

PFAS-yhdisteiden riskinarviointi – kokemuksia PFARA-hankkeesta

MUTKU-päivät, 23.9.2021

Jussi Reinikainen

jussi.reinikainen@ymparisto.fi

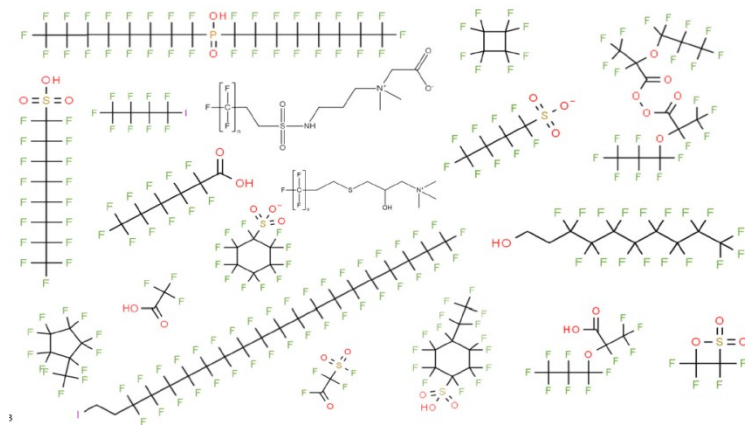


S Y K E



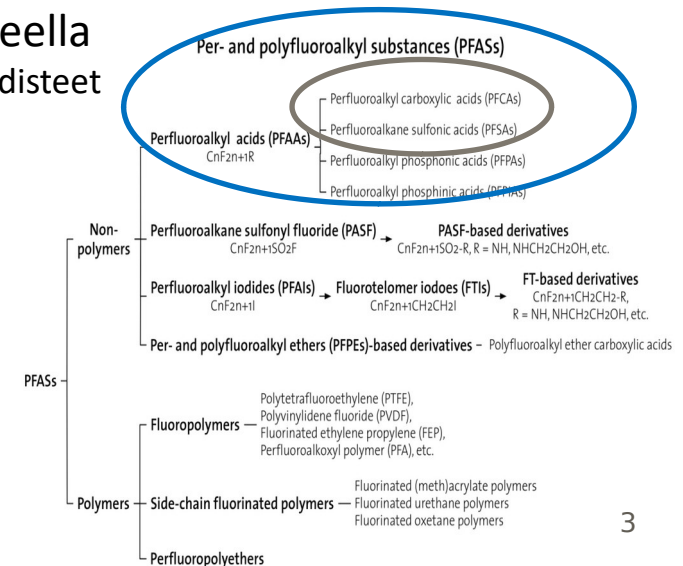
Per- ja polyfluoratut alkyyl yhdisteet (PFAS)

- Laaja käyttö monissa teollisuus- ja kuluttajatuotteissa 1950-luvulta lähtien
 - ❑ Sammutusvaahdot (AFFF), metallien pintakäsittely, likaa hylkivät pinnoitteet jne.
- Poikkeukselliset kemialliset ominaisuudet
 - ❑ C-F-sidos hyvin vahva -> vaikea hajottaa biologisesti, kemiallisesti tai termisesti
 - ❑ Pysyvyys ja pinta-aktiivisuus
- Esiintyy kaikkialla ympäristössä ja eliöstössä
 - ❑ Monet PFAS-yhdisteet myrkyllisiä hyvin alhaisilla altistustasoilla
 - ❑ Johdannaisyhdisteet (prekursorit) voivat muuntua pysyviksi PFAA-yhdisteiksi (*per*fluoratut yhdisteet)
- PFOS ja PFOA eniten tutkitut ja säädellyt
 - ❑ Käyttörajoituksia REACH ja POP asetuksissa
- Useimmista yhdisteistä ei saatavilla tietoa
 - ❑ Vajaa 5000 tunnistettua PFAS-yhdistettä

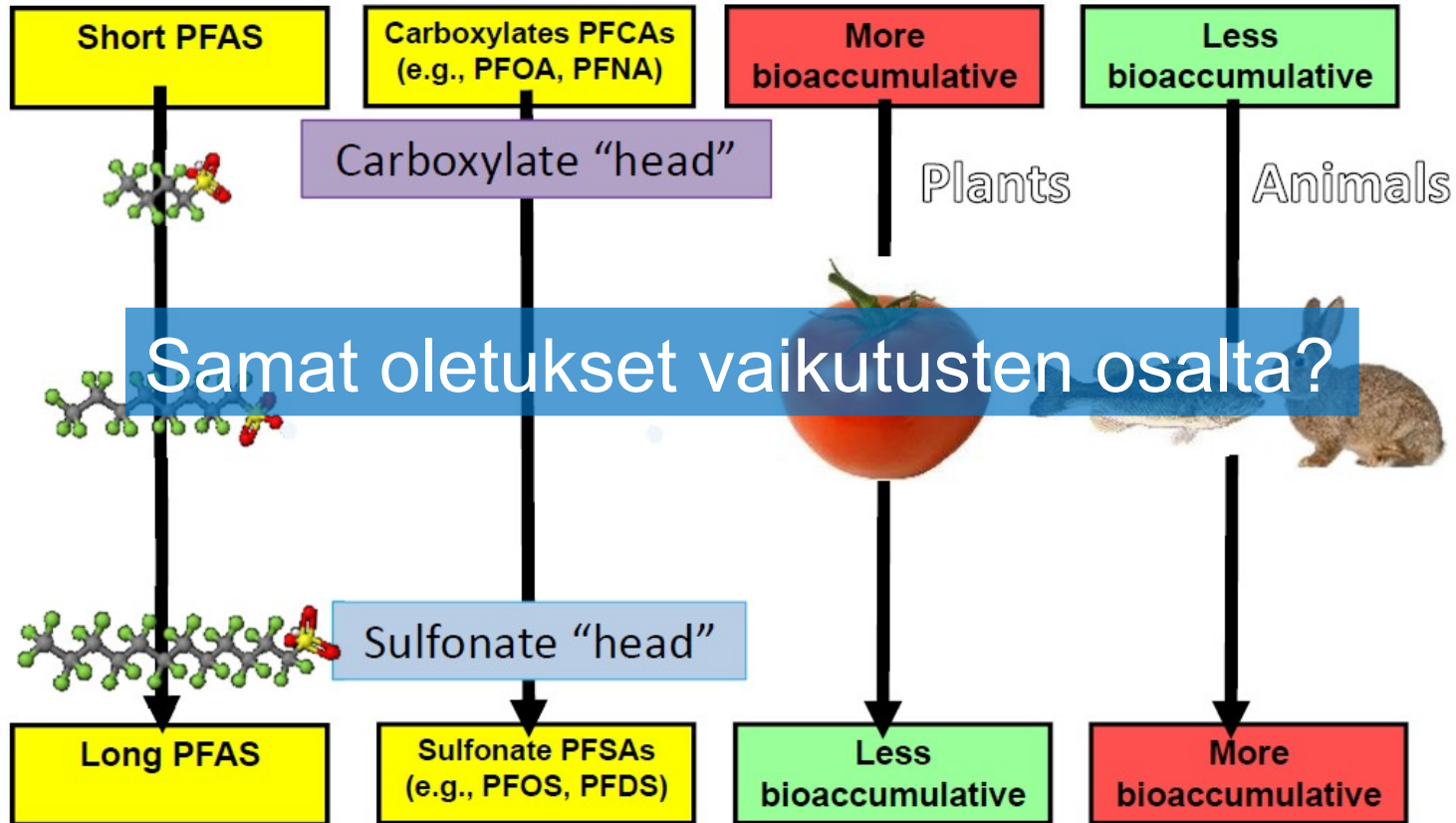


PFAS-yhdisteiden määrä haaste riskinarvioinnille

- Kemialliset ominaisuudet vaihtelevat pääryhmien sisällä (PFCA, PFSA ja prekursorit)
 - Hiiliketjun pituus ja funktionaalinen ryhmä vaikuttavat ympäristökäyttäytymiseen ja haitallisuuteen
 - Esim. biokertyvyys ja toksisuus PFAA-yhdisteiden joukossa vaihtelee jopa 4-7 kertaluokkaa...
→ Riskejä ei voi arvioida PFAS-summapitoisuuksina
- Lähtökohtia ryhmittelyyn
 - Ei yleisesti hyväksyttyjä menetelmiä seosvaikutusten arviointiin (vrt. öljyhiilivedyt, PAH, dioksiinit)
 - Perusteltuja oletuksia voi silti tehdä; esim. erottelu lyhyt- ja pitkäketjuisiin PFCA- ja PFSA-yhdisteisiin
- Yhdistekohtainen priorisointi riskipotentiaalin perusteella
 - Paljon käytetyt ja yleisesti korkeina pitoisuuksina esiintyvät yhdisteet
 - Pysyvät, toksiset, kertyvät ja/tai helposti liikkuvat yhdisteet
 - Esim. PFOS, PFOA, PFHxS, FOSA, 6:2 FTS etc.



Riskinarviointi – biokertyvyys



Jason Conder, presentation at CleanUp Conference, Adelaide 2019

Riskinarviointi – viitearvoja

- Ympäristölaatu normit (pintavesi) PFOS:lle ja sen johdannaisille

- ☐ EQS-eliöstö (ahven): **9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{tp}}$** $\rightarrow$ 0,11 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{tp}}$ $\rightarrow$ 0,038 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{tp}}$
- ☐ MAC-EQS, 36 $\mu\text{g}/\text{l}$ (sisämaan vedet); 7,2 $\mu\text{g}/\text{l}$ (muut vedet) $\ll$ tavanomainen taustapitoisuus
- ☐ AA-EQS: 0,65 ng/l, ei sovelleta Suomessa $\rightarrow$ 0,0078 ng/l $\rightarrow$ 0,0027 ng/l

- Terveysperusteinen enimmäissaanti (TDI)

- ☐ 150 ng/kg_{bw}-d (PFOS), EFSA 2008
- ☐ 1500 ng/kg_{bw}-d (PFOA), EFSA 2008
- ☐ **1,8 ng/kg_{bw}-d (PFOS), EFSA 2018**
- ☐ **0,86 ng/kg_{bw}-d (PFOA), EFSA 2018**



BFC = 2800 l/kg
BMF = 5
IR = 115 g/d
BW = 70 kg
10 % allokaatio



EQS-eliöstö ja AA-EQS

- ☐ **4,4 ng/kg_{bw}-week; 0,63 ng/kg_{bw}-d (PFOS + PFOA + PFHxS, + PFNA), EFSA 2020**

→ **Viitearvojen tavoitteet ja määrittäisperusteet otettava huomioon, kun arvoja sovelletaan PIMA-kohteissa**

PFARA-projekti

Kohdetutkimukset ja -arvioinnit neljällä paloharjoitusalueella (aiempien selvitysten perusteella tunnistettuja riskikohteita)

- ☐ Varkauden lentoaseman paloharjoitusalue, Joroinen
- ☐ Pelastusopiston harjoitusalue, Kuopio
- ☐ Joensuun lentoaseman paloharjoitusalue, Joensuu
- ☐ Neste Porvoon jalostamon entinen paloharjoitusalue, Porvoo

Tavoite

- ☐ Arvioida PFAS-yhdisteiden riskejä ja antaa suosituksia jatkotoimista tutkimuskohteissa
- ☐ Lisätä tietoa PFAS-yhdisteiden esiintymisestä ja ympäristökäyttäytymistä sammutusvahtojen käyttökohteissa
- ☐ Antaa esimerkkejä ja suosituksia PFAS-yhdisteiden tutkimus- ja arviointimenetelmistä sekä laboratoriomäärityksistä

Yhteistyössä

- ☐ SYKE
- ☐ Vahnen (tutkimukset)
- ☐ Pirkanmaan ELY-keskus (rahoittaja)
- ☐ YM (rahoittaja)
- ☐ Finavia (rahoittaja)
- ☐ Neste Oyj (rahoittaja)
- ☐ Uudenmaan sekä Etelä- ja Pohjois-Savon ELYt
- ☐ Pelastusopisto

Raportti löytyy...

<http://hdl.handle.net/10138/301524>

Julkaistu myös aiemman PFAS-ELY-selvityksen tulokset raportin liitteenä

Perfluorattujen alkyylilyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi

Jussi Reinikainen, Noora Perkola, Mikael Takala, Lauri Äystö
ja Heidi Ahkola



PFARA - kohdearvioinnin lähtökohtia

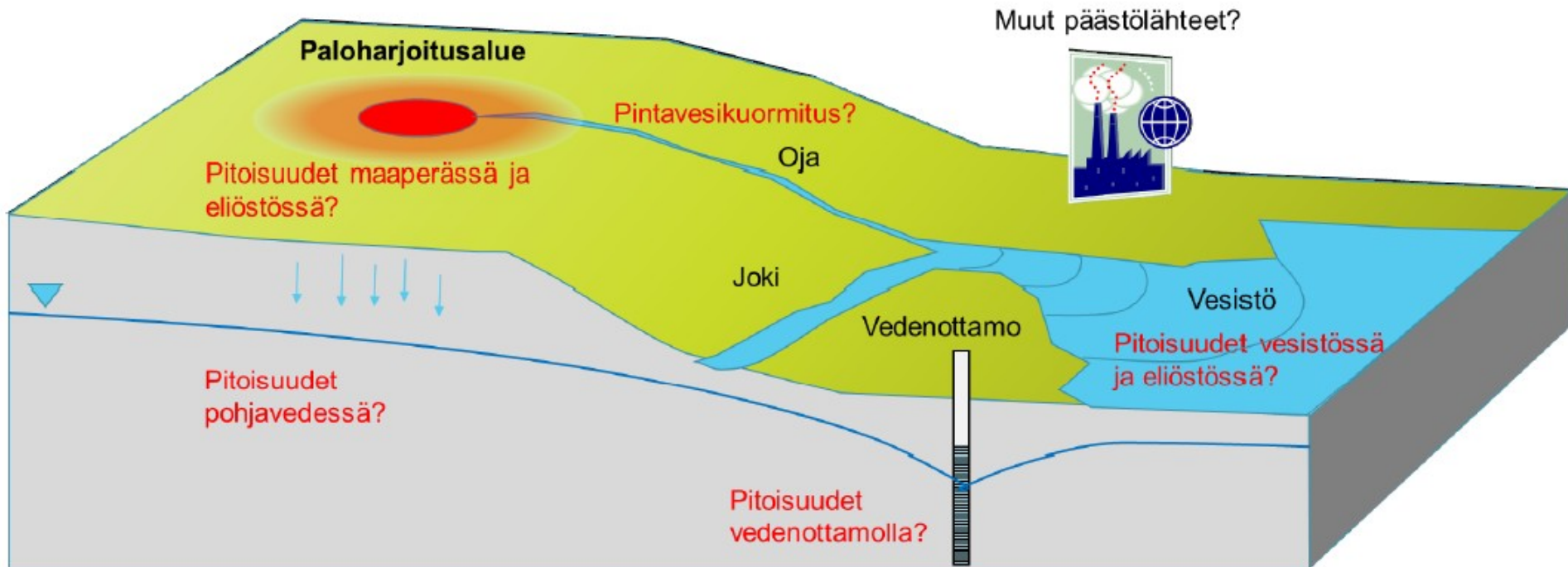
- Kohdetutkimukset keskeisimmille altistus- ja kulkeutumisreiteille
 - ❑ Päästö- ja altistuserviot
- PFAS-analyysit
 - ❑ 23 yhdistettä (lyhyt- ja pitkäketjuisia PFAA-yhdisteitä ja muutama johdannaisyhdiste - > ryhmittely)
 - ❑ Pääosin SYKE:n laboratoriossa
- Haittojen ja riskien määrittäminen pääosin PFOS-tietoihin perustuen
 - ❑ Yleisesti esiintyvä, tunnetusti haitallinen ja kirjallisuustietoa saatavilla
- Hyödynnetty myös muuta kirjallisuustietoa sekä aiempia tutkimustuloksia ja muuta kohdekohtaista aineistoa
 - ❑ Esim. ELY-SYKE-selvitys (2014) ja Porvoossa Nesteen omat seurannat ja selvitykset
- Muita yleisiä lähtökohtia
 - ❑ Kulkeutumisominaisuuksien tarkastelu
 - ❑ Tutkimusmenetelmien testaus
 - ❑ Esimerkkejä ja suosituksia

Selite

- Yhdisteryhmät
- pre-PFCA
- pre-PFOS
- Lyhyt PFCA
- Lyhyt PFSA
- Pitkä PFCA
- Pitkä PFSA

Ominaisuus	Yksikkö	PFOS	PFOA
Molekyylipaino (M)	g/mol	500	414
Vesiliukoisuus (S)	g/l	0,52–0,57	3,4–9,5
Happovakio (pK _a)	-	-8,0–2,6	-0,16–3,8
Jakautumiskerroin, org. hiili (logK _{oc})	-	2,5–3,1	1,31–2,35
Jakautumiskerroin, maa-vesi (K _d), pH 7		0,1–97	0–3,4
Höyrynpaine (Vp)	Pa	0,000023	4–1300
Henryn lain vakio (H)	-	2x10 ⁻⁹ –3x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁶ –7x10 ⁻⁵
Biokertyvyys (BCF), vesieliöt	l/kg	830–26 000	1,8–8
Bioakkumulaatio (BAF), vesieliöt	l/kg	240–95 000	0,9–266
Biomagnifikaatio (BMF), vesieliöt	l/kg	0,9–8,7	0,02–7,2

PFARA-kohdearvioinnin yleinen käsitteellinen malli



Kohdetutkimukset

- Näytteenotto

- ☐ Maaperä (Joensuu, Joroinen)
- ☐ Pintavesi (Kuopio, Joroinen, Porvoo)
- ☐ Pohjavesi (Joensuu)
- ☐ Sedimentti (Kuopio)
- ☐ Kalat (Joroinen, Porvoo)
- ☐ Lierot (Joroinen)



- Virtausmittaukset

- ☐ Joroinen, Kuopio

- Lysimetrikoe

- ☐ Maanäytteet (Joroinen, Joensuu, Porvoo)



- Passivikeräimet

- ☐ POCIS, SorbiCell



→ Ei käsitelty tässä esityksessä

Lyhenne	Yhdiste	CAS-nro	Hiihtiluku
PFBA ^{1-3,5}	Perfluoributaanihappo	375-22-4	4
PFPeA ^{1-3,5}	Perfluoripentaanihappo	2708-90-3	5
PFHxA ^{1-3,5}	Perfluoriheksaanihappo	307-24-4	6
PFHpA ^{1-3,5}	Perfluoriheptaanihappo	375-85-9	7
PFOA ¹⁻⁵	Perfluoriooktaanihappo	335-67-1	8
PFNA ^{1-3,5}	Perfluorinonaanihappo	375-95-1	9
PFDA ^{1-3,5}	Perfluoridekaanihappo	335-76-2	10
PFUdA ^{1-3,5}	Perfluorundekaanihappo	2058-94-8	11
PFDoA ^{1,3}	Perfluoridodekaanihappo	307-55-1	12
PFTrDA ^{1,3}	Perfluoritridekaanihappo	72829-94-8	13
PFTeDA ¹	Perfluortetradekaanihappo	376-06-7	14
PFHxDA ^{1,3}	Perfluorihexadekaanihappo	67905-19-5	16
PFODA ^{1,3}	Perfluorioktadekaanihappo	16517-11-6	18
PFBS ^{1-3,5}	Perfluoributaanisulfonihappo	29420-49-3 (K-suola)	4
PFHxS ^{1-3,5}	Perfluorihexaanisulfonihappo	3871-99-6 (K-suola)	6
PFHpS ^{1,2}	Perfluorihexaanisulfonihappo	375-92-8	7
PFOS ¹⁻⁵	Perfluoriooktaanisulfonihappo	1763-23-1 (Na-suola)	8
PFDS ^{1-3,5}	Perfluoridekaanisulfonihappo	13419-81-9 (Na-suola)	10
4:2 FTS ¹	4:2-fluoritelomeerisulfonihappo	757124-72-4	6
6:2 FTS ^{1,2,4,5}	6:2-fluoritelomeerisulfonihappo	27619-97-2	8
8:2 FTS ^{1,2,5}	8:2-fluoritelomeerisulfonihappo	39108-34-4	10
FOSA ^{1,4,5}	Perfluoriooktaanisulfonamidi	754-91-6	8
N-EtFOSA ¹	N-etyyliperfluoriooktaanisulfonamidi	4151-50-2	10

Analyysoitu: ¹ SYKE, ² Ramboll analytics, ³ SGS, ⁴ ALS, ⁵ Eurofins (SorbiCell-keräimet)

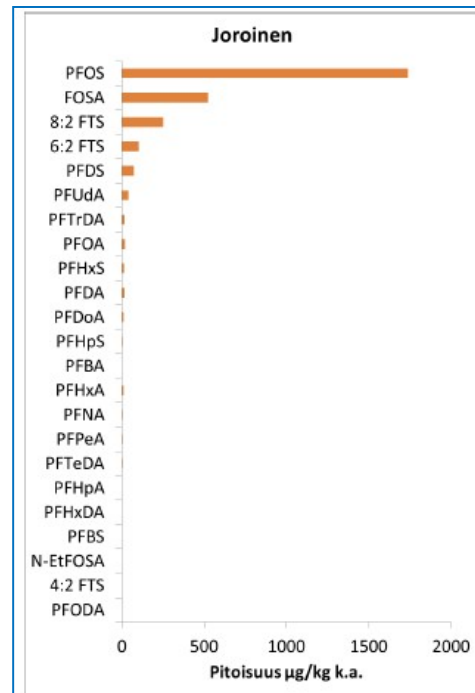
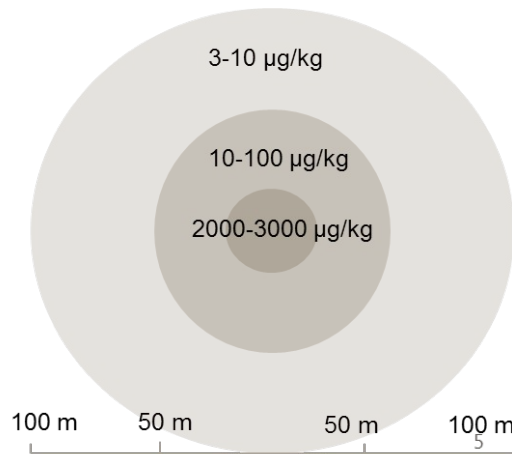
Riskinarvioinnin vertailuarvot

Vertailuarvo, PFOS	Kuvaus	
AA-EQS, sisämaan pintavedet	0,65 ng/l	Ympäristölaatunormi, pintaveden vuosikeskiarvo
AA-EQS, muut pintavedet	0,13 ng/l	
MAC-EQS, sisämaan pintavedet	38 µg/l	Ympäristölaatunormi, pintaveden lyhytaikainen enimmäispitoisuus
MAC-EQS, muut pintavedet	7,2 µg/l	
EQS-eliöstö, pintavedet	9,1 µg/kg tp.	Ympäristölaatunormi, ahven (sisämaan pintavedet) ja silakka (rannikkovedet)
HC5, vesieliöt	3 300 (90 % lv. 420–13 000) ng/l	Toksisuustestien tuloksista määritetty pitoisuus, joka on turvallinen 95/99 %-lle vesieliöstöstä. NOEC/EC10-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 2–15 000 µg/l (n=18).
HC1, vesieliöt	460 (90 lv. 32–2 600) ng/l	
HC5, maaperäeliöt	3,2 (90 % lv. 0,44–9,8) mg/kg	Toksisuustestien tuloksista määritetty pitoisuus, joka on turvallinen 95 %-lle maaperäeliöstöstä. NOEC/EC10-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 1–500 mg/kg (n=10).
HC5, nisäkkäiden ja lintujen ravinto	2,6 (90 % lv. 1,2–4,5) mg/kg _{diet}	Toksisuustestien tuloksista määritetty ravinnon pitoisuus, joka on turvallinen 95/99 %-lle nisäkkäistä ja linnuista. NOAEL-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 2–124,5 mg/kg (n=26).
HC1, nisäkkäiden ja lintujen ravinto	1,2 (90 % lv. 0,43–2,4) mg/kg _{diet}	
Pohja- ja juomavesi	100 ng/l, PFOS (ja muut yksittäiset PFAS-yhdisteet) 500 ng/l, PFAS-summapitoisuus	Tämänhetkiset ehdotukset pohjaveden ympäristölaatunormiksi (Vna 1040/2006) ja juomaveden laatuvaatimuksiksi (98/83/EC)
TDI	150 ng/kg-vrk (EFSA 2008) 1,8 ng/kg-vrk (EFSA 2018)	Turvallinen enimmäissaanti jatkuvassa, elinikäisessä altistumisessa

Tuloksia – PFAS maaperässä

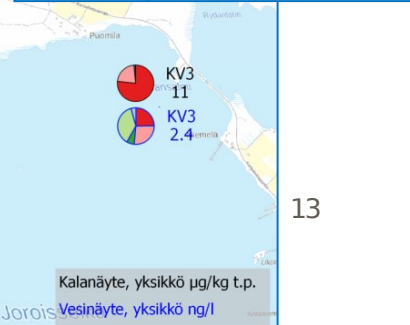
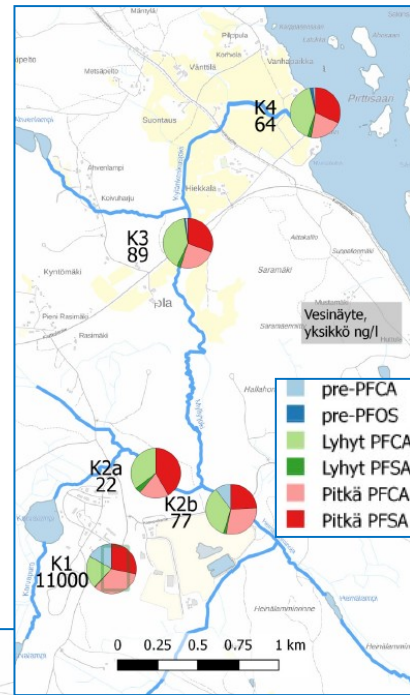
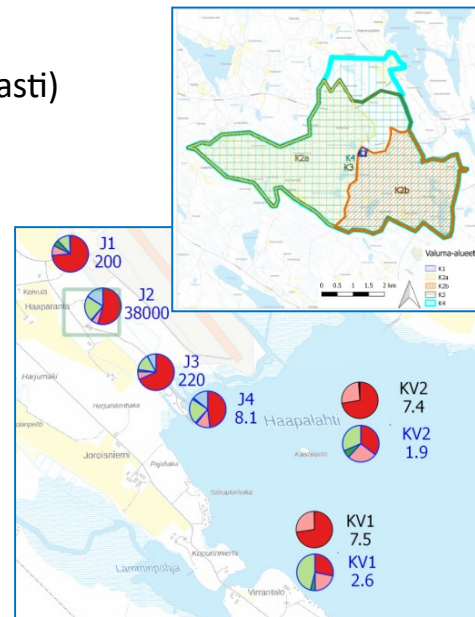
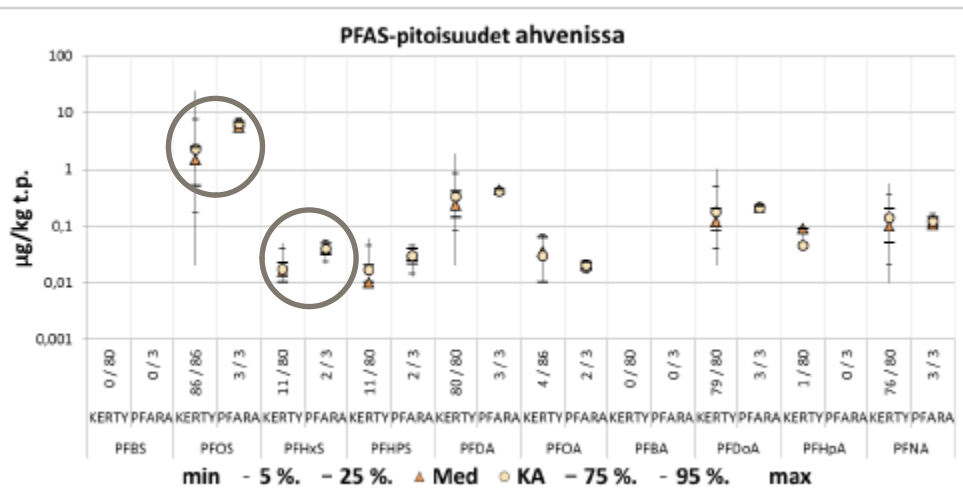
- Korkeammat PFAS-pitoisuudet pintamaassa pienellä alalla
 - ❑ Moniosanäytteet (edustava keskiarvopitoisuus)
- PFOS useimmiten selvästi merkittävin yhdiste
 - ❑ Jopa alueilla, joilla PFOS-vaahtoja ei ole käytetty vuosiin
 - ❑ PFAA-johdannaisien määrä voi olla suuri
- Suora altistuminen maaperän PFAS-yhdisteille ei ole merkittävää
 - ❑ Sis. välilliset vaikutukset ravintoketjussa (maaperä -> liero -> nisäkäslintu)
 - ❑ Kertyvyys lieroihin silti selvää ($BAF_{PFOS} \sim 40$ ja $BAF_{PFHxS} \sim 150$)

→ **Merkittävimmät riskit koskevat pohja- ja pintavesipäästöjä (off site migration)**

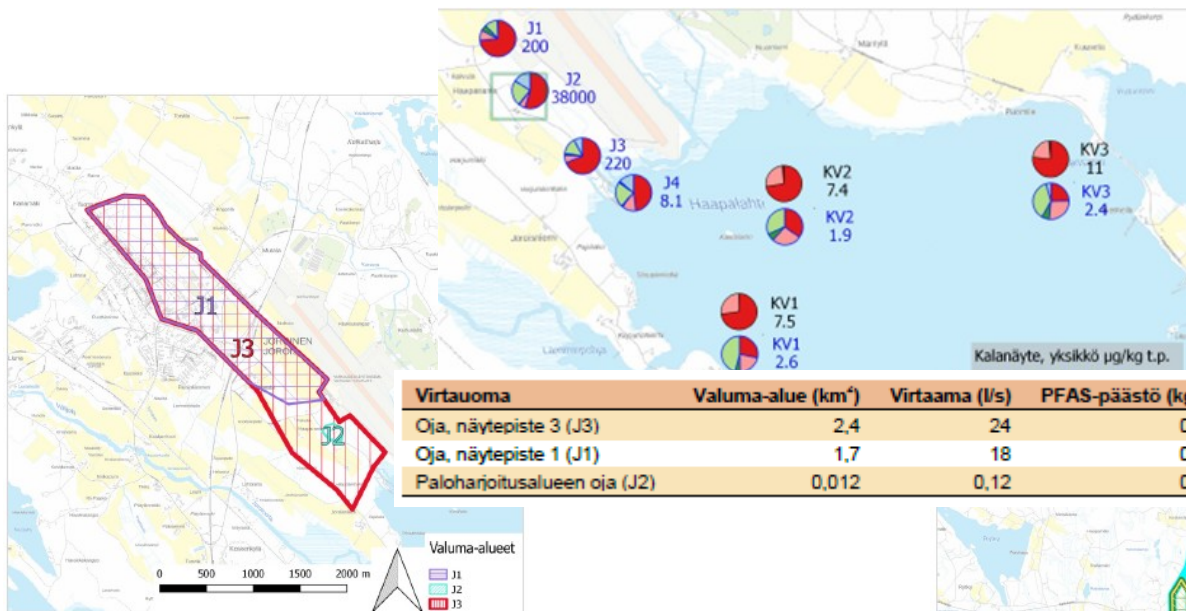


Tuloksia - PFAS pintavedessä

- PFAS-päästöt vaikuttavat vedenlaatuun purkuvesistöissä
 - Kulkeutumismatkat jopa kilometrejä
 - Päästöarviot valuma-alueittain tarpeellisia (ei pelkkää pitoisuusseurainta)
- PFAS-pitoisuusprofiilit pintavedessä vastaavat maaperää
 - Eri yhdisteiden pitoisuudet ja niiden suhteelliset osuudet vaihtelevat kohteittain
- Kohonneita pitoisuuksia myös kaloissa
 - Erityisesti pitkäketjuiset PFSA:t (PFOS)
 - EQS-eliöstö PFOS:lle voi ylittyä (Joroisissa alittui niukasti)

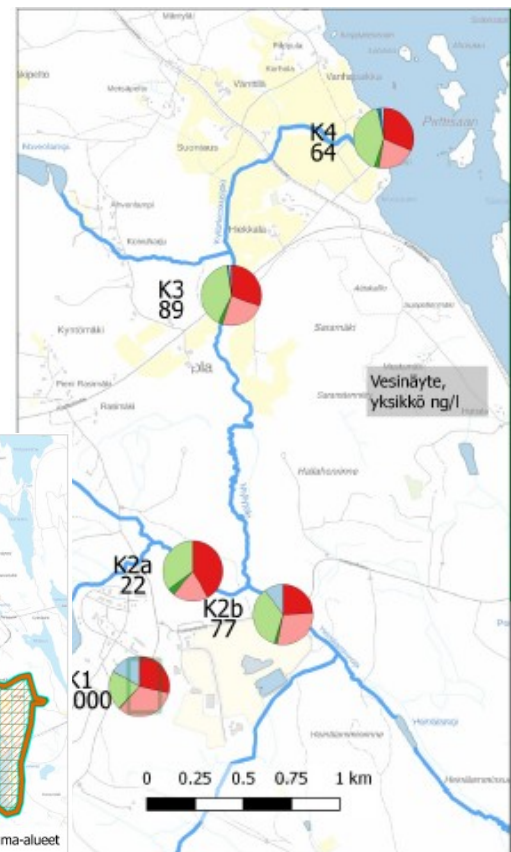
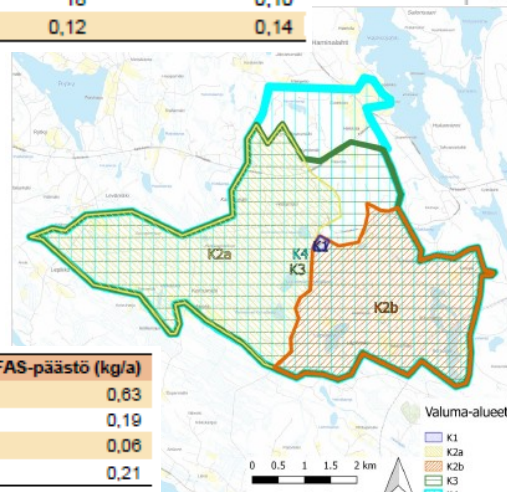


Päästöarviot valuma-alueittain



- Päästöarviot aina tarpeen (flux-based ass.)!
- Hyvä vastaavuus mittausdatan kanssa

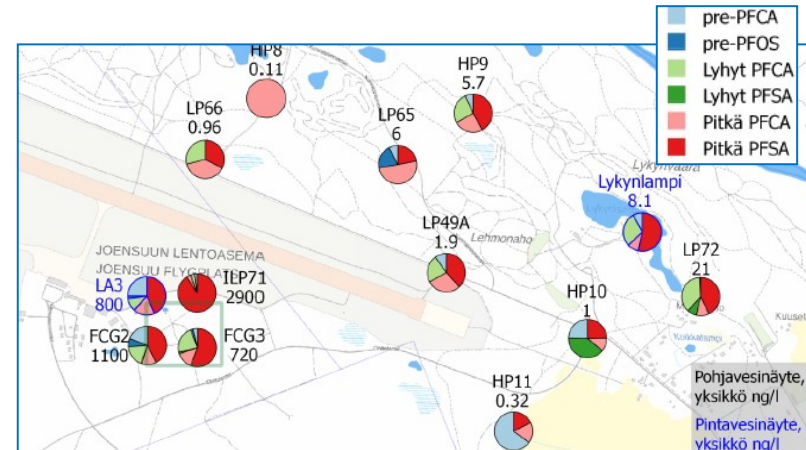
Virtauma	Valuma-alue (km ²)	Virtaama (l/s)	PFAS-päästö (kg/a)
Kylänkeskusjoki (K3)	21,7	223	0,83
Heinälammin oja (K2b)	8,3	86	0,19
Alimmainen Korvalammen laskuoja (K2a)	8,9	91	0,06
Paloharjoitusalueen laskuoja (K1)	0,055	0,57	0,21



4. Kuopion tutkimuskohteessa todettujen PFAS-yhdisteiden jakauma. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

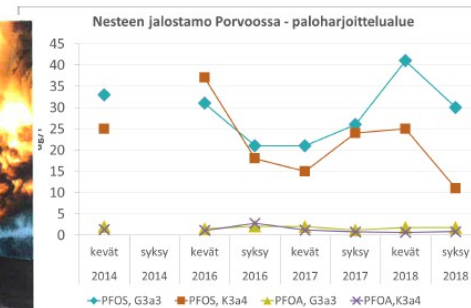
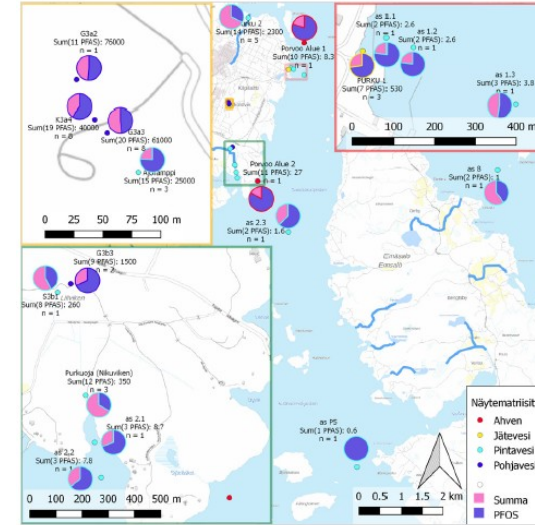
Tulokset - PFAS pohjavedessä

- Lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden osuus suurempi kuin maaperässä tai pintavedessä
 - Erityisesti kauempana päästölähteestä
- Pitoisuudet voivat vähentyä merkittävästi virtausreitillä
 - PFAS-pluumi ei välttämättä ole erityisen pitkä (vrt. esim. klooratut liuottimet)
- PFAS-pluumin karakterisointi ja kulkeutumisarviointi voi olla haastavaa
 - Pitoisuusvaihtelut alueellisesti (vertikaali ja horisontaali) ja ajallisesti
 - Johdannaisten hajoaminen
 - Muut PFAS-lähteet ja pienet pitoisuudet kauempana päästölähteestä vaikeuttavat tulosten tulkintaa
 - Kulkeutumisominaisuuksien kirjallisuustieto (esim. K_d) vaihtelevaa eikä se välttämättä vastaa kohdetta
- Pohjavedenotto Joensuussa ei (ainakaan tällä hetkellä) vaarassa
 - Perustuen pluumin karakterisointiin ja yksinkertaisiin kulkeutumis- ja massataselaskelmiin pitoisuudet eivät voi nousta ehdotettujen juomavesinormien tasolle
 - 3D-virtaus- ja kulkeutumismallinnus (Aalto-yo)



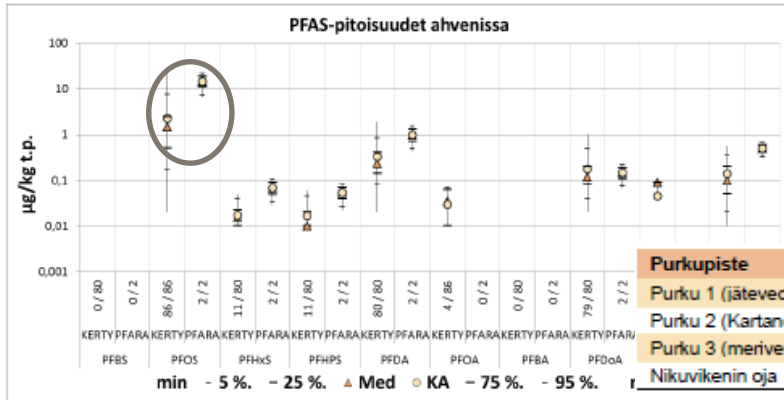
Tulokset Porvoosta – öljynjalostamo

- Teollisuusalue, jolla useita päästölähteitä
 - ❑ Sis. jätevedenpuhdistamo ja entinen paloharjoitusalue
- Haastavat, mutta hyvin selvitettyt hydrogeologiset olosuhteet
 - ❑ 3 virallista purkupistettä (mereen), joissa jatkuvaa seurainta
 - ❑ Merivesitunneli, joka kierrättää jäähdytysvettä (1,1 Mm³ /a)
- Ensimmäiset tutkimukset kohdettiin paloharjoitusalueelle
 - ❑ Kunnostettu (kaivu) 2016 -> 60 kg PFOS poistettu
 - ❑ PFAS-pitoisuudet alapuolisissa valumavesissä eivät juuri vähentyneet...
 - ❑ Valumavedet purkavat merivesitunneliin ja osin merenlahteen; laskennallinen PFAS-kuormitus ei selitä meriveden pitoisuushavaintoja
- Suuri säiliöpalo (isoheksaani)1989
 - ❑ 260 m³ PFAS-vaahoja (oletus) käytetty sammutukseen
 - ❑ Potentialinen PFOS-päästö maaperään (perustuen vanhojen vaahojen tutkimustuloksiin) jopa 2000 kg

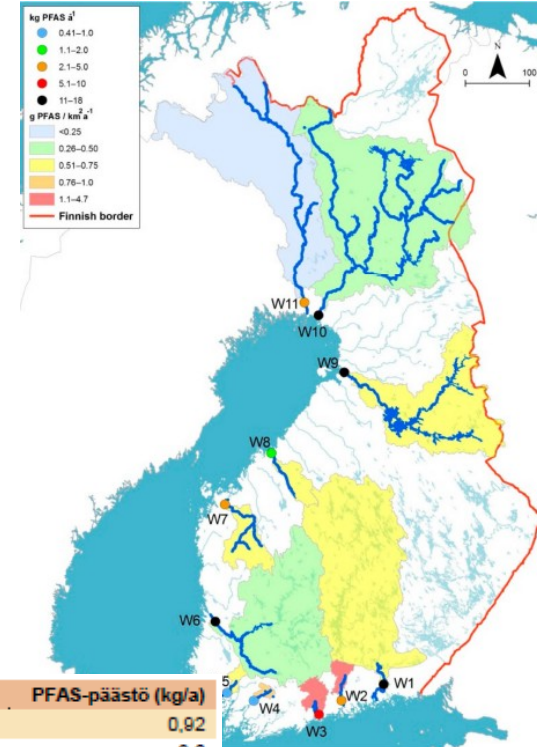


Tulokset Porvoosta – öljynjalostamo

- PFAS-päästöt mereen huomattavia
 - PFOS-päästö suurempi kuin laajoilla, tutkituilla jokivaluma-alueilla
 - Päästöt pääosin maaperästä (sammuksvaahdot) ja erit. säiliöpalon vuoksi
 - AA-EQS PFOS:lle ylittyy laajahkolla merialueella (k.a. 2 ng/l)
 - PFOS-pitoisuudet kaloissa (22 µg/kg) ylittävät eliöstön EQS:n (9,2 µg/kg)
- Riskin-/päästönvähennystoimet todennäköisesti tarpeen
 - Tarkennettuja tutkimuksia merkittävien kulkeutumisreittien ja – päästölähteiden varmistamiseksi ja riskinhallinnan suunnittelemiseksi (?)
 - THL aloittanut terveystarkkailun kalansyönnin osalta sisältäen hyötyhaitta-analyysin (merialuetta käytetään sekä ammattimaiseen että virkistyskalastukseen) -> myös lisää kalatutkimuksia



Purkupiste	Virtaama (Mm ³ /a)	PFAS-pitoisuus (ng/l)	PFAS-päästö (kg/a)
Purku 1 (jäteveden puhdistamo)	5	180	0,92
Purku 2 (Kartanonlahti)	2	1 800	3,6
Purku 3 (merivesitunneli)	1 100	3,1	3,4 (vain PFOS)
Nikuvikenin oja	0,18	390	0,08



Yhteenveto hankkeesta

- PFARA-tulokset vahvistavat kirjallisuuteen perustuvia näkemyksiä
 - ❑ PFAS-yhdisteiden käyttäytyminen; esim. pitkä- vs. lyhytketjuisten yhdisteiden kulkeutuminen ja biokertyvyys
 - ❑ PFOS:n merkitys päästöjen/riskien kannalta edelleen hyvin suuri (sammutusvaahtojen käyttökohteissa)
 - ❑ Johdannaisyhdisteiden osuus voi olla huomattava (ja kasvanee tulevaisuudessa)
 - Merkittävimmät riskit kohdistuvat kulkeutumiseen pinta- ja pohjavesien mukana
 - ❑ Purkuvesistöt: mahd. pitkäaikaisvaikutukset (kertyvyys ja rikastuminen ravintoketjussa) ja kalojen syönti
 - ❑ Pohjaveden käyttö talousvetenä
 - ❑ Päästöt voivat olla merkittäviä jopa yksittäiseltä paloharjoitusalueelta (tai tulipalosta)
 - Tutkimuksissa huomioitavaa
 - ❑ Näytteiden kontaminaatoriski
 - ❑ Labra-analyysien laadunvarmennus
 - ❑ Perinteinen vesinäytteenotto toimii hyvin, kunhan riittävän pitkäaikaista ja virtaamat huomioidaan (passiivikeräimille ei välttämättä tarvetta)
 - ❑ Päästöihin perustuva (flux-based) arvio tarpeellista (huomioiden valuma-alueet ja taustakuormitus)
- **Epävarmuudesta huolimatta PFAS-riskejä voi ja pitää arvioida jo nyt, mutta tietoa ja arviointimenetelmien kehitystyötä tarvitaan lisää**

KIITOS!