

Självständigt arbete i tillämpad miljövetenskap 15 hp

Effekter av PFOS på akvatiska ekosystem i
östra Mälaren och Stockholmsområdet.

Marika Haeggman



Examensarbete i Miljövetenskap, 15 hp

Effekter av PFOS på akvatiska ekosystem i östra Mälaren och Stockholmsområdet.

Marika Haeggman

Handledare: Ann-Kristin Eriksson Wiklund

Institutionen för Tillämpad Miljövetenskap

Stockholms Universitet

Sammanfattning

Studiens syfte var att undersöka eventuella effekter i bottenfaunasamhällen som direkt kan kopplas till förhöjda halter av PFOS, i Stockholmsområdet och östra Mälaren. Ekotoxikologiska studier visar att PFOS påverkar vattenlevande organismer negativt, och identifierar två arter som särskilt känsliga; vitmärlan (*Monoporeia affinis*) och fjädermyggan (*Chironomus tentans*). De halter som uppmätts i östra Mälaren ligger generellt under effektgränserna, med undantag för vatten och sediment utanför Rosersberg samt sediment från Björkfjärden. När effektgränser räknas om till PNEC, med en säkerhetsfaktor på 1000, blir marginalerna dock små. Direkta effekter är svåra att utläsa ur biomonitoringen som funnits tillgänglig. I Skarven, utanför Rosersberg, rapporteras emellertid att vitmärlan saknas helt och att BQI-index för känsliga fjädermyggarter är lågt. Detta kan dock även tänkas bero på de låga syrgashalter som uppmätts i bottenvattnet på lokalen, då vitmärlan är en syrekrävande art, och BQI berör just känslighet för syrehalt i fjädermyggan.

För framtiden rekommenderas att haltmätningar liksom biomonitoring utökas till att ske mer frekvent samt täcka in ett större område (Stockholmsområdet inkluderat). Detta tros kunna ge en bättre bild av PFOS temporala och spatiala spridning i miljön och göra det möjligt att identifiera mönster i bottenfaunans fluktuationer.

Abstract

The aim of the study was to look for potential effects in benthic communities caused by PFOS. Ecotoxicological studies show that PFOS negatively affects aquatic organisms, and two species have been shown to be especially sensitive; the amphipod *Monoporeis affinis* and the chironomid *Chironomus tentans*. The levels of PFOS reported for the eastern part of Lake Mälaren are generally below effect levels, with the exception of two locations: Rosersberg and Björkfjärden. If PNEC is estimated from effect levels, with a safety factor of 1000, margins in environmental concentrations turn out to be small. It is difficult to draw conclusions about direct effects of PFOS from the biological surveillance at hand. However, in Skarven outside of Rosersberg *M. affinis* is not found and BQI-index for sensitive chironomids is low. This could be a result of the elevated levels of PFOS, but could also be due to the low levels of oxygen reported for the water in the area.

It is recommended for the future that levels of PFS are measured more frequently at a larger number of sites and that biological surveillance is expanded to cover a greater area (including Stockholm). It is likely that this would better paint the picture of PFOS distribution in the environment with regards to both space and time, making it possible to better draw conclusions as to the effects of the substance.

Innehåll

Sammanfattning	2
Innehåll	3
1. Inledning	5
1.1. Syfte	5
1.2. Frågeställning:	5
2. Metod	6
2.1. Områdesavgränsning	6
2.2. Datainsamling	6
3. PFOS – Bakgrund	6
3.1. Kemiska och fysikaliska egenskaper	6
3.2. Produktion och användning	7
3.3. Utsläpp	8
3.4. Distribution och spridning i miljön	8
3.5. Biotillgänglighet	9
4. Ekotoxikologi	9
4.1. Toxikologiska effektgränser	10
4.2. Toxikologiska effekter	11
4.2.1. Kräftdjur	11
4.2.2. Fisk	11
4.2.3. Fjädermygglarver	12
4.2.4. Zooplanktonsamhälle	12
5. Halter	13
5.1. Internationellt	13
5.2. Stockholm och Östra Mälaren	13
5.2.1. Halter i vatten	13
5.2.2. Halter i Sediment	14
5.2.3. Halter i Biota	14
5.2.4. Extrapolering av halter	15
6. Biomonitoring	16
6.1. Mälaren 1965-1998	17
6.1.1. Bottenfauna	17
6.1.2. Fisk	18
6.2. SLUs databas	18
6.2.1. SLUs databas, 1997-2010	18
6.2.2. SLU, rådata 2004 och 2005	18
6.3. Mälarens vattenvårdsförbund	20
7. Diskussion och slutsatser	21
7.1. Biotillgänglighet	21
7.2. Biomagnifikation	21

7.3.	<i>Effektgränser och Toxicitetsstudier</i>	21
7.4.	<i>Fjädermyggor och Vitmärta</i>	22
7.5.	<i>Relevanta medier för haltmätningar</i>	24
7.6.	<i>Biomonitoring</i>	24
7.7.	<i>För framtiden</i>	25
8.	Tack	26
9.	Referenser	26

1. Inledning

Utsläpp av föroreningar från tätbefolkade områden och industrier är ett växande miljöproblem. Kontaminanter som förekommer i höga halter i miljön kan ha en negativ påverkan på såväl djur- som växtliv då t.ex. vattenkvaliteten i sjöar och vattendrag försämras. Detta kan manifesteras i förändringar i artsammansättning, diversitet, abundans och biomassa och få konsekvenser på både individ- och ekosystemnivå (Walker *et al.*, 2006). För att detektera förändringar i ekosystem sker övervakning av t.ex. bottenfaunasamhällen (SLU, 2000).

På senare år har perfluorerade alkylsyror (PFAS) identifierats som en föroreningsgrupp som är vida spridd i miljön. Produktionen av PFAS började i slutet på 1940-talet (Holmström, 2010). Ämnena var åtråvärda inom industriella processer och i produkter på grund av sina speciella ytaktiva egenskaper; de är både hyrdo- och oleofoba. Detta gör dem lämpliga som ingredienser t.ex. i ytbehandlingsmedel för impregnering och fläckskydd av textilier, i rengöringsmedel och i brandsläckarskum. Direkta källor för utsläpp av PFAS är industrier där ämnena används samt livscykel-läckage från produkter i vilka de ingår (IVL 2006).

Idag hittas PFAS i prover från vatten, sediment och biota världen över. Även i områden kring arktis, långt avlägsna från direkta och indirekta PFAS-utsläpp detekteras halter av ämnena vid undersökningar, t.ex. i levern hos isbjörnar (Giesy & Kannan 2001).

Perfluorooktan sulfonat (PFOS) är den PFAS som detekteras oftast (Paul *et al.* 2009; Giesy & Kannan, 2001). PFOS har producerats i sin rena form och är även slutprodukten vid nedbrytning av ett flertal andra PFAS. De förhållandevis höga halter PFOS som detekteras i biota, främst i rovdjur, och på avlägsna platser visar att ämnet transporteras långväga samt att det biokoncentreras och biomagnifieras (Giesy & Kannan, 2001).

I Sverige har insamling av haltdata för föroreningar och undersökningar av bottenfauna och annan biologisk övervakning skett separat. Några slutsatser kring eventuella orsakssamband mellan de två faktorerna har bland annat på grund av detta inte kunnat dras. Ökad kunskap kring direkta effekter av föroreningar på biologiska samhällen och ekosystem skulle kunna ha stor betydelse för planering och implementering av åtgärder på de platser där störningar observeras.

1.1. Syfte

Syftet med den här studien är att undersöka om ett orsakssamband kan identifieras mellan uppmätta halter av PFOS och observerade effekter på bottenfaunasamhällen.

1.2. Frågeställning:

- Kan man, i den biologiska övervakning som görs idag, se effekter som kan kopplas till halter av PFOS i Stockholmsområdet och östra Mälaren?

- Vilka effekter kan man förvänta sig av rådande halter?
- Kan miljöövervakningen i Stockholm och östra Mälaren utformas på ett annat sätt för att bättre besvara dessa frågor?

2. Metod

2.1. Områdesavgränsning

En screening av tillgänglig data gällande uppmätta halter av PFOS såväl som biomonitoring av främst bottenfauna utfördes. Utifrån var data fanns att tillgå avgränsades ett geografiskt område.

Projektet syftade ursprungligen till att identifiera problemområden inom stockholmsområdet att fokusera på, men då det fanns mycket få platser på vilka haltmätningar gjorts utökades studieområdet till att innefatta den östra delen av Mälaren. Även biomonitoringdata visade sig vara knapp inom stockholmsområdet, men resultat från viss övervakning från fjärdarna väster om Klubbensborg fanns tillgängliga från en tidsperiod som någorlunda stämde överrens med haltdata.

2.2. Databasinsamling

Haltdata har insamlats från existerande litteratur. Främst har halter funnits tillgängliga i IVLs screeningundersökning av PFAS från 2006 samt i litteratur av Järnberg *et al.* gällande PFAS i den svenska miljön. Enstaka mätvärden har också funnits i

artiklar av t.ex. Jacobson *et al.* och Löf *et al.*.

Toxikologiska data gällande effekter och effektgränser såsom NOEC, LOEC och LC50 har tagits från vetenskapliga artiklar där laborativa studier genomförts. Data gällande sötvattenarter tas upp då dessa möjligt skulle kunna var applicerbara för Mälaren.

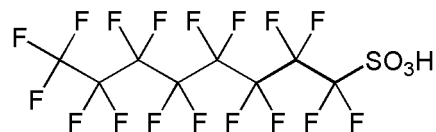
Biologiska data gällande miljötillståndet i östra Mälaren har sammanställts från SLUs databas samt en undersökning utförd av SLU på uppdrag av Mälarens vattenvårdsförbund "Mälaren – miljötillstånd och utveckling, 1965-1998".

Utifrån toxikologiska data i kombination med de halter som uppmäts i östra mälaren och Stockholmsområdet ställt mot vad den biologiska monitoringen säger om miljö-tillståndet i området diskuterades ett eventuellt orsakssamband mellan förorening och effekt.

3. PFOS - Bakgrund

3.1. Kemiska och fysikaliska egenskaper

Perfluoroktansulfonat (PFOS, $C_8F_{17}SO_3^-$) består av en perfluorerad kolkedja med åtta kolatomer till vilken en sulfonatgrupp är bunden (KEMI, 2006) (Fig. 1).



Figur 1: Strukturformel, PFOS.

Den kovalenta bindningen C-F är mycket stark, med en bindningsenergi på 488 kJ/mol (IVL, 2006), och detta gör att PFOS-molekylen blir mycket stabil (KEMI, 2006). PFOS visar inga tecken på nedbrytning efter försök med hydrolys i pH 1,5-11 i 49 dagar vid 50°C. Inte heller vid försök med direkt fotolys eller biologisk nedbrytning i varken aerob eller anaerob miljö. Av detta kan slutsatsen dras att PFOS inte kommer att brytas ned i miljön under normala miljömässiga förhållanden (KEMI, 2004).

Den fluorerade kolkedjan i PFOS är hydrofob och den polära sulfonatgruppen har oleofoba egenskaper (Sundelin *et al.* 2008). Detta innebär att PFOS har både hydro- och oleofoba egenskaper och att fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten (K_{ow}) därför inte kan bestämmas. K_{ow} används vanligtvis vid bedömning av var i miljön ett ämne kommer att ansamlas (KEMI, 2004). Faktorer såsom bioackumulerbarhet, adsorption till sediment etc. kan alltså inte uppskattas och beräknas för PFOS i de standardiserade K_{ow} -ekvationer som annars kan användas vid bedömning av organiska kontaminanter (OECD, 2002).

I KEMIs riskbedömning av PFOS från 2004 fastställs att ämnet uppfyller kriterierna för ett PBT-ämne; persistent, bioackumulerande och toxiskt. PFOS anses även möta kriterierna för ett vPvB-ämne, och alltså vara mycket persistent och mycket bioackumulerande. KEMI uttrycker i riskbedömningen att PFOS också borde tas upp i Stockholmskonventionen som en Persistent Organic Pollutant (POP) (KEMI, 2004).

Detta gjordes också under 2009, och i och med detta förbjöds användningen av PFOS inom de flesta områden, med ett fåtal undantag, främst inom fotoindustrin (SC POP, 2010)

3.2. *Produktion och användning*

Större delen av PFOS-relaterade kemikalier är större polymerer i vilka PFOS ingår som en liten del (OECD, 2002). PFOS användningsområden har främst varit som ytbehandlingsmedel, pappersskyddsmedel och som ingrediens i ”performance chemicals” (OECD, 2002). Ämnet kan alltså ingå t.ex. vid smuts- och vattenavstötande behandling av textilier och papper, som kemikalie inom fotoindustrin och som aktiv ingrediens i brandsläckarskum (Paul *et al.* 2009)

Produktionen av PFOS och PFOS-relaterade ämnen startades 1949 av 3M, men var liten fram till 1970-talet (Holmström, 2010). Den totala globala produktionen av PFOS har uppskattats i ett par studier. Paul *et al.* (2009) att 96,000 ton PFOS och PFOS-relaterade ämnen mellan 1970 och 2002. Utifrån detta uppskattar de ett utsläpp av 450-2700 ton PFOS till avloppsvatten (Paul *et al.*, 2009). Armitage *et al.* (2009) sluter sig till en något lägre produktion på 83,000 ton mellan 1957 och 2002. 3M beslutade år 2000 att fasa ut tillverkningen av PFOS och PFOS-relaterade ämnen (KEMI, 2004) när deras miljöpåverkan uppmärksammades och ämnet förbjöds på USAs marknad av US Environmental Protection Agency (Re<FREF). I Sverige finns inga produktionsanläggningar för PFOS (IVL, 2006).

3M slutade producera PFOS år 2002 (Paul *et al.*, 2009). Sedan dess har dock andra aktörer tagit upp produktionen (Armitage *et al.*, 2009); Kina började producera PFOS år 2003 och hade producerat 50 efter ett år. År 2006 hade produktionen ökat till 200 ton årligen (MEP China, 2008). Enligt de produktionsuppskattningar Armitage *et al.* (2009) gjorde motsvarar detta 3Ms årliga produktion av PFOS vid 1990-talets slut.

3.3. *Utsläpp*

De halter av PFOS som detekteras i miljön stammar från direkta och indirekta utsläpp av ämnet. Indirekta utsläpp utgörs av PFOS-relaterade ämnen. PFOS är den stabila slutprodukten vid nedbrytning av dessa ämnen utav vilka 100-200 stycken har identifierats (KEMI, 2006). Djur som befinner sig på högre trofiska nivåer tenderar att ha viss kapacitet att metabolisera PFOS-relaterade ämnen och bryta ned dem till PFOS som sedan lagras i djurets vävnader (Kannan *et al.* 2005)

Utsläpp av PFOS och PFOS-relaterade ämnen till miljön uppskattas av 3M främst utgöra av läckage vid användning av konsumentprodukter (Paul *et al.*, 2009). Läckage från produkter tros kunna ske under produktens hela livscykel (KEMI, 2004). En mindre del av utsläppen kommer enligt 3M från industriella processer (Paul *et al.* 2009).

I Rosersberg vid Mälaren har Svenska Räddningsverket en träningsanläggning för brandsläckning. Användningen av skumsläckare vid övningarna har resulterat i läckage av PFOS till den närliggande viken Skarven (Löf *et al.* 2009).

Även Arlanda flygplats kan ses som en möjlig källa för PFOS. Brandsläckarskum innehållande PFOS användes vid brandsläckningsövningar på flygplatsen fram till första halvåret av 2008 (Re-Path 1, 2010). Hydrauloljor inom flygindustrin är även ett av de undantag där PFOS fortfarande är tillåtet för användning (Re-Path 2, 2010). Förhöjda halter av PFOS har detekterats i Halmsjön nära Arlanda. Halmsjön är förbunden till Mälaren via Märstaån (Re-Path 1, 2010).

3.4. *Distribution och spridning i miljön*

PFOS extrema stabilitet möjliggör långväga transporter av ämnet och resulterar i en global spridning; halter kan nu detekteras i vatten, sediment och biota på platser långt avlägsna från utsläppskällor (Giesy & Kannan, 2001).

Studier av PFOS fördelning mellan olika medier har visat att ämnet har en förhållandevis låg affinitet att binda till sediment (Nakata *et al.*, 2006). Organiskt kol är den sedimentparameter till vilken PFOS binder i högst grad och fördelningskoefficienten K_{oc} är därför den mest användbara vid bedömning PFOS möjliga fördelning mellan vatten och sediment. K_{oc} för PFOS har beräknats till 2.57 (Higgins & Luthy, 2006).

PFOS uppvisar viss löslighet i vatten och låg flyktighet, och förväntas alltså inte avdunsta när det har hamnat i vattenlösning (OECD, 2002). Det abiotiska medium där PFOS kan väntas till störst del uppehålla sig är alltså vatten. PFOS i vattenlösning är bio-

tillgängligt för upptag genom t.ex. gälar, och ämnet kommer alltså också ansamlas i biota (Nakata *et al.*, 2006).

3.5. Biotillgänglighet

PFOS har visat sig vara tillgängligt för upptag i organismer och anses vara väldigt bioackumulerande (KEMI, 2004).

Biokoncentrationsfaktorn (BCF = Koncentration i organism / Koncentration i omgivande medium) för PFOS har undersökts i ett flertal rapporter. Martin *et al.* (2003) konstaterade att högst koncentrationer PFOS i Regnbåge efter exponering fanns i blodplasma (BCF för blod: 4300), i lever (BCF: 5400) och i njure samt gallblåsa. BCF för kadaver (ben och skinn) beräknades till 1100. Kannan *et al.* (2005) fastställde BCF för bentiska alger, amfipoder och zebra musslor till ca 1000 och i gobifiskar till ca 2400.

Fördelningen av PFOS i organismer, som undersökt i studien av Martin *et al.* (2003) visar på att PFOS, till skillnad från vanliga organiska föreningar inte binder till fettvävnad. PFOS uppvisar snarare en affinitet att binda till proteiner (Kannan *et al.*, 2005, Martin *et al.*, 2003). Koncentrationen PFOS har även visats vara högre i ägg än i lever hos fisk, vilket antas vara ett resultat av en tendens hos ämnet att binda till albumin. Detta innebär att äggläggande honor har en möjlighet att till exkretion PFOS till viss del, men också att avkomman blir direkt exponerad för halten i äggen (Kannan *et al.*, 2005).

Kannan *et al.* (2005) konstaterade också att halter PFOS var högre i organismer som befann sig på en högre trofisk nivå i näringsväven, vilket indikerar biomagnifiering. Bimagnifikationsfaktorn (BMF = Koncentration i organism / Koncentration i föda) för PFOS i gobifiskar bedömdes vara 2-4, för örn och för mink bedömdes BMF vara mellan 10 och 20. BMF för mink har även beräknats i en studie av Giesy och Kannan (2001) och konstaterades då vara 22.

Detta mönster har även konstaterats i andra studier (Nakata *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2004). Halter PFOS uppåt i isbjörnslever från arktiska Kanada uppgick till 3,1 µg/g, och överstiger alla kända halter av enskilda organiska miljögifter uppmätta i fettvävnad från isbjörn (Martin *et al.*, 2004).

4. Ekotoxikologi

Trots PFOS utbredning i den akvatiska miljön har förhållandevis få toxikologiska undersökningar gjorts på akvatiska organismer. Fokus har länge legat på däggdjur, t.ex. apor och möss. PFOS toxikologiska verkan på akvatiska organismer och då framförallt evertebrater är därför inte klarlagd (Hagenaars *et al.* 2008). Nedan följer en sammanställning av toxikologiska effektgränser och effekter för PFOS i sötvattenorganismer.

4.1. Toxikologiska effektgränser

Tabell 1: Effekter* och effektgränser för PFOS (OECD, 2002, Li, 2010, Sandersson et al., 2002, MacDonald et al., 2004, Ji et al., 2008)

	Art	Effekt	[PFOS]	Testlängd
Fisk	<i>Oncorhynchis mykiss</i>	LC50	7.8 mg/L	96 h
	<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	7.8 mg/L	96 h
	<i>Lepomis macrochirus</i>	NOEC	4.5 mg/L	96 h
	<i>Lepomis macrochirus</i>	NOEC (överlevnad)	>0.086<0.87 mg/L	62 d
	<i>Pimephalis promelas</i>	LC50	4.7 mg/L	96 h
	<i>Pimephalis promelas</i>	NOEC (överlevnad)	0.3 mg/L	42 d
	<i>Pimephalis promelas</i>	NOEC (tillväxt)	0.3 mg/L	42 d
Kräftdjur	<i>Mysidopsis bahia</i>	LC50	3.6 mg/L	96 h
	<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC (reproduktion)	0.25 mg/L	35 d
	<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC (överlevnad)	0.25 mg/L	35 d
	<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC (överlevnad)	0.55 mg/L	35 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (reproduktion)	7 mg/L	28 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (reproduktion)	12 mg/L	21 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (tillväxt)	12 mg/L	21 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (överlevnad)	12 mg/L	21 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (reproduktion)	1 mg/L	21 d
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (överlevnad)	5 mg/L	21 d
	<i>Daphnia magna</i>	LC50	9.1 mg/L	n/a
	<i>Moina macrocopa</i>	NOEC	6.25 mg/L	48 h
	Mussla	<i>Unio complamatus</i>	LC50	59 mg/L
<i>Unio complamatus</i>		NOEC	20 mg/L	96 h
Fjädermygga	<i>Chironomus tentans</i>	NOEC (överlevnad)	49.1 µg/L	10 d
	<i>Chironomus tentans</i>	NOEC (tillväxt)	49.1 µg/L	10 d
	<i>Chironomus tentans</i>	NOEC (överlevnad)	94.9 µg/L	20 d
	<i>Chironomus tentans</i>	NOEC (tillväxt)	21.7 µg/L	20 d
	<i>Chironomus tentans</i>	Total emergence	<2.3 µg/L	20 d

*NOEC: Högsta koncentration vid vilken inga effekter observeras med avseende på överlevnad, tillväxt eller reproduktion.
LC50: Den koncentration vid vilken mortaliteten i proverna uppgick till 50%. Total emergence: Mognad till adultstadiet.

Den känsligaste arten för vilken effektgränser fastställts är fjädermyggan *Chironomus tentans*. NOEC för *C. tentans* är av storleksordningen µg/L (tabell 1). Känsligast bland undersökta fiskarter är *Pimephales promelas*, NOEC för överlevnad och tillväxt för *P. promelas* är 0,3 mg/L (tabell 1).

I en studie av Li (2010) konstaterades NOEC för överlevnad för kräftdjuret *Daphnia magna* vid behandling med PFOS under 21 dagar till 5 mg/L och NOEC för reproduktion till 1 mg/L (Li, 2010) (tabell 1). Toxiciteten av PFOS för *D. magna* har tidigare undersökts av t.ex. 3M, och NOEC-gränserna har då funnits ligga högre; mellan 4,7 och 12 mg/L (OECD, 2002).

4.2. Tokikologiska effekter

PFOS har en affinitet att binda till protein snarare än fettvävnad, och återfinns i organismer i högst koncentrationer i t.ex. blodplasma, lever och njurar (Martin *et al.*, 2003). I och med detta misstänks PFOS kunna interagera med serumproteiner inblandade i endokrina funktioner såsom reglering av hormoner inblandade i reproduktion och immunsystem (Jones *et al.*, 2003). Nedan följer en sammanställning av undersökta toxikologiska effekter av PFOS i olika organismer.

4.2.1. Kräftdjur

För *Monoporeia affinis* (vitmärla) en negativ påverkan av PFOS på överlevnad och på reproduktion observerats. Vid koncentrationer av 200 µg/L minskar andelen hanliga vitmärlor som når sexuell mognad

och redan vid 10 µg/L observeras en ökad andel döda oocyter i honliga vitmärlors gonader. En ökning av parasitinfektioner av har också observerats som ett resultat av behandling med PFOS vid koncentrationer av 50 µg/L. Detta tros kunna vara en konsekvens av en nedsättande påverkan av PFOS på vitmärlans immunsystem (Jacobson *et al.*, 2010).

Löf *et al.* (2009) observerade effekter på vitmärlans reproduktion vid ett försök med naturliga sediment insamlade utanför Rosersberg i Mälaren. Halten PFOS i sedimentet var 5.2 ng/g (ww), vilket är den lägsta effektgränsen som rapporterats för PFOS (Löf *et al.* 2009).

4.2.2. Fisk

I en studie på *Lepomis macrochirus* (Bluegill sunfish) visades ingen dödlighet vid behandling med 0.086 mg/L under 62 dagar, men 100% dödlighet efter 35 dagars behandling med 0.87 mg/L (OECD, 2002)

En studie på *Pimephales promelas* (Amerikansk elritsa), *Oncorhynchus mykiss* (Regnbåge), *Semotilus atromaculatus* (Creek chub), *Notropis hudsonius* (Spottail shiner) och *Catostomus commersoni* (White sucker) visade att PFOS ökar aktiviteten av hepatic fatty acyl CoA samt ökar oxidativa skador i cellen (Oakes *et al.*, 2005). Exponering för PFOS påverkade cirkulationen av steroidhormoner hos alla de testade fiskarterna. Vid vilken koncentration och på vilket sätt skiljde sig mellan arterna och för några av arterna även mellan könen (Oakes *et al.*, 2005)

Toxikologisk respons på PFOS i lever hos ”vanlig” karp (*Cyprinus carpio*) undersöktes av Hagensaars *et al.* (2008). Vid koncentrationer PFOS av 0,1 mg/L och över observerades avvikande uttryck av gener i levern där de flesta av de påverkade generna nedreglerades. En signifikant sänkning av glykogenhalten i levern observerades efter 14 dagars behandling med 1 mg/L PFOS. Efter 14 dagar observerades även en sänkt Relative Condition Factor (RFC) i samtliga PFOS-behandlingar. Även Hepatosomatic Index (HSI) var lägre i de individer som behandlats med 0,5 och 1 mg/L PFOS. HSI uttrycker hur stor procent av kroppsvikten som utgörs av levern. Glykogenlager, RCF och HSI reflekterar hur stor mängd energi en individ har till sitt förfogande och kan alltså användas vid bedömning av individens tillstånd gällande subletala effekter av kontaminanter. Hagensaars *et al.* (2008) konstaterar i studien att PFOS-behandlingarna resulterade i en minskning av karpens energilager. Detta kan i sin tur resultera i ett minskat Scope for Growth (SFG) och alltså att icke-livsnödvändiga funktioner såsom tillväxt och reproduktion bortprioriteras då den tillgängliga energin måste läggas på t.ex. metabolism och respiration (Walker *et al.*, 2006). Att reproduktionen påverkas stöds ytterligare av nedregleringen av transkription av kodningen för produktion av vitellogenin och gonadotropin (Hagensaars *et al.*, 2008).

4.2.3. Fjärdermygglarver

Enligt en studie av MacDonald *et al.* (2004) är den känsligaste mätpunkten för *Chironomus tentans* mognad till färdiga

myggor (total emergence). NOEC för total emergence beräknades i studien till 2,3 µg/L. Även överlevnad och tillväxt påverkades negativt av PFOS. Vid de koncentrationer där honliga fjärdermyggor utvecklades fullt påverkades inte den relativa fertiliteten hos de vuxna honorna signifikant. Hur PFOS toxiska verkan ser ut är inte fullt utrett, men en trolig påverkan ligger i fjärdermygglarvens hemoglobin och alltså förmågan att assimilera syre. De larver som utsattes för PFOS-behandlingar observerades på sedimentets yta under försöken och den karaktäristiska röda färgen som förknippas med hemoglobin bleknade (MacDonald *et al.*, 2002)

4.2.4. Zooplanktonsamhälle

I en laboratoriestudie med zooplankton-samhällen i microkosm visas att PFOS har en negativ påverkan på samhällsstruktur, abundans och artdiversitet efter behandling under 14 dagar vid koncentrationen 10 mg/L. Efter 14 dagar syntes tecken på minskad betning av alger (uppmätt som en ökning av klorofyll). Olika släkten visade sig vara olika känsliga för PFOS. Copepoda var den känsligaste, följt av Cladocera och sist Rotifera. Antalet individer av arten *Keratella quadrata* (Rotifera) hade ökat efter 14 dagar. Detta ses som ett tecken på en konkurrensfördel då de andra arterna decimerades av PFOS-behandlingen (Sanderson *et al.*, 2002).

5. Halter

5.1. *Internationellt*

Förhöjda halter av PFOS detekteras globalt (Giesy & Kannan, 2001; Paul *et al.* 2009). Ett av de mer undersökta områden är the Great Lakes i USA och Kanada, där halter i vatten och biota tagits upp i ett flertal studier kring spridningen av PFAS och PFOS med avseende på yta, tid och trofiska nivåer.

Tabell 2: Halter PFOS i vatten och biota från the Great Lakes, halter i ng/L för vatten och ng/g ww för biota (Boulanger B *et al.* 2004; Kannan K *et al.*, 2004; Vasile *et al.* 2007; Martin *et al.* 2004).

Lokal	Vatten	Amphipod	Trout
Lake			
Ontario	54.3	280	170
Lake Erie	31.2	n/a	121
Raisin River	3.5	2.9	n/a
St. Clair			
River	2.6	<2	n/a

5.2. *Stockholm och Östra Mälaren*

Under 2005 utförde IVL en screeningundersökning av halter av bl.a. PFAS i Sverige. I undersökningen mättes halter i luft, vatten, sediment och biota. Avgränsat till stockholmsområdet utfördes enbart ett fåtal mätningar (IVL, 2006). Det som tas upp för diskussion i den här studien är halter i vatten sediment och (akvatisk) biota.

Förutom halterna som mättes i IVLs screeningundersökning verkar få mer omfattande studier ha gjorts på halter av PFOS i den svenska miljön. Antalet studier

och mätningar som gjorts i stockholmsområdet, östra Mälaren och Saltsjön är ännu mindre.

Nedan följer en sammanställning av de halter i vatten, sediment och biota som funnits tillgängliga.

5.2.1. *Halter i vatten*

Tabell 3: Halter PFOS i vatten (IVL, 2006; KEMI, 2004)

Lokal	[PFOS] ng/L	År
Stora Essingen	12	2005
Årstaviken	12	2005
Riddarfjärden	13	2005
Henriksdals reningsverk	43	2005
Rosersberg	2200-200	2001-02

Endast fem mätpunkter fanns tillgängliga för vattenhalt av PFOS i Stockholmsområdet och östra mälaren. Den högsta uppmätta halten PFOS i vatten var 2200 ng/L i ytvatten utanför Rosersberg.

5.2.2. Halter i Sediment

Tabell 4: Halter PFOS i sediment (IVL, 2006; Löf et al. 2009; Jacobson et al. 2010).

Lokal	Halt	År
Riddar- fjärden	0.66 ng/g ww	2005
Stora Essingen	1.6 ng/g ww	2005
Årstaviken	0.85 ng/g ww	2005
Björk- fjärden	5 ng/g dw	2004
Björk- fjärden	5.1 ng/g dw	2008
Klubbens- borg	0.3 ng/g dw	2001
Riddar- fjärden	0.5 ng/g dw	2001
Kastell- holmen	0.6 ng/g dw	2001
Blockhus- udden	0.5 ng/g dw	2001
Rosersberg Y. Club	6.5 ng/g dw	2002
Rosersberg Mitten	1.1 ng/g dw	2002
Rosersberg "Gibraltar"	<0.05 ng/g dw	2002
Rosersberg	5.2 ng/g dw	2005

5.2.3. Halter i Biota

Tabell 5: Halter PFOS i muskelvävnad i abborre (Järnberg et al. 2005).

Lokal	[PFOS] ng/g ww	År
S. Björkfjärden	20	2002
N. Björkfjärden	34	2002
Prästfjärden	37	2002
Grönsöfjärden	31	2002
Vindö	9.1	2001
Lökholmen	3.4	2001
Adelsö	38	2000
Färingsö	44	2000
Riddarfjärden	34	2000
Slussen	25	2000
Slussen	41	2001
Kummelnäs	14	2000
Torsbyfjärden	16	2000
Vindö	5.4	2000
Lökholmen	4	2000
Björkskär	4	2000

Tabell 6: Halter PFOS uppmätta i Vitmärla, helkropp (Jacobson et al. 2010).

Lokal	[PFOS] ng/g	År
Björkfjärden	39	2004
Björkfjärden	58	2008

5.2.4. Extrapolering av halter

Större delen av de halter som uppmätts är i biota. För att kunna föra en diskussion kring miljötillstånd och påverkan på de olika trofiska nivåerna samt i vatten kontra sediment har en extrapolering av dessa halter gjorts för att erhålla teoretiska vattenhalter. I extrapolering från halter i biota till halter i vatten har PFOSs biokoncentrationsfaktor (BCF) och biomagnifikationsfaktor (BMF) använts.

Den BMF som använts i beräkningarna är tagen från EU's Technical Guidance Document (TGD) för riskbedömning. BMF ges enligt TGD att vara 2, detta är även i enlighet med beräkningarna i KEMIs riskbedömning av PFOS (2004). EUs schablonvärden för ett ämnes BMF är baserade på ämnets BCF och K_{ow} -värde. För PFOS är K_{ow} inte lämpligt att bestämma, då ämnet har både oleo- och hydrofoba egenskaper. Detta innebär en möjlig felkälla till den BMF som tagits ur EUs TGD, men då ingen faktisk beräknad BMF för abborre har hittats antas ändå EUs schablonvärde.

I en studie av Martin *et al.* (2003) bestämdes biokoncentration av PFOS i regnbåge. Denna data bedömdes lämplig att använda även för abborre, den art i vilken halter av PFOS har mätts i Mälaren. Abborren och regnbågen är båda rovfiskar och befinner sig alltså på liknande trofiska nivåer, deras möjliga upptagsvägar av PFOS bör därför vara ungefär likvärdiga.

Martin *et al.* (2003) bestämde biokoncentrationsfaktorn för kadaver (ben+skinn) regnbåge till 1100, och denna

siffra användes vid extrapoleringen. Halterna i abborre var uppmätta i muskel och viss skillnad i faktisk BCF kan då finnas från den i kadaver. Andra uträknade BCF är för lever och för blod. Dessa är avsevärt mycket högre än BCF för kadaver (5400 respektive 4300). Studien av Martin *et al.* (2003) visade att koncentrationen PFOS i muskel var betydligt lägre (lägst av mätta vävnadstyper: muskel, lever, njure, blodplasma, blodceller, gallblåsa, gälar, gonader, adipos) än koncentrationen i lever och blod, BCF för kadaver bedöms därför rimligare att använda vid extrapoleringen. I KEMIs riskbedömning av PFOS från 2004 gjordes liknande extrapoleringar av halter. Där användes en BCF på 1194 som bestämts experimentellt av 3M för ätbara delar av fisk (muskel, skelett och skinn). 3Ms uträknade BCF används inte i beräkningarna i den här studien då rapporten från 3M inte funnits tillgänglig, men kan tas som stöd i rimligheten i att använda den BCF som bestämts av Martin *et al.* (2003) då den är av samma storleksordning.

Extrapoleringen av halter från abborrmuskel till vatten görs då enligt formeln:

$$[PFOS_{vatten}] = \frac{[PFOS_{abborre}]}{1100 \times 2}$$

Tabell 7: Halter PFOS i vatten, extrapolerade från halter i abborrmuskel.

Lokal	PFOS (ng/L)	År
S. Björkfjärden	9.1	2002
N. Björkfjärden	15.5	2002
Prästfjärden	16.8	2002
Grönsöfjärden	14.2	2002
Blacken	14.5	2002
Slussen	18.6	2001
Vindö	4.1	2001
Lökholmen	1.5	2001
Adelsö	17.3	2000
Färingsö	20	2000
Riddarfjärden	15.5	2000
Slussen	11.4	2000
Kummelnäs	6.4	2000
Torsbyfjärden	7.3	2000
Vindö	2.5	2000
Lökholmen	1.8	2000
Björkskär	1.8	2000

6. Biomonitoring

Den biomonitoring som funnits att tillgå utgörs av tre huvudsakliga källor. Först och främst en rapport av Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU) publicerad år 2000, på uppdrag av Mälarens vattenvårdsförbund, om Mälarens miljö tillstånd och utveckling under åren 1965-1998. Den andra källan är SLUs databas vid Institutionen för Vatten och Miljö som på uppdrag av Naturvårdsverket är datavärd för sötvattendata från nationell och regional miljöövervakning. På databasen finns sammanställt data över provtagning i Mälaren för åren 1997-2000 och begränsad data fram till 2009, samt rådatablad över undersökningar från 2004 och 2005. Den tredje källan utgörs av rapporter från Mälarens Vattenvårdsförbund som ansvarar för en årlig miljöövervakning av Mälaren. Här valdes främst rapporterna från 2002 och 2008 ut då det är för dessa år viss halldata för PFOS har funnits att tillgå.

De delar av Mälaren som bedömts som relevanta för den här studien där biologisk övervakning gjorts är Björkfjärden, Prästfjärden, Görväln och Skarven.



Figure 2: Östra delen av Mälaren, med Bkörkfjärden, Prästfjärden, Görväln och Skarven.

6.1. Mälaren 1965-1998

I rapporten sammanställs Mälarens tillstånd gällande klimatpåverkan, kväve-fosfor tillflöde, vattnets fysikalisk-kemiska tillstånd samt tillstånd och abundans av djurplankton, bottenfauna och fisk.

6.1.1. Bottenfauna

Bottenfaunasamhället undersöktes med avseende på artsammansättning och abundans och data sammanställdes i diverse bedömningsindex där miljötillstånd anges i kvoter eller poäng och syftar till att beskriva näringstillstånd (ex. övergödning), försurning och organisk förorening.

Den index som används i rapporten är:

Average Score Per Taxon (ASPT) är ett index bedömer vattenrenhet. Känsliga arter ges höga poäng och tåliga arter ges låga poäng. Indexet räknas sedan ut som en kvot mellan total poäng och totalt artantal. Ett högt värde är ett bra betyg och indikerar bra miljöförhållanden.

Danish Stream Fauna Index (DFI) undersöker förekomsten av nyckelarter i prover. Också för DFI tyder ett högt indexvärde på bra miljöförhållanden.

Shannons diversitetsindex mäter diversitet som ett förhållande mellan den totala artdiversiteten och arternas respektive förekomst i tagna prover. Hög diversitet tyder på friska bottenfaunasamhällen.

Benthic Quality Index (BQI) används för att bedömma om ett område är

eutrofierat/näringsrikt. Förekomst och populationstäthet av indikatorarter av larver av chironomider (fjädermyggor) används för beräkning av index-värde. Ett högt värde tyder på opåverkade (eller ej naturligt näringsrika) förhållanden.

O/C-index är en kvot mellan individtätheten hos Oligochaeter (fåborstmaskar) och individtätheten hos sedimentlevande chironomider (fjädermygglarver) och oligochaeter. Ett högt O/C-värde indikerar störningar i systemet och en dominans av oligochaeter, något som tyder på syrefattiga förhållanden.

De undersökta lokalerna av intresse för den här studien var Södra Björkfjärden, Prästfjärden, Skarven och Görväln. Inga markanta avvikelser kan noteras i de index som beräknats för området. Exakta data presenteras dock inte för varje område och index (SLU, 2000).

6.1.2. *Fisk*

Mälaren rapporteras hysa 35 fiskarter 1998. De flesta av sjöns fjärdar har ett högt eller mycket högt artantal, majoriteten har 10 arter eller fler. Riddarfjärden är den fjärd som har minst antal arter, 6 stycken. Här är dock fångsterna vid provfisket viktmässigt stora (SLU, 2000).

6.2. *SLUs databas*

6.2.1. *SLUs databas, 1997-2010*

Abundans (individer/m²) och biomassa (g/m²) presenteras för Norra Prästfjärden och Södra Björkfjärden vid 0-1, 6 och 55 respektive 45 meters djup, med avseende på

arter, familjer och total bottenfauna, i stapeldiagram.

Data som finns tillgänglig på databasen sträcker sig över tidsperioden 1997-2001 och innefattar mätningar från sensommaren 1997, 1999 och 2000, från år 1998 finns ingen data att tillgå. Med endast ett fåtal mätpunkter blir det svårt att avgöra om någon trend i artsammansättning eller abundans finns. Tidsserien som helhet är förhållandevis kort (fyra år) och ett av åren saknas mätningar. Endast för två punkter, Prästfjärden vid 55 meters djup och Björkfjärden vid 45 meters djup, finns fler datapunkter som sträcker sig fram till 2009. För åren 2004, 2005 och 2006 finns dock inga data registrerade, ett mönster i bottenfaunans fluktueringar kan därför inte läsas ur diagrammen.

6.2.2. *SLU, rådata 2004 och 2005*

Nedan följer en sammanställning av rådata från SLUs databas. Data för 2004 i Prästfjärden saknas.

Tabell 8: Sammanställning av BQI- O/C- och diversitetsindex för Björkfjärden, Prästfjärden, Görväln och Skarven, 2004 och 2005 (SLU, rådata).

	Index		Klass	Avvikelse
Björkfjärden				
2004	Antal Taxa	8	Måttligt högt	
	Antal ind./m ²	12337	Mycket högt	
	BQI	0	Mycket lågt	Mycket stor
	C/O	2,31	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	0,83	Lågt	Ingen eller liten
2005	Antal Taxa	9	Måttligt högt	
	Antal ind./m ²	7248	Mycket högt	
	BQI	3	Måttligt högt	Ingen eller liten
	C/O	2,26	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	1,11	Lågt	
Prästfjärden				
2005	Antal Taxa	9	Måttligt högt	
	Antal ind./m ²	7446	Mycket högt	
	BQI	0	Mycket lågt	Mycket stor
	C/O	1,85	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	1,35	Lågt	
Görväln				
2004	Antal Taxa	13	Högt	
	Antal ind./m ²	3525	Mycket högt	
	BQI	3	Måttligt högt	Ingen eller liten
	C/O	2,26	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	1,9	Lågt	
2005	Antal Taxa	7	Måttligt högt	
	Antal ind./m ²	16683	Mycket högt	
	BQI	0	Mycket lågt	Mycket stor
	C/O	2,4	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	1	Lågt	
Skarven				
2004	Antal Taxa	4	Lågt	
	Antal ind./m ²	1554	Måttligt högt	
	BQI	2	Lågt	Ingen eller liten
	C/O	3,28	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	1,35	Lågt	
2005	Antal Taxa	9	Måttligt högt	
	Antal ind./m ²	1931	Måttligt högt	
	BQI	2	Lågt	Ingen eller liten
	C/O	2,94	Lågt	Ingen eller liten
	Diversitetsindex	2,43	Högt	

Antal taxa var genomgående måttligt-mycket högt, med undantag av 2004 års mätningar i Skarven, där antalet taxa (4) klassas som lågt. Även antal individer/m² är måttligt eller mycket högt på alla stationer både 2004 och 2005. Diversitetsindex är generellt lågt, liksom BQI- och O/C-index, med ett fåtal undantag under de två åren.

6.3. Mälarens vattenvårdsförbund

Mälarens vattenvårdsförbund ansvarar för en årlig övervakning av mälarens miljö tillstånd

med avseende på vattenkemi, växt- och djurplankton samt bottenfauna (Mälarens vattenvårdsförbund 1). Rapporter finns på Vattenvårdsförbundets hemsida för övervakningen årligen sedan 2001 (Mälarens Vattenvårdsförbund 2).

Nedan följer en sammanställning av resultaten från övervakningen åren 2002 och 2008 av bottenfaunasamhället.

Tabell 9: Sammanställning av individer/m² och BQI-index 2002 samt individtätthet för 2008 (Mälarens Vattenvårdsförbund och SLU).

		Index		Klass
Björkfjärden				
2002	Antal ind./m ²	6584		Måttligt högt
	BQI	3		
2008	Antal ind./m ²	14492		
	BQI	n/a		
Prästfjärden				
2002	Antal ind./m ²	2719		Måttligt högt
	BQI	3		
2008	Antal ind./m ²	2462		
	BQI	n/a		
Görväln				
2002	Antal ind./m ²	3128		Måttligt högt
	BQI	3		
2008	Antal ind./m ²	14019		
	BQI	n/a		
Skarven				
2002	Antal ind./m ²	2222		Lågt
	BQI	2		
2008	Antal ind./m ²	7314		
	BQI	n/a		

Individtätheten i Södra Björkfjärden, Ekoln och Skarven hade ökat något år 2002 jämfört med föregående år. I Prästfjärden och Görväln kunde dock en minskning konstateras, och den lägsta individheten

sedan 1997 rapporterades. Vitmärlan var den dominerande arten i Björkfjärden och populationen hade ökat även i Görväln. Under 2002 rädde vid provtagningarna dåliga syrgasförhållanden och Oligo-

chaeterna hade ökat i bestånd vid alla stationer förutom Görväln, där syrgashalterna också var aningen högre. BQI var, de låga syrgashalterna till trots, måttligt högt i Björkfjärden, Prästfjärden och Görväln. I Skarven var BQI däremot lågt (Mälarens Vattenvårdsförbund, 2003).

Individtätheten hade ökat på samtliga lokaler 2008 i förhållande till 2002. I Björkfjärden och Görväln fanns mycket Vitmärlor i proverna. I övrigt fanns förhållandevis mycket Oligochater på samtliga lokaler (Mälarens Vattenvårdsförbund, 2009).

Vitmärslan har inte hittats i prover från Skarven utanför Rosersberg något av åren 1996-2008. Syrgashalterna rapporteras även vara låga, och 2004 och 2002 är skarvens bottenvatten nästan helt syrefritt (Mälarens Vattenvårdsförbund, 2002; 2003; 2005; 2008; 2009)

7. Diskussion och slutsatser

7.1. Biotillgänglighet

Alla studier som hittats visar tydligt att PFOS är biotillgängligt, både i vattenfas och bundet till sediment. Där PFOS finns i abiotiska medium finns det även i biota. Detta visar tydligt på att PFOS förekomst i miljön är problematisk, och indikerar att effekter borde vara att förvänta där PFOS-halter är höga.

7.2. Biomagnifikation

PFOS är både bioackumulativ och biomagnifierande. I höga trofiska nivåer

uppmäts de högsta halterna av ämnet. Detta innebär att även halter som är ”för låga” för att orsaka effekter på låga trofiska nivåer, i t.ex. bottenfaunasamhällen, kan få effekter högre upp i näringskedjan. PFOS har uppmätts i isbjörnslever i högre halter än något annat enskilt miljögift på platser långt ifrån utsläppskällor.

Från den biomonitoring som funnits tillgänglig är det problematiskt att dra slutsatser kring effekter på bottenfauna som skulle vara direkt kopplade till PFOS. Den här studien har dock inte fokuserat alls på rovdjur. Med de halter som verkar finnas idag är det troligt att det är främst i den gruppen som effekter skulle kunna finnas. KEMI fastställde i sin riskbedömning från 2004 att det var i biomagnifikation som de största riskerna med PFOS fanns. Detta verkar stämma överrens med de haltdata som finns idag samt de toxikologiska studier och resultat från biomonitoring.

7.3. Effektgränser och Toxicitetsstudier

Samtliga effektgränser är framtagna i laboratoriestudier, där det längsta försöket sträckte sig över 42 dagar och de flesta över ca 20 dagar. Med tanke på PFOS extrema persistens ger detta knappast en realistisk bild av tillståndet i miljön där organismer är exponerade kroniskt över generationer och år. Ingen information har heller hittats kring eventuella synergistiska och additiva effekter med andra kontaminanter eller t.ex. syrehalt. Dessa två faktorer gör att effektgränser som fastställs i labstudier inte kan antas gälla exakt för organismer i en kontaminerad miljö.

I ytvatten utanför Rosersberg uppmättes år 2001 och 2002 de högsta halterna av PFOS som kunnat hittas för östra Mälaren, 200-2200 ng/L. Halterna är upp till 50 gånger så höga som de näst högsta halterna, uppmätta utanför Henriksdals Vattenreningsverk. Då Rosersberg är identifierad som en punktkälla för utsläpp av PFOS kan dessa halter inte ses som typiska för Mälaren eller Stockholmsområdet, men de är relevanta för en diskussion kring PFOS miljöpåverkan då de överstiger eller närmar sig de halter som identifierats som effektgränser.

Vid en regelrätt riskbedömning av ett ämne använder man sig av Predicted Environmental Concentration (PEC) och Predicted environmental No Effect Concentration (PNEC). När kvoten av dessa (PEC/PNEC) överskrider 1 anses en risk för miljön föreligga. Vid framtagning av PNEC divideras NOEC för den känsligaste testorganismen med en säkerhetsfaktor, ofta 1000 (Walker *et al.* 2006). Den känsligaste NOEC som hittats för PFOS är 21.7 µg/L för tillväxt för fjädermygglarven *C. tentans*. Då denna divideras med 1000 erhålls en PNEC på 21.7 ng/L, en halt som överstigs utanför Rosersberg och utanför Henriksdals Vattenreningsverk i Stockholm och som vid extrapoleringen av halter från abborrmuskel till vatten verkar vara nära att nås vid Slussen, Färingsö och Adelsö i början på 2000-talet.

Från Skarven utanför Rosersberg finns biomonitoring som antyder att bottenfaunan är negativt påverkad och då kvoten PEC/PNEC för PFOS vid lokalen (räknat på de högsta uppmätta halterna) är strax över 100, kan

halterna av PFOS definitivt sägas utgöra en risk. De effekter som observeras kan då också tänkas vara en effekt av dessa halter.

Utanför Henriksdals Vattenreningsverk har ingen biomonitoring gjorts (som hittats i den här studien), men halterna PFOS talar även här för att en risk föreligger (PEC/PNEC =1.98). Om halterna PFOS har ökat vid Färingsö och Adelsö sedan år 2000 (vilket verkar vara fallet i t.ex. Björkfjärden (Jacobson *et al.*, 2010)) är det inte otroligt att PEC/PNEC även här överstiger 1 och att en risk då kan sägas finnas.

Som visat i försöket med zooplanktonsamhället av Sanderson *et al.* kan strukturen i ett samhälle påverkas då en eller flera känsliga arter påverkas av kontaminanter. Det är därför relevant att alltid utgå ifrån den känsligaste organismen vid riskbedömningar och effektobservationer.

7.4. Fjädermyggor och Vitmärla

De två känsligaste organismerna för vilka toxicitetsdata har hittats är vitmärlan (*M. affinis*) och fjädermyggan *C. tentans* (larvstadium). Testerna på fjädermyggan är gjorda med PFOS löst i vatten medan vitmärlan testats med kontaminerat sediment. NOEC för de två arterna är därför inte direkt jämförbara, men deras respektive känslighet bör ändå lyftas fram. Dessa två organismer är normalt en del av bottenfaunan i Mälaren (SLU, 2000) och bör alltså vara av intresse att övervaka vid undersökningar av PFOS miljöpåverkan. Mellan Vitmärlan och fjädermyggor råder ett konkurrensförhållande. Detta innebär att de inte förväntas finnas i hög abundans

samtidigt på samma plats. När det är gott om vitmärlor konkurreras fjädermyggorna ut och vice versa (SLU, 2000). Vilket kan vara en viktig aspekt att känna till vid bedömningar av miljötillstånd med dessa två arter som utgångspunkt.

Haltmätningar i sediment utanför Rosersberg visar förhöjda halter av PFOS (5.2 ng/g) och i toxicitetstest med vitmärla och dessa sediment observeras en påverkan på vitmärlans reproduktion. Detta innebär att en påverkan på bottenfaunan i områden med halter i den storleken borde vara att förvänta, halter som dessa finns uppmätta i Rosersberg 2005 (5.2 ng/g) och 2002 (6.5 ng/g) samt i Björkfjärden 2004 (5 ng/g) och 2008 (5.1 ng/g). Rådata från biomonitoringen av Björkfjärden 2004 visar att vitmärlan var den dominerande arten på platsen det året, och utgjorde totalt 86.7% av individerna vid provtagningarna (SLU rådata). Alltså finns inga tecken på att Vitmärlan skulle vara negativt påverkad av de höga PFOS-halterna i Björkfjärden.

I Skarven utanför Rosersberg redovisar biomonitoring från Mälarens Vattenvårdsförbund att inga vitmärlor hittats i prover under åren 1997-2008 (Skarven inkluderades i biomonitoringen 1997). Detta skulle kunna vara en effekt av de höga PFOS-halter som läckt ut från räddningsverkets brandövningar med brandsläckarskum. Sedimenthalterna utanför Rosersberg är de högsta som rapporterats för Stockholmsområdet och östra Mälaren.

Det är dock svårt att säga något definitivt då vitmärlan t.ex. är en syrekrävande art (Mälarens Vattenvårdsförbund, 2004) och

Skarven har rapporterats ha låga syrehalter och periodvis nästan syrefria bottenvatten. De dåliga syrgasförhållandena är förklaringen som ges till avsaknaden av vitmärla i biomonitoringen, och det är en faktor som inte kan bortses ifrån.

Toxicitetsstudien på fjädermyggslarver där effektgränser fastställts är en, och gjord på en art fjädermygga. Att resultat och effektgränser skulle vara samma för alla arter är inte säkert och användningen av NOEC på 10 µg/L för alla fjädermyggor är alltså en grov generalisering som görs i syfte att kunna föra en diskussion kring biomonitoring och de möjligheter som finns att förutse och detektera effekter av PFOS.

Både BQI- och C/O-index baseras på förekomsten av fjädermyggor, och dessa två index, som redan används inom biomonitoring borde därför kunna vara av intresse för bedomningen av PFOS miljöpåverkan. Viktigt att påpeka är dock att varken BQI- eller C/O-index är avsedda att säga något om föroreningar utan om näringstillstånd och syrehalt. Att de kan användas till det är en fri översättning som baseras på att PFOS har visat sig ha effekter på den familj (fjädermyggor) som används för index. Rimligheten i detta stöds av att PFOS tros påverka fjädermyggslarvers förmåga att ta upp syre, effekter av PFOS skulle då kunna manifesteras i populationer på liknande sätt som syrebrist. Ett lågt BQI-värde indikerar en dominans av fjädermyggarter som tål låga syrehalter. C/O-index baseras på en konkurrenssituation mellan Oligochaeter och fjädermyggor, i vilken Oligochaeterna kan tänkas ha fördel

av att fjädermyggan påverkas negativt av PFOS.

BQI- och C/O-index har beräknats för Björkfjärden både 2004 och 2005. BQI var 0 (mycket lågt) år 2004 men 3 (måttligt högt) år 2005. BQI-index borde ha varit konsekvent lågt om det var ett resultat av en negativ påverkan på fjädermyggan av PFOS, detta då halterna av PFOS var fortsatt höga 2008 och alltså inte kan tros ha fluktuerat mycket mellan 2004 och 2008. C/O-index var lågt för både 2004 och 2005, men utan särskild avvikelser, fjädermygglarverna kan alltså inte antas ha varit påverkade av PFOS.

I Skarven, där vitmärlan kan misstänkas vara påverkad av PFOS är BQI rapporterat lågt för åren 2002, 2004 och 2005. Detta kan ses som ett tecken på att känsliga arter fjädermyggor inte överlever, och skulle då kunna tolkas som stöd för PFOS-påverkan. Återigen bör det dock påpekas att syrgashalterna i Skarven också varit rapporterat låga och att ett lågt BQI, per definition, tyder just på detta.

7.5. Relevanta medier för haltmätningar

De haltmätningar som gjorts visar att halterna av PFOS generellt är lägre i Stockholmsområdet och östra Mälaren än de som uppmäts i t.ex. the Great Lakes. De reflekterar dock också att PFOS finns i alla medier där mätningar gjorts.

Olika medier ger olika bilder av förhållandet i miljön då de representerar olika slags sänkor och källor för miljögifter. Mätningar i vatten är relevant för PFOS då ämnet visar viss vattenlöslighet samt är biotillgängligt i

vattenfas. Vattenhalter kan dock sägas vara en ögonblicksbild då de kan fluktuera med t.ex. strömmar. Halter uppmätta i biota ger en mer integrerad bild av tillståndet då upptag i biota sker konstant under organismens liv. Halter i biota kan på så sätt sägas representera tillgängliga halter under en längre tidsperiod.

PFOS har uppvisat förhållandevis låg affinitet att binda till sediment, men bindningen sker över en längre tid innan jämvikt uppnås (Higgins & Luthy, 2006). Därför kan även sedimenthalter ändå tänkas ge en bild av halter över en längre tid. Sedimentlevande organismer verkar även ta upp PFOS från sediment, vilket gör halterna intressanta även ur ett biotillgänglighetsperspektiv.

Den bästa bilden av PFOS förekomst i miljön kan därför antas fås från mätningar i alla tre medier.

7.6. *Biomonitoring*

Biomonitoringen av Mälaren är svår-sammanställd då den utförs på olika sätt olika år och därför blir spretig. För vissa år finns mycket data sammanställd och redovisad medans andra år verkar sammanfattas med att det t.ex. finns ”mycket *M. affinis* i proverna” eller ”förhållandevis mycket *Oligochaeta*”. Svårtolkat och inkonsekvent. Ibland har index räknats ut och redovisas i rapporten, ibland nämns index med verkar inte ha räknats ut. Spretigheten i redovisningsform och noggrannhetsgrad försvårar en jämförelse från år till år gällande index. Det som konsekvent redovisas är individtätheten

(individer/m²), och där kan variationer läsas ut från år till år.

Bottenfaunasamhällen tenderar dock att fluktuera i artsammansättning och abundans av ett flertal olika anledningar (Mälarens Vattenvårdsförbund, 2004). Det kan därför bli svårt att direkt koppla en variation till en specifik kontaminant.

För Stockholmsområdet har ingen biomonitoring hittats för de relevanta åren där haltmätningar gjorts. En studie från 1995 var det enda som verkade finnas, men den uteslöts från den här studien då de tidigaste haltmätningarna av PFOS är gjorda senare än så och det då ansågs svårt att motivera ev. slutsatser om artsammansättning eller abundans som resultat av PFOS-exponering.

7.7. *För framtiden*

Regelbundna haltmätningar måste göras om någon slags slutsats ska kunna dras kring huruvida halterna PFOS ökar eller minskar över tiden. I dagsläget är det svårt att säga något om en temporal trend i Stockholmsområdet eller Mälaren.

Halter bör mätas i vatten, sediment och biota. På så sätt kan en mer integrerad bild av PFOS spridning i miljön fås. De tre medierna kompletterar varandra i tids- och rumsperspektiv.

Den årliga biomonitoring över Mälaren som görs bör ske enligt en mall. På så sätt skulle den bli mer överskådlig samt lättare att sammanställa och tolka. Sker den enligt en mall blir data dessutom mer jämförbar mellan de olika åren.

I fallet PFOS är även biomonitoring av fisk intressant då de tar upp ämnet direkt ur vattnet via gälar samt får i sig PFOS i kontaminerad föda. Den biomonitoring som hittats gällande fisk var svårtolkad och sade väldigt lite som kunde kopplas till eventuella effekter av PFOS.

Biomonitoring av bottenfauna och fisk bör utökas från de mer centrala delarna av Mälaren och även ske i Stockholmsområdet.

Vitmärslan och Fjädermygglarver kan, med tanke på känslighet och normal förekomst, ses som indikatorarter gällande PFOS miljöpåverkan i Mälaren. Fler toxicitetsstudier på evertebrater krävs dock för att öka insikten i PFOS påverkan på bottenfaunasamhällen och på den enskilda individen.

Miljöförhållanden är komplexa, sammansatta av otaliga abiotiska parametrar, konkurrensförhållanden och kontaminanter. På grund av detta är det svårt att dra slutsatser kring ett enskilt miljögifts påverkan på ett system. För att säkerställa vad som orsakar en observerad effekt krävs i så fall precisa kontroller utav de funktioner som störts. PFOS är dåligt undersökt när det gäller effekter, och exakt hur ämnet verkar är inte känt för evertebrater, informationen är knapp även gällande fisk. Med ökad kunskap om PFOS toxikologiska verkan skulle eventuellt metoder kunna utvecklas där man identifierar dess effekter. Tills vidare bör halter uppmätta i biota från undersökta lokaler kunna ge ledtrådar kring huruvida effekter kan kopplas direkt till PFOS.

8. Tack

Stort tack till alla engagerade handledare: Ann-Kristin Eriksson Wiklund på ITM, Therese Jacobson på Greenpeace, Arne Jämtrot, Katrin Holmström, Tonie Wickman och Susann Östergård på Miljöförvaltningen, för givande diskussioner och kommentarer längs vägen.

9. Referenser

Armitage J., et al. 2009. *Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure*. Environ. Sci. Technol. 43, 9274-9280.

Boulanger B. et al., 2004. *Detection of Perfluorooctanes in Great Lakes Water*. Environ. Sci. Technol. 38, 4064-4070

Giesy J. and Kannan K., 2001. *Global distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife*. Environ. Sci. Technol. 35, 1339-1342

Hagenaars A. et al., 2008. *Toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the liver of common carp (Cyprinus carpio)*. Aquatic Toxicology. 88, 155-163.

Higgins C. and Luthy R., 2006. *Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments*. Environ. Sci. Technol. 40, 7251-7256

Holmström K., 2010. *Analysis of Perfluorinated Acids in Swedish Biota*. Doctoral thesis. Department of Applied Environmental Science, Stockholm University, 106 91 Stockholm.

IVL, 2006. *Results from the Swedish National Screening Programme 2005 – Subreport 3: Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS)*.

IVL Rapport B1698, 10031 Stockholm, Sweden.

Jacobson T. et al., 2010. *Perfluorooctane sulfonate accumulation and parasite infestation in a field population of the amphipod Monoporeia affinis after microcosm exposure*. Aquatic Toxicology. 98 (1), 99-106.

Ji K. et al., 2008. *Toxicity of Perfluorooctane Sulfonic Acid and Perfluorooctanoic Acid on Freshwater Macroinvertebrates (Daphnia magna and Moina macrocopia) and Fish (Oryzias latipes)*. Environmental Toxicology and Chemistry. 27 (10). 2159-2168

Jones P., et al., 2003. *Binding of Perfluorinated Fatty Acids to Serum Proteins*. Environmental Toxicology and Chemistry. 22 (11), 2639-2649.

Järnberg et al., 2005. *Perfluoroalkylated acids and related compounds (PFAS) in the Swedish environment*. Naturvårdsverket, Rapport: https://www.naturvardsverket.se:4545/upload/02_tillstandet_i_miljon/Miljoovervakning/rapporter/miljogift/PFAS_ITMreport_06oct.pdf

Kannan K. et al. 2005. *Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms at Various Trophic Levels in a Great Lakes Food Chain*. Environ. Contam. Toxicol. 48, 559-566

KEMI, 2006. *Perfluorerade ämnen – användningen i Sverige*. Rapport Nr 06/6. Kemikalieinspektionen, Sundbyberg.

KEMI, 2004. *Riskbedömning för PFOS, Bilaga 3*. Bilaga till 3/04. Kemikalieinspektionen, Stockholm

Li M-H., 2010. *Chronic effects of Perfluorooctane Sulfonate and Ammonium Perfluorooctanoate on Biochemical Parameters, Survival and Reproduction of Daphnia magna*. Journal of Health Science. 56(1), 104-111

Löf M. et al., 2009. *Reproductive effects of a PFOS contaminated sediment on the amphipod, Monoporeia affinis*. Licensiatavhandling, Institutionen för Tillämpad Miljövetenskap, Stockholms Universitet.

- MacDonald M., 2002. *Toxicity of Perfluorooctane Sulfonic Acid and Perfluorooctanoic Acid to Chironomus tentans*. Environmental Toxicology and Chemistry. 23 (9), 2116-2123
- Martin J. *et al.*, 2003. *Bioconcentration and tissue distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout*. Environmental Toxicology and Chemistry. 22, 1, 196-204.
- Martin J. *et al.*, 2004. *Identification of Long-Chained Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic*. Environ. Sci. Technol. 38, 373-380.
- Mälarens Vattenvårdsförbund, 2002. *Miljöövervakning I Mälaren 2001*. Rapport 2002:10. Institutionen för Miljöanalys, SLU, 750 07 Uppsala
- Mälarens Vattenvårdsförbund, 2003. *Miljöövervakning I Mälaren 2002*. Rapport 2003:8. Institutionen för Miljöanalys, SLU, 750 07 Uppsala
- Mälarens Vattenvårdsförbund, 2005. *Miljöövervakning I Mälaren 2004*. ALcontrol Laboratories, 581 10 Linköping.
- Mälarens Vattenvårdsförbund, 2008. *Miljöövervakning I Mälaren 2007*. Rapport 2008:14. Institutionen för Miljöanalys, SLU, 750 07 Uppsala.
- Mälarens Vattenvårdsförbund, 2009. *Miljöövervakning I Mälaren 2008*. Rapport 2009:7. Institutionen för Miljöanalys, SLU, 750 07 Uppsala
- Nakata H., 2006. *Perfluorinated Contaminants in Sediments and Aquatic Organisms Collected from Shallow Water and Tidal Flats of the Ariake Sea, Japan: Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate in Aquatic Ecosystems*. Environ. Sci. Technol. 40, 4916-4921.
- Oakes K., 2005. *Short-term Exposures of Fish to Perfluorooctane Sulfonate: Acute Effects on Fatty Acyl-CoA Oxidase Activity, Oxidative Stress, and Circulating Sex Steroids*. Environmental Toxicology and Chemistry. 24 (5) 1172–1181
- OECD, 2002. *Cooperation on Existing Chemicals. Hazard assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its salts*. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL
- Paul A. *et al.*, 2009. *A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate*. Environ. Sci. Technol. 43, 386-392
- Sandersson H., *et al.*, 2002. *Ecological Impact and Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate on the Zooplankton Community in Indoor Microcosms*. Environmental Toxicology and Chemistry. 21(7), 1490-1496
- SLU, 2000. *Mälaren – miljö tillstånd och utveckling 1965-98*. Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för Miljöanalys. Mälarens Vattenvårdsförbund, 821 86 Västerås.
- Sundelin B., *et al.*, 2008. *Biotillgänglighet och Toxicitet av PFAS-kontaminerade Sediment från Mälaren*. Miljöförvaltningen, Stockholm Vatten, Institutionen för Tillämpad Miljövetenskap. ISSN: 1653-9168
- Vasile I. *et al.*, 2007. *Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Contaminants in Lake Trout from the Great Lakes*. Environ. Sci. Technol. 41, 1554-1559
- Böcker
- Walker C.H. *et al.*, 2006. *Principles of Ecotoxicology*. Third edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Nätkällor:
- MEP China, 2008 - Ministry of Environmental Protection of China
- http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/comments_draftRME2008/UNEP-POPS-POPRC-DRME-08-CHI-SCCP.English.PDF, 2010-06-04

Mälarens Vattenvårdsförbund 1:

<http://www.malaren.org/artikel.asp?categoryID=2&pageID=10>, 2010-06-09

Mälarens Vattenvårdsförbund 2:

<http://www.malaren.org/publikationer.asp?categoryID=9>, 2010-06-09

Re-Path – Risks and Effects of the dispersion of PFAS on Aquatic, Terrestrial and Human Populations in the vicinity of international airports.

Re-Path 1:

<http://repath.ivl.se/omrepath/fallstudier.4.3d9ff17111f6fef70e9800064817.html>, 2010-06-04

Re-Path 2:

<http://repath.ivl.se/omrepath.4.3d9ff17111f6fef70e9800063125.html>, 2010-06-04

SC POP - Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants:

<http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>
accessed on 2010-05-28

SLU, databas:

[http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi\\$ProjectBF?ID=StationsList&P=M%C4L](http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi$ProjectBF?ID=StationsList&P=M%C4L), 2010-06-09

SLU, rådata:

<http://info1.ma.slu.se/download/DV/Malaren/>, 2010-06-09