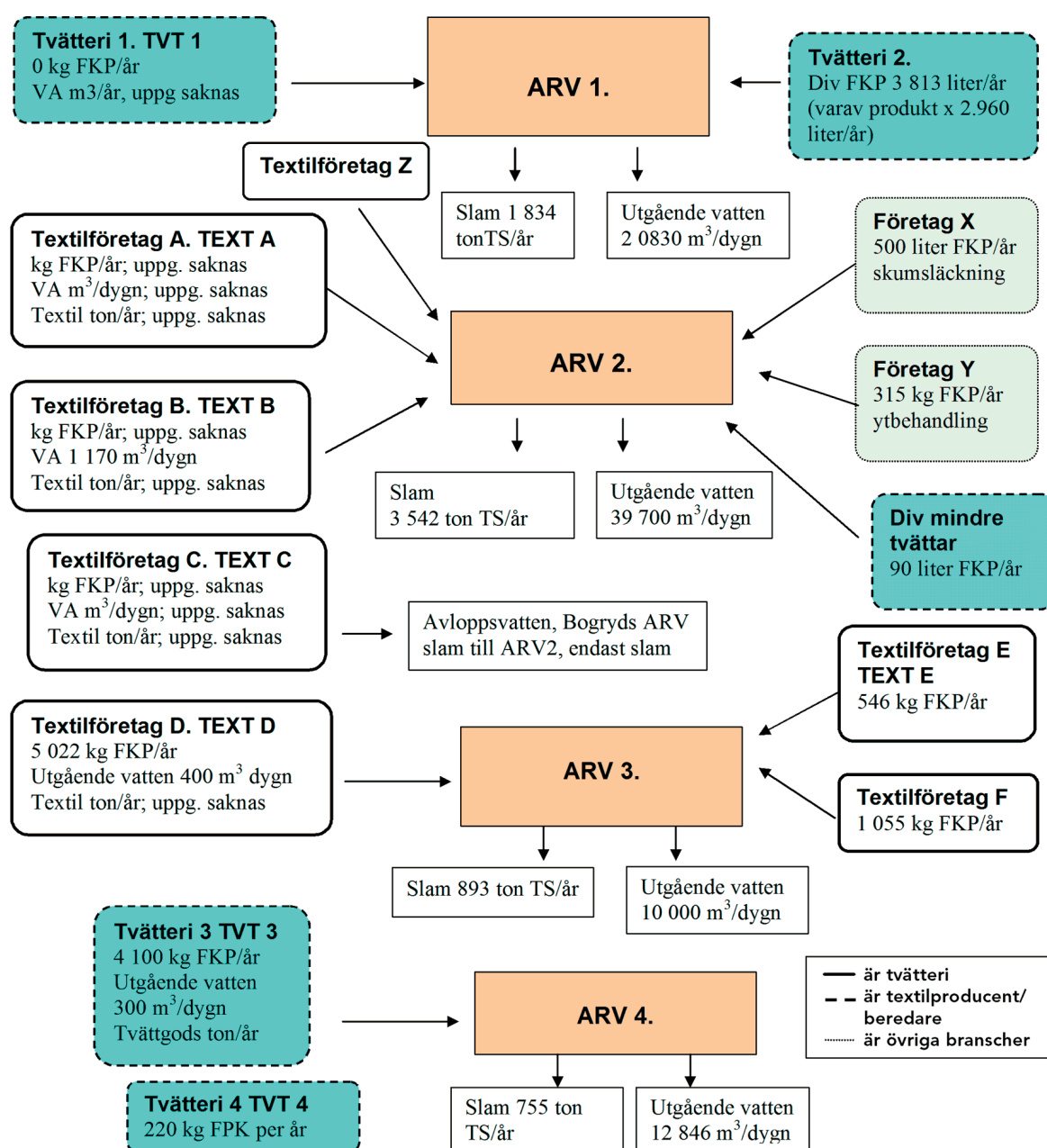
Uppgifterna ovan är alltför ospecifika för att kunna ge svar på fluorkarbonernas miljöegenskaper samt övriga kemiska egenskaper. Projektgruppen har i diskussioner med Kemikalieinspektionen försökt få

fram basinformation kring fluorkarbonprodukterna. I paritet med denna informationsinsamling bestämdes i samråd med deltagande textilföretag och tvätterier att analysera några av de aktuella kemiska produkterna för att på så vis få fram mer kunskap om vilka perfluoralkylsubstanser som ingår, för att se om de perfluoralkylkarboxylater och perfluoralkylsulfonater som återfanns i processvatten kan komma från produkterna. samt i andra hand att få information om vilka perfluoralkylsubstanser som ingår i produkten genom att analysera tänkbara monomerrester.

Åtta produkter som används vid impregnering analyserades med avseende på innehåll av de 14 ämnen som vattenproverna analyserats för (tabell

4-3) Dessutom analyserades extrakt av produkterna med GC-MS för att om möjligt identifiera andra perfluoralkylbaserade monomerer, t.ex. alkoholer och akrylater. De produkter som analyserades representerade både akrylatbaserade och uretanbaserade polymerer. Närmare kännedom om innehållet saknades i detta skede.

Flödesschemat (figur 5-2) illustrerar kartläggningen av verksamheter i fluorkarbonprojektet, såväl textilrelaterade som ej textilrelaterade, som kan vara källor till fluorkarbonutsläpp. Siffrorna baseras på den årliga förbrukningen av fluorkarbonbaserade produkter (FKP) från 2002.



Figur 5-2. Översiktligt flödesschema, avloppsreningsverk (ARV), textila beredningsverk samt tvätterier.

5.2 Provtagning av slam och avloppsvatten från kommunala reningsverk, textila beredningsverk samt tvätterier

Prover på inkommande och utgående avloppsvatten i reningsverk samt processvatten från de deltagande industrierna togs flödesproportionellt provtagning under tvåveckorsperioder. För samtliga reningsverk och deltagande industrier har provtagning skett under perioder med normalt hög verksamhet respektive under sommarperioden med låg industriell verksamhet. Referensreningsverket Rydal med uteslutande hushållsbelastning provtogs enbart under hösten. Alla prover förvarades frysta intill analys.

Av de två tvätterier som deltagit använde Tvätteri 1 ingen fluorkarboninnehållande produkt under någon av provtagningsperioderna.

Protokoll från provtagningarna samt flödesscheman för deltagande ARV, med utmarkerade provtagningsställen, finns i avsnittet bilagor.

5.3 Kemiska analyser

Analysmetoderna för vatten och slam har utvecklats med hänsyn till att de studerade ämnena förekommer i både löst form och associerade till partiklar. Både slam och vattenprover har alltså analyserats som totalprover utan någon separation av respektive fas för att ge ett analysvärde som representerar hela provet.

De våta slamproverna extraherades (utan att avskilja något vatten) med metanol i centrifugrör under en timmes rotering. Rören centrifugerades därefter med 2000 rpm och vätskefasen överfördes till en kolv för avskiljning av metanol genom kvävgasindunstning. De återstående vattenextrakten tvättades med normalhexan vid pH 10 och pH 3 och justerades sedan till pH 7 för att sedan behandlas likadant som vattenproverna.

Vattenproverna, i allmänhet 100ml koncentrerades på fastfaskolonner som eluerades med metanol. Metanolen avlägsnades därefter försiktigt med kvävgasindunstning tills enbart 1ml vatten återstod. Vattenextraktet extraherades med jonparsextraktion

med tetrabutylammonium som motjon och metyltertiär butyleter (MTBE) som organisk lösningsmedel. Det organiska lösningsmedlet indunstades försiktigt till torrhet och återstoden löstes i exakt 500 µl metanol innehållande en intern referenssubstans.

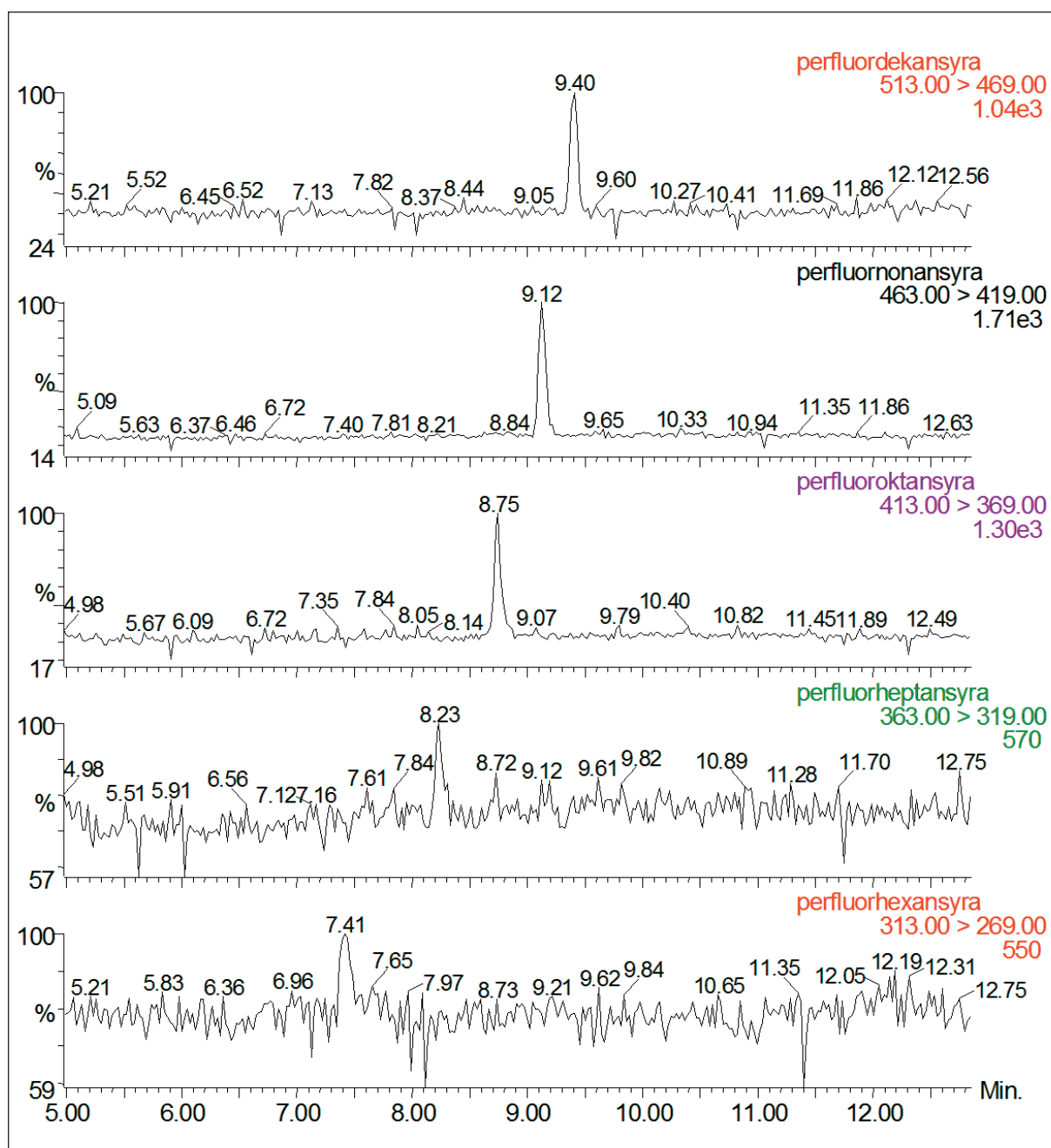
Extraktet filtrerades slutligen genom ett 0,46 µm sprutfilter och analyserades med HPLC och tandemmasspektrometer som detektor. Kvantifiering gjordes gentemot en kalibreringskurva av varje enskild perfluoralkylsyra. Metoden har validerats för syror med 6–10 kol, men detekterar syror upp till 14 kolatomer i alkylkedjan. Figur 5-3 illustrerar ett kromatogram av ett typiskt vattenprov med samtliga perfluoralkylkarboxysyror i intervallet 6–10 kolatomer i alkylkedjan.

6 Resultat

6.1 Analysresultat från utvalda fluorkarbonprodukter

Åtta produkter tillgängliga för projektet analyserades med avseende på perfluoralkylsyror som kan analyseras med samma teknik som vatten och slamprover. Ingen av produkterna innehöll mätbara mängder av följande perfluoralkylsulfonater: PFHxS, PFOS, PFOSA, PFDS eller THPFOS (se tabell 4-3). Samtliga produkter innehöll perfluoralkylkarboxylater i varierande mängder. I två produkter var totala koncentrationen av alla perfluorkarboxylater (6–11 kol) 15 resp 17 ppm. I en tredje påträffades en ny perfluoralkylsulfonat som preliminärt identifierats som tetrahydro-perfluordecylsulfonsyra (THPFDS), en telomerbaserad förening. Halten av denna i produkten uppskattades till ca 17 ppm. Halter omkring 10–20 ppm är tillräckliga för att åstadkomma en tensideffekt i produkten. De halter av perfluoralkylsyror som påträffats i produkterna motsvarar enligt en tillverkare¹⁷ uppgifter produktionsrester och utgör inte någon avsiktlig tillsats som funktionskemikalie. Analysen av produkterna med GC-MS teknik gav

17. Du Pont (2004). Personlig kommunikation.



Figur 5-3. Exempel på HPLC-MS/MS-kromatogram av perfluoralkylkarboxylsyror i ett processvattenprov.

ingen ytterligare information Någon fullständig bild av kemisk sammansättning av produkterna har inte kunnat erhållas. Sammanfattning av tillgänglig information och analysresultat tyder på att perfluoralkylsulfonater inte extraheras ur de undersökta produkterna vid kemisk analys även om en av produkterna som innehåller en uretanbaserad polymer bör var baserad på en perfluoroktylsulfonamid. Däremot kan åtminstone till viss del förekomsten av långkedjiga perfluorkarboxylater (8–11 kolatomer) i processvatten från textilberedning förklaras av innehållet i några av produkterna.

6.2 Analysresultat från avloppsvatten och slam

Variationen i totalhalt av analyserade perfluoralkylsulfonater och -karboxylater i de olika vattenproverna var betydande: 6–521 ng/L respektive 10–390 ng/L (figur 6-1 summa PFCA och PFAS, se slutet av avsnitt 6.2). Även vattenproverna från referensreningsverket

innehöll mindre mängder av både PFOS (6/7ng/L) och perfluorkarboxylater (10/20ng/L). Halterna av PFOS i vatten från de övriga undersökta reningsverksvatten överensstämmer väl med tidigare undersökta reningsverk i Stockholm (7–57ng/L). ARV3 uppvisar tydligt förhöjda halter av perfluorkarboxylater jämfört med övriga reningsverk. För samtliga undersökta prover från reningsverk är halten perfluorkarboxylater väsentligt högre i utgående vatten (Figur 6-2, svarta staplar, se slutet av avsnitt 6.2) än inkommande. Särskilt uttalat är detta för ARV3 och ARV 2 som har 3 ggr respektive 5–10 ggr högre halter i utgående vatten.

Analysresultaten från de processvatten som analyserats visar högre halter av både PFOA och PFOS för det av tvätterierna som använder fluorkarboner jämfört med beredningsverken. En möjlig tolkning skulle kunna vara att perfluoralkylsyror frigörs successivt ur textilierna under inverkan av fysikalisk-kemiska faktorer under tvätt och användning. Utsläpp av PFOS kan i så fall återspegla tidigare års användning av PFOS-baserade produkter för impregnering eftersom textilierna har en livstid på några år.

Halterna av perfluoralkylsulfonater i slam (tabell 6-1) var relativt låga och jämförbara med tidigare undersökningar (Stockholm 8–33ng/g torrsvikt; V:a Götaland¹⁸ 20–2000ng/g torrsvikt). För perfluorkarboxylater finns inte tillgängliga data att jämföra med, men dessa visade betydligt större variation i halter mellan olika reningsverk.

Uppskattningar av årsutsläpp av perfluoralkylsyror från respektive reningsverk, baserat på mätvärden från andra provtagningsperioden samt flödesuppgifter och en årlig slamproduktion ger att nuvarande utsläpp av perfluoralkylsulfonater (PFSU) är av storleksordningen 0,07–1,8kg/år och för PFCA (6–11 kol) 0,26–4,1 kg/år (tabell 6-2 a). Fördelningen mellan vattenfas och slamfas (V/S) i de olika verken skiljer sig mycket åt vilket kan indikera skillnader i avskiljningsförmåga för dessa ämnen i de olika verken. Fördelningen till slam ökar också med ökande kedjelängd, vilket tydligast kan ses för PFOA och PFUnA i tabell 6-2 b). PFHxA avviker däremot från detta beteende, oklart varför. I slamproverna återfinns dessutom PFOSA och PFDS

Tabell 6-1. Koncentrationer av perfluoralkylsulfonater och -karboxylater i slamprover. Halter i ng/g torrsvikt. (PFCA=perfluoralkylkarboxylater; PFSU=perfluoralkylsulfonater övriga beteckningar se tabell 4-3 samt figur 4-3).

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFUnA	PFDS	PFSU 5,8,10	PFCA 6–11
ARV1 juli	0,64	0,08	0,19	0,26	2,4	0,39	11	9,5	0,8	4,3	15	4,4
ARV1 sep	0,47	0,01	0,21	0,20	1,9	0,31	8,5	6,7	0,5	3,2	12	3,3
ARV3 juli	0,5	0,4	41	27	52	3,0	42	10	98	3,5	49	218
ARV3 sep	0,9	0,6	37	39	43	1,7	16	8,4	76	2,8	20	197
ARV4 juli	0,1	0,0	0,7	0,3	2,4	0,1	4,1	3,4	5,9	6,3	10	9,3
ARV4 sep	0,4	0,1	0,6	0,2	2,6	0,1	7,0	6,3	8,9	7,7	15	12,9
ARV2 aug	0,8	0,5	7,4	6,6	27	0,3	17	6,3	123	17	34	166
ARV2 sep	1,3	0,6	5,6	5,7	23	0,2	7,7	3,9	87	8,9	36	122

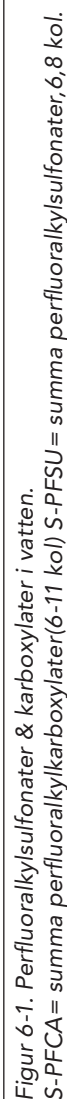
Tabell 6-2 a. Total utsläppt mängd/år av summa perfluoralkylkarboxylater (PFCA 6–11 kol) och – perfluoralkylsulfonater (PFSU).

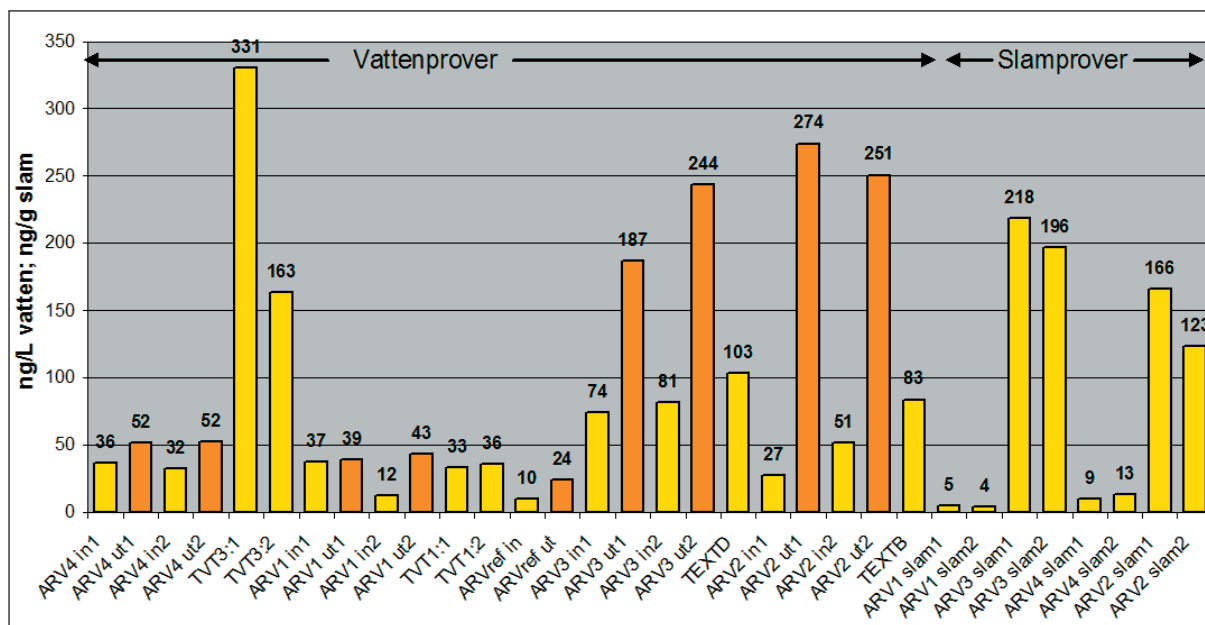
Reningsverk	årsflöde (m ³)	Slam/ år (ton)	PFCA (6–11) (kg/år) vatten	PFCA (6–11) (kg/år) slam	PFSU 6,8,10 (kg/år) vatten	PFSU 6,8,10 (kg/år) slam	PFCA (6–11) totalt (kg/år)	PFSU 6,8,10 totalt (kg/år)
ARV 1	6856124	1834	0,29	0,0061	0,53	0,022	0,30	0,55
ARV 2	14454000	3542	3,6	0,43	1,7	0,060	4,06	1,8
ARV 3	3259955	893	0,80	0,18	0,055	0,018	0,97	0,073
ARV 4	3973010	755	0,21	0,010	0,15	0,011	0,22	0,16

18. Länsstyrelsen i Västra Götaland (2002). Rapport nr. 2002:39.

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFHxS	PFOS
ARV1	25	561	367	45	31	29	192	30,5
ARV2	3,6	65	4,7	51	20	1,1	258	46,8
ARV3	52	154	7,4	1,4	8,8	0,5	16	2,2
ARV4	inga data	48	195	50	13	2,2	56	17,9

kvot mellan vatten/slamburna perfluoralkylkarboxylater (PFCA) och perfluoralkylsulfonater (PFSU).





Figur 6-2. Perfluorkarboxylater summa.

6.3 Diskussion

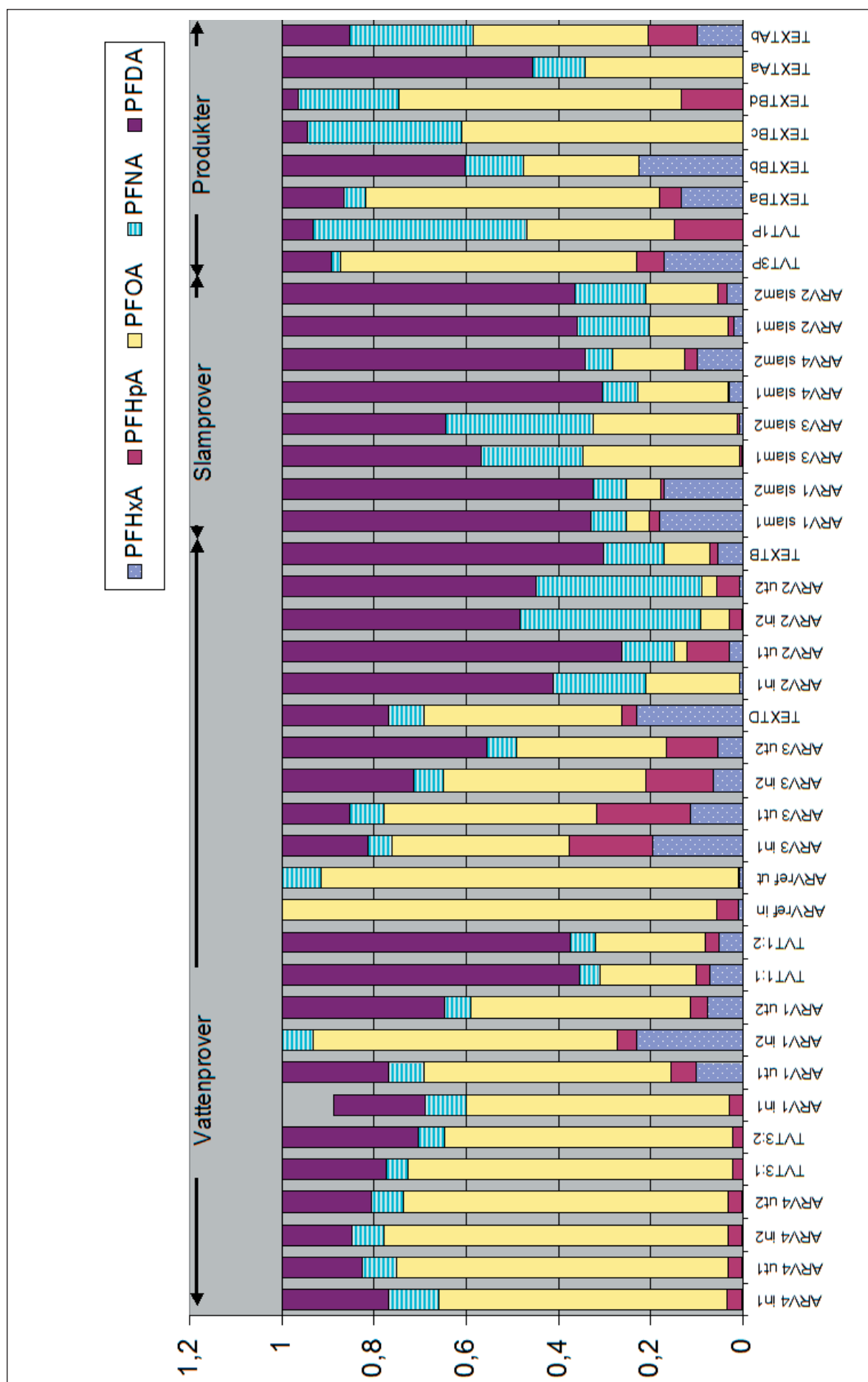
Produkterna skiljde sig från de övriga proverna i det avseendet att de innehöll en väsentlig andel perfluorkarboxylater med en kedjelängd av 11 kol (PFUnA). Det är troligt att perfluoralkylkarboxylater med kedjelängder av 10 kol och mer associeras huvudsakligen till slampartiklar och därför inte återfinns i vattenproverna. Slamproverna från ARV3 och ARV2 innehöll också betydande halter av PFUnA (tabell 6-1). 76/98 ng/g respektive 87/123 ng/g)även om dessa data är semikvantitativa. Även PFCA med längre kedjelängder (12–14 kol) samt den preliminärt identifierade THPFDS påträffades i slamproverna.

Den relativa sammansättningen av perfluorkarboxylater uppvisade stora skillnader mellan de olika reningsverken och industrierna (figur 6-3, se slutet av avsnitt 6.3). Processvattenprovernas sammansättning är dock i flera fall tydligt lik sammansättningen i proverna på inkommande vatten till respektive reningsverk. Detta åskådliggörs också i den principal-komponentbild som tagits fram med multivariat databehandling av perfluoralkylkarboxylaterna i alla prover (Textilföretag D– ARV3 in och Textilföretag B– ARV2 in, figur 6-4, se slutet av avsnitt 6.3). Bilden illustrerar även den förskjutning i mönster

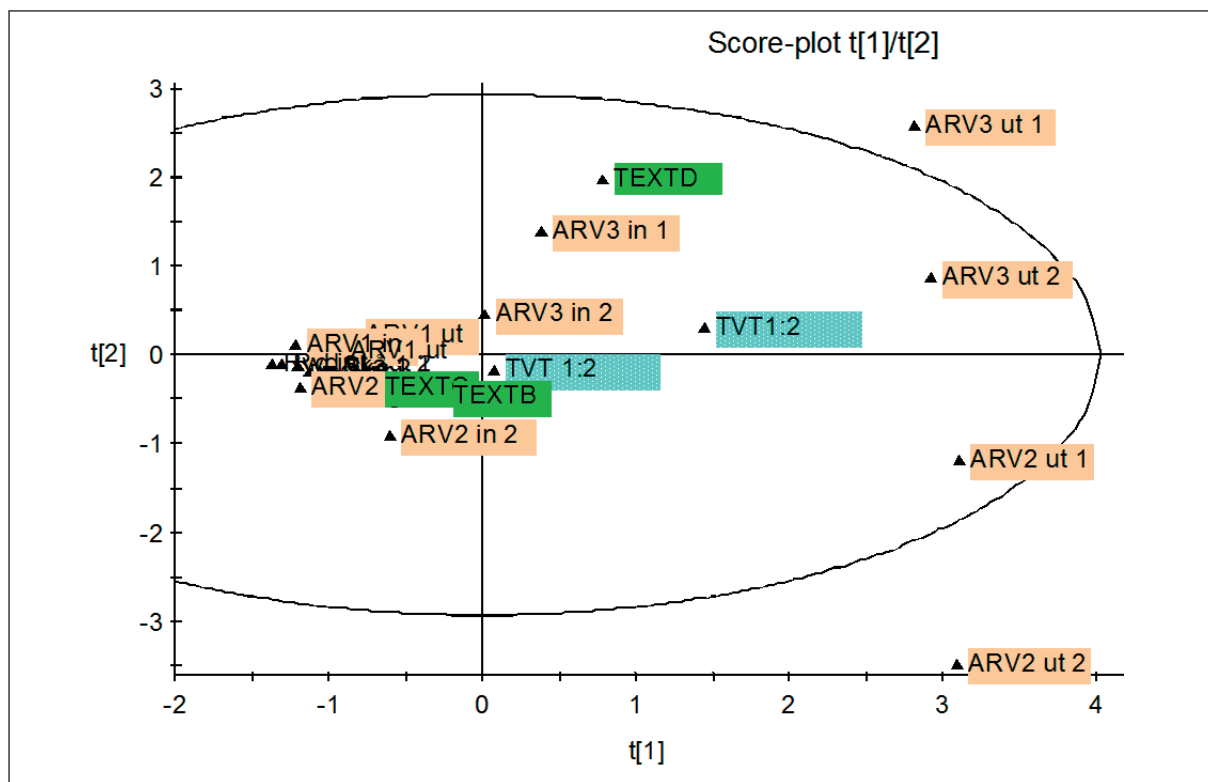
mot längre kedjelängd som uppstår i reningsverken (ARV3 och ARV2 utgående vatten).

Av de undersökta reningsverken har ARV2 den mest varierande bilden av anslutna industrier, såväl textil beredning, mindre tvätterier men även ej textil relaterade verksamheter, medan ARV3 och ARV4 domineras av textilindustriell belastning. Samtliga undersökta reningsverk har relativt små recipienter vilket innebär att halterna av bioackumulerbara perfluorkarboxylater (C9 och längre) och PFOS kan bli kraftigt förhöjda i biota som en följd av långsiktiga utsläpp. Inga bakgrundsstudier på halter i biota från de aktuella områdena föreligger och det vore därför angeläget att undersöka.

Som framgår av figur 6-1 är det framförallt perfluorkarboxylater som är associerade med textilindustriell verksamhet. Halterna av dessa är upp till 20–30 ggr högre i vatten och från reningsverk med textilberedning och tvätterier. Halterna perfluorkarboxylater är upp till 40 ggr högre i slam från reningsverk med textilberedning än i slam från reningsverk med tvätterier (figur 6-2), vilket möjligen kan tolkas som att ursprunget till perfluorkarboxylaterna är partikelbundet i större utsträckning redan från textilberedningens processvatten. Att även halten perfluoralkylsulfonater är förhöjd i ett tvätterier och motsvarande reningsverk kan tolkas som en kvardröjande effekt av tidigare användning av PFOS-baserade produkter och det kan därför förväntas att halterna av PFOS sjunker under de närmaste åren. Resultaten från tvätteriet till ARV4 bör följas upp för att se om PFOS-halten avklingar.



Figur 6-3. PFCA normaliserat.



Figur 6-4. PCA på Perfluorkarboxylater i vattenprover. Grönt är textilberedningsföretag, blått tvätteri, rosa reningsverk. Cirkeln markerar 95-procentigt konfidensintervall.

6.4 Förslag på fortsatt arbete

Ytterligare studier krävs för att klarlägga sambanden av följande frågeställningar:

- Identifiera och undersöka andra källor som kan orsaka emissioner av fluorkarboner till ARV och recipient.
- Vilka mekanismer styr eventuell bildning av olika fluorkarboner i ARV?
- Har fluorkarboner, i de halter som påvisats, långsiktig påverkan på ARVs biosteg?
- Har fluorkarboner, i de halter som påvisats, effekter på recipient?

Bilaga nr:

Provhistorik

Har fluorkarbonprodukter (FKP) förekommit/använts vid produktionstillfället hos
.....(ange deltagande företags namn)?

Ja Nej

Om ovan besvarats med ja, vänligen ange namn på FKP som förekommit/använts?.....
.....

Väderlek:.....

Uppskattad fördröjning mellan process och VA-verk?..... timmar

Avloppsvatten

Provtyp? månadsprov veckoprov dygnsprov

Flödesproportionellt? Ja Nej

Ange dygnsflöde vid provtagningstillfället?.....m³ per dygn.

Normalflöde:..... m³ per dygn

Uppmätt COD-värde.....mg O₂ per liter

Uppmätt BOD₇-värde..... mg O₂ per liter

Susp. partiklar.....mg per liter

Slam

Slamtyp som krävs är ett avvattnat blandslam!

Provtyp? månadsprov veckoprov

TS:.....%

Uppskattad fördröjning mellan process och VA-verk?.....dagar

Slammets ungefärliga fördelning externa/interna källor?.....

.....

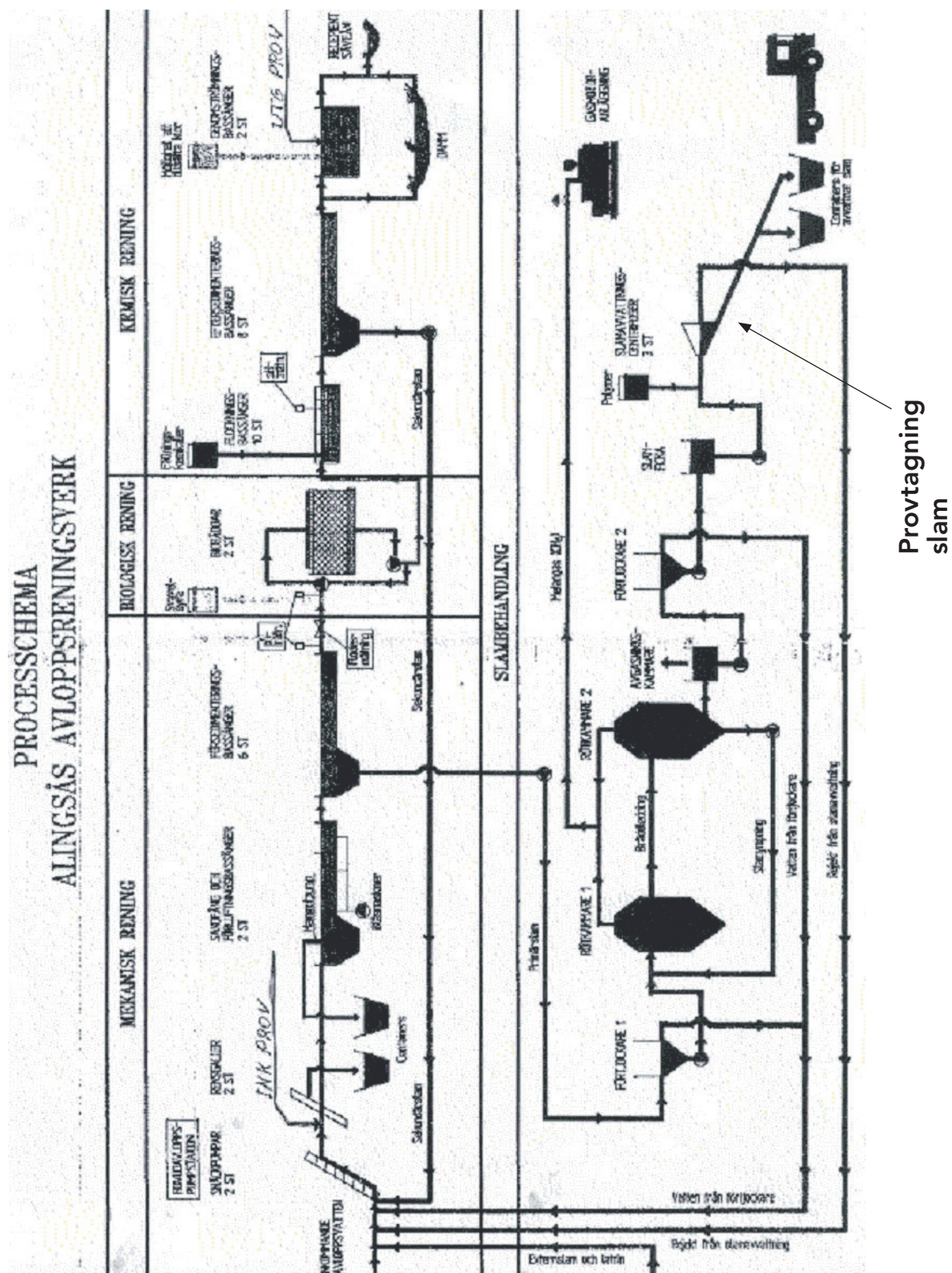
Övrig information:.....

.....

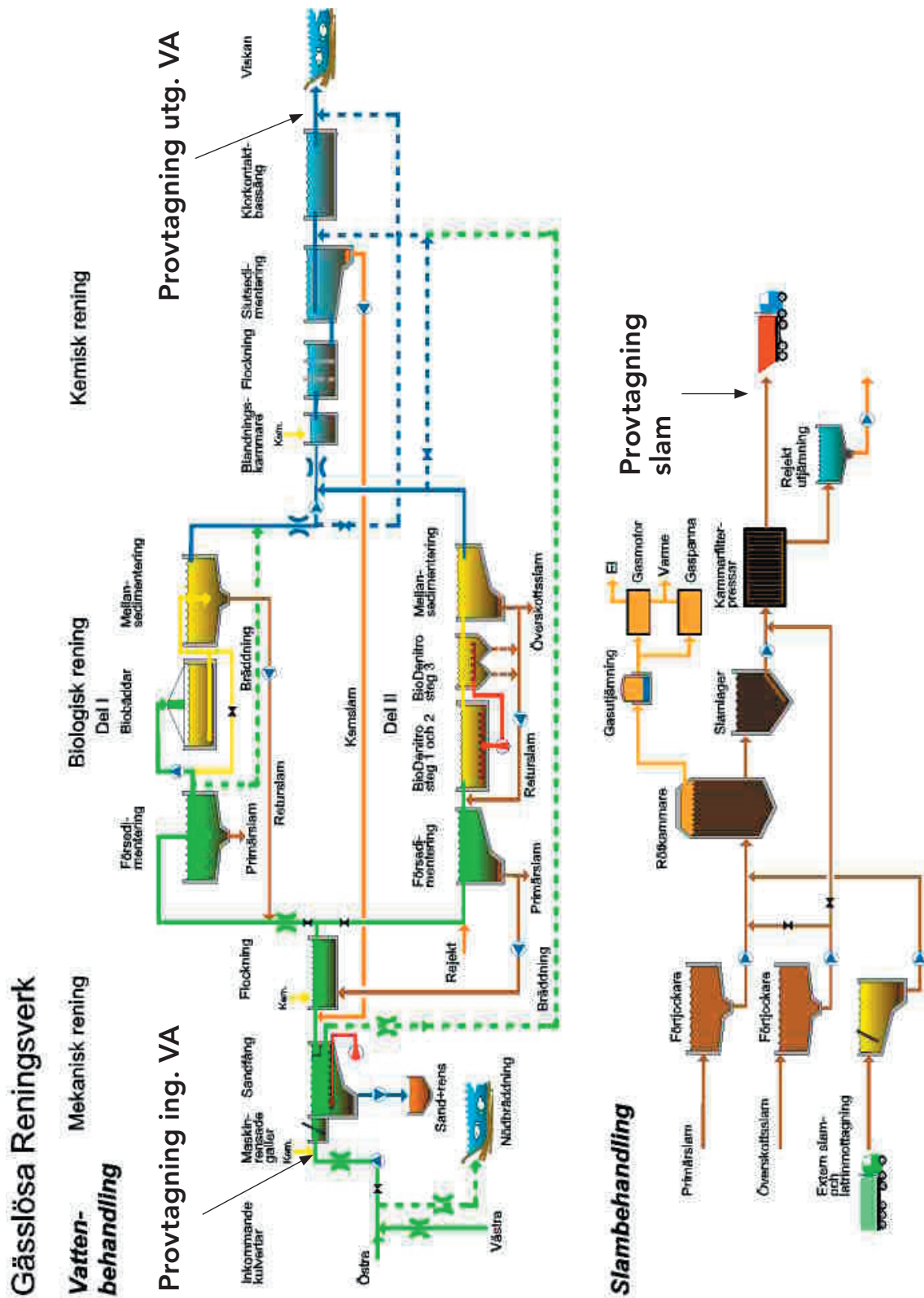
.....

Lämnad information ovan bedöms i paritet med VA-verkets nuvarande process.

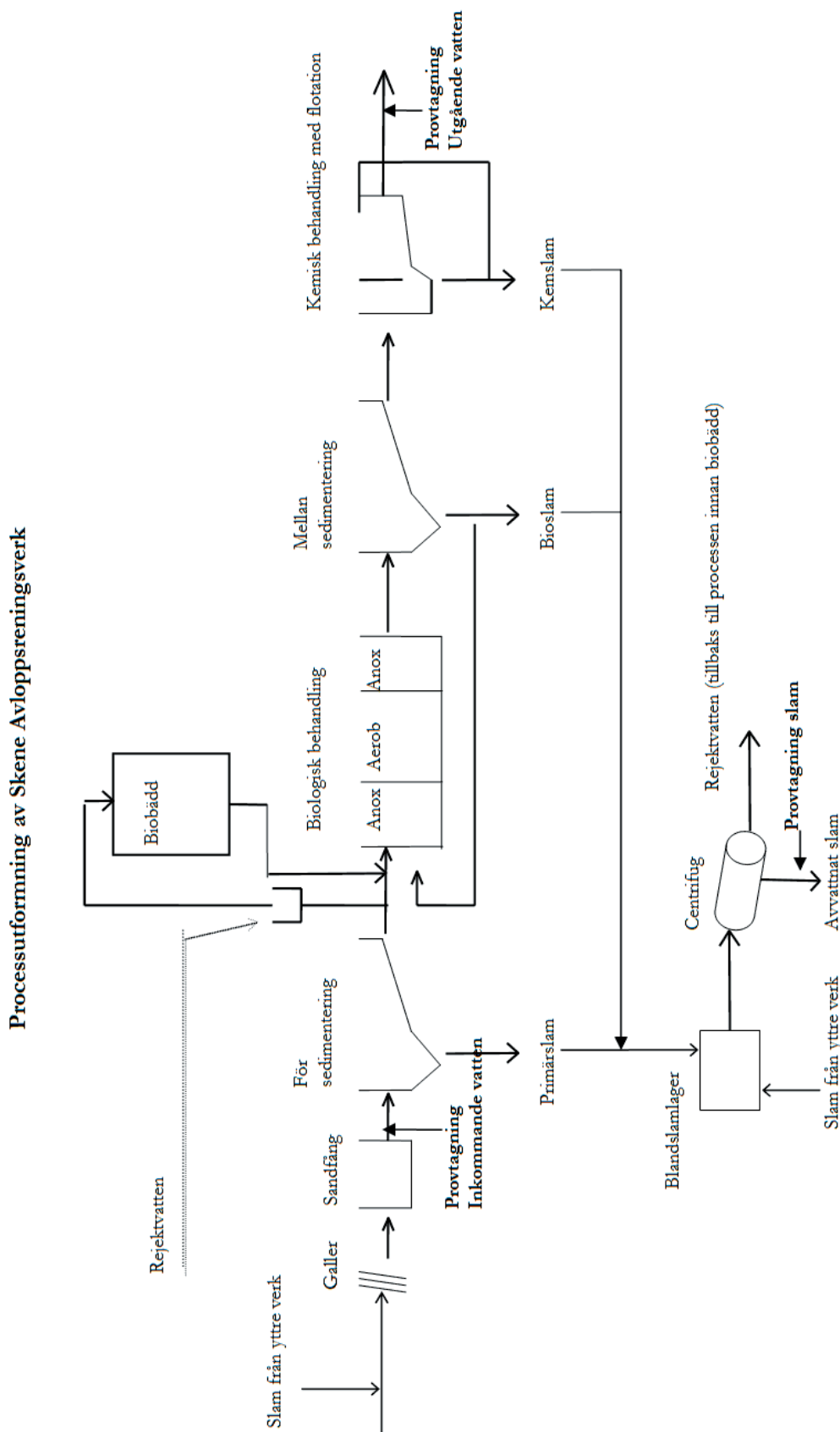
Bilaga D: Flödesschema för ARV i Alingsås med markerade provtagningspunkter



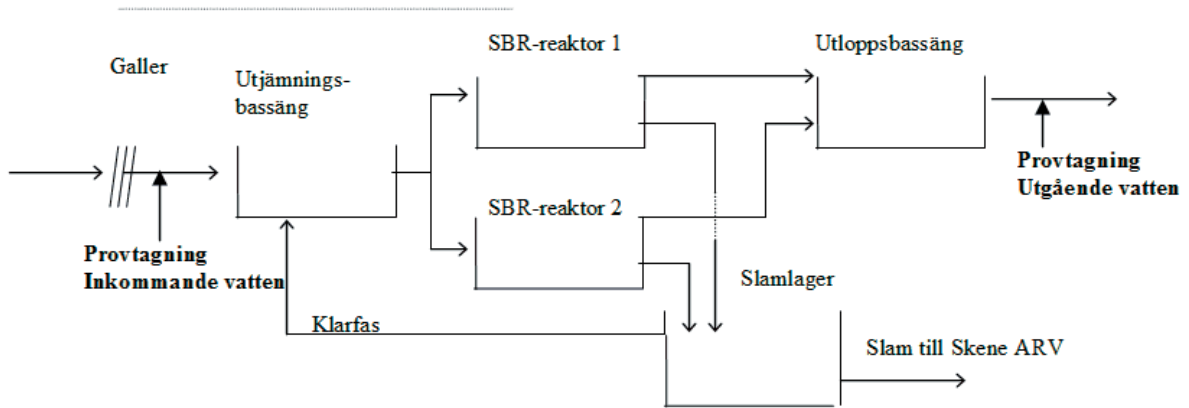
Bilaga E: Flödesschema för ARV i Borås (Gässlösa) med markerade provtagningspunkter



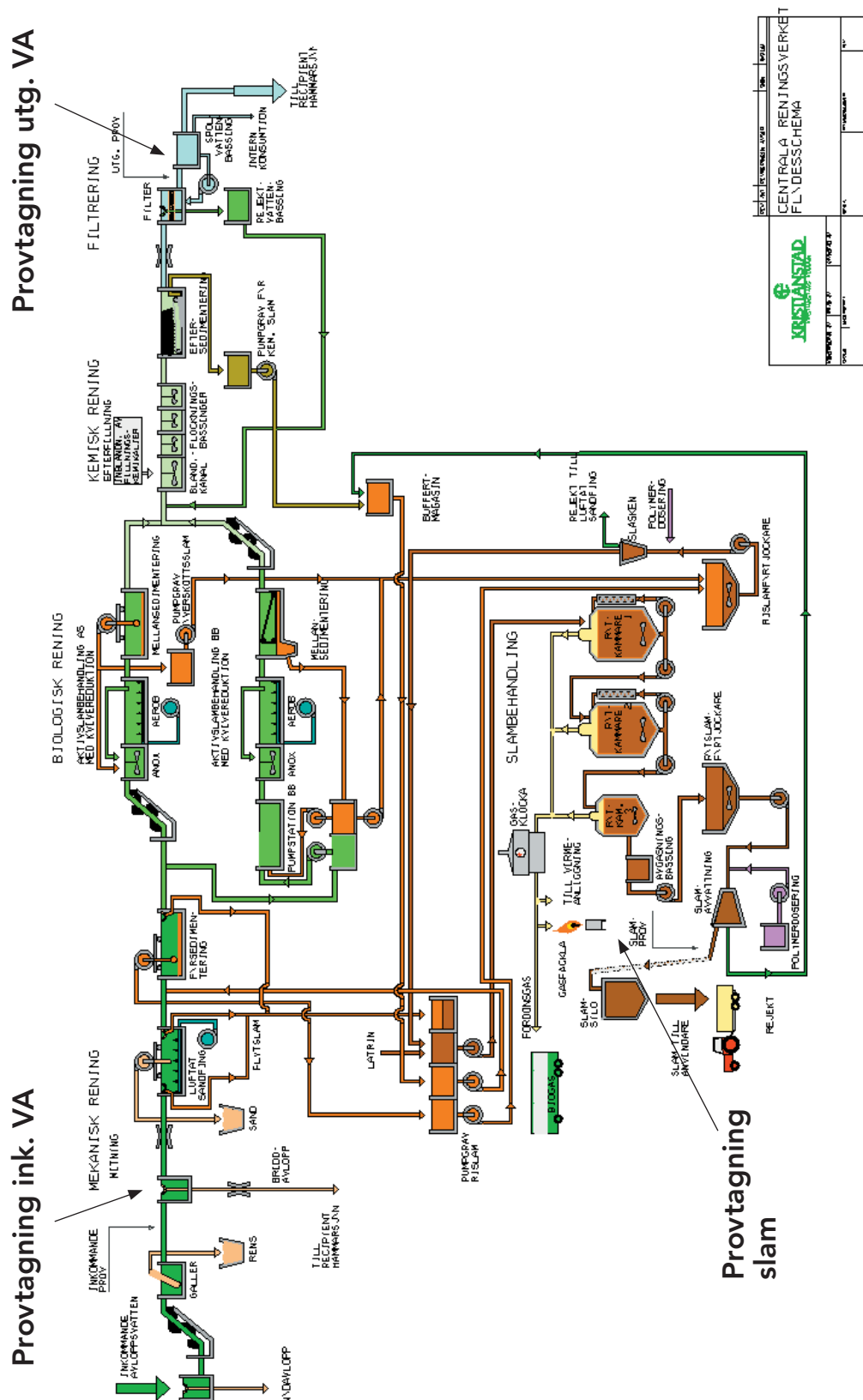
Bilaga F: Flödesschema för ARV i Marks kommun (Skene + Rydal) med markerade provtagningspunkter



Processutformning av Rydal Avloppsreningsverk



Bilaga G: Flödesschema för ARV i Kristianstad med markerade provtagningspunkter





Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se